Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock
Außenstelle Berlin (ehemals ACA)

Abschlussbericht

BMBF-Verbundprojekt

„*In situ*-Monitoring von anorganischen Präparationsprozessen“

Förderkennzeichen: 03X2004A

Projektleiter: Dr. habil. Andreas Martin

Berichterstatter: Dr.-Ing. Udo Armbruster

Berlin, 16.02.2006

Dr. habil. Andreas Martin
Projektleiter

Dr. Uwe Dingerdissen
Direktor

ZE: Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.	**Förderkennzeichen:** 03X2004
Vorhabenbezeichnung: *In situ*-Monitoring von anorganischen Präparationsprozessen	
Laufzeit des Vorhabens: Jan. 2004 bis Dez. 2005	
Berichtszeitraum: Jan. 2004 bis Dez. 2005	

1 Kurzdarstellung

1.1 Zielstellung

Die chemisch-physikalischen Abläufe bei der Synthese von Feststoffen in Lösung sind sehr komplex. Andererseits sind nur wenige Eigenschaften der Reaktionsmischungen direkt zugänglich und optische Methoden zur Ermittlung der Teilchengröße nur für verdünnte Lösungen geeignet. Häufig ist daher der Einfluss der Syntheseparameter auf die Eigenschaften der Produkte unbekannt und die Reproduzierbarkeit der Herstellverfahren unbefriedigend.

An Hand ausgewählter Präparationsmethoden (Al_2O_3 via Sol-Gel-Route, Fällung von MnO_2) sollte die Eignung der Ultraschall-Spektroskopie als Mittel zur *in situ*-Beobachtung solcher Prozesse in konzentrierten Gemischen überprüft werden. In Verbindung mit der *ex situ*-Charakterisierung der Feststoffe (XRD, TEM, BET, NMR u.v.m.) und katalytischen Tests (Oxidation von Ethylenglykol an Au/Al_2O_3, MnO_2 als Speicherkatalysator für $DeNO_x$) sollten die maßgeblichen Parameter zur Steuerung der Teilcheneigenschaften (z.B. Größe, Oberflächeneigenschaften) in den gewählten Stoffsystemen identifiziert werden.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Physikalisch-chemische Verfahren zur Messung von Teilchengrößen oder -eigenschaften in dispersen Fest-Flüssig-Systemen basieren vor allem auf optischen Effekten (z.B. Lichtstreuung). Diese Verfahren sind nur für verdünnte Systeme geeignet. Es existiert jedoch keine Methode, mit der die Prozesse während der nasschemischen Synthese von Materialien bei technisch relevanten, hohen Konzentrationen *in situ* beobachtet werden können. Deshalb werden Informationen über den Einfluss der Syntheseparameter auf die Produkteigenschaften nach wie vor oft aus Stopp-Experimenten gewonnen, bei denen die Synthese nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, der Feststoff aufgearbeitet und nachträglich *ex situ* charakterisiert wird. Auch die Ermittlung kinetischer Parameter während der Synthese ist limitiert. Als alternative Methode bietet sich die nicht-invasive Ultraschall-Spektroskopie an, die kommerziell zur Partikelcharakterisierung im stationären Betrieb genutzt wird. Die Kombination von Elektroakustik und Ultraschall-Dämpfungsspektroskopie erlaubt die Untersuchung disperser Gemische und liefert Daten über die Größenverteilung der Teilchen und deren Zeta-Potenzial. Beide Messverfahren sind im Gegensatz zu optischen Methoden auch für den Einsatz mit hochkonzentrierten Gemischen bis zu 50 Gew.-% geeignet.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt war Teil eines BMBF-Verbundprojekts. Parallel zu den hier beschriebenen Arbeiten (FKZ 03X2004A) wurde beim Verbundpartner PA Partikel-Analytik-Messgeräte GmbH ein eigenständiges Unterprojekt (FKZ 03X2004B) mit ergänzenden Fragestellungen bearbeitet. Das am ACA bearbeitete Teilprojekt umfasste insgesamt 7 Arbeitspakete:

- Aufbau der Messapparatur und Implementierung
- *In situ*-Verfolgung der nasschemischen Festkörpersynthesen an den gewählten Modellsystemen
- Modellbildung und Erarbeitung einer Routine zur Datenauswertung
- Einfluss der Variation der Syntheseparameter auf den Ablauf der Synthese und der gebildeten Produkte
- Katalytische Ausprüfung von MnO_x Speicher- und Au/Al_2O_3-Katalysatoren
- *Ex situ*-Charakterisierung der erhaltenen Syntheseprodukte und evtl. Zwischenstufen
- Zusammenfassende Auswertung und Schlussfolgerungen

Zu Beginn wurde eine Messapparatur zur Durchführung nasschemischer Synthesen unter Einkopplung der Ultraschallmesstechnik aufgebaut. Als Modellsysteme dienten die Synthese von Al_2O_3 nach der Sol-Gel-Methode in einem organischen Lösemittel und die Herstellung von MnO_2 durch Fällung aus wässriger Phase. Für diese Stoffsysteme wurde der Einfluss zahlreicher Syntheseparameter (Temperatur, Konzentration, Rührgeschwindigkeit, Dosiergeschwindigkeit, Tenside, pH) auf die Teilcheneigenschaften untersucht. Ausgehend von den Messergebnissen wurden Mess- und Auswerteprozeduren zur Korrelation der elektroakustischen Signale mit den Synthesebedingungen und -ergebnissen erarbeitet, die standardmäßig nicht verfügbar sind. Die theoretische Modellierung zielte auf die Erweiterung des bisherigen Standardmodells zum Verhalten der Partikel im Ultraschallfeld von einem einfachen Hartkugelmodell auf ein räumliches Netzwerk verknüpfter Primärpartikel. Dazu wurden thermodynamische, hydrodynamische und elektrodynamische Prozesse berücksichtigt.

Die Synthesegemische wurden aufgearbeitet und die nachfolgend durch Trocknen (100 °C) und Calcinieren (500 °C) hergestellten festen Al_2O_3- und MnO_2-Proben wurden mit physikalisch-chemischen Methoden (BET, XRD, TEM, NMR, TG/DTA u.v.m.) *ex situ* charakterisiert. Die Al_2O_3-Proben wurden zusätzlich mit nanoskaligen Goldpartikeln modifiziert, mit Hilfe der N_2-Adsorption und der ICP-Analyse charakterisiert und als Katalysatoren in der Flüssigphasenoxidation von Ethylenglykol getestet.

Zusätzliche Arbeiten umfassten den Aufbau der Katalyse-Apparatur mit Einrichtungen für Dosierung, pH-Steuerung und Analytik für die katalytische Ausprüfung sowie eines 5l-Autoklaven mit Peripherie zur Realisierung von Synthesen in größerem Maßstab. Dazu gehörte auch die Ausarbeitung geeigneter Methoden zur Probenahme und -analytik. Des Weiteren wurde eine umfassende Literaturrecherche zur Ultraschall-Spektroskopie und zum Stand der *in situ*-Beobachtung von Partikelbildungsprozessen durchgeführt (Stand 31.07.2005).

Einige der vorgesehenen Arbeitspakete konnten nur eingeschränkt bearbeitet werden, da die Finanzmittel zur Anschaffung des Ultraschall-Spektrometers verspätet bewilligt wurden. Weiterhin kam es während der Projektlaufzeit zu zwei längeren Ausfällen an Messzeit (jeweils ca. 2 Monate) durch Defekte an der Ultraschall-Messzelle, die beim Hersteller in USA behoben werden mussten. Das Versuchsprogamm musste dadurch in Teilbereichen umgestellt bzw. verkürzt werden. Daher konnte der vorgesehene Unterauftrag zu Materialuntersuchungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie an der HU Berlin nicht realisiert werden. Dennoch wurden alle wesentlichen Fragestellungen im Rahmen des Zeitplans erfolgreich bearbeitet.

Zur Projektablaufsteuerung dienten zwei Meilenstein-Kriterien nach 9 bzw. 18 Monaten (Tabelle 1).

Tabelle 1: Vorgesehene Meilenstein-Kriterien

Meilenstein	Beschreibung
M1 (12 Monate)	Nachweis der prinzipiellen Funktionsfähigkeit der Methode für die *in situ*-Verfolgung von anorganischen Syntheseprozessen auch in konzentrierten Lösungen bzw. Reaktionsgemischen. Das angestrebte Ziel einer verbesserten Kontrolle und Steuerung von in Lösung ablaufenden Bildungsprozessen kann mit einer *in situ*-Verfolgung erreicht werden. Das ist Voraussetzung für die Weiterführung des Vorhabens. Sollte dies nicht der Fall sein, wird nach Rücksprache mit dem Kooperationspartner das Vorhaben zu einem fachlichen Abschluss geführt oder eine sich aus den bisherigen Arbeiten ergebende veränderte Konzeption zur Lösung des Problems für eine Weiterführung des Vorhabens erarbeitet.
M2 (18 Monate)	Entscheidung über ein up-scaling der Versuchsergebnisse und Antrag auf Projektverlängerung.

Mit den im ersten Projektjahr durchgeführten Arbeiten wurde erfolgreich nachgewiesen, dass die Ultraschall-Spektroskopie ein geeignetes Instrument für die *in situ*-Beobachtung von Partikelbildungsprozessen ist. Die Technik liefert für bestimmte Stoffsysteme (Al_2O_3) Messdaten, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind, und weist für Anwendungen in konzentrierten Gemischen sogar ein Alleinstellungsmerkmal auf. Die Anforderungen des Meilenstein-Kriteriums M1 wurden somit erfolgreich erfüllt. Weiterführende Tests zum up-scaling der Versuche, die im zweiten Projektjahr durchgeführt wurden, waren ebenfalls erfolgreich. Allerdings wurde eine Projektverlängerung - wie in Meilenstein-Kriterium M2 vorgesehen - nicht bewilligt, so dass die Arbeiten Ende 2005 abgeschlossen wurden.

1.4 Überblick über den wissenschaftlichen und technischer Stand

1.4.1 Methoden zur *in situ*-Verfolgung von Partikelbildungsprozessen

Eingeführte physikalisch-chemische Messverfahren zur Untersuchung von Teilchengrößen oder -eigenschaften in dispersen Fest-Flüssig-Systemen basieren vor allem auf optischen

Effekten. Dazu gehören die Photonen-Korrelations- [1] und die Fluoreszenz-Spektroskopie [2]. Andere Techniken wie die Impedanzmessung [3] kommen ebenfalls in Betracht. Diese Verfahren sind jedoch zumeist nur für verdünnte disperse Systeme geeignet. Weitere Methoden für die Beobachtung des Syntheseverlaufs sind IR-, Raman-, UV/Vis- oder NMR-Spektroskopie sowie Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS). Diese Methoden sind aber nur begrenzt einsetzbar oder apparativ sehr aufwändig zu integrieren [4]. Titrationsmethoden wiederum beeinflussen zwangsläufig die chemische Zusammensetzung des Systems. Es existiert somit noch keine Methode, mit der die Prozesse während der nasschemischen Synthese unter industriellen Bedingungen (d.h. bei hohen Konzentrationen) *in situ* beobachtet werden können. Deshalb werden Informationen über den Einfluss der Syntheseparameter auf die Produkteigenschaften nach wie vor zumeist aus Stopp-Experimenten gewonnen, bei denen die Synthese nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, der Feststoff aufgearbeitet und nachträglich *ex situ* charakterisiert wird. Nachteilig hierbei ist, dass diese Vorgehensweise sehr aufwändig ist und auch zu Veränderungen der Systemeigenschaften bei der Aufarbeitung führen kann, so dass unklar bleibt, ob die isolierten Spezies auch mit den Zwischenprodukten unter Reaktionsbedingungen identisch sind. Auch die Ermittlung kinetischer Parameter während der Synthese ist somit nur eingeschränkt möglich. Häufig ist daher der Einfluss der Syntheseparameter auf die Eigenschaften der Produkte unbekannt und die Reproduzierbarkeit der Herstellverfahren für anorganische Feststoffe unbefriedigend.

Als alternative Methode bietet sich die nicht-invasive Ultraschall-Spektroskopie an, die mittlerweile kommerziell verfügbar ist und bereits zur Qualitätskontrolle im *stationären* Betrieb eingesetzt wird. Es sind zwei Messprinzipien zu unterscheiden, mit denen die Untersuchung disperser Flüssig-Fest-Gemische möglich ist. Bei der *Elektroakustik* wird die Probe mit einem externen Hochfrequenz-Wechselstromfeld angeregt, das eine Oszillation geladener Teilchen relativ zum umgebenden Fluid erzwingt [5]. Als Ausgangspunkt für die Auswertung dient die Impulsbilanz, die sich beim Platztausch von dispergiertem Partikel und verdrängtem Medium ergibt. Daraus sind bei Kenntnis bestimmter Stoffdaten von dispergierter Phase und Medium (Dichte, Dielektrizitätskonstante u.a.) die Teilchengröße und das Zeta-Potenzial als Maß für die Oberflächenladung zugänglich. Letzteres beeinflusst die Wechselwirkung zwischen den dispergierten Teilchen und damit ihr Agglomerationsverhalten [6]. Bei der *Ultraschall-Dämpfungsspektroskopie* wird ein eingestrahltes Ultraschallsignal beim Probendurchgang durch verschiedene Effekte (Streuung, Reibung, Reflektion) abgeschwächt; bei Kenntnis dieser Prozesse ist die Ermittlung von Teilchengröße oder Teilchengrößenverteilung möglich [7]. Beide Messverfahren sind im Gegensatz zu optischen Methoden auch für den Einsatz mit konzentrierten Gemischen mit Massenkonzentrationen bis zu 50 Prozent geeignet.

Einige wenige Untersuchungen zur Verfolgung der Partikelbildung unter Einsatz der Ultraschall-Spektroskopie sind bereits bekannt. An die Stelle der mit dieser Technik üblichen *stationären* Messung trat hierbei die Beobachtung *dynamischer* Systeme. Solche Untersuchungen wurden in der Literatur bisher nur vereinzelt durchgeführt, beispielsweise für die Kristallisation von Polymeren [8], Natriumglutamat [9], $CuSO_4$-Kristallen [10, 11] und Zeolithen [12].

