

Kapitel 5

Diskussion

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der einzelnen Experimente (prinzipielle Eignung von Gold als Hydrierkatalysator, Struktursensitivität, Einfluß der Realstruktur, Trägerart bzw. -modifikationen, geordnetes Partikelwachstum, Zweitmetalleinfluß; Abschnitte 5.1 bis 5.6) zunächst separat diskutiert werden. In Abschnitt 5.7 werden Struktur und Eigenschaften eines Modellkatalysators im Kontext der in den vorangegangenen Experimenten gewonnenen Erkenntnisse betrachtet, gefolgt von der Vorstellung eines Struktur-Reaktivitätsmodells (Abschnitt 5.8). Desweiteren werden einige allgemeinere, aus diesem Modell resultierende Aspekte der Aktivitäts- bzw. Selektivitätsproblematik bei Goldkatalysatoren diskutiert (Abschnitt 5.11).

5.1 Gold als Hydrierkatalysator?

Ein erstes Ziel der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen war die Beantwortung der Frage, ob Gold-Katalysatoren grundsätzlich geeignet sind, um Acrolein zu Allylalkohol zu hydrieren. Tatsächlich ist unter identischen Bedingungen ein typischer Hydrierkatalysator *Pt/ZrO₂-I* zwar deutlich aktiver. Bei gleicher Temperatur (240°C) und vergleichbarem Umsatz, eingestellt durch Variation der Verweilzeit, konnten aber mit Gold-Nanopartikeln auf oxidischen Trägern (*ZrO₂^{am}*, *SiO₂*) deutlich höhere Allylalkohol-Selektivitäten ($S_{AyOH} = 23\%$ für *Au/SiO₂-I* bzw. $S_{AyOH} = 42\%$ für *Au/ZrO₂^{am}-DP1*) erzielt werden als mit dem Vergleichskatalysator *Pt/ZrO₂-I* ($S_{AyOH} = 4\%$). Noch höhere Allylalkohol-Selektivitäten ($S_{AyOH} > 50\%$) an monometallischen Katalysatoren wurden bisher nur für Ag/Träger-Katalysatoren berichtet [10]. Die geringe Allylalkohol-Selektivität des Platin-Katalysators liegt im Bereich bereits publizierter Ergebnisse anderer Autoren ([4], [5]).

Bereits diese Meßergebnisse sprechen für eine intrinsische Selektivität von Gold/Träger-Katalysatoren für die Hydrierung der C=O-Gruppe in Anwesenheit einer olefinischen Doppelbindung. Obwohl die mittleren Partikelgrößen für alle drei Katalysatoren annähernd gleich sind, eignen sich diese nur bedingt für systematische Untersuchungen. An dieser Stelle können

daher noch keine Aussagen zur Ursache für die Steuerung der Selektivitäten/Aktivitäten an Goldkatalysatoren getroffen werden.

5.2 Struktursensitivität

Nachdem die prinzipielle Eignung von Gold/Träger-Systemen als Katalysator für die Acroleinhydrierung demonstriert werden konnte, war nun von Interesse, ob und wie die Aktivitäten bzw. Selektivitäten durch gezielte Variation bestimmter struktureller Katalysatoreigenschaften gesteuert werden können. Eine notwendige Voraussetzung für die Durchführbarkeit solcher Untersuchungen ist die Erzeugung geeigneter, möglichst gut definierter Katalysatorsysteme. Im Idealfall wären nur die Metallpartikel katalytisch wirksam, der Träger diene ausschließlich zur Stabilisierung der Dispersität. Bei dem für diese Untersuchungen ausgewählten Katalysatorsystem Au/ZrO_2 kann eine direkte katalytische Wirkung des Trägers unter den gewählten Reaktionsbedingungen ($X_{Ac} < 0,1\%$, $240^\circ C$, $p = 2MPa$, $W/F_{Ac,0} = 15,3 g h mol^{-1}$, $H_2/Ac = 20$) vernachlässigt werden. Nicht prinzipiell auszuschließen ist hingegen eine indirekte Beeinflussung der metallischen Komponente durch den Träger. Denkbar wäre hier etwa die Erzeugung von speziellen Aktivzentren an der Grenzfläche Gold-Träger, wie es von Haruta für verschiedene Au/Träger-Systeme für CO-Oxidation vorgeschlagen wurde [67]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte allerdings gezeigt werden, daß auch vollkommen trägerfreies Goldpulver in der Acroleinhydrierung aktiv ist. Ein Vergleich der Aktivität dieses Goldpulvers mit der von Goldpartikeln auf Trägern auf Basis der TOF ergibt im Rahmen der Meßgenauigkeit der Bestimmung der TOF für Goldpulver dieselbe Größenordnung ($TOF \approx 0,55 s^{-1}$ bei $240^\circ C$, $p = 2MPa$, $W/F_{Ac,0} = 66,3 g h mol^{-1}$, $H_2/AC = 20$). Damit ist klar, daß die Hydrieraktivität von Gold nicht allein durch synergistische Effekte zwischen Gold und Träger (Einfluß der Grenzfläche, Spillover-Effekte o.ä.) erklärt werden kann. Die Annahme, daß sich zumindest ein Großteil der Aktivzentren für die Hydrierung der C=O und/oder C=C-Gruppe auf der Oberfläche der Goldpartikel befinden, scheint damit gerechtfertigt, wengleich die gemessenen Allylkohol-Selektivitäten an Goldpulver nur sehr gering waren (generell $S_{AlkOH} \leq 10\%$).

Um herauszufinden, ob die Acroleinhydrierung an Gold/Träger-Katalysatoren struktursensitiv ist, wurden auf monoklinem ZrO_2 verschiedene Proben mit mittleren Gold-Partikelgrößen zwischen etwa 4 und 8 nm hergestellt. Partikeldurchmesser in diesem Größenbereich sowie die Tendenz abnehmender Partikeldurchmesser mit Erhöhung des pH-Wertes bei der Fällung wurden auch von Haruta für dieselbe Herstellungsmethode angegeben [12].

Als Ergebnis der katalytischen Experimente bei $240^\circ C$ ergab sich mit abnehmender mittlerer Partikelgröße ein deutlicher Anstieg der TOF¹ von $0,045 s^{-1}$ auf $0,231 s^{-1}$ und ein leichter Abfall der Allylkohol-Selektivitäten (von 33% auf 28%) im diesem Größenbereich, wenn man die modifizierte Verweilzeit $W/F_{Ac,0}$ so variiert, daß die Selektivitäten bei ähnlichen Umsätzen

¹Bedeutsam ist hier die Verwendung der TOF (spezifische Aktivität pro Gold-Oberflächenplatz und Sekunde) als Kriterium, da für unterschiedliche Partikelgrößen auch die Dispersität unterschiedlich ist.

verglichen werden können (Tabelle 4.3, S.54). Damit konnte der Nachweis erbracht werden, daß die Acroleinhydrierung an diesem Katalysatorsystem struktursensitiv ist.

Mit der bisher angewandten Deposition-Precipitation-Technik ist es allerdings schwierig, mittlere Partikeldurchmesser deutlich kleiner als 4 nm zu erzeugen [12]. Das gelingt mit selbst hergestellten Zirkonoxid-Trägern (ZrO_2^{am}), die durch eine höhere spezifische Oberfläche (53 bis 151 m^2/g) bzw. durch das Auftreten von Mikroporen (Porendurchmesser $< 2\text{ nm}$) gekennzeichnet sind. Eine Kontrolle der Gold-Partikelgröße kann hier in gewissen Grenzen über die Porengröße des Trägers bzw. den Zeitpunkt der Zugabe der Goldvorläuferverbindung während der Präparation erfolgen. Für Partikelgrößen im Bereich $< 2\text{ nm}$ sinkt die Allylalkohol-Selektivität (Abbildung 4.10. S.66).