1.4.2 Sol-Gel-Synthese von Al_2O_3

Der Sol-Gel-Prozess hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer etablierten nasschemischen Methode für die Herstellung anorganischer Materialien insbesondere auch im Nanomaßstab entwickelt. Die Synthese verläuft zweistufig über die Bildung eines Sols und die nachfolgende Umwandlung in ein Gel [13]. Ein Sol entsteht beispielsweise bei der Hydrolyse von Metall-Alkoxiden durch Kondensation und besteht aus feinsten dispergierten Teilchen. Das gesamte System ist flüssig und fließfähig und die Teilchen berühren sich nicht. Weitere Kondensation führt zu einem stetigen Anwachsen der Teilchen. Durch einen als Gelierung bezeichneten Vorgang können Sole in Gele übergehen. Die Partikel wachsen weiter, bis sie sich berühren und durch Kondensation miteinander vernetzen. Letztendlich bildet sich dabei eine feste Phase aus, die von Flüssigkeit durchdrungen ist. Gele sind formbeständige, leicht deformierbare, an Flüssigkeit reiche disperse Systeme aus einem unregelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk. Wird den Gelen Wasser entzogen (beispielsweise durch Verdampfen im Vakuum), erhält man so genannte Xerogele. Dabei verringern sich die Abstände zwischen den Strukturelementen und die Netzwerkstruktur wird zerstört. Durch geschickte Trocknungsmethoden (z.B. mit überkritischem CO_2) kann dieser Zusammenbruch der Struktur vermieden werden und es entstehen Aerogele mit üblicherweise sehr geringer Dichte.

Oxidische Gele werden oft durch Hydrolyse der Element-Alkoxide mit Alkohol-Wasser-Mischungen oder Wasser hergestellt. Dabei laufen zwei wichtige Reaktionen ab (Bild 1):

1. Substitution/Hydrolyse: Wasser ersetzt die Alkoxygruppen im Ausgangsmaterial unter Freisetzung von Alkohol und Bildung von Hydroxylgruppen an der Partikeloberfläche.

2. Kondensation: die Partikel können sich miteinander durch die Reaktion von zwei Hydroxylgruppen unter Wasserfreisetzung verbinden und übergeordnete Strukturen aufbauen.

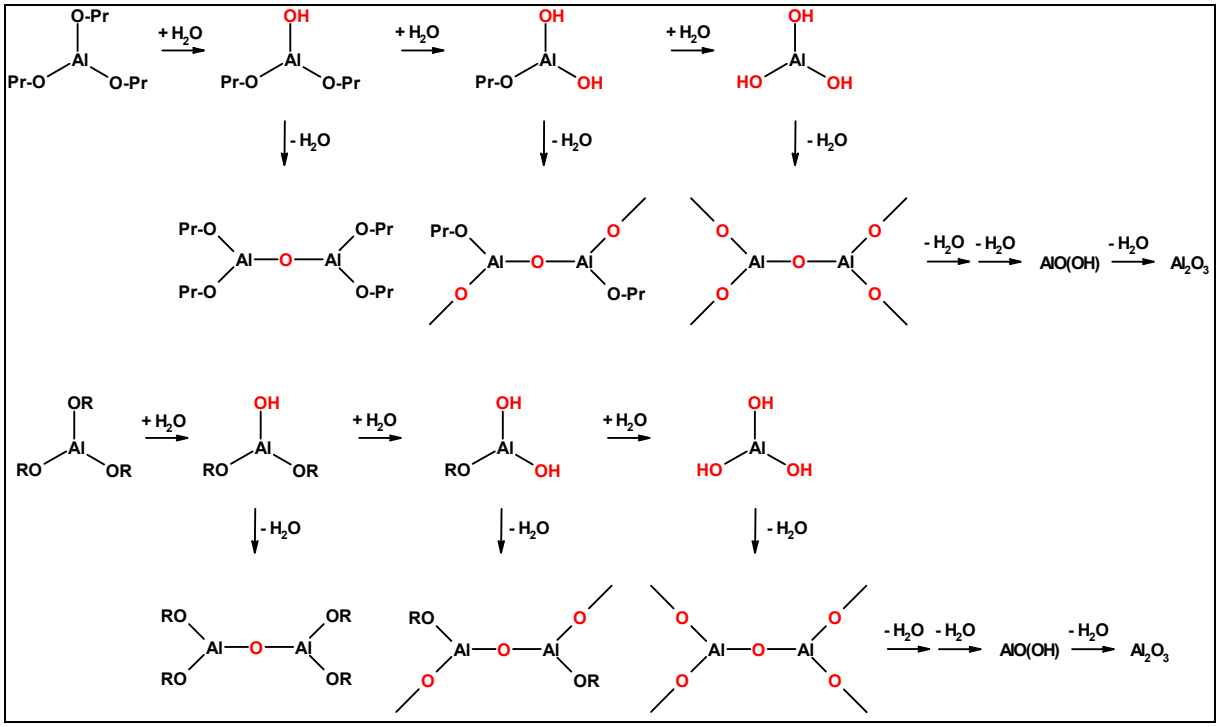

Bild 1: Reaktionsschema und mögliche Zwischenstufen bei der Sol-Gel-Synthese von Al_2O_3.

Diese Schritte laufen nicht streng nacheinander ab, sondern bilden ein komplexes Reaktionsnetzwerk. Beispielsweise beeinflusst das frei werdende Wasser aus der Kondensation die Kinetik der Substitution/Hydrolyse. Der Prozessverlauf kann durch saure oder basische Katalysatoren und die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen gesteuert werden. Bei der Synthese von Al_2O_3 nach dieser Methode läuft die Entwässerung des gebildeten Gels über Zwischenstufen wie AlO(OH) und führt nach Calcinierung zum Endprodukt Al_2O_3.

Eines der größten Probleme bei der Sol-Gel-Synthese (und auch anderen nasschemischen Synthesen wie z.B. Fällungen oder Hydrothermalsynthesen) ist die häufig unbefriedigende Reproduzierbarkeit der Produkteigenschaften. Obwohl eine Reihe mikro- und mesoporösen Materialien über empirisch optimierte Routineprozeduren hergestellt werden, sind die bei Sol-Gel-Synthesen ablaufenden Prozesse sehr komplex und noch wenig erforscht [14-16]. Die ablaufenden chemisch-physikalischen Vorgänge hängen von einer Vielzahl von Parametern ab (Konzentration, Temperatur, Rührerdrehzahl, pH, Lösemittel u.v.m.). Die dabei auftretenden Gemische enthalten eine Vielzahl verschiedener Spezies in unterschiedlicher Konzentration mit unterschiedlich ausgeprägter Netzwerkbildung. Die Aufklärung der in Lösung ablaufenden Vorgänge ist daher sehr kompliziert und verlangt den Einsatz unterschiedlichster anspruchsvoller Untersuchungsmethoden (EXAFS, XANES, MAS-NMR, XRD, Raman-Spektroskopie). Die bislang vorliegenden Ergebnisse von *in situ*-Untersuchungen an vereinfachten Modellsystemen unter oft reaktionsfernen Bedingungen (z.B. Raumtemperatur, Zusammensetzung, Konzentration, Temperatur) bestätigen den komplexen Charakter der Bildungsprozesse [17-20].

Damit verbunden sind auch die Schwierigkeiten, kinetische Informationen über den Verlauf solcher Synthesen zu erhalten. Außerdem verhindert die unbefriedigende Reproduzierbarkeit der Messdaten auch eine Modellierung und Maßstabsvergrößerung in einen technisch relevanten Maßstab. Daher bietet die *in situ*-Ermittlung solcher Daten das Potenzial zu einer Optimierung der industriellen Synthesen.

1.4.3 Fällung von MnO_2

Das derzeit aussichtsreichste Verfahren zur Stickoxid-Umsetzung in Abgasen mager betriebener Verbrennungsmotoren (bei Lambda-Zahlen > 1) ist das Speicher-Reduktions-Konzept (NSR = NO_x-Storage-Reduction), das auf einem Dreiwege-Katalysator beruht, der durch eine Komponente für die temporäre Speicherung von NO_x (bevorzugt BaO) modifiziert ist [21].

Durch Projektarbeiten im ACA [22-24] konnte die Eignung von Manganoxid-Phasen für eine intermediäre Speicherung von NO_x nachgewiesen werden. Auch hierbei erwies sich die amorphe, nicht-stöchiometrisch zusammengesetzte Braunsteinphase (MnO_2), hergestellt über die Fällung als Sol und nachfolgende Gelbildung in Abwesenheit oder in Gegenwart zusätzlicher Trägersole, als aussichtsreiche Präparationsvariante. Nicht geklärt werden konnte bisher, inwieweit die Nanostruktur, d.h. die Kolloidgröße und Vernetzung im Sol-Gel-Prozess, die Leistungsfähigkeit des Feststoff-Materials bestimmen. Dazu sind Kenntnisse des zeitlichen Ablaufs der Sol-Gel-Umwandlung unerlässlich, die innerhalb des Projektes erarbeitet werden und zielführend ein vorteilhaftes Design von Speicherkomponenten ermöglichen sollen.

1.4.4 Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

1.4.4.1 Ultraschall-Spektroskopie

Für die Ultraschall-Spektroskopie stand ein kommerzielles Gerät (AcoustoSizer II, *Colloidal Dynamics*) mit Dosierstation und PC-Steuerung zur Verfügung (Bild 2), mit dem Messungen nach dem Prinzip sowohl der Elektroakustik als auch der Ultraschall-Dämpfungsspektroskopie möglich sind. Das Gerät erlaubt die Ermittlung des Zeta-Potenzials nach verschiedenen Algorithmen (Zeitauflösung 30 s) sowie die Bestimmung der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung (Zeitauflösung 240 s). Der Messbereich für die Partikelgröße liegt bei 20 nm bis etwa 1 µm. Die Massenkonzentrationen der dispergierter Phase können bis etwa 50 % eingestellt werden. Die Konfiguration der Messzelle ist für Durchflussmessungen ausgelegt, wobei die Messtemperatur auf etwa 50 °C und der Druck auf Umgebungsbedingungen begrenzt sind. Die Messzelle ist über eine Schlauchpumpe mit einem Glas-Reservoir (Volumen 280 ml) mit Rührer und Doppelmantel zur Beheizung verbunden, das mit einem Wärmeträgermedium temperiert (± 0,1 K) werden kann und die simultane Messung von pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur mit eingebauten Sensoren erlaubt. Mit dieser Messanordnung ist es auch möglich, andere (größere) Reaktionsgefäße an Stelle des Standard-Reservoirs in den Probenkreislauf einzubinden.

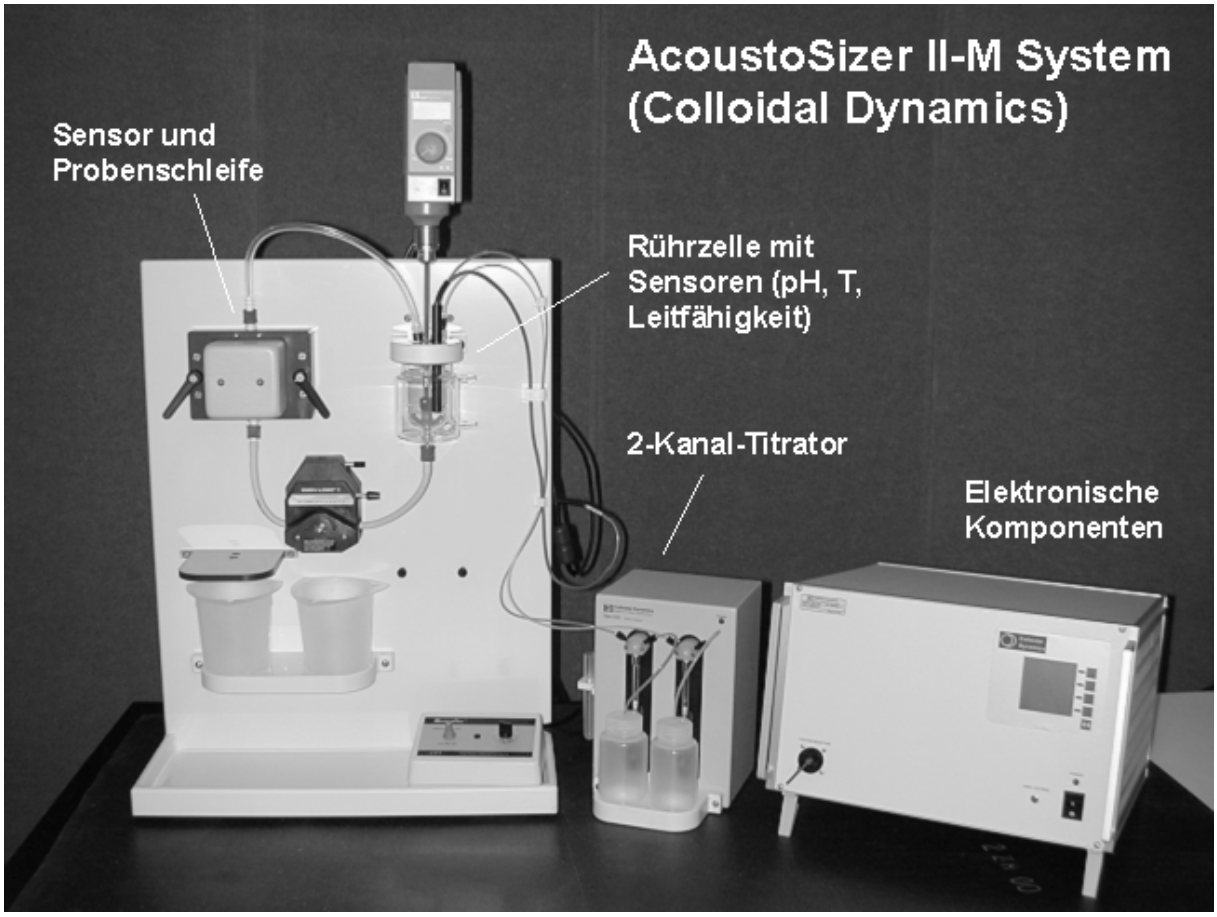

Bild 2: Verwendetes Ultraschall-Spektrometer mit Peripherie (® *Colloidal Dynamics*).

Die Zuverlässigkeit der durchgeführten Messungen wurde durch eine am ACA optimierte Prozedur sichergestellt (Bild 3): (i) die pH-Sonde und das Ultraschall-Spektrometer wurden in regelmäßigen Zeitabständen mit Standardlösungen kalibriert, (ii) die Messapparatur wurde vor Versuchsbeginn mit getrocknetem Lösemittel gespült, (iii) das Spektrum des Lösemittel wurde vor seiner Verwendung separat mit dem Ultraschall-Spektrometer zur Qualitätskontrolle und zur Verwendung als Hintergrundspektrum für die spätere Auswertung gemessen.

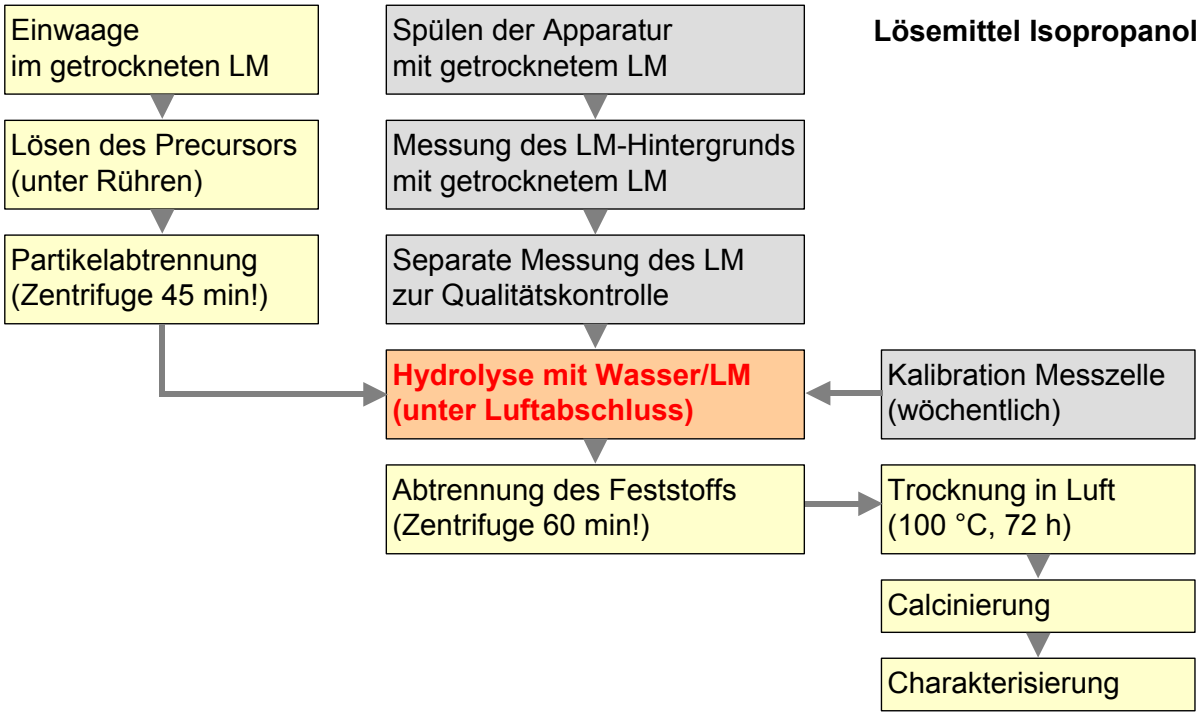

Bild 3: Arbeitsschritte bei der Durchführung der Sol-Gel-Synthese von Al_2O_3 unter Einbindung der Ultraschall-Spektroskopie zur Verfolgung des Syntheseablaufs.

1.4.4.2 Sol-Gel-Synthese

Als Modellreaktion für den Sol-Gel-Prozess wurde die Hydrolyse von Al-sec.-butoxid (*FLUKA*, > 95 %) mit Wasser in Isopropanol (*FLUKA*, > 99 %) ausgewählt. Vor dem Einsatz wurde der Alkohol über Molsieb getrocknet, um Hydrolyse durch Restfeuchte zu verhindern (Bild 3). Aus dem gleichen Grund erfolgte die Einwaage des Al-sec.-butoxids direkt in das Lösemittel. Die Reaktionsmischung wurde anschließend zentrifugiert (> 30 min, 4600 U/min), um eventuell vorhandene Partikel, die als Kristallisationskeime wirken könnten, abzutrennen. Anschließend wurde die Lösung in das Reaktionsgefäß überführt. Zur Hydrolyse von Al-sec.-butoxid wurde Wasser (mit Isopropanol 1:3 verdünnt) mit dem angeschlossenen Titrator zudosiert. Die Steuerung des Titrators wie auch die Messwerterfassung und Auswertung erfolgte mit einem angeschlossenen PC. Nach dem Ende der Synthese wurden die entstandenen Partikel in einer Zentrifuge (> 45 min, 4600 U/min) von der Mutterlösung getrennt. Die Filtration der Partikel war nicht möglich, da die Luftfeuchte sofort zu einer weiteren Hydrolyse der Proben führte. Nach der Isolierung wurden die festen Al-haltigen Proben bei 100 °C in Luft für 12 Stunden getrocknet und dann bei 500 °C für 6 Stunden im Luftstrom calciniert.

Für die Versuche zur Maßstabsvergrößerung stand ein 5l-Satzrührautoklav aus Edelstahl (*Büchi*) mit Mantelheizung zur Verfügung, der an Stelle des Glasgefäßes in den Probenkreislauf eingesetzt und mit der Ultraschall-Messzelle verbunden wurde.

1.4.4.3 Fällung von MnO_2

Die Fällung von MnO_2 erfolgte nach einer am ACA eingeführten Vorschrift durch die Synproportionierung von Mn^{2+} aus verschiedenen Salzen (Acetat, Nitrat) und Mn^{7+} (aus $KMnO_4$) in wässeriger Lösung (Bild 4). Die Reaktion führt gleichzeitig zur Bildung von Säure. Dabei wurden Versuche sowohl unter Vorlage von Mn^{2+} als auch von Mn^{7+} im Reaktionsgefäß und Zutropfen des jeweils anderen Reaktionspartners in wechselnden stöchiometrischen Verhältnissen durchgeführt.

$$3\ Mn(NO_3)_2 + 2\ KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 5\ MnO_2 + 4\ HNO_3 + 2\ KNO_3$$

Bild 4: Reaktionsschema der Fällung von MnO_2 durch Synproportionierung von Mn^{2+} und Mn^{7+}.

Andere Reaktionen zur Fällung von MnO_2 mit Alkalimetallhydroxid oder Ammoniumhydroxid über die Zwischenstufe $Mn(OH)_2$ und die nachfolgende langsame Oxidation mit Luftsauerstoff wurden ebenfalls untersucht, führten aber wegen der komplexen Folgereaktion und der Eigenschaften des verwendeten Stoffsystems zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

1.4.4.4 Auswertung und Interpretation der Ergebnisse

Die Auswertung erfolgte mit einer Software des Geräteherstellers (*Colloidal Dynamics*), welche das mit Hilfe der Elektroakustik gemessene Zeta-Potenzial nach verschiedenen Theorien (Hückel, Smoluchowski oder O'Brien) sowie die Teilchengrößenverteilung aus der Ultraschall-Dämpfungsspektroskopie nach verschiedenen Algorithmen (lognormal, bimodal, Nanopartikel) berechnen kann. Zur Diskriminierung zwischen den verschiedenen Modellen liefert die Software jeweils einen „Fit Error", der die Abweichung der gemessenen Ultraschall-Spektren von den theoretisch zu erwartenden Spektren berechnet und einen Maßstab für die Qualität der Messungen darstellt.

In Abhängigkeit von der untersuchten Modellreaktion wurden unterschiedliche Parametersätze und Algorithmen herangezogen (s.u.). Die Teilchengröße wird nachfolgend stets in Form des charakteristischen Median-Durchmessers D_{50} angegeben, der einem Wert von 50 % auf der Summenkurve der Größenverteilung entspricht.

Im Rahmen der Versuche zur Hydrolyse von Al-sec.-butoxid in Isopropanol wird ausschließlich das Zeta-Potenzial nach Hückel diskutiert. Als Feststoffmasse wurde stets die Einwaage an Precursor verwendet. Für die dispergierten Partikel wurden in allen Messungen eine Partikeldichte von 2,0 g/cm^3 und eine Dielektrizitätskonstante von 10 eingesetzt. Der Teilchendurchmesser D_{50} wurde mit Hilfe der Ultraschall-Dämpfungsspektren und der Annahme, dass es sich um Nanoteilchen mit Durchmessern < 100 nm handelt, berechnet.

Bei den Versuchen zur Fällung von MnO_2 aus wässeriger Phase liegt das Fällungsgleichgewicht vollständig auf der Seite des Produkts und deshalb wurde als Feststoffmasse diejenige Menge an MnO_2 eingesetzt, die theoretisch maximal gebildet werden kann (limitiert durch die Konzentrationen jeweils eines der beteiligten Reaktanten Mn^{2+} oder Mn^{7+}). Nicht umgesetzte Metallionen wurden dabei nicht berücksichtigt. In diesem Fall wird ausschließlich das Zeta-Potenzial nach Smoluchowski diskutiert. Für die dispergierten Partikel wurden eine Partikeldichte von 5,0 g/cm^3 und eine Dielektrizitätskonstante von 10000 eingesetzt. Der Teilchendurchmesser D_{50} wurde ebenfalls mit Hilfe der Ultraschall-Dämpfungsspektren und der Annahme, dass es sich um Nanoteilchen mit Durchmessern < 100 nm handelt, berechnet. Die Partikelgrößenverteilung wird mit Hilfe einer bimodalen Funktion beschrieben.

1.4.4.5 Charakterisierung fester Proben

Einige ausgewählte, nicht calcinierte Proben wurden durch TG/DTA-Analyse (*Setaram TG-DTA 92-18*) im Luftstrom bei einer Aufheizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C charakterisiert. Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der festen calcinierten Proben diente ein ICP-OES-Gerät (*Perkin-Elmer*, Optima 3000XL). Die spezifischen BET-Oberflächen der festen Materialien wurden durch Stickstoffadsorption (*Micromeritics*, Gemini III 2375, *Micromeritics* ASAP 2020) ermittelt. Zur Aufklärung der Phasenzusammensetzung sowie der Kristallinität der festen Proben stand ein Pulverdiffraktometer mit monochromatischer $Cu_{K\alpha 1}$-Strahlung zur Verfügung (STADI P, Stoe). Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop (*CM20, FEI*) durchgeführt.

1.4.4.6 Herstellung von Au/Al_2O_3-Trägerkatalysatoren

Die Modifizierung der durch die Sol-Gel-Reaktion hergestellten Al_2O_3-Proben mit nanoskaligen Au-Partikeln erfolgte nach einer am ACA eingeführten Herstellungsvorschrift („deposition-precipitation“, [25]). Jeweils 10 g pulverförmiges Al_2O_3 wurden in 200 ml Wasser für 15 min dispergiert, auf 70 °C erhitzt, und mit KOH oder NaOH auf einen pH-Wert von 7,0 ± 0,1 eingestellt. Mit Hilfe einer angeschlossenen Messkette aus pH-Sonde, pH-Regler (*Jumo*) und einer HPLC-Pumpe, mit der die KOH-Lösung dosiert wurde, wurde der pH-Wert ständig geregelt. Bei 70 °C wurde dann eine gelbe Lösung von 300 mg $HAuCl_4$ in 150 ml Wasser langsam über einen Zeitraum von etwa 2 Stunden zugetropft. Am Ende der Zugabe war die Suspension violett gefärbt. Anschließend wurde eine weitere Stunde bei 70 °C ohne pH-Kontrolle gerührt (leichter Anstieg des pH-Werts) und danach die Heizung abgestellt. Zu dieser Suspension wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,69 g Magnesiumcitrat in 15 ml Wasser, die zuvor mit NaOH oder KOH auf einen pH-Wert von 7 eingestellt wurde, rasch zugegeben. Danach wurde noch eine Stunde gerührt (Anstieg des pH-Werts auf 8-9). Anschließend wurden die Feststoffpartikel in der Zentrifuge abgetrennt (4600 U/min, 5 min) und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde zunächst über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur und anschließend für 4 Stunden bei 50 °C getrocknet. Die Calcinierung erfolgte für 3 Stunden bei 250 °C im Luftstrom (Aufheizrate 1 K/min).

1.4.4.7 Charakterisierung der Au/Al_2O_3-Katalysatoren

Alle hergestellten Au/Al_2O_3-Trägerkatalysatoren wurden mit Hilfe der N_2-Adsorption zur Bestimmung der BET-Oberfläche und der ICP-Methode auf ihre chemische Zusammensetzung (Au-Gehalt) analysiert.

1.4.4.8 Katalytische Testung der hergestellten Au/Al_2O_3-Katalysatoren

Die heterogen katalysierte Flüssigphasen-Oxidation von Ethylenglykol mit Sauerstoff wurde am ACA bereits eingehend untersucht [25] und daher als Testreaktion zur Bestimmung der Aktivität der hergestellten Au/Al_2O_3-Proben ausgewählt.

$$HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

Bild 5: Reaktionsschema der Oxidation von Ethylenglykol.

Die Reaktion wurde in einem 1 l-Satzrührautoklaven aus Glas (*Büchi*) mit Doppelmantel zur Beheizung und eingebauten Temperatur- und pH-Sensoren durchgeführt (80 °C; Umgebungsdruck, pH = 9; Eduktkonzentration 0,5 mol/l; m_{Kat} = 1 g; Flüssigkeitsvolumen 400 ml; O_2-Volumenstrom 200 ml/min). Die Einstellung des pH-Werts (9,0 ± 0,1) erfolgte mit Hilfe einer angeschlossenen Messkette aus pH-Sonde, pH-Regler (*Jumo*) und einer HPLC-Pumpe, mit der die KOH-Lösung dosiert wurde.

Der zeitliche Verlauf des Ethylenglykol-Umsatzes wurde durch Entnahme von Proben aus der Reaktionsmischung in regelmäßigen Zeitabständen und nachfolgende Analysen unter Verwendung eines internen Standards (Benzonitril) verfolgt. Die Entnahme der Proben aus dem Satzrührautoklaven bei Reaktionsdruck erfolgte manuell (Probenvolumen ca. 1 ml). Für die routinemäßige quantitative Analyse der Reaktionsmischungen stand ein Gaschromatograph (*Shimadzu 17-A*) mit Autosampler und Flammenionisationsdetektor (FID) zur Verfügung. Die organischen Komponenten wurden in einer Kapillarsäule (DB-FFAP, 30 m × 0,32 mm × 0,52 µm) mit Helium als Trägergas bei einem konstanten Vordruck von 60 kPa eluiert (Splitverhältnis 20). Temperaturprogramm: 80 °C (2 min) – 8 K/min – 200 °C (3 min).

1.4.4.9 Schutzrechte

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind keine Schutzrechte/Patente bekannt, die von dem beschriebenen Projekt unmittelbar berührt werden.

1.4.5 Verwendete Fachliteratur und Dokumentationsdienste

Für die Erfassung der während der Projektlaufzeit erschienenen wissenschaftlichen Fachliteratur wurden routinemäßig elektronische Datenbanken genutzt, für die das ACA eine Zugangsberechtigung besitzt (*ScienceDirect/Elsevier* [26], *American Chemical Society* [27]).