Eine direkte Korrelation mit der Größe der Goldpartikel ist für Au/ZrO_2^{am} aber nicht möglich, da zum einen nebeneinander verschiedene Partikelgestalten (SC, MTP's) vorliegen und zudem die Partikel unterschiedlich stark abgerundet sind. Darüber hinaus ist in HRTEM-Abbildungen teilweise eine amorphe Schicht auf den Goldpartikeln sichtbar. Im Zusammenhang mit SMSI-Effekten wurden ganz ähnliche Beobachtungen als Bedeckungen von Metallpartikeln mit partiell reduzierten Trägerspezies interpretiert. Es ist bekannt, daß dadurch bei der Hydrierung von α , β -ungesättigten Aldehyden die Selektivität der Hydrierung der C=O-Gruppe erhöht werden kann [2]. Einschränkend muß aber an dieser Stelle erwähnt werden, daß solche Effekte gewöhnlich bei einer H_2 -Vorbehandlung bei Temperaturen $\geq 500^\circ C$ beobachtet werden [2]. Auch erwartet man solch einen Effekt eher für leichter reduzierbare Oxide (typisches Beispiel: TiO_2). Von Coq et al. [113] wurde eine Selektivitätserhöhung bei Ru/ZrO_2 trotzdem solch einem SMSI-ähnlichen Effekt zugeschrieben. Postuliert wurde von diesen Autoren eine leichte Reduktion des amorphen Zirkonoxids an der Grenzfläche, durch die neue Aktivzentren der Art $Ru-Zr^{n+}$ erzeugt werden. Auch ein zusätzlicher Einfluß eines Elektronentransfers vom Träger zum Metall wurde für möglich gehalten, konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten, auf Basis von ZrO_2^{am} -Trägern gut definierte Katalysatorsysteme herzustellen sowie der ungünstigen elektronenmikroskopischen Abbildungsverhältnisse konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf die monoklinen ZrO_2 -Systeme.

5.3 Realstruktur der Goldpartikel und Reaktivität

Es wird allgemein angenommen, daß sich durch eine Änderung der Größe von Metallpartikeln im Nanometer-Bereich auch das relative Verhältnis der verschiedenen Oberflächenplätze (Flächen, Ecken, Kanten etc.) ändert [52]. Falls eine Reaktion struktursensitiv ist, wird das im allgemeinen durch unterschiedliche Aktivität bzw. Selektivität an verschiedenen Oberflächenplätzen (=Aktivzentren) des Katalysators erklärt [51].

Versucht man, die Struktursensitivität an Metallpartikel-Katalysatoren in einem Modell

zu erfassen, nutzt man dazu gewöhnlich ein Kuboktaeder-Partikelmodell (z.B. [5], [38], [41], [105]), da dieses die Gleichgewichtsgestalt vieler kubisch flächenzentrierter Metalle bei 0 K darstellt (siehe Abschnitt 1.1). Wenn man einen direkten oder indirekten Einfluß des Trägers bzw. der Grenzfläche vernachlässigt, sollten sich die Aktivzentren ausschließlich auf der Oberfläche der Goldpartikel befinden, also entweder deren Ecken, Kanten oder (111)- bzw. (100)-Flächen sein. In einem etwas verfeinerten Modell kann auch einbezogen werden, daß mehrere verschiedene Oberflächenplätze gleichzeitig katalytisch aktiv sein können, an denen aber jeweils unterschiedliche TOF bzw. Selektivitäten wegen unterschiedlicher Adsorptionsstärken bzw. unterschiedlicher Adsorptionskonfigurationen erwartet werden.

Eine pauschale Anwendung dieses Modells auf die Partikelgrößenabhängigkeit der Au/ZrO_2 - DP -Systeme würde den Anstieg der Allylalkohol-Selektivität mit steigender Partikelgröße auf einfache Weise erklären können. Nach van Hardefeld und Hartog [52] nimmt bei Kuboktaedern mit zunehmender Partikelgröße der Anteil der Flächenatome (besonders der Atome in (111)-Flächen) gegenüber den Atomen an Ecken und Kanten zu. Die Allylalkohol-Bildung würde demnach bevorzugt an den (111)-Flächen stattfinden. Eine solche Vorstellung wäre in Übereinstimmung mit Struktursensitivitäts-Modellen, die von anderen Autoren für ähnliche Systeme bzw. Reaktionen vorgeschlagen wurden. Das betrifft z.B. die Hydrierung von Crotonaldehyd an $Ag/Träger$ -Katalysatoren [38], die Hydrogenolyse von Alkanen an PtM ($M = Sn, Pb, Ge, Al, Zn$)/ Al_2O_3 -Katalysatoren [99], die Hydrierung von Zimtaldehyd an Pt und Rh-Katalysatoren [114] oder die Hydrierung von Crotonaldehyd an Pt/SiO_2 und Pt/TiO_2 [41].

Tatsächlich ist es aber nicht selbstverständlich, daß Metallpartikel auch unter Reaktionsbedingungen durch ein ideales Kuboktaeder beschrieben werden können, da gewisse Voraussetzungen ($\vartheta = 0K$, Partikel ist in thermodynamischem Gleichgewicht mit seiner Gasphase) unter realen Bedingungen nicht gegeben sind. Hinzu kommen damit weitere aktivitäts- bzw. selektivitätsbeeinflussende Parameter, nämlich der Abrundungsgrad der Partikel sowie das mögliche Auftreten von MTP's.

Gegenüber fcc-Kuboktaedern weist die Oberfläche von MTP's einige Besonderheiten auf [115]. An erster Stelle ist hier das Auftreten spezieller Oberflächenplätze an den Zwillingsgrenzen zu nennen. Der relative Anteil solcher Oberflächenplätze für einen Partikel mit einem Durchmesser von 10 nm ist etwa 7% [115]. Obwohl Zwillingsgrenzen auch bei ST gefunden werden, ist klar, daß die Defektdichte dort deutlich geringer ist². Darüber hinaus steigt für MTP's der relative Anteil von (111)-Oberflächenplätzen, verglichen mit einem Kuboktaeder gleicher Größe. Für ideale Ikosaeder verschwinden (100)-Plätze sogar vollständig. Der Einfluß dieser unterschiedlichen Flächenanteile verringert sich allerdings für eher abgerundete Partikel (siehe Abschnitt 1.2.5, S. 20ff). Zusätzlich wirken in MTP's elastische Spannungen, die aber in der Größenordnung statistischer Fluktuationen der Netzebenenabstände zwischen einzelnen fcc-Partikeln liegen [116] und damit eher eine untergeordnete Rolle spielen sollten.

²Das rechtfertigt eine Vernachlässigung des Einflusses von ST in der Diskussion.

Detaillierte HRTEM in der vorliegenden Arbeit ergaben, daß für das hier untersuchte Katalysatorsystem die Struktursensitivität tatsächlich durch eine Kombination von Dispersität, unterschiedlichen Abrundungsgraden und unterschiedlichen Anteilen an MTP's bestimmt wird. Ein einfaches Kuboktaedermodell ist damit nicht generell geeignet, um Partikelgrößeneffekte bzw. die Struktursensitivität bei den hier untersuchten Systemen zu beschreiben.

Durch separate Variation von Temperatur und Zeitdauer der Wasserstoff-Vorbehandlung bei der Probe Au/ZrO_2-DP22 war es möglich, den Einfluß von MTP's getrennt vom Einfluß der Partikelgröße bzw. des Abrundungsgrades zu untersuchen. Die experimentellen Befunde lassen eine eindeutige Interpretation zu: Erhöhte Anteile von MTP's führen zu einem Rückgang von TOF und Allylkohol-Selektivität. Hohe TOF und Allylkohol-Selektivitäten werden damit eher an einkristallinen Partikeln erwartet. Aussagen über die Natur der Aktivzentren sind aber allein auf Basis dieser Untersuchungen nicht möglich.

In die Bestimmung der TOF fließt auch die mittlere Goldpartikelgröße ein. Deren Bestimmung durch TEM ist aufgrund der Breite der vorliegenden Größenverteilungen in den untersuchten Proben zwar nicht sehr genau, ein gewisser Fehler bei dieser Bestimmung hat allerdings nur einen geringen Einfluß auf die TOF. Die aus der mittleren Partikelgröße abgeleitete Dispersität fließt in die Berechnung ein, sie besitzt für $d_{Au} > 5nm$ aber nur noch eine geringe Größenabhängigkeit [52]. Eine Erklärung des Rückgangs der TOF auf einen Wert $0,022 s^{-1}$ für $Au/ZrO_2-DP22 R300 18h$ nach Erhöhung der Reduktionsdauer von $3h$ auf $18h$ wäre erst dann möglich, wenn statt dem gemessenen Wert $d_{Au} = 9,2 nm$ (Dispersität 0,17) eine mittlere Partikelgröße von $20 nm$ (Dispersität 0,08) vorläge. Solch ein großer Meßfehler ist allerdings unwahrscheinlich.