Hierfür wurde ein entsprechender Zugangsservice der Zentralen Umweltbibliothek auf dem WISTA-Campus Berlin-Adlershof in Anspruch genommen. Die Suche nach neuen Patenten erfolgte mit Hilfe der frei zugänglichen Datenbanken des deutschen Patentamts [28] und des U.S. Patent and Trademark Office [29]. Darüber hinaus war auch das Internet eine Informationsquelle z.B. über Nachrichten aus der Industrie.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projekts kam es am ACA zu einer Reihe von internen Kooperationen. Für die Charakterisierung der hergestellten Metalloxide (Al_2O_3, MnO_2) sowie frischer und gebrauchter Katalysatoren (Au/Al_2O_3) mit Standardmethoden (ICP, BET, XRD, TEM u.v.m.) sowie für weitere analytische Aufgabenstellungen (z.B. GC/MS-Analysen) wurden vorhandene Expertise und interne Dienstleistungen im ACA in Anspruch genommen.

Als externer Projektpartner war die Firma PA Partikelanalytik-Messgeräte GmbH an der messtechnischen Umsetzung und mathematischen Modellierung der Ergebnisse im Rahmen eines eigenen BMBF-Unterprojekts (FKZ 03X2004B) eingebunden. Während dieser Zusammenarbeit kam es zu einer Reihe von Projekttreffen sowie zu längeren Aufenthalten von ACA-Mitarbeitern beim Projektpartner zur Einarbeitung in die Ultraschall-Messtechnik. Außerdem wurden die Messergebnisse aus dem ACA mit einer baugleichen Apparatur bei PA überprüft und bestätigt. Ausgewählte Materialproben aus dem ACA wurden mit anderen Messmethoden bzw. -geräten bei PA charakterisiert (z.B. optische Methoden, Schallgeschwindigkeitsmessungen).

Die Untersuchungen mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurden im Rahmen eines Unterauftrags mit der Bundesanstalt für Materialforschung und Testung (BAM) am Standort Berlin-Adlershof (AG Prof. Jäger) durchgeführt.

2 Eingehende Darstellung des Vorhabens

2.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

2.1.1 Sol-Gel-Synthese von Aluminiumoxid

Auf Grund der apparativ bedingten Grenzen des Erfassungsbereichs für die Teilchengröße ist das Teilchenwachstum in der primären Keimbildungsphase im molekularen Maßstab (< 1 nm) mit der Ultraschalltechnik unmittelbar nicht zu beobachten. Allerdings liefert die Messung des Zeta-Potenzials fast sofort nach Beginn der Hydrolyse Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften der Reaktionsmischung. Ab einer Partikelgröße von etwa 1 nm kann das Zeta-Potenzial bereits zur Beschreibung der Reaktionsmischung herangezogen werden. Die Interpretation dieser Signale erfordert allerdings noch eine Erweiterung des bisherigen Modells zur Beschreibung der Teilchenwechselwirkungen. Als weiteres Kriterium für eine mit Ultraschall messbare Veränderung der Probe während der Keimbildung kann der Rayleigh-Koeffizient (Frequenzexponent der Schallabsorption) dienen, der für eine ideale Lösung des Precursors in Alkohol den Wert 2 zeigen sollte. Aus Präzisionsmessungen der

Schallgeschwindigkeit geht hervor, dass der Rayleigh-Exponent sofort mit zunehmender Wassermenge im System immer mehr vom Idealwert 2 abweicht (Bild 6). Dies ist ein deutliches Zeichen für eine rasche Vernetzung der Teilchen und den Aufbau komplexer innerer Strukturen in der Reaktionsmischung schon zu diesem frühen Zeitpunkt. Das System lässt sich demnach bereits während der Keimbildungsphase als eine molekular vernetzte Nicht-Newtonsche Flüssigkeit beschreiben und messtechnisch mit Ultraschall charakterisieren.

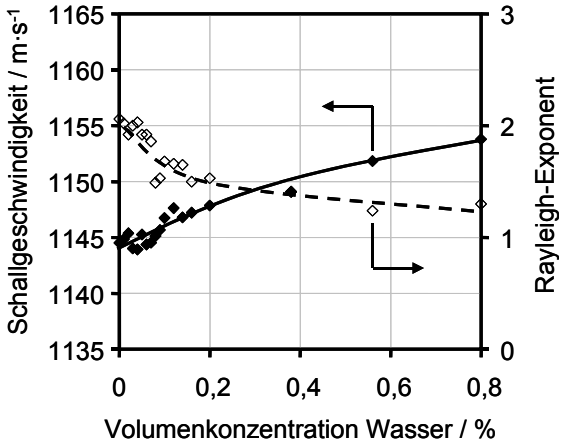

Bild 6: Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und des Rayleigh-Koeffizienten vom Wassergehalt der Reaktionsmischung bei der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid in Isopropanol.

Im weiteren Verlauf der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid kommt es rasch zu einer Trübung der klaren Lösung und zur Bildung fester Teilchen. Sobald die Primärpartikel ausreichend groß sind (> 20 nm), kann auch die Teilchengrößenverteilung mit der Ultraschallspektroskopie bestimmt werden. Dabei zeigt sich schon weit vor dem durch die Stöchiometrie zu erwartenden Abschluss der Hydrolyse (d.h. offenbar noch während der Keimbildungsphase) ein charakteristischer Wendepunkt, der auf ein sprunghaftes Teilchenwachstum hindeutet (Bild 7).

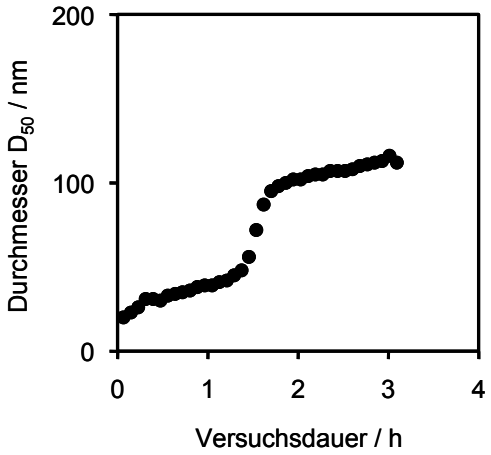

Bild 7: Verlauf des Teilchendurchmessers D_{50} mit der Versuchsdauer bei der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid (2,6 Gew.-% Precursor, 20 °C, 4 µl H_2O/min, Rührgeschwindigkeit 300 min^{-1}).

Die Ergebnisse wurden mit einer baugleichen Messapparatur bestätigt und sind sehr gut reproduzierbar. Die Zeitpunkte des Auftretens solcher charakteristischen Signale aus einer Serie von 4 Versuchen unter identischen Bedingungen streuen nach Normierung auf die Precursor-Konzentration mit einer Standardabweichung mit 0,2 % (Bild 8).

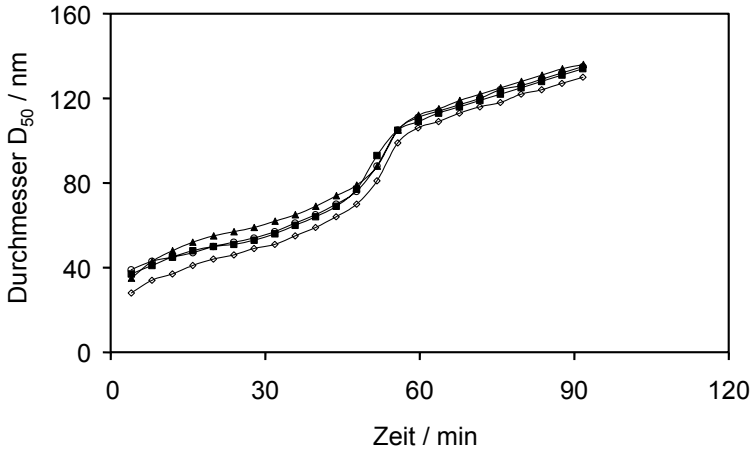

Bild 8: Reproduzierbarkeit der Ultraschallsignale aus 4 unabhängigen Versuchen zur Hydrolyse von Al-sec.-butoxid (5 Gew.-% Al-sec.-butoxid, 20 °C, 20 µl/H_2O/min).

Die zeitliche Lage des Wendepunkts hängt in erster Linie vom Verhältnis der Anfangskonzentration des Precursors und von der Geschwindigkeit der Wasserzugabe ab (Bild 9). Letztendlich entscheidend ist der Hydrolysegrad, d.h. die dosierte Wassermenge bezogen auf die stöchiometrisch erforderliche Wassermenge. Dagegen ist der Einfluss der Synthesetemperatur oder der Rührgeschwindigkeit auf den Zeitpunkt des Auftretens nur gering ausgeprägt. Für Al-sec.-butoxid in Isopropanol entspricht die Lage des Wendepunkts für das Teilchenwachstum einem mittleren Hydrolysegrad von etwa 42 %. Dieser Wert kann als spezifische Eigenschaft dieses Stoffsystems im Sinne eines Fingerabdrucks interpretiert werden.

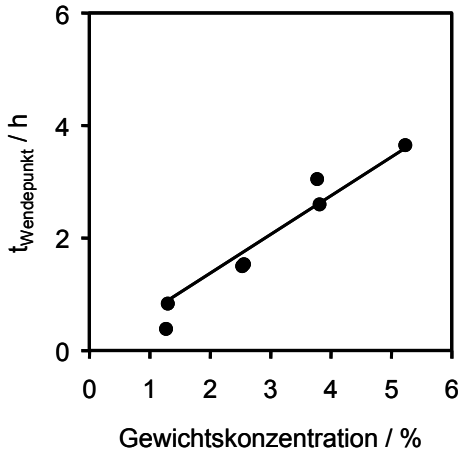

Bild 9: Abhängigkeit des Wendepunkts des Teilchendurchmessers D_{50} von der Precursor-Konzentration (20 °C, 4 µl H_2O/min, Rührgeschwindigkeit 300 min^{-1}).

Bei höheren Konzentrationen und damit stärkeren Signalen ist zusätzlich mindestens ein deutliches Zwischenmaximum des Zeta-Potenzials registrierbar (Bild 10). Gleichzeitig wird ein Temperaturanstieg in der Reaktionsmischung von 1 K und mehr beobachtet. Damit ist eine zeitliche Verknüpfung der beobachteten Ultraschallsignale mit makroskopisch messbaren Eigenschaften der Reaktionsmischung möglich. Eventuell findet zu diesem charakteristischen und gut bestimmbaren Zeitpunkt eine Änderung im Mechanismus des Teilchenwachstums statt. Das *in situ*-Monitoring solcher Effekte mit Hilfe der Ultraschall-Spektroskopie eröffnet Möglichkeiten zur kinetischen Kontrolle der Feststoffsynthese. Für eine weitere Aufklärung des chemisch-physikalischen Hintergrunds sind allerdings zusätzlich parallele *in situ*-Untersuchungen beispielsweise mit Hilfe der NMR- oder IR-Spektroskopie erforderlich.

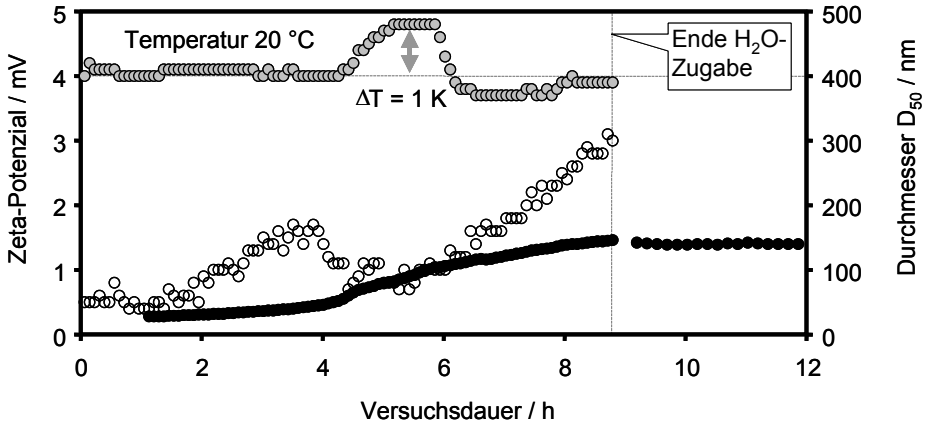

Bild 10: Verlauf von Partikeldurchmesser D_{50} (●), Zeta-Potenzial (○) und Temperatur (●) mit der Versuchsdauer bei der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid (15 Gew.-% Precursor, 20 °C, 10 µl H_2O/min, Rührgeschwindigkeit 300 min^{-1}).

Die vollständige Hydrolyse des Precursors (Hydrolysegrad 100 %) führt rasch zu einem voluminösen Gel. Nach dem Ende der Hydrolyse wurde die *in situ*-Ultraschallmessung üblicherweise über mehrere Stunden ohne äußere Beeinflussung des Systems fortgesetzt. Dabei wurde ein leichter kontinuierlicher Anstieg des Zeta-Potenzials beobachtet, während sich die Teilchengröße nur noch geringfügig änderte. Offenbar fällt dieser Anstieg mit weiteren Folgereaktionen im Gel zusammen, die in der Literatur häufig unter dem Begriff Gel-Alterung zusammengefasst werden [13]. Im vorliegenden Fall verlaufen diese Prozesse sehr langsam und linear und sind offenbar nicht geeignet, charakteristische Ultraschallsignale (z.B. Extremwerte) zu generieren.

Dagegen zeigen die unvollständig hydrolysierten Reaktionsmischungen (Hydrolysegrad < 30 %) mit kleinen Teilchendurchmessern bei Kontrollmessungen auch nach mehreren Monaten nahezu konstante Werte für das Zeta-Potenzial und die Teilchengrößen, d.h. das disperse System ist sehr stabil (Bild 11). In diesem Stadium spielt die Kondensation offenbar noch eine untergeordnete Rolle, da sonst durch das frei werdende Wasser die Hydrolyse mit wachsender Geschwindigkeit ablaufen müsste. Die Feststoffsynthese kann somit in einem frühen Stadium bei Erreichen gewünschter Teilchengrößen – mit Ultraschall-Spektroskopie *in situ* in der Reaktionsmischung kontrollierbar – abgebrochen werden und liefert ein über lange Zeit stabiles Produkt, das dann weiter aufgearbeitet werden kann.