Der Einfluß von MTP's auf Aktivitäten bzw. Selektivitäten an realen Katalysatorsystemen wurde bisher kaum untersucht. Systematische Experimente, die zusätzlich einen möglichen Einfluß von Abrundungs- oder Partikelgrößeneffekten berücksichtigen, wurden, so weit bekannt, bisher nicht publiziert.

Von Yacaman et al. [117] wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen an Rh/MeO_x -Katalysatoren ($MeO_x = Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, C$) veröffentlicht. Für die Bestimmung der Partikelgestalt einzelner Partikel wurden deren Beugungsbilder mit Bildkontrastsimulationen verglichen³. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen erhöhten MTP-Anteilen und den gemessenen Aktivitäten in der Pentanhydrogenolyse konnte nicht hergestellt werden. Die gemessenen Aktivitätsunterschiede wurden primär auf eine Partikelgrößenabhängigkeit zurückgeführt. Eine Separierung der zusätzlich möglichen Einflüsse von Abrundungsgrad und Trägereinfluß war hier nicht möglich.

Von Vogel und Mitarbeitern wurden Experimente an Au/TiO_2 [118] bzw. $Au/Mg(OH)_2$ [119] durchgeführt, um den Einfluß von MTP's auf die Aktivität dieser Katalysatoren in der Tieftemperatur-Oxidation von CO zu studieren. Die verwendete Methode war die Debye-Funktional-Analyse (DFA), die zuerst von Hall et al. [120] bei Elektronenbeugungsuntersu-

³Diese Beugungsbilder entsprechen den in Abbildung 4.5 (S. 57) dargestellten Diffraktogrammen.

chungen an freien Silberclustern angewandt wurde. Vogel et al. verwendeten Röntgendiffraktometrie und kombinierten diese mit simulierten Spektren von Gold-Modellpartikeln (Kuboktaeder, Dekaeder, Ikosaeder). Über die Anpassung einer Reihe von Parametern wurden die experimentell ermittelten Spektren durch geeignete Linearkombination der Modellspektren angeglichen, aus der man auf die relativen Anteile der einzelnen Partikelgestalten schließen konnte. Auf diese Weise wurde für Au/TiO_2 gezeigt, daß einkristalline Partikel die dominierende Partikelgestalt darstellen. Bei einem $Au/Mg(OH)_2$ -Katalysatorsystem ($d_{Au} = 1...4 \text{ nm}$) variierten die relativen Anteile von Ikosaedern und einkristallinen Partikeln. Erhöhte Aktivitäten wurden durch das bevorzugte Auftreten von Ikosaedern erklärt, mögliche zusätzliche Abrundungs- oder Partikelgrößeneffekte aber nicht berücksichtigt.

Ein möglicher zusätzlicher Einfluß der Versuchsbedingungen während der katalytischen Reaktion (Temperatur und Druck) muß hier ebenfalls diskutiert werden. Da bei Temperaturen deutlich oberhalb der Raumtemperatur oft Partikelwachstums- oder Agglomeratoneffekte beobachtet werden, ist das Auftreten solcher Effekte auch bei den hier verwendeten Au/Träger-Systemen nicht vollständig ausgeschlossen. Allerdings wurden vor Beginn der Katalyseexperimente (bei $240^\circ C$) alle Proben einer Vorbehandlungsprozedur in strömendem Wasserstoff unterworfen und die Bedingungen während dieser Vorbehandlung (Standardbedingungen: $\theta = 300^\circ C$, Dauer: 3 h) so gewählt, daß bei der niedrigeren Reaktionstemperatur von $240^\circ C$ stabile Partikelgrößenverteilungen erwartet werden konnten.

Da die HRTEM-Untersuchungen im Vakuum, die katalytischen Experimente aber bei einem Druck (2 MPa) stattfinden, ist eine Beeinflussung der Goldoberfläche/Partikelgestalt durch erhöhten Druck bzw. die Kombination von erhöhtem Druck und Temperatur prinzipiell möglich. Durch die relative Reaktionsträgheit von Gold sollte dieser Effekt zwar deutlich geringer ausgeprägt als bei den meisten anderen Metallen, da aber Gold unter den gewählten Versuchsbedingungen erwiesenermaßen nicht katalytisch inert ist, kann man eine gewisse Wechselwirkung zwischen Katalysatoroberfläche und Adsorbaten erwarten. Experimentell untersucht wurde bisher nur die Wechselwirkung von Au(111) mit CO [121]. Bei 2 bar und $300^\circ C$ wurde eine adsorbatinduzierte Verhinderung der Oberflächenrekonstruktion dieser Goldoberfläche nachgewiesen. Die Adsorptionskapazitäten für H_2 an Goldpartikeln ($d_{Au} \approx 25 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur ist mit $\frac{n_{H_2}}{n_{Au}} = 0,001...0,003$ allerdings deutlich geringer als für CO ($\frac{n_{CO}}{n_{Au}} = 0,05$) [60]. Daher sollten solche Effekte in der Hydrierung an Gold, falls sie überhaupt auftreten, eher gering sein.

5.4 Gold/Titandioxid-Katalysatoren

Bei der Untersuchung verschiedener auf TiO_2 basierender Katalysatoren war zum einen wiederum die Frage der Struktursensitivität von Interesse, zum anderen galt es herauszufinden, welchen Einfluß die Art des verwendeten Trägers auf die katalytische Wirksamkeit von Goldkatalysatoren hat. Auch hier konnte von einer geringen Eigenaktivität des Trägers in der

Hydrierung α , β -ungesättigter Aldehyde ausgegangen werden [2].

Für die Untersuchung der Struktursensitivität bei Partikelgrößen $\geq 2 \text{ nm}$ können die Systeme Au/TiO_2-I ($d_{Au}^{OF-gemittelt} = 2,0 \text{ nm}$) und Au/TiO_2-DP1 ($d_{Au}^{OF-gemittelt} = 5,3 \text{ nm}$) verglichen werden. Hier sind die Allylalkohol-Selektivitäten praktisch partikelgrößenunabhängig (43% bzw. 41% bei $180^\circ C$). Die TOF steigt allerdings mit zunehmender Partikelgröße (von 0,085 auf 0,021 bei $180^\circ C$). Letzteres könnte zumindest teilweise aber auch auf gewisse Ungenauigkeiten bei der elektronenmikroskopischen Partikelgrößenbestimmung der über Imprägnierung hergestellten Probe zurückzuführen sein. Diese Herstellungsmethode führt bei Gold oft zu inhomogenen und breiten Größenverteilungen [84]. Falls die "wahre" Größenverteilung bei größeren Mittelwerten liegen würde, wäre das mit einer geringeren Dispersität und einer höheren TOF verbunden.

Für Partikelgrößen $< 2 \text{ nm}$ (Au/TiO_2-SG) liegen die Aktivitäten und Selektivitäten zum Allylalkohol deutlich unter den Werten, die mit größeren Partikeln erzielt wurden. Allerdings ist die gemessene deutlich geringere TOF von Au/TiO_2-SG ($d_{Au}^{OF-gemittelt} = 1,1 \text{ nm}$) zumindest teilweise auch durch eine stark ausgeprägte Einbettung der Goldpartikel durch den Träger erklärbar, die man aufgrund der gleichzeitigen Herstellung von Metall und Träger während des Sol-Gel-Prozesses erwarten kann.