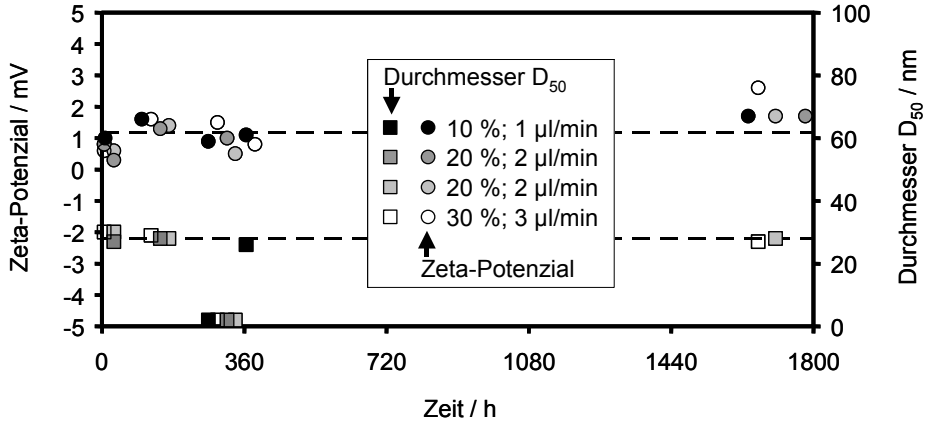

Bild 11: Stabilität von Reaktionsmischungen aus der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid bei verschiedenen Hydrolysegraden (Angaben in %) und Dosiergeschwindigkeiten (wiederholte Messungen über 75 Tage; 20 °C, Rührgeschwindigkeit 300 min^{-1}).

Die Eigenschaften der festen Partikel in der Reaktionsmischung können außer durch den Hydrolysegrad auch noch mit Hilfe andere Parameter kontrolliert werden. So führt bei vollständiger Hydrolyse die Erhöhung der Temperatur von 10 °C auf 45 °C zu einer Verringerung des charakteristischen Teilchendurchmessers D_{50} am Ende des Versuchs von 153 auf 82 nm (Bild 12). Ein eindeutiger Trend für das Zeta-Potenzial ist dagegen nicht festzustellen.

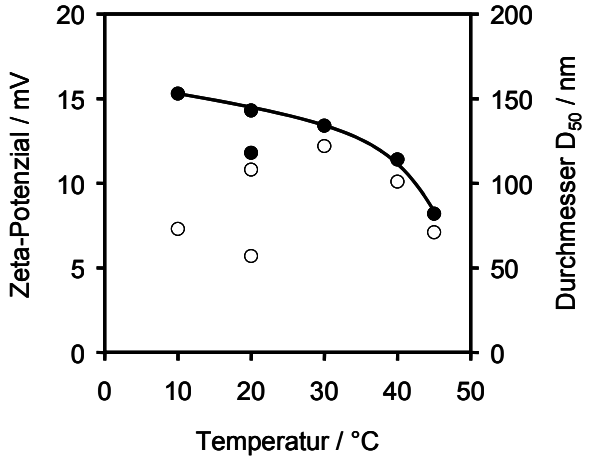

Bild 12: Einfluss der Synthesetemperatur auf die Eigenschaften der suspendierten Partikel (10 Gew.-% Precursor, 20 °C, 10 µl H_2O/min).

Auch die Rührgeschwindigkeit beeinflusst die Größe der Teilchen in der Reaktionsmischung am Ende des Versuchs deutlich (Bild 13). Mit steigender Rührgeschwindigkeit nimmt der mittlere Durchmesser stetig zu. Der Einfluss anderer Syntheseparameter (Precursor-Konzentration, Geschwindigkeit der Wasserzugabe) auf die Eigenschaften der Partikel am Ende der Sol-Gel-Synthese ist dagegen weniger stark ausgeprägt. Der Einfluss des Lösemittels wurde nicht weiter untersucht.

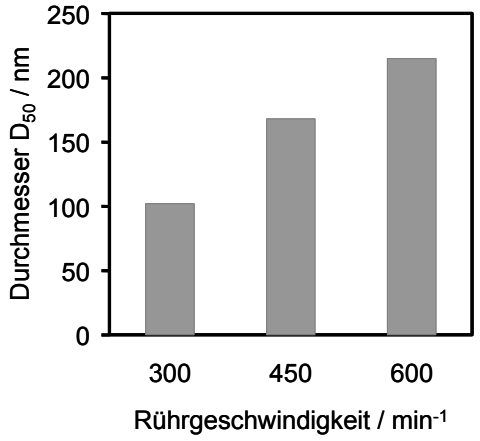

Bild 13: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Eigenschaften der suspendierten Partikel (10 Gew.-% Precursor, 20 °C, 10 µl H_2O/min).

Die angegebenen Absolutwerte für die Teilchengrößen sind teilweise fehlerbehaftet, da für die Auswertung ein fester Satz von Stoffdaten (Dichte, Dielektrizitätskonstante, vgl. Kapitel 1.4.4.4) verwendet wurde, obwohl die Eigenschaften der dispergierten Phase sich während des Syntheseverlaufs durch Ausbildung neuer Zwischenstufen ändern können. Die in Kapitel 1.4.4.4 beschriebenen Stoffeigenschaften wurden in einer Optimierungsprozedur (Sensitivitätsanalyse) unter Variation der Stoffdaten und der Methode für die Partikelgrößenverteilung durchgeführt rechnerisch ermittelt und entsprechen den Parametersätzen mit dem kleinsten „Fit Error". Die Ermittlung zuverlässiger absoluter Zahlenwerte für die Partikelgrößen zu jedem Zeitpunkt der Synthese erfordert einen beträchtlichen Zeit- und Rechenaufwand, der eine weitere Modifizierung der Auswertealgorithmen und der Steuersoftware des Spektrometers durch den Hersteller erfordert.

Die beschriebene Vorgehensweise verdeutlicht die Notwendigkeit einer Sensitivitätsanalyse mit anschließender Fehlerminimierung bei jeder Messung mit dieser Technik und den großen Interpretationsspielraum bei der Auswertung eines gegebenen Rohdatensatzes [30]. Die starke Abhängigkeit von Zeta-Potenzial und Teilchengröße von den Stoffdaten und der Auswertemethode muss auf jeden Fall berücksichtigt werden.

Die erhaltenen charakteristischen Ultraschall-Signale können dennoch zur qualitativen Beschreibung der chemisch-physikalischen Vorgänge und speziell zur kinetischen Beschreibung des Systems genutzt werden.

Zur schnellen Auswertung der Messdaten wurde eine Standardroutine erarbeitet, die quantitative Aussagen zur zeitlichen Abfolge der chemisch-physikalischen Prozesse sowie qualitative Aussagen zu Trends für das Zeta-Potenzial und die Teilchengröße erlaubt.

2.1.2 Einfluss von oberflächenaktiven Additiven

Die eingesetzten Additive (Ölsäure, Citronensäure, Glycerin, Propionsäure, Benzoesäure, Nonylaldehyd) zeigten unter den gewählten Bedingungen keinen Einfluss auf Hydrolysegeschwindigkeit oder Teilcheneigenschaften bei der Synthese von Al_2O_3 oder MnO_2.

2.1.3 Charakterisierung der festen Produkte

Die entstandenen Partikel wurden isoliert, getrocknet (100 °C) und calciniert (500 °C). Aus den TG/DTA-Analysen der getrockneten, aber noch nicht calcinierten Proben (Bild 14) geht hervor, dass bereits deutlich unterhalb von 500 °C die Wasserentfernung wie auch der Ausbrand organischer Reste im Feststoff abgeschlossen sind. Erst oberhalb von 900 °C sind weitere Prozesse mit Wärmetönung beobachtbar, die auf strukturelle Änderungen des Al-O-Gitters zurückzuführen sind. Die Calcinierung aller Proben erfolgte daher stets bei 500 °C für 12 h im Luftstrom. Proben mit noch höherer Calciniertemperatur wurden nicht hergestellt.

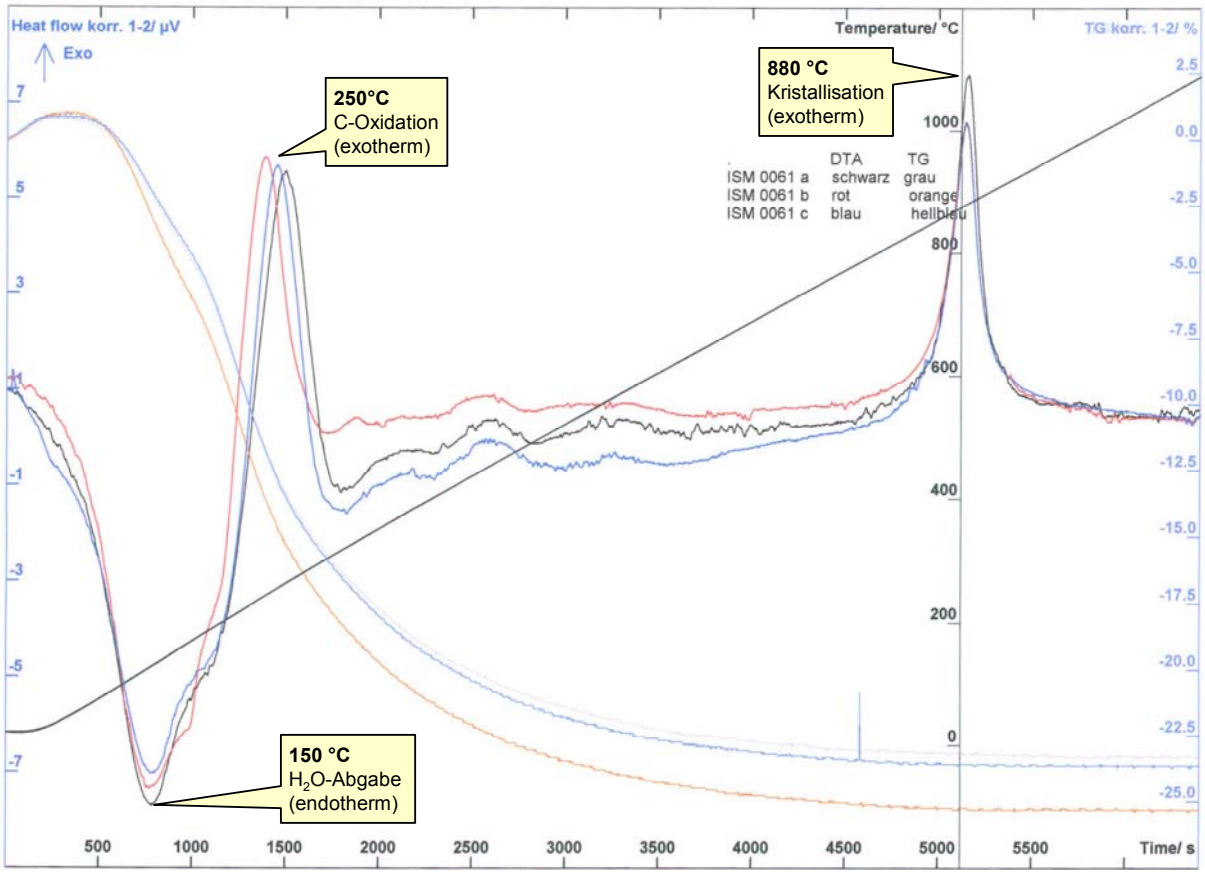

Bild 14: Verlauf der TG/DTA-Kurven für nicht calciniertes Produkt aus der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid (10 Gew.-% Precursor, 20 °C, 10 µl H_2O/min).

Die calcinierten Produkte aus den Versuchen mit 100 % Hydrolysegrad zeigen keine Reflexe im Röntgendiffraktogramm und besitzen daher offenbar noch kein geordnetes Kristallgitter. Möglicherweise sind die gebildeten Partikel bzw. Kristallite noch zu klein.

Mit Hilfe der N_2-Adsorption wurden für alle hergestellten Al_2O_3-Proben spezifische BET-Oberflächen von 400 ± 50 m^2/g ermittelt (Mittelwert aus etwa 30 Messungen). Für alle Proben typisch ist das Fehlen von Mikroporen. Die mittleren Porendurchmesser variieren zwischen etwa 4 und 12 nm. Allerdings sind aus diesen Daten keine eindeutigen Verbindungen zwischen den Syntheseparametern wie Temperatur, Rührgeschwindigkeit oder Konzentration und den spezifischen BET-Oberflächen ablesbar. Eine Ausnahme ist der Hydrolysegrad der Proben, der zu unterschiedlichen Isothermen bei der N_2-Adsorption führt (s.u.).

In der Regel wurden die Versuche bis zu einem Hydrolysegrad von 100 % durchgeführt. Daneben wurden einige Versuche realisiert, bei denen die Wasserzugabe zum Zeitpunkt des Auftretens der beschriebenen charakteristischen Ultraschallsignale beendet und das feste Produkt in der voranstehend beschriebenen Weise aufgearbeitet wurde (Stoppversuche). Um die Eigenschaften der festen Produkte mit den beschriebenen Ultraschallsignalen zu verknüpfen, wurden mehrere individuelle Ansätze bei gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, nach unterschiedlichen Versuchslaufzeiten gestoppt und ebenfalls charakterisiert (Bild 15). Die markierten Abbruchzeitpunkte entsprechen unterschiedlichen Hydrolysegraden (A = 44 %, B = 50 %, C = 62 %), während der Precursor in Versuch D komplett hydrolysiert wurde.

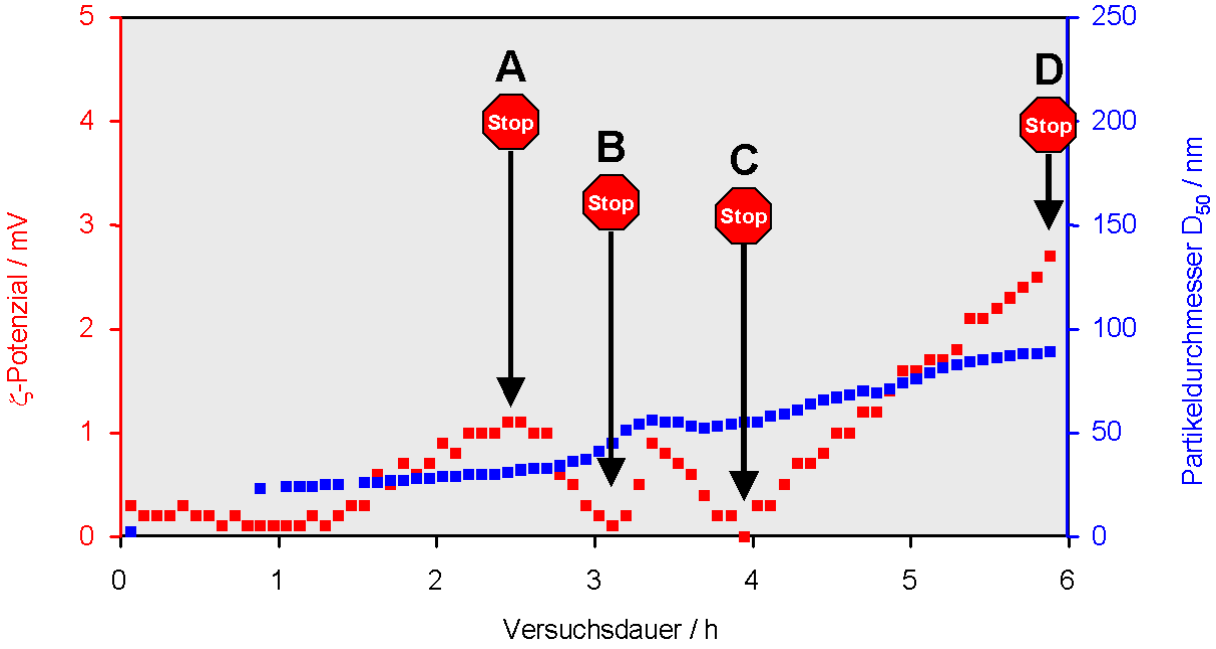

Bild 15: Stoppexperimente zur Hydrolyse von Al-sec.-butoxid in Isopropanol. Zeitlicher Verlauf von Teilchengröße und Zeta-Potenzial sowie Kennzeichnung der Abbruchzeitpunkte A – D für separate Ansätze (10 Gew.-% Precursor, 20 °C, 10 µl H_2O/min).