Um allein den Einfluß des Trägers untersuchen zu können, wurde der Katalysator Au/TiO_2-DP1 ($d_{Au}^{OF-gemittelt} = 5,3 \text{ nm}$) mit dem Katalysator Au/ZrO_2-DP24 ($d_{Au}^{OF-gemittelt} = 4,0 \text{ nm}$) verglichen. Trotz gleicher Herstellungsmethode, ähnlicher mittlerer Partikelgrößen und vorwiegend einkristalliner Goldpartikel bei beiden Proben ist die TOF des TiO_2 -Systems bei $240^\circ C$ um fast einen Faktor zwei höher. Vergleicht man den Abrundungsgrad der Goldpartikel auf TiO_2 (Abbildung 4.13, S.71) und ZrO_2 (Abbildung 4.6, S. 59), so wird deutlich, daß die Goldpartikel auf TiO_2 stärker abgerundet sind. Damit ist bei den Goldpartikeln auf TiO_2 der relative Anteil niedrigkoordinierter (kantenartiger) Oberflächenplätze erhöht (siehe Abschnitt 1.2.5, S. 21f.). Eine Aktivitätserhöhung an Oberflächenplätzen niedriger Koordination wäre in Übereinstimmung mit dem Aktivitätsverhalten des oft untersuchten und mittlerweile recht gut verstandenen Pd/Träger-Modellsystems in der CO-Oxidation [16] und auch mit der oft berichteten erhöhten Aktivität von Au/TiO_2 -Katalysatoren in der CO-Oxidation [11].

Für Gold-Systeme liegen zur Problematik unterschiedlicher Abrundungsgrade bislang nur wenige systematische Untersuchungen vor. Mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) wurde von uns eine Verschiebung der Bindungsenergie zu kleineren Werten (gemessen an $Au f_{7/2}$) nach Reduktion in Wasserstoff bei $300^\circ C$ gemessen [122]. Diese Verschiebung war vom verwendeten Träger abhängig und ansteigend in der Reihenfolge $Au/ZnO < Au/ZrO_2^{am}-DP1 < Au/TiO_2-DP$. Von Moulijn und Mitarbeitern konnte für Au/TiO_2 , hergestellt durch Deposition-Precipitation, weder durch Analyse der Augerparameter in den XP-Spektren [123] noch durch Mößbauer-Spektroskopie ([124], [125]) das Vorhandensein geladenen Goldes nachgewiesen werden. Damit scheinen Ladungstransfermechanismen zwischen Träger und Goldpartikeln als Ursache der Verschiebung der Bindungsenergie ausgeschlossen. Dies sollte für alle

in diesem Zusammenhang zu diskutierenden Katalysatoren gelten, da TiO_2 unter den angewandten Bedingungen leichter reduzierbar ist als die anderen verwendeten Träger SiO_2 , ZrO_2 oder auch ZnO ([11], [89], [113], [126]). Als Erklärung der Verschiebung der Bindungsenergie wird eine höhere relative Anzahl von Oberflächenplätzen mit niedriger Koordinationszahl angenommen, also ein stärkerer Abrundungsgrad der Partikel. Diese Annahmen stehen in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen der HRTEM-Untersuchungen des Abrundungsgrades der Goldpartikel auf verschiedenen Trägern.

Keinesfalls ausgeschlossen ist ein weiterer Einfluß durch die Erzeugung zusätzlicher Aktivzentren an der Grenzfläche Goldpartikel-Träger. Eine solche Hypothese wird oft benutzt, um die erhöhte Aktivität von Au/TiO_2 in der CO-Oxidation erklären zu können [12]. Wie in Abschnitt 1.2 bereits dargelegt wurde, ist die Natur der Aktivzentren für diese Reaktion noch ungeklärt.

5.5 Einfluß eines Zweitmetalls

Ein übliches Verfahren der Aktivitäts- bzw. Selektivitätssteuerung von Katalysatoren besteht in der Beimengung einer oder mehrerer zusätzlicher metallischer Komponenten. Als Zweitmetall kam hier Indium zum Einsatz, das bereits bei $Ag/Träger$ -Katalysatoren eine deutliche Erhöhung der Allylalkohol-Selektivitäten bewirkte hatte [10].

Für systematische Untersuchungen des Einflusses unterschiedlicher Indiumbeladungen wurde monoklines Zirkonoxid als Träger verwendet. Generell sinkt hier die Aktivität der Katalysatoren mit zunehmendem Indiumgehalt (Abbildung 4.22, S. 82). Bereits die Beimengung geringer Indiummenge (molares Verhältnis $\frac{In}{In+Au} = 0,167$) zum monometallischen Basiskatalysator Au/ZrO_2-DP22 bewirkt eine Erhöhung der Allylalkohol-Selektivität des resultierenden Katalysators $Au-In/ZrO_2-DP22-1$ (von 44% ($X_{Ac} = 18\%$) auf 56% ($X_{Ac} = 4\%$), Abbildung 4.22, S. 82). Neben der Selektivitätszunahme ist zu beobachten, daß die spezifische Propionaldehyd-Ausbeute im Vergleich zur spezifischen Allylalkohol-Ausbeute stärker sinkt. Mittels EDX konnten keine monometallischen Indiumdeposite nachgewiesen werden, sondern ausschließlich bimetallische Au-In-Partikel sowie zu einem geringeren Teil monometallisches Gold. Aufgrund theoretischer Überlegungen kann eine Anreicherung des Indiums an der Oberfläche der Goldpartikel (Oberflächensegregation) angenommen werden (siehe Abschnitt 4.6, S. 74). Detailliertere Aussagen, etwa ob eine bevorzugte Segregation des Indiums an bestimmten Oberflächenplätzen erfolgt, können an dieser Stelle nicht abgeleitet werden. Gründe dafür sind zum einen die äußerst geringen Aktivitäten der indiumhaltigen Katalysatoren, die dazu führen, daß die resultierenden Aktivitäten bzw. Selektivitäten durch die Reaktivität des ZrO_2 -Trägers teilweise überlagert werden⁴ sowie zum anderen die Tatsache, daß ein Teil der Goldpartikel in Form von Vielfachzwillingen (MTP: ca. 25%) auftritt, deren TOF- und selektivitätsmindernden

⁴Monoklines ZrO_2 ist zwar bei $240^\circ C$ noch völlig inert, liefert aber bei $320^\circ C$ nicht vernachlässigbare Aktivitäten ($X_{Ac} = 1\%$, $S_{AyOH} = 1\%$).

der Einfluß in Abschnitt 4.3 (S. 56ff.) bereits untersucht wurde. Die für *Au-In/ZrO₂-DP22-2* mittels EDX gemessene große Inhomogenität der Indium-Gold-Verhältnisse kompliziert eine Interpretation zusätzlich.

Wenn eine Segregation des Indiums an der Partikeloberfläche angenommen wird, kann ein Vergleich der Wirksamkeit der Indiumzugabe zu verschiedenen Katalysatoren trotz unterschiedlicher mittlerer Partikelgrößen anhand formaler mittlerer Indium-Bedeckungsgrade erfolgen. Für Goldkatalysatoren auf Basis von amorphem Zirkonoxid (*Au/ZrO₂^{am}-DP1*) wurde eine Erhöhung der Allylalkohol-Selektivitäten nach Zugabe von Indium gemessen (von 44% ($X_{Ac} = 9\%$) auf 56% ($X_{Ac} = 6\%$), Abbildung 4.23, S. 83). Der formale mittlere Indium-Bedeckungsgrad für *Au-In/ZrO₂^{am}-DP1* beträgt dabei 1,8 ML. Für *Au-In/ZrO₂-DP22-2* wurde, trotz vergleichbarem⁵ formalem mittleren Bedeckungsgrad (1,9 ML) unter identischen Bedingungen durch die Zugabe von Indium ein Rückgang der Allylalkohol-Selektivität verursacht (von 44% ($X_{Ac} = 3\%$) auf 56% ($X_{Ac} = 3\%$), Abbildung 4.22, S. 82).

Das Selektivitätsverhalten bei beiden Katalysatoren wird durch eine Reihe von Effekten (Reaktivität des Trägers, Auftreten von MTP's) beeinflusst. Da diese Effekte aber in beiden Fällen (annähernd) in gleicher Weise wirksam sein sollten, kann der deutliche Selektivitätsunterschied nach Indiumzugabe nicht darauf zurückzuführen sein. Ausgeprägte Unterschiede zeigen sich eher in den EDX-Spektren. Bei *Au-In/ZrO₂-DP22-2* tritt das Indium, trotz großer Schwankungen der molaren Anteile $\frac{In}{In+Au}$ zwischen einzelnen Partikeln, offensichtlich ausschließlich in Form bimettallischer Partikel auf (Abbildung 4.20, S.80). Für *Au-In/ZrO₂^{am}-DP1* hingegen wurden zum einen Probenbereiche gefunden, in denen eine starke Indiumanreicherung (monometallische Indiumdeposite oder bimettallische Partikel mit sehr großem Indiumanteil) nachgewiesen werden konnte. Andererseits wurden für einzelne, nachweislich bimettallische Au-In-Partikel molare Indiumanteile $\frac{In}{In+Au}$ deutlich unterhalb der makroskopischen, via ICP-OES bestimmten, Werte gefunden. Die mit diesem Katalysator erreichte höhere Allylalkohol-Selektivität deutet darauf hin, daß eine Selektivitätssteigerung durch Indiumzugabe generell nur erreicht werden kann, wenn $\frac{In}{In+Au}$ auch für einzelne Partikel einen bestimmten Wert nicht überschreitet.

Ziel der Zugabe von Indium zu *Au/TiO₂-I1* war es, die hohen Aktivitäten der auf *TiO₂* basierenden Systeme mit einem möglicherweise selektivitätssteigernden Einfluß von Indium zu kombinieren. Mittels EDX konnten keine monometallischen Indiumdeposite nachgewiesen werden. Damit scheint hier ebenfalls die Annahme bimettallischer Partikel gerechtfertigt, auch wenn dies nicht direkt experimentell nachgewiesen werden konnte. Der formale Bedeckungsgrad von *Au-In/TiO₂-I1* (0,6 ML) ist annähernd vergleichbar mit dem für *Au-In/ZrO₂-DP22-1* bestimmten Wert (Bedeckungsgrad: 0,8 ML). Im Gegensatz zu *Au-In/ZrO₂-DP22-1* konnte hier durch Indiumzugabe keine Steigerung der Allylalkohol-Selektivität erzielt werden (Rückgang von 26% ($X_{Ac} = 64\%$) auf 16% ($X_{Ac} = 2\%$) bei 240°C, Abbildung 4.24, S. 83).

⁵ Gewisse Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des formalen mittleren Bedeckungsgrades von *Au/ZrO₂^{am}-DP1* aufgrund dessen bimodaler Größenverteilung sollen hier vernachlässigt werden.

Dieses Verhalten kann an dieser Stelle nicht erklärt werden.

5.6 Geordnetes Wachstum von Goldpartikeln

Die üblicherweise in der Katalyse verwendeten pulverförmigen Träger sind durch eine hohe spezifische Oberfläche, das Vorhandensein von Poren, einer Vielzahl von Korngrenzen sowie exponierter Kristallitoberflächen gekennzeichnet. Daher sind die Auswirkungen epitaktischen Wachstums von Metallpartikeln, auch wenn es auf einzelnen Oberflächen durchaus auftreten kann, gewöhnlich eher gering. Etwas anders verhält es sich bei Goldpartikeln auf *ZnO*. Hier konnten bevorzugte Orientierungen der Goldpartikel bezüglich der dominanten Trägeroberflächen festgestellt werden. Obwohl damit auch auf diesen Träger keine einzelne Vorzugsorientierung auftritt, ist die Anzahl der makroskopisch auftretenden unterschiedlichen Orientierungen zwischen Goldpartikel und Trägern zumindest deutlich eingegrenzt.

Der Abrundungsgrad der Goldpartikel ist für *Au/ZnO-T R300* deutlich geringer als bei allen anderen untersuchten Katalysatoren. Unter Reaktionsbedingungen findet eine leichte Zunahme der Abrundung statt, wie durch Vergleich der ausschließlich reduzierten und der Ausbauprobe festgestellt werden konnte. Gleichzeitig war in der Acroleinhydrierung ein kontinuierlicher Anstieg der Allylalkohol-Selektivitäten bzw. Abfall der Propionaldehyd-Selektivitäten über einen vergleichsweise langen Zeitraum beobachtbar, während die Aktivität konstant blieb (Abbildung 4.28, S.89).

Außergewöhnlich hohe Allylalkohol-Selektivitäten wurden nicht gemessen. Daher ist die Existenz besonders selektiv wirkender Aktivzentren an der Grenzfläche Metall-Träger, wie sie von Hutchings für die Hydrierung von Crotonaldehyd vermutet wurde [71], unwahrscheinlich. Allerdings sind die Selektivitäten zu C_2 , C_3 -Kohlenwasserstoffen vergleichsweise hoch ($S_{KWS} = 12\%$, $X_{Ac} = 7\%$, $\vartheta = 320^\circ C$, $p = 2 MPa$, $W/F_{Ac,0} = 15,3 g h mol^{-1}$, $H_2/Ac = 20$). Das Auftreten dieser Produkte mit höheren Selektivitäten, unabhängig von den Umsätzen im untersuchten Bereich, wurde bei keinem anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysator beobachtet und könnte daher durch das Vorhandensein spezieller Aktivzentren an der Grenzfläche Gold-Zinkoxid erklärt werden.

5.7 Studien an Modellkatalysatoren

Die in den bisher diskutierten Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sollen nun gezielt kombiniert werden, um weitere Aussagen bezüglich der Natur der Aktivzentren von Goldkatalysatoren treffen zu können. Es kann gezeigt werden, daß *Au/ZnO-T R300* in besonderer Weise als Modellsystem zur Charakterisierung von Aktivzentren geeignet ist: Als Resultat der spezifischen Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger liegt das Gold hier bevorzugt als einkristalline Partikel vor (Abbildung 4.26, S. 86). Störende Effekte durch das Auftreten von

MTP's (Abbildung 4.8, S. 62) sind damit auszuschließen. Außerdem sind die Goldpartikel von *Au/ZnO-T R300* im Vergleich zu allen anderen untersuchten Systemen deutlich geringer abgerundet (Abbildung 4.26, S. 86). Das ermöglicht eine realistische Beschreibung der Partikel durch ein Kuboktaedermodell. Die Anwendung dieses Modells nach van Hardefeld und Hartog (Abbildung 1.7, S. 22) macht deutlich, daß für *Au/ZnO-T R300* bei einer mittleren Partikelgröße von $9,0\text{ nm}$ praktisch nur zwei verschiedene Typen von Oberflächenplätzen, nämlich Flächen und Kanten, relevant sind. Der verwendete *ZnO*-Träger selber ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen ($X_{Ac} < 0,1\%$ bei 320°C , $p = 2\text{ MPa}$, $W/F_{Ac,0} = 15,3\text{ g h mol}^{-1}$, $H_2/Ac = 20$) inaktiv. Da *ZnO* in strömendem Wasserstoff bis 450°C nicht reduziert wird ([127], [126]), ist auch eine indirekte Beeinflussung der Katalyse durch den Träger (z.B. über SMSI-Effekte [44]) wenig wahrscheinlich. Damit sollten als mögliche Aktivzentren nur die Flächen- und Kantenplätze der Goldpartikel oder die Grenzfläche *Au-ZnO* in Frage kommen. Diesem wohldefinierten Katalysator *Au/ZnO-T R300* wurde nun Indium zugegeben und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Katalysatorstruktur sowie Aktivität bzw. Selektivität untersucht.

Durch EDX sowie HRTEM konnten in der resultierenden Probe *Au-In/ZnO-T R300* keine monometallischen Indiumabscheidungen nachgewiesen werden. Zudem wurden auch nur sehr wenige ausschließlich monometallische Goldpartikel gefunden. Das ist durchaus bemerkenswert, da oft angegeben wird, daß es durch eine simple Imprägnierung nicht möglich wäre, ausschließlich bimetallische Partikel herzustellen [105]. Mittels HRTEM war es zudem möglich, Indiumablagerungen auf der Oberfläche der Goldpartikel nachzuweisen. Durch die Auswertung einer Vielzahl elektronenmikroskopischer Abbildungen dieser bimetallischen Partikel konnte zweifelsfrei festgestellt werden, daß sich das Indium tatsächlich bevorzugt an bestimmten Oberflächenplätzen, nämlich an den Flächen, anlagert (Abbildung 5.1).

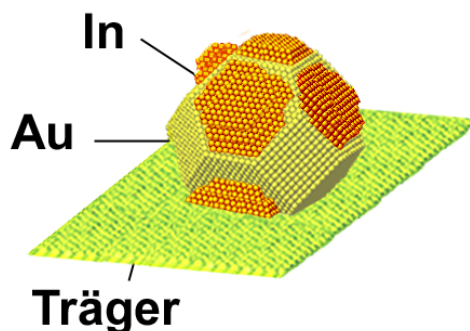


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der selektiven Anlagerung des Indiums auf den Flächen eines kuboktaederischen Goldpartikels auf einer planaren Trägeroberfläche (*ZnO*).