Für die Proben aus dieser Messreihe sind deutliche Unterschiede in der Form der Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei der N_2-Adsorption erkennbar (Bild 16). Auch hier liegen die spezifischen BET-Oberflächen in der selben Größenordnung wie für alle anderen Al_2O_3-Proben (● 369 m^2/g; ○ 418 m^2/g). Offenbar ist die spezifische BET-Oberfläche allein kein Kriterium zur Unterscheidung der Materialien, sondern die Porenstruktur und das Porenvolumen sind entscheidend.

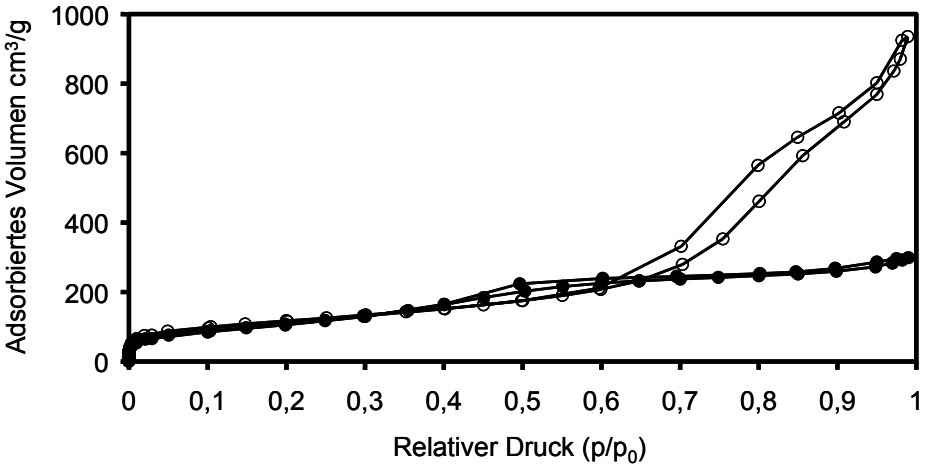

Bild 16: BET-Isothermen für bei unterschiedlichen Hydrolysegraden erhaltene Proben. ● Hydrolysegrad 44 %, ○ Hydrolysegrad 100 %; Synthesebedingungen s. Bild 15.

In ähnlicher Weise zeigen TEM-Aufnahmen der Al_2O_3-Partikel aus den Stoppexperimenten nach Trocknen und Calcinierung deutliche Unterschiede in der Partikelmorphologie in Abhängigkeit vom Hydrolysegrad während des Sol-Gel-Prozesses (Bild 17). Unterschiedlich stark hydrolysierte Proben zeigen auch unterschiedliche BET-Adsorptionsisothermen. Systematische Untersuchungen der Al_2O_3-Proben ergaben eine mittlere spezifische BET-Oberfläche von 400 ± 50 m^2/g. Weiterhin belegt der Vergleich der ^{27}Al-NMR-Daten von Al_2O_3-Proben mit unterschiedlichem Hydrolysegrad das Auftreten unterschiedlich koordinierter Al-Spezies im festen Produkt. Aus diesen Beobachtungen können Synthesebedingungen, Ultraschallsignale und Produkteigenschaften miteinander verknüpft werden.

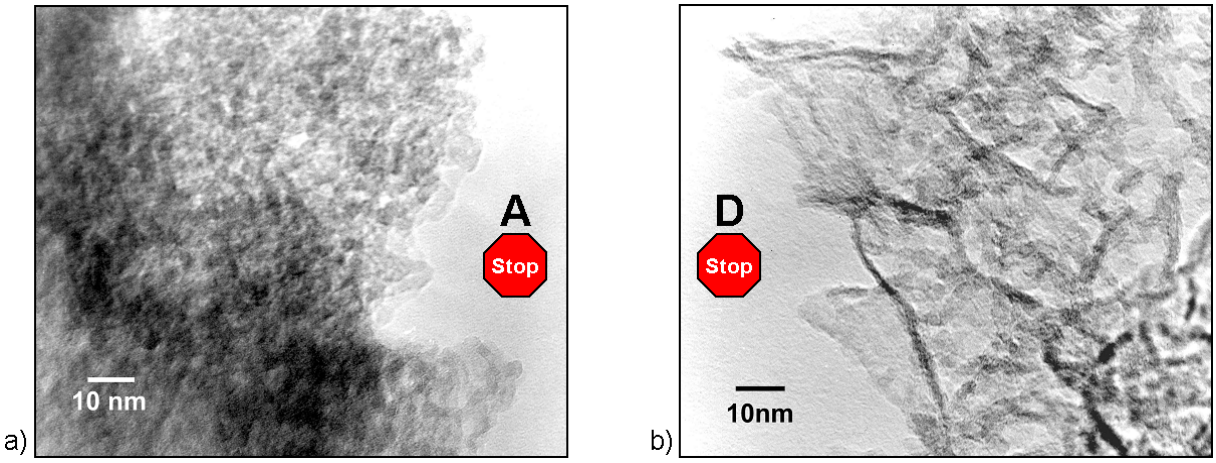

Bild 17: Hydrolyse von Al-sec.-butoxid in Isopropanol. TEM-Aufnahmen fester Produkte aus Stoffexperimenten nach Trocknung und Calcinierung; Synthesebedingungen s. Bild 15.

Bei frühzeitigem Abbruch der Hydrolyse entstehen kleine sphärische Partikel, nach vollständiger Hydrolyse bilden sich eher größere Plättchen. Gleichzeitig ist ein zumindest qualitativer Zusammenhang zwischen den Partikelgrößen, die in Lösung wie auch im festen Produkt

ermittelt wurden, erkennbar. Die während der *in situ*-Messung ermittelten zugehörigen Teilchendurchmesser D_{50} am Ende der Synthese betrugen 39 bzw. 141 nm. Eine absolute Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopisch beobachtbaren Durchmessern ist nicht zu erwarten, da für suspendierte Partikel stets noch der Beitrag der Solvathülle im Lösemittel zu berücksichtigen ist. Aus den Vergleichen ist aber ebenfalls zu entnehmen, dass unterschiedliche Synthesebedingungen zu unterschiedlichen *in situ*-Ultraschallsignalen und letztendlich auch zu unterschiedlichen Feststoffeigenschaften führen.

Wertvolle Aussagen über die Struktur der festen Proben aus den Stoppexperimenten sind mit Hilfe der ^{27}Al-MAS-NMR-Spektroskopie zugänglich. Die Proben, die zu verschiedenen Zeitpunkten isoliert wurden, zeigen unterschiedliche Koordinationsverhältnisse der Al-Atome (Bild 18). Während der Hydrolyse entstehen fünffach koordinierte Al-Atome, die in den komplett hydrolysierten Proben nach Aufarbeitung nicht mehr nachweisbar sind. Das Auftreten solcher intermediären Spezies während der Flüssigphasensynthese lässt sich somit auch noch in den festen Produkten belegen. Diese Spezies können dem zeitlichen Auftreten der Ultraschallsignale zugeordnet werden, so dass letztere ein wertvolles Hilfsmittel bei der Steuerung der Synthese zur Einstellung bestimmter Produkteigenschaften sein können.

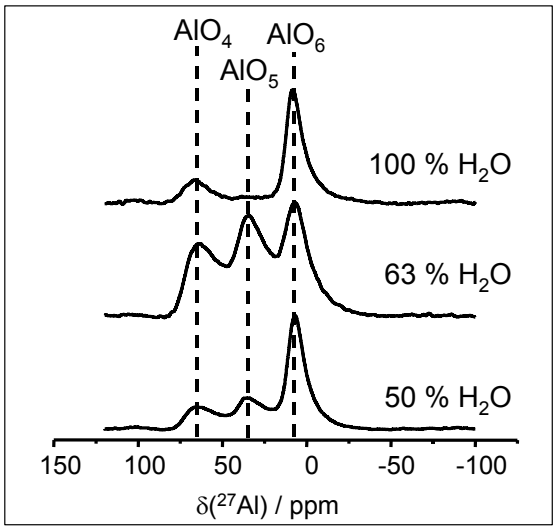

Bild 18: Hydrolyse von Al-sec.-butoxid in Isopropanol. ^{27}Al-MAS-NMR-Spektren der Proben aus Stoppexperimenten; Synthesebedingungen s. Bild 15.

2.1.4 Maßstabsvergrößerung der Al_2O_3-Synthese

Insgesamt wurden 6 Ansätze zur Sol-Gel-Synthese von Al_2O_3 in einem 5l-Rührautoklaven unter gleichen Bedingungen wie zuvor in der 200 ml-Rührzelle durchgeführt (20-40 °C; 5-10 Gew.-% Precursor; Maßstabsvergrößerung um den Faktor 25). Dabei wurde der Autoklav an Stelle der Rührzelle in den Probenkreislauf des Ultraschall-Spektrometers eingefügt. Die Dosierung der Reaktanten wurde den Eduktmengen entsprechend angepasst. Dabei ergaben sich mit der Ultraschall-Spektroskopie ähnliche Messkurven für das Zeta-Potenzial und die Teilchengröße wie bei den Untersuchungen im kleinen Reaktionsgefäß. Wiederum sind Wendepunkte für die Teilchengröße und lokale Maxima für das Zeta-Potenzial beobachtbar.

Insbesondere die kinetische Information (zeitliche Lage der Signale) ist sehr gut reproduzierbar (Bild 19). Bemerkenswert ist, dass die unterschiedlichen Wandmaterialien, Reaktorgeometrien und Strömungsverhältnisse zu keinen deutlicheren Abweichungen führten. Damit bestätigt sich, dass die beobachteten Effekte in erster Linie von der Zusammensetzung bzw. dem Hydrolysegrad der Reaktionsmischung abhängen.

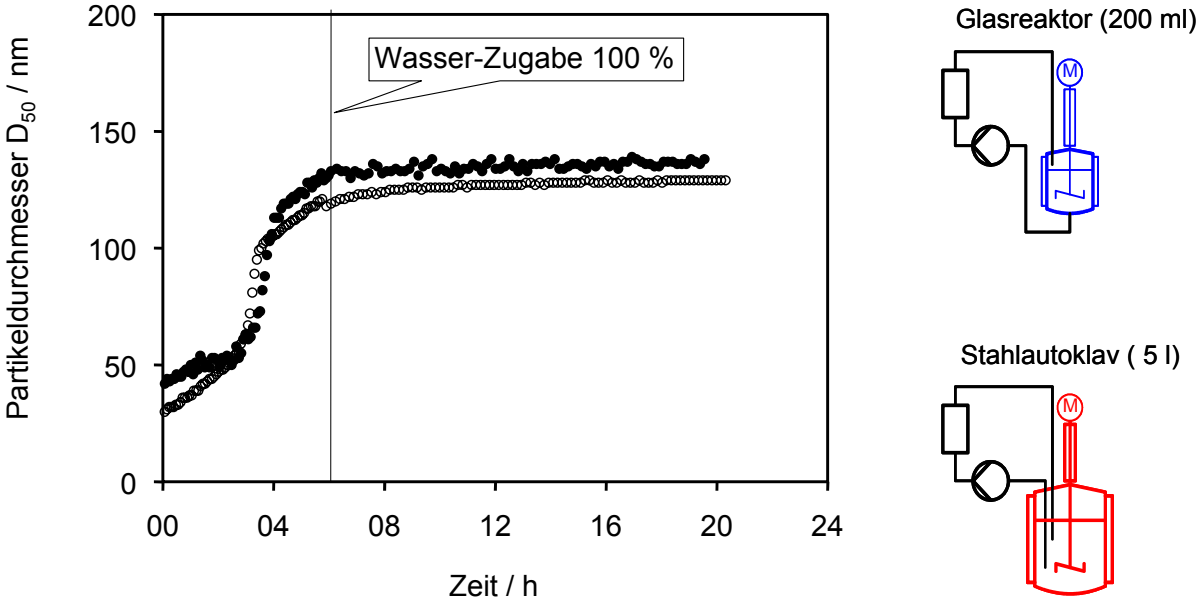

Bild 19: Hydrolyse von Al-sec.-butoxid in Isopropanol: Verlauf des Partikelwachstums in der 200 ml-Rührzelle (○) und im 5 l-Satzrührautoklaven (●). 10 Gew.-% Precursor, 20 °C.

Allerdings zeigen sich Abweichungen in den Partikeleigenschaften nach der Calcinierung. Die Ausbeute an festen Produkten aus den kleinen Ansätzen betrug etwa 5-10 g, aus den großen Ansätzen ergaben sich bis zu 150 g Feststoff. Die am Ende der Hydrolyse gemessenen Partikeldurchmesser in Lösung weichen um maximal 10 % voneinander ab. Während die spezifischen BET-Oberflächen der Proben aus den kleinen Ansätzen (ca. 5 g) bei 400 ± 50 m^2/g liegen, betragen die Werte bei den großen Ansätzen (bis 150 g Ausbeute) nur 280 ± 20 m^2/g. Die mittleren Porendurchmesser liegen für die großen Ansätze bei etwa 12 nm, während für die kleinen Ansätze Werte von 5 bis 10 nm gemessen wurden. Die Portionierung eines großen Ansatzes in unterschiedlich große Mengen (1 g, 10 g, 50 g) und nachfolgende Trocknung und Calcinierung führte zu keinen Unterschieden in den Ergebnissen bei der N_2-Adsorption. Offenbar sind die Bedingungen bei der Aufarbeitung/Calcinierung für die voranstehend beschriebenen Abweichungen in den BET-Oberflächen nicht verantwortlich.