Bimetallische Gold-Indiumsysteme im Nanometerbereich wurden bisher kaum untersucht. Yasuda et al. [128] berichten über die Charakterisierung der Legierungsbildung von Au-

In-Partikeln mittels TEM. Zu auf einem Kohlefilm aufgedampften Indiumpartikeln ($d_{In} = 5...10\text{ nm}$) wurde Gold in einem zweiten Schritt ebenfalls aufgedampft ($d_{Au} = 2\text{ nm}$). Bereits bei Raumtemperatur konnte die Ausbildung einer kristallinen $AuIn_2$ -Phase nachgewiesen werden. Der mittels EDX gemessene Indiumgehalt einzelner Partikel (70...75 at%) erlaubt aber keinen direkten Vergleich mit $Au-In/ZnO-T R300$, da die Ausbildung von Mischkristallphasen stark vom Indiumgehalt abhängt, wie aus dem Phasendiagramm ersichtlich ist (Abbildung 4.18, S. 75).

Durch welche bekannten Modellvorstellungen können die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Befunde erklärt werden? Einer Anreicherung von Indium an der Oberfläche ist in Übereinstimmung mit den Erwartungen, die aus der Anwendung theoretischer Kriterien resultieren (größeres Atomvolumen, niedrigere Sublimationswärme bzw. kleinere freie Oberflächenenergie [105]).

Die hier gefundene selektive Bedeckung von Flächenplätzen bei bimetallicen Katalysatoren konnte, soweit bekannt, bislang experimentell noch bei keinem System nachgewiesen werden, obwohl eine Reihe von Untersuchungen existieren, die sich mit dieser Problematik beschäftigen. So wurde von Strohl und King [103] mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen untersucht, ob eine bevorzugte Anlagerung des Zweitmetalls an bestimmten Oberflächenplätzen stattfinden kann. Für die Zugabe von Cu, Ag, Au, Ni zu perfekten Pt-Kuboktaedern ($d = 2...6\text{ nm}$) leiteten sie ab, daß die Elemente mit einer geringeren Oberflächenenergie bevorzugt die Oberflächenplätze niedriger Koordination (Ecken, Kanten) besetzen sollten, da dadurch die freie Oberflächenenergie des gesamten Partikels minimiert wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen kombinierter Molekulardynamik/Monte-Carlo-Simulationen von Yang et al. [104] für Kombinationen von Kuboktaedern einer Mischung aus Rh mit Ni, Pd, Cu und Ag. Von den Autoren wird außerdem hervorgehoben, daß der Segregationsgrad an Ecken und Kanten mit steigender Partikelgröße ansteigen sollte. Von Coq et al. wurden die Ergebnisse ihrer experimentellen Untersuchungen an Pt/M (M=Sn, Pb, Sb, Zn, Al) [99] und Rh/M* (M*=Sn, Pb, Sb) [105] in analoger Weise gedeutet und für Rh/M* durch quantenchemische Simulationen an Modell-Clustern bestätigt. Nur für wenige Materialkombinationen (z.B. Rh-Ge [105]) wurde statt einer Segregation an den Ecken und Kanten eher eine stochastische Oberflächenverteilung vorhergesagt.

Diese Aussagen scheinen im Widerspruch zu den experimentellen Befunden zu stehen, da aufgrund der deutlich unterschiedlichen Oberflächenenergien ($\sigma_{In} = 0,556\text{ J m}^{-2} < \sigma_{Au} = 1,185\text{ J m}^{-2}$) für $Au-In/ZnO-T R300$ ebenfalls eine bevorzugte Anreicherung des Indiums an den Ecken und Kanten zu erwarten gewesen wäre. Obwohl an dieser Stelle keine wirkliche Erklärung des beobachteten Effekts gegeben werden kann, sollen einige mögliche Ursachen kurz diskutiert werden. Auffallend ist, daß viele der bisher untersuchten Metalle (einschließlich Au) in der fcc-Struktur kristallisieren, während Indium eine tetragonal flächenzentrierte Kristallstruktur besitzt. Von Yang et al. [104] wurde darauf hingewiesen, daß der Grad der Segregation an Ecken und Kanten abnehmen sollte, wenn sich die Gitterkonstanten der

beiden Metalle deutlicher unterscheiden. Eine einfache Erklärung allein aufgrund des Auftretens verschiedener Kristallstrukturen scheint allerdings problematisch, da beispielsweise bei der Verbindung von Rh (fcc-Struktur) und Sn (Diamantgitter oder tetragonal raumzentriert) ebenfalls deutlich unterschiedliche Kristallstrukturen vorliegen, aber trotzdem eine bevorzugte Anlagerung des Sn an den Ecken und Kanten von Rhodium-Partikeln gemessen wurde [105].

Die experimentell für Au-In bestätigte Segregation an den Flächen könnte womöglich erklärt werden, wenn man davon ausgeht, daß im thermodynamischen Gleichgewicht die Stabilität von Metallpartikeln durch Minimierung der Gesamtenergie bestimmt ist. Neben einem Anteil der freien Oberflächenenergie⁶ fließt hier auch die Oberflächengröße ein. Allein durch Minimierung der freien Oberflächenenergie in den Simulationsrechnungen wird möglicherweise ein Einfluß der Oberflächengröße nicht genügend berücksichtigt. Eine Segregation des Zweitmetalls auf den Flächen der Kuboktaeder führt zu einer Annäherung an eine Kugelform, und damit zu einer kleineren Oberfläche im Vergleich zu einer Anlagerung an Ecken und Kanten. Die Art der Anlagerung (selektiv an Flächen oder Ecken bzw. Kanten; unselektiv) wäre dann als Resultat der Minimierung von Oberflächengröße *und* freier Oberflächenenergie aufzufassen. Für eine bevorzugte Anlagerung des Indiums an den Flächen spricht auch, daß Indium unter Reaktionsbedingungen flüssig sein sollte (Schmelzpunkt 157°C [102]) und damit aus thermodynamischen Gründen eine Kugelform günstig ist.

Durch die katalytischen Experimente konnte gezeigt werden, daß durch Zugabe von Indium, wie bei allen anderen untersuchten Au-In-Katalysatoren, die Aktivität sinkt. Zudem wurde ein Anstieg der Allylalkohol-Selektivität gemessen. Die Allylalkohol-Ausbeute bleibt praktisch unbeeinflusst, während die Ausbeuten aller anderen auftretenden Produkte stark vermindert werden.

Wie sind diese Ergebnisse auf Basis der Katalysatorcharakterisierung zu interpretieren? Wenn durch Zugabe eines Zweitmetalls die Selektivität zum ungesättigten Alkohol erhöht wird, kann das prinzipiell zwei Gründe haben: (i) Abnahme der Wahrscheinlichkeit der Hydrierung der C=C-Gruppe, die zu einer Verringerung der Bildung des ungesättigten Aldehyds führt und (ii) Anstieg der Wahrscheinlichkeit der Hydrierung der C=O-Gruppe, die zu einer verstärkten Bildung des ungesättigten Alkohols führt. Nach Gallezot et al. [5], Ponec [37] und Bond [3] sollte das auf folgende Ursachen zurückzuführen sein:

1. Anstieg der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung der C=O-Gruppe durch Generierung neuer Aktivzentren an der Grenzfläche Metall-Zweitmetall.
2. Anstieg der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung der C=O-Gruppe durch Modifikation der elektronischen Bandstruktur der aktiven Metalloberfläche durch das Zweitmetall.

⁶Die Oberflächenenergie wird durch eine Anlagerung des Zweitmetalls an niedrigkoordinierten Oberflächenplätzen (Ecken, Kanten) minimiert.

3. Absenkung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung der C=C-Gruppe durch Modifikation der elektronischen Bandstruktur der aktiven Metalloberfläche durch das Zweitmetall.
4. Absenkung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung der C=C-Gruppe durch selektive Bedeckung ("selective poisoning") derjenigen Aktivzentren, an denen bevorzugt die C=C-Bindung hydriert wird.

Die Punkte 1. bis 3. werden gewöhnlich mit dem Auftreten von Legierungseffekten erklärt, die durch das zweite Metall hervorgerufen werden. In diesem Zusammenhang wird die 1. Ursache mit dem Auftreten eines Kristallitgemenges (rein geometrischer Effekt, keine Änderung der elektronischen Struktur) in Verbindung gebracht, während die anderen beiden durch elektronische Effekte erklärt werden [5]. Es wird generell davon ausgegangen, daß das Zweitmetall elektropositiver ist. Falls dieses als elektrophiles oder Lewis-Zentrum für die Adsorption oder Aktivierung der C=O-Gruppe wirkt, sollte die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung der C=O-Gruppe erhöht werden (Erklärung für die 2. mögliche Ursache). Falls das Zweitmetall als Elektronendonator wirkt, sollte dadurch ein Anstieg der Elektronendichte am Basismetall bewirkt werden. Damit sinkt die Bindungsenergie der C=C-Bindung durch Abnahme der Repulsion und die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung der C=C-Gruppe nimmt ab (Erklärung für 3. Ursache)

Überträgt man diese Modellvorstellungen auf *Au-In/ZnO-T R300*, wird sofort klar, daß die 1. und 2. mögliche Ursache hier nicht relevant sein können, da ein Anstieg der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der C=O-Hydrierung gleichbedeutend mit einer Erhöhung der spezifischen Allylalkohol-Ausbeute wäre, die aber nicht gemessen wurde.

Ob die 3. mögliche Ursache von Bedeutung ist, soll im Folgenden geprüft werden. Eine Modifikation der elektronischen Bandstruktur kann im Zusammenhang mit Legierungsbildung auftreten⁷ und ist am wahrscheinlichsten im Falle des Auftretens von Mischkristallen und intermetallischen Verbindungen. Mischungen von Gold und Indium können in weiten Bereichen der Konzentrationsverhältnisse Hume-Rothery-Phasen (Mischkristallphasen) ausbilden, die voneinander allerdings durch einen 2-Phasenbereich (eine Mischungslücke) getrennt sind, wie im Phasendiagramm (Abbildung 4.18, S. 75) dargestellt ist. Mittels HRTEM wurde die Änderung der Gitterkonstanten parallel zur Partikeloberfläche vermessen. Damit konnte nachgewiesen werden, daß an der Grenzfläche Indium-Gold ein diskontinuierlicher Übergang zwischen beiden Gittern stattfindet. Die erste Indiumlage besitzt zwar noch die Gitterkonstanten des Gold"substrats", aber schon die zweite Indiumlage zeigt eindeutig (101)-Abstände einer separaten tetragonalen Indiumphase. Damit konnte gezeigt werden, daß keine Mischkristallbildung vorliegt, sondern eher ein Kristallitgemenge, auch wenn eine solche pauschale

⁷Intermetallische Phasen (Legierungen) können sowohl (i) einfache Kristallitgemenge (statistisches Gemisch unterschiedlicher mikrokristalliner Phasen), (ii) Mischkristalle (atomdisperser Einbau von Fremdatomen) als auch (iii) intermetallische (stöchiometrische) Verbindungen sein. Der Ordnungsgrad nimmt in dieser Reihenfolge zu.

Legierungs-Kategorisierung für Dimensionen $< 10\text{ nm}$ problematisch ist. Allein durch die HRTEM-Untersuchungen ist eine mögliche Modifikation der elektronischen Bandstruktur direkt an der Grenzfläche Gold-Indium nicht auszuschließen. Nach Hauffe und Morrison [129] kann der Zusatz kleiner Mengen elektronenreicherer Metalle zu Gold die Dichte der Elektronen im Valenzband (genauer: im äußeren s-Band) erhöhen, ohne daß sich dabei die Kristallstruktur des kubisch flächenzentrierten Gitters ändert. Nach Delbecq and Sautet [50] wäre solch ein elektronischer Liganden-Effekt mit einer stärkeren Elektronenrückübertragung in π_{CO} -Orbitale und verringerter Elektronenübertragung aus π_{CC} -Orbitalen verbunden und sollte die Wahrscheinlichkeit der C=O-Adsorption erhöhen und die der C=C-Adsorption verringern. Damit würde man erwarten, daß sich die spezifische Ausbeute der Hydrierung der C=O-Gruppe erhöht. Dies ist aber im Widerspruch zu den Ergebnissen der katalytischen Untersuchungen.

Als plausibelste Erklärung ist daher die Hypothese einer selektiven Bedeckung derjenigen Aktivzentren anzunehmen, die nicht bevorzugt die C=O-Gruppe hydrieren (4. mögliche Ursache). Nur dadurch können die experimentellen Befunde erklärt werden.

5.8 Struktur-Reaktivitäts-Modell

Die dargelegten Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen lassen folgende Schlußfolgerungen zu: Die Gold-Flächen werden durch Indium-Zugabe bedeckt (=vergiftet), dadurch wird die spezifische Ausbeute (die Anzahl der pro Sekunde und Oberflächenplatz erzeugten Allylkohol-Moleküle) praktisch nicht beeinflusst. Gold-Flächen stellen damit offensichtlich nicht die bevorzugt Allylkohol produzierenden Aktivzentren dar. Da außerdem zumindest ein Teil der Grenzfläche *Au-ZnO* durch Indium bedeckt wird, können sich auch dort nicht die für die Allylkoholbildung verantwortlichen Aktivzentren befinden. Die einzigen potentiellen Aktivzentren, die durch die Indiumzugabe nahezu unverändert bleiben, sind die Kanten (bzw. Ecken) der Goldpartikel. Daher sollte an diesen Oberflächenplätzen bevorzugt Allylkohol erzeugt werden. Damit ist auch klar, daß an Gold-Flächen bzw. der Grenzfläche *Au-ZnO* bevorzugt die anderen möglichen Reaktionsprodukte erzeugt werden. Diese Aussagen stehen im deutlichen Widerspruch zu den üblichen Modellvorstellungen zur Struktursensitivität bei der Hydrierung α , β - ungesättigter Aldehyde an Metallpartikeln, wie sie z.B. für die Hydrierung von Crotonaldehyd an *Ag/SiO₂* [38], *Pt/SiO₂*, *Pt/TiO₂* ([41], [105]) und an *Ru/Al₂O₃*-Katalysatoren [40] oder für die Hydrierung von Zimtaldehyd an *Pt* und *Rh*-Katalysatoren [114] vorgeschlagen wurden. In all diesen Untersuchungen wurde ein Anstieg der Selektivitäten zum ungesättigten Aldehyd mit steigender Partikelgröße gemessen und für die Interpretation das Vorhandensein von idealen Kuboktaedern zu Grunde gelegt. Da für letztere der relative Anteil der (111)-Oberfläche mit steigendem Partikeldurchmesser zunimmt, wurden die (111)-Oberflächen als diejenigen Aktivzentren interpretiert, an denen bevorzugt die C=O-Gruppe hydriert wird.

Auf Basis dieser Vorstellungen lassen sich die wichtigsten experimentellen Befunde widerspruchsfrei erklären, bezieht man auch eine erhöhte spezifische Aktivität der niedrigkoordinierten Gold-Oberflächenplätze ein.

- An Goldpulver wurden sehr hohe Propionaldehyd-Selektivitäten gemessen. Das ist verständlich, da die Bildung von Propionaldehyd bevorzugt an den Goldflächen stattfinden sollte, die bei mikroskopischem Goldpulver in verstärktem Maße auftreten.
- Der kontinuierliche Anstieg der Allylkohol-Selektivitäten bzw. Abfall der Propionaldehyd-Selektivitäten über einen vergleichsweise langen Zeitraum bei $Au/ZnO-T R300$ ist plausibel, da gleichzeitig der Abrundungsgrad der Goldpartikel durch den Einfluß der Reaktionsbedingungen leicht zunimmt, verbunden mit einer Abnahme des relativen Anteils der Flächenplätze.
- Die im Vergleich zu Au/ZrO_2-DP22 deutlich höheren TOF an Au/TiO_2-DP lassen sich durch den höheren Abrundungsgrad der Goldpartikel auf TiO_2 erklären. Ein zusätzlicher Grenzflächeneinfluß kann aber für TiO_2 nicht ausgeschlossen werden.
- Das Auftreten von MTP's bewirkt eine Absenkung von TOF und Allylkohol-Selektivität, verursacht durch eine erhöhte Dichte von Zwillingdefekten im Bereich der Kanten auf der Partikeloberfläche.
- Die an ZrO_2 -Systemen festgestellte Struktursensitivität (Vergleich von Au/ZrO_2-DP22 und Au/ZrO_2-DP24) kann als Kombination des Einflusses von MTP's und unterschiedlicher Abrundungsgrade aufgefaßt werden.
- An der Grenzfläche Au/ZnO werden verstärkt Kohlenwasserstoffe erzeugt.