2.1.5 Herstellung und Charakterisierung von Au/Al_2O_3-Katalysatoren

Nach einer ACA-Vorschrift („deposition-precipitation“) wurden aus den Al_2O_3-Proben durch Auffällung von Gold Au/Al_2O_3-Katalysatoren hergestellt. Die spezifischen BET-Oberflächen der Au/Al_2O_3-Katalysatoren liegen im gleichen Bereich wie die der Träger (400 ± 50 m^2/g). Die Goldgehalte wurden durch ICP-Analyse ermittelt. Die verwendete Präparationsmethode

führte zu gut reproduzierbaren Ergebnissen hinsichtlich des Au-Gehalts bei der Imprägnierung verschiedener Al_2O_3-Proben. Die Au-Gehalte lagen bei etwa 0,9 ± 0,1 Massenprozent. Damit kann ein Einfluss unterschiedlicher Au-Beladungen der Träger bei den nachfolgenden Katalysetests weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Trocknung (100 °C) und Calcinierung (500 °C) dieser Materialien führte überraschenderweise zu einer höheren BET-Oberfläche (ca. 400 m^2/g) als für die ursprünglich eingesetzten Al_2O_3-Proben (280 ± 20 m^2/g) ermittelt. Damit besitzen die Katalysatoren aus den kleinen und großen Syntheseansätzen vergleichbare spezifische BET-Oberflächen (400 ± 50 m^2/g).

2.1.6 Katalytische Testung der hergestellten Au/Al_2O_3-Katalysatoren

Eine Reihe von Al_2O_3-Proben sowohl aus den Syntheseansätzen aus der 200 ml-Rührzelle als auch aus dem 5l-Satzrührautoklaven wurden mit Gold modifiziert und an Hand ihrer katalytischen Aktivität in der Partialoxidation von Ethylenglykol in der Flüssigphase charakterisiert. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, dass unvollständige Umsätze (bis maximal 25 %) erreicht wurden, um unterschiedliche Katalysatoraktivitäten auch sichtbar machen zu können (1l-Satzrührautoklav; 80 °C; 1 g Katalysator; Flüssigkeitsvolumen 400 ml; Eduktkonzentration 0,5 mol/l; Oxidationsmittel O_2; Versuchsdauer mindestens 6 h). Die gemessenen Umsätze wurden auf die jeweiligen Au-Gehalte der Au/Al_2O_3-Trägerkatalysatoren bezogen; weiterhin wurden die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten nach 30 min zum Vergleich herangezogen, um sinnvolle Aussagen über relative Aktivitäten zu erhalten. Die Reproduzierbarkeit der katalytischen Tests wurde mit frischen Chargen des selben Katalysators unter gleichen Reaktionsbedingungen getestet (Bild 20, linkes Diagramm).

Aus den Ergebnissen ist ein Zusammenhang zwischen der Temperatur bei der Synthese der Al_2O_3-Träger und der katalytischen Aktivität erkennbar. Bei 20 °C hergestellte Träger führen bei ähnlichen Au-Gehalten zu einer höheren Aktivität als bei 40 °C hergestellte Träger (Bild 20). Diese Abhängigkeit ist sowohl bei Verwendung von Al_2O_3-Proben aus den kleinen als auch aus den großen Syntheseansätzen beobachtbar.

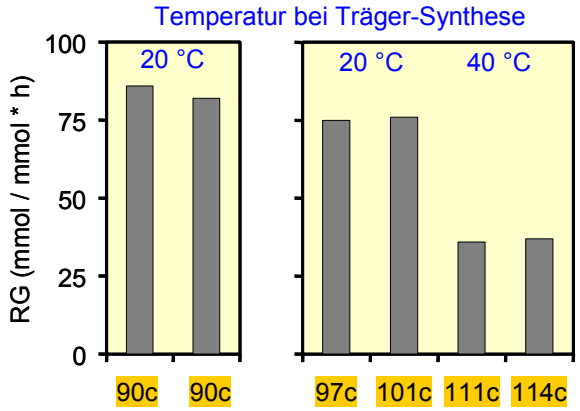

Bild 20: Partialoxidation von Ethylenglykol: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten (nach 30 min) für verschiedene Au/Al_2O_3-Katalysatoren. Linkes Diagramm: Wiederholungsversuch mit zwei frischen Chargen des selben Katalysators; rechtes Diagramm: Einfluss der Synthesetemperatur des Al_2O_3-Trägers (Ansatz 111c aus 200 ml-Rührzelle; alle anderen Ansätze aus 5l-Satzrührautoklav).

2.1.7 Herstellung von Mangandioxid durch Fällung

Im Gegensatz zur Beobachtung der Al_2O_3-Synthese ist die Ultraschallspektroskopie für das *in situ*-Monitoring der Fällung von MnO_2 aus wässriger Phase nur bedingt geeignet. Die elektrochemischen Eigenschaften der verwendeten Reaktionsmischungen (Mn^{2+}, Mn^{7+}, pH ≤ 3) liegen im Grenzbereich der verwendeten Messtechnik und führen zu nur bedingt aussagekräftigen Ergebnissen (Bild 21). So lassen sich die entstehenden Partikel formal am besten mit Hilfe bimodaler Partikelgrößenverteilungen beschreiben.

Die Fällung von MnO_2 aus $Mn(NO_3)_2$ und $KMnO_4$ in Wasser (Synproportionierung von Mn^{2+} und Mn^{7+} zu Mn^{4+}) unter Variation von Temperatur, Precursor-Konzentration, Rührgeschwindigkeit und Geschwindigkeit der Reaktant-Zugabe wurde mit Hilfe der Ultraschall-Spektroskopie verfolgt. Die elektrochemischen Eigenschaften der Reaktionslösungen (pH-Wert, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante) zeigen einen starken Einfluss auf die Messgenauigkeit der Elektroakustik. Das gemessene Zeta-Potenzial unterliegt sehr starken Schwankungen und ist als Messgröße zur Beobachtung der Partikelbildung ungeeignet. Die Ultraschall-Dämpfungsspektroskopie bildet dagegen das Teilchenwachstum gut ab. Die Partikelgröße lässt sich am besten mit einer bimodalen Verteilung beschreiben. Eine sinnvolle physikalisch-chemische Interpretation dieser Beobachtung steht jedoch noch aus.

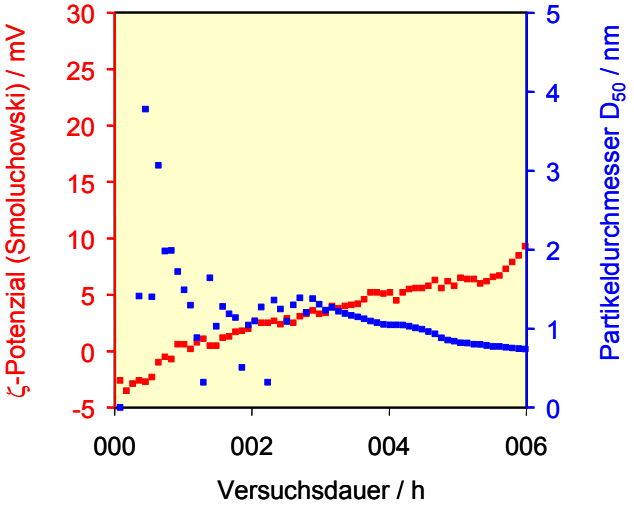

Bild 21: Fällung von MnO_2 in wässeriger Phase: Zeitlicher Verlauf von Teilchengröße und Zeta-Potenzial (3,7 Gew.-% „MnO_2"; 20 °C; Rührgeschwindigkeit 300 min^{-1}; Mn^{2+}/Mn^{7+} = 1).

Die festen Produkte aus der Fällung von MnO_2 zeigen im Gegensatz zu den hergestellten Al_2O_3-Proben ausgeprägte XRD-Spektren. Dabei lässt sich MnO_2 und in einigen Fällen zusätzlich auch Mn_2O_3 als Kristallphase nachweisen. Die spezifischen BET-Oberflächen liegen zwischen 10 und 30 m^2/g und die mittleren Porendurchmesser bei 8-25 nm. Allerdings ist kein Zusammenhang zwischen Synthesebedingungen und Feststoffeigenschaften erkennbar.

2.1.8 Kopplung mit anderen *in situ*-Methoden

Um weitere Informationen über die Natur der intermediär auftretenden Spezies bei der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid zu gewinnen, wurde ein solcher Ansatz mit Hilfe der ATR-IR-Spektroskopie *in situ* verfolgt. Als Messsonde stand eine Faseroptik zur Verfügung, mit der in situ-Messungen in flüssigen Systemen realisiert werden können. Die Zugabe von Wasser (1:3 verdünnt mit Isopropanol) erfolgte manuell und nach jeder Dosierung wurde ein IR-Spektrum gemessen (Bild 22). Als Referenzspektrum diente eine Aufnahme mit dem Lösemittel Isopropanol. Aus den ATR-Spektren können Informationen über die Zusammensetzung der Mutterlauge gewonnen werden; bei Auftragung der Intensität charakteristischer Banden wie z.B. dem Signal bei 1031 cm^{-1} gegen die dosierte Wassermenge kann die Änderung der Konzentrationen für die zugehörigen Verbindungen verfolgt werden (Bild 23). Es zeigte sich, dass die Charakterisierung der festen Partikel durch die gleichzeitige Absorption des Lösemittelhintergrunds nicht möglich ist. Für weitere Versuche in diese Richtung ist möglicherweise der Einsatz der RAMAN-Spektroskopie erfolgversprechender. Mit entsprechenden Normierungen sind sogar quantitative Aussagen über den Fortgang der Reaktion möglich, die eventuell auch mit der Kinetik aus den ultraschall-spektroskopischen Messungen verknüpft werden können.

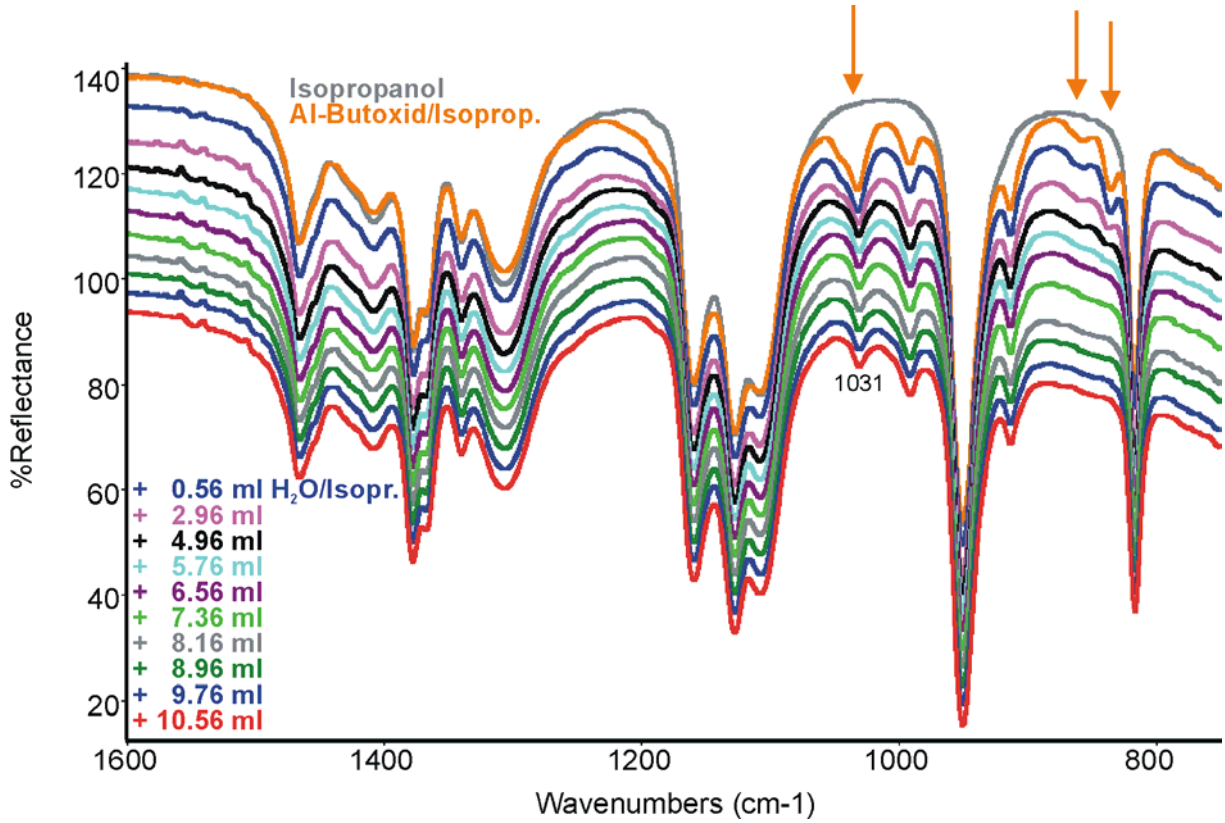

Bild 22: *In situ*-ATR-IR-Spektren aus der Verfolgung der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid in Isopropanol mit zunehmender Wassermenge im System.

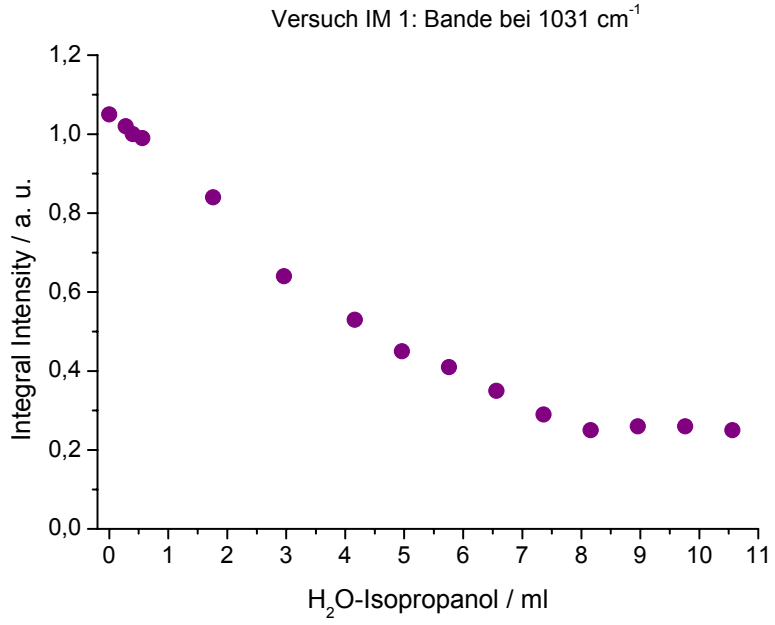

Bild 23: Intensitätsänderung für das Signal bei 1031 cm^{-1} aus den ATR-IR-Spektren bei der Verfolgung der Hydrolyse von Al-sec.-butoxid in Isopropanol.

2.1.9 Technische Probleme bei der Umsetzung der Versuche

Die Ermittlung zuverlässiger absoluter Zahlenwerte für die Partikeleigenschaften war dadurch erschwert, dass die mit dem Ultraschall-Spektrometer mitgelieferte Software nicht für die Untersuchung dynamischer reagierender Systeme konzipiert ist. Dieses Problem kann derzeit nur durch eine sehr zeitaufwändige Auswerteprozedur umgangen werden.

Des Weiteren war die ursprüngliche Version der Software noch fehlerhaft, so dass es mehrfach zu Programmabstürzen während laufender Messungen kam. Im ACA wurde ein Mängelbericht erstellt und dem Hersteller übersandt, der die Beanstandungen in aktualisierten Versionen der Software berücksichtigte (4 neue Versionen während der Projektlaufzeit!).

Die zeitliche Bearbeitung der Arbeitspakete wurde aufgrund der verzögerten Zuwendung der Mittel variiert, um eine erfolgreiche Bearbeitung des Projektes zu sichern. Im Berichtszeitraum kam es außerdem zu zwei längeren Ausfällen an Messzeit (jeweils ca. 2 Monate) durch Defekte an der Ultraschallmesszelle, die beim Hersteller in USA behoben werden mussten. Das Versuchsprogamm wurde dadurch in Teilbereichen weiter verkürzt und die Zahl der durchführbaren Messungen war dadurch begrenzt. Daher wurden u.a. auch keine Tests zur Eignung der hergestellten MnO_2-Proben als NO_x-Speicherkatalysatoren realisiert.

Die Fällung von MnO_2 war mit der Elektroakustik nur eingeschränkt zu beobachten, weil die Stoffeigenschaften der Reaktanten teilweise in extremen Bereichen liegen. Die Dielektrizitätskonstante von MnO_2 liegt bei etwa 10000 und liegt damit um 3 Größenordnungen über derjenigen der meisten Oxide. Außerdem erreichte die elektrische Leitfähigkeit in den Reaktionsmischungen bei den gewählten Konzentrationen an Mn^{2+} und Mn^{7+} derart hohe Werte, dass die Empfindlichkeitsgrenzen der verwendeten Messtechnik überschritten wurden. Die Messung des Zeta-Potenzials mit der Elektroakustik war daher stark fehlerbehaftet und schlecht interpretierbar.

2.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass die Elektroakustik und die Dämpfungsspektroskopie durchaus geeignete Messmethoden für die *in situ*-Charakterisierung nasschemischer Feststoffsynthesen sind. Die primäre Keimbildungsphase im molekularen Bereich unterhalb von 1 nm kann mit dieser Messtechnik zwar nicht direkt erfasst werden, dennoch sind indirekte Hinweise auf die in dieser Phase ablaufenden Prozesse durch die Messung von Zeta-Potenzial und Schallgeschwindigkeit möglich.

Als Ergänzung zur bisher bekannten, stationären Nutzung der Ultraschall-Spektroskopie, belegt diese Arbeit auch die Anwendbarkeit auf die Untersuchung *dynamischer* reagierender Systeme. Insbesondere können hochkonzentrierte disperse Stoffgemische untersucht werden, die für andere Methoden nicht zugänglich sind. Bei der Sol-Gel-Synthese von Al_2O_3 sind mit fortschreitendem Syntheseverlauf charakteristische Signale für das Zeta-Potenzial und den Partikeldurchmesser beobachtbar. Die Zuverlässigkeit der Messmethode insbesondere für die Bestimmung der Kinetik ist sehr gut. Die messtechnische *on line*-Anbindung an verschiedene Synthesereaktoren ist ohne großen Aufwand möglich. Gegenwärtig ergeben sich allerdings noch Einschränkungen durch die maximal zulässige Einsatztemperatur der Ultraschallmesszelle (ca. 50 °C) und die Bauweise der Zelle, die nur Messungen bei Umgebungsdruck erlaubt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden maßgebliche Parameter identifiziert, die sowohl die Kinetik der Synthese als auch die Eigenschaften der suspendierten Partikel im Sol bzw. Gel während und am Ende der Al_2O_3-Synthese bestimmen (z.B. Temperatur, Rührgeschwindigkeit). Die Partikelgrößen können mit entsprechendem Aufwand aus den Messdaten hinreichend genau ermittelt werden. Sowohl die globalkinetischen Informationen als auch Partikeleigenschaften können mit dem zeitlichen Auftreten typischer Ultraschallsignale verknüpft werden. Der Vergleich mit der Charakterisierung der festen aufgearbeiteten Produkte legt nahe, dass die Abhängigkeit von den genannten Parametern auch durch die nachfolgenden Aufarbeitungsschritte (Trocknen, Calcinierung) hindurch zumindest qualitativ erhalten bleibt. Eine Verknüpfung von Synthesebedingungen und Ultraschallsignalen mit der katalytischen Wirksamkeit als Träger ist ebenfalls möglich.

Dies bedeutet, dass auch die Eigenschaften der isolierten Feststoffe (beispielsweise als Trägermaterialien in der Katalyse) mit Hilfe der Ultraschallmesstechnik als Beobachtungsinstrument und gezielter Eingriffe in den Syntheseablauf maßgeschneidert variiert werden können. Daraus resultiert für die Ultraschalltechnik eine Alleinstellung auf solchen Anwendungsgebieten, da die herkömmlichen Methoden unter den vorgegebenen Bedingungen nicht zweckmäßig sind.

Bei der Durchführung der Sol-Gel-Synthese von Al_2O_3 bewirkt die Maßstabsvergrößerung keine signifikante Änderung der Ultraschallsignale. Die Ultraschallspektroskopie kann deshalb auch als Instrument für die Beschreibung und Kontrolle der Prozessentwicklung dienen. Die benutzte Messtechnik ist prinzipiell aber auch für jeden anderen Prozess einsetzbar, in dessen Verlauf ein disperses Fest-Flüssig-Stoffsystem entsteht. Dazu gehören z.B. auch alle Kristallisationsvorgänge und Fällungsreaktionen aus Lösungen. Dadurch ergibt sich ein sehr großes Anwendungspotenzial für die Optimierung von Feststoffsynthesen auch im technischen Maßstab.

Gewisse Einschränkungen ergeben sich offenbar hinsichtlich der Natur derjenigen Stoffgemische, die für eine Untersuchung mit der Ultraschallmesstechnik geeignet sind. Die Synthese von MnO_2 verläuft unter extremen Randbedingungen (pH, Dielektrizitätskonstante, Leitfähigkeit), die an die messtechnischen Grenzen der verwendeten Methoden führen und somit zu unzuverlässigen oder physikalisch-chemisch nicht interpretierbaren Ergebnissen führen. Eine systematische Untersuchung zur Eignung anderer Stoffsysteme wurde im Rahmen dieses Projekts aber nicht durchgeführt.

Ein spezieller Verwertungsplan für die Ergebnisse des Projekts war nicht im Projektantrag enthalten.

2.3 Fortschritt von dritter Seite während der Durchführung des Vorhabens

Für den Berichtszeitraum sind drei Arbeiten bekannt, welche die Verwendung der elektroakustischen Spektroskopie als Hilfsmittel für die Charakterisierung von Fest-Flüssig-Stoffgemischen beschreiben. In einem Übersichtsartikel werden die Grundlagen und Anwendungen im Bereich der Lebensmittelverfahrenstechnik dargestellt [30]. In einem weiteren Artikel wird über die Ultraschall-spektroskopische Untersuchung der Bildung von Cu-Hydraten berichtet [11].

Aus einer Kooperation der Universität Erlangen mit der Fa. Tricat ist eine Publikation erschienen, die sich mit der Verwendung der Ultraschallspektroskopie als Beobachtungsinstrument bei der Synthese von Zeolithen befasst [12]. Die verwendete Messtechnik gestattete allerdings nur die Erfassung einfacherer Informationen wie Phase und Amplitude der erzeugten Ultraschall-Signale. Die Ergebnisse aus den *in situ*-Untersuchungen werden mit der *ex situ*-Charakterisierung der festen Produkte verglichen und zeigen ebenfalls das große Potenzial der Ultraschall-Spektroskopie für die Verfolgung von Partikelsynthesen.

Alle diese Arbeiten basieren auf dem gleichen Messprinzip (Detektion von Ultraschallsignalen), befassen sich aber mit völlig anderen Stoffsystemen als im Projekt vorgesehen.

2.4 Veröffentlichung der Ergebnisse

2.4.1 Artikel in Fachzeitschriften

A. Martin, U. Armbruster, H. Kosslick, R. Bräunig, P. Balosu, “Electroacoustic and ultrasound spectroscopy as a new tool for *in situ*-monitoring of metal oxide preparation”, Chem. Commun., eingereicht.

U. Armbruster, A. Martin, H. Kosslick, R. Bräunig, P. Balosu, “Verbesserte Kontrolle der nasschemischen Präparation anorganischer Materialien mit Hilfe der *in situ*-Ultraschallspektroskopie”, Chemie Ingenieur Technik, eingereicht.

2.4.2 Vorträge auf Fachtagungen

U. Armbruster, „Electroacoustic spectroscopy as a new tool for *in situ*-monitoring of catalyst preparation via sol-gel-route“, 2nd CONCORDE workshop, 19.02.05, Queen´s University Belfast.

U. Armbruster, „*In situ*-Monitoring der nasschemischen Präparation anorganischer Materialien mit Hilfe der Ultraschallspektroskopie“, GVC/DECHEMA-Jahrestagungen, 07.09.05, Wiesbaden.

U. Armbruster, „Electroacoustic spectroscopy as a new tool for *in situ*-monitoring of metal oxide preparation in solvents”, ACA-IfOK-Workshop, 27.10.05, Berlin.

U. Armbruster, „Mit Ultraschall verfolgte nasschemische Herstellung nanoskaliger Oxide und deren katalytische Eigenschaften“, DECHEMA-Arbeitsausschuss Katalyse, 19.01.06, Frankfurt/M.

U. Armbruster, „*In situ*-monitoring of preparation of nanoscaled oxides with ultrasound spectroscopy and catalytic performance of the materials”, 2nd CONCORDE conference, 27.01.06, Thessaloniki, Griechenland.

2.4.3 Posterbeiträge auf Fachtagungen

U. Armbruster, A. Martin, H. Kosslick, R. Bräunig, „*In situ*-Monitoring der nasschemischen Präparation von nanoskaligem Al_2O_3 mit Hilfe der Ultraschallspektroskopie“, DECHEMA-Workshop „Nanomaterialien und Katalyse“, 28.04.05, Frankfurt/M.

U. Armbruster, A. Martin, H. Kosslick, R. Bräunig, „*In situ*-Monitoring der nasschemischen Präparation anorganischer Materialien mit Hilfe der Ultraschallspektroskopie“, 2. WING-Konferenz des BMBF, 9.-11.11.05, Aachen.

3 Literatur

[1] A.K. Arora, B.V.R. Tatam, *Adv. Colloid Interface Sci.* **78** (1998) 49.

[2] A.M. Anderson, S.D. Bakrania, J. Konecny, B.M. Gauthier, M.K. Carroll, *J. Non-Crystalline Solids* **350** (2004) 259.

[3] J. Zhang, Q. Xie, F. Yin, S. Yao, *J. Colloidal Interface Sci.* **236** (2001) 282.

[4] A.E.C. Palmqvist, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **8** (2003) 145.

[5] R.W. O´Brien, *J. Fluid. Mech.* **190** (1990) 71.

[6] R.H. Müller, Zetapotenzial und Partikelladung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1996.

[7] F. Hinze, S. Ripperger, M. Stintz, *Chemie Ingenieur Technik* **72** (2000) 322.

[8] R. Hidalgo-Álvarez, A. Martín, A. Fernández, D. Bastos, F. Martínez, F.J. de las Nieves, *Adv. Colloid Interface Sci.* **67** (1996) 1.

[9] H. Gron, P. Mougin, A. Thomas, G. White, D. Wilkinson, R.B. Hammond, X. Lai, J.K. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 4888.

[10] J.S. Tebbutt, T. Marshall, R.E. Challis, *Electron. Lett.* **35** (1999) 90.

[11] E. Lyall, P. Mougin, D. Wilkinson, K.J. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 4947.

[12] R. Herrmann, W. Schwieger, O. Scharf, C. Stenzel, H. Toufar, M. Schmachtl, B. Ziberi, W. Grill, *Microporous Mesoporous Mat.* **80** (2005) 1.

[13] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.

[14] H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, *J. Catal.* **176** (1998) 102.

[15] H. Kosslick, G. Lischke, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, *Appl. Catal. A: General* **184** (1999) 49.

[16] L. Frunza, H. Kosslick, H. Landmesser, E. Höft, R. Fricke, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **123** (1997) 179.

[17] H. Kosslick, I. Mönnich, E. Paetzold, H. Fuhrmann, R. Fricke, D. Müller, G. Oehme, *Microp. Mesop. Mat.* **44-45** (2001) 537.

[18] H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.-U. Wolf, B. Lücke, *J. Catal.* **191** (2000) 384.

[19] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Struve, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. Martin, *Appl. Catal. A.: General* **244** (2003) 169.

[20] M. Richter, H. Kosslick, R. Fricke, *Stud. Surf. Sci. Catal*. **130** (2000) 1517.

[21] R.M. Heck, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. A: General* **221** (2001) 443.

[22] R. Fricke, M. Richter, E. Schreier, R. Eckelt, H. Kosslick, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 172.

[23] U. Bentrup, A. Brückner, M. Richter, R. Fricke, *Appl. Catal. B: Environmental* **32** (2001) 229.

[24] R. Fricke, E. Schreier, R. Eckelt, M. Richter, A. Trunschke, *CAPOC-6 (6th. Int. Congr. on Catalysis and Automotive Pollution Control)*, October 22-24, 2003, Brüssel, Belgium.

[25] H. Berndt, A. Martin, I. Pitsch, U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *Catal. Today* **91-92** (2004) 191.

[26] http://www.sciencedirect.com

[27] http://pubs.acs.org

[28] http://www.dpma.de

[29] http://patft.uspto.gov

[30] F. Babick, S. Ripperger, *Chemie Ingenieur Technik* **76** (2004) 30.