Der mehrfach beobachtete Trend sinkender Aktivitäten bzw. Selektivitäten für Partikelgrößen < 2 nm kann mit Hilfe des vorgestellten Modells auf rein geometrischer Basis erklärt werden, da in diesem Größenbereich (aus geometrischen Gründen) keine abgerundeten Partikel auftreten sollten (siehe Abschnitt 1.2.5, S. 21). Dies ist aber nur ein mögliches Erklärungsmodell. Die Untersuchung des Einflusses anderer Faktoren (Grenzflächeneinfluß; thermodynamisch bevorzugtes Auftreten von Ikosaedern, größeninduzierte Verschiebungen in der Valenzbandstruktur des Goldes) ist experimentell sehr komplex und erfordert den kombinierten Einsatz geeigneter Charakterisierungsmethoden, wie z.B. Röntgenabsorptionsspektroskopie, IR-Spektroskopie, XPS etc. Beispielsweise wurde für den Katalysator Au/ZrO_2-F1 ($d_{Au} = 1,4$ nm) mittels EPR-Spektroskopie das Auftreten von Quantum-Size-Effekten nachgewiesen [87]. Dies könnte ebenfalls die geringere Selektivität im Vergleich zu Au/ZrO_2-DP1 ($d_{Au} = 3,8$ nm) erklären. Von Gallezot wird zudem ein sterischer Abschirmungseffekt durch den Träger diskutiert, der nur bei kleinen Metallpartikeln wirksam wird [5].

Können aus einem direkten Vergleich der experimentellen Befunde weitere Schlüsse bezüglich der Natur der Aktivzentren gezogen werden? Nimmt man an, daß die Aktivzentren an den Kanten der Goldpartikel auf *Au-In/ZnO-T R300*, die bevorzugt die C=O-Gruppe hydrieren, aus einzelnen Atomen bestehen, wäre die Struktur des Valenzbandes an der Oberfläche die wichtigste Einflußgröße. Diese Annahme scheint allerdings im Widerspruch zu den Untersuchungen des Einflusses von MTP's zu stehen. Als besonderes, katalytisch wirksames Kennzeichen dieser Partikelgestalt wurden Zwillingdefekte herausgestellt. Gegenüber Flächenatomen besitzen Defekte eine niedrige Koordinationszahl, ebenso wie die Kanten der Goldpartikel [65]. Sowohl Zwillingdefekte als auch Kanten sollten daher zumindest eine ähnliche Valenzbandstruktur aufweisen. Nun wird aber durch einen höheren Anteil an MTP's (d.h. einer höheren Zwillingdefektdichte) die Allylalkohol-Selektivität abgesenkt (gemessen an *Au/ZrO₂-DP*, Abbildung 4.8, S.62), während andererseits an Kanten die Allylalkoholbildung bevorzugt stattfindet (gemessen an Gold auf Zinkoxid). Dieser Widerspruch könnte aufgelöst werden, wenn man annimmt, daß die Aktivzentren, an denen bevorzugt Allylalkohol gebildet wird, aus mehreren Oberflächenplätzen besteht, also ein Ensemble-Effekt vorliegt (siehe Abschnitt 1.2.5, S. 20ff).

Durch eine Zunahme des Abrundungsgrades (*Au/TiO₂-DP* (Abbildung 4.13, S.71) gegenüber *Au/ZrO₂-DP24* (Abbildung 4.6, S.59)) nimmt der relative Anteil niedrigkoordinierter Oberflächenplätze deutlich zu. Obwohl sich dadurch die TOF erhöht, konnte nicht nachgewiesen werden, daß die Allylalkohol-Selektivität durch Verwendung von *TiO₂* an Stelle von *ZrO₂* spürbar gesteigert werden kann (Abbildung 4.14, S.71). Dies könnte einerseits darauf zurückgeführt werden, daß bei stärkerer Abrundung nicht nur verstärkt niedrigkoordinierte Oberflächenplätze auftreten, sondern ebenso zusätzliche höherkoordinierte Oberflächenplätze. Diese Annahme würde die Hypothese von aus einzelnen Atomen bestehenden Aktivzentren stützen. Ebenso plausibel wäre aber auch hier die Annahme eines Ensemble-Effekts. Genauere Aussagen zur Art dieser Ensembles sind aufgrund der bisher vorliegenden experimentellen Befunde allerdings nicht möglich. Vielversprechend scheint hier der Einsatz von ab-initio Simulationen [49].

5.9 Veränderung des Katalysators während der Reaktion

Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Katalysatorsystemen wurde bei Verwendung von *ZnO* die Bedeckung der Goldpartikel mit amorphen, hüllenartigen Depositen nach der Reaktion beobachtet. Da diese Deposite aus Kohlenstoff bestehen, wie mit EDX nachgewiesen werden konnte, sollte es sich dabei um Ablagerungen von Reaktionsprodukten zu handeln. Die Ausbildung dieser Hüllenstrukturen scheint allerdings nur einen geringen Einfluß auf die Aktivität in der Acroleinhydrierung zu haben, da die Aktivitäten während der gesamten Ver-

suchsdauer von 2 Stunden nicht absinken (Abbildung 4.28, S. 89). Das legt nahe, daß sich ein Großteil diese amorphen Hüllen erst nach Reaktionsende, also während der Abkühlungsphase ausbildet. Plausibel wären synergistische Effekte, etwa eine Beteiligung der Grenzfläche Gold-Zinkoxid, da weder bei Goldpartikeln auf anderen Trägern noch auf reinem ZnO diese Ablagerungen beobachtet wurden. Ein experimenteller Nachweis dieser Hypothese würde den Einsatz von in-situ Charakterisierungsmethoden erfordern. Das war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Ein Einfluß der Hüllenstrukturen auf die Produktselektivitäten kann nicht völlig ausgeschlossen werden. Der leichte zeitabhängige Anstieg der Allylkohol-Selektivität (Abbildung 4.28, S.89) sollte aber eher auf eine leichte Zunahme des Abrundungsgrades zurückzuführen sein (siehe auch S. 108). Das würde auch erklären, warum die Allylkohol-Selektivität für eine Versuchsdauer $t > 100 \text{ min}$ konstant bleibt.

5.10 Vergleich von Gold- und Silberkatalysatoren

Um die Leistungsfähigkeit von Goldkatalysatoren noch besser beurteilen zu können, soll an dieser Stelle der Vergleich mit einem monometallischen Silberkatalysator erfolgen. Als Referenz dient hier ein durch Imprägnierung hergestellter Katalysator Ag/SiO_2 , bei dem eine Allylkoholselektivität $S_{AyOH} = 50\%$ sowie ein Umsatz $X_{Ac} = 60\%$ ($180^\circ C$, $p = 2 \text{ MPa}$, $W/F_{Ac,0} = 15,3 \text{ g h mol}^{-1}$, $H_2/Ac = 20$) gemessen wurde [10]. Bei bekanntem Metallgehalt ($9 \text{ wt}\% Ag$) ergibt sich nach Gleichung 1.6 (S. 13) $r_i = 121 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{Ag} \text{ s}}$. Aus der mittleren Partikelgröße $d_{Ag} = 7,7 \text{ nm}$ kann nach Gleichung A.4 (Anhang, S. 141) die Dispersität D abgeschätzt werden ($D = 0,20$). Damit kann nun die TOF berechnet werden ($TOF = 0,065 \text{ s}^{-1}$).

Unter denselben Versuchsbedingungen war Au/TiO_2-DP der aktivste Goldkatalysator ($r_i = 85 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{Ag} \text{ s}}$, $TOF = 0,085 \text{ s}^{-1}$). Die TOF von Ag/SiO_2 liegt damit geringfügig unterhalb des an Au/TiO_2-DP gemessenen Wertes, der Silberkatalysator ist aber selektiver ($S_{AyOH} = 50\%$ gegenüber $S_{AyOH} = 41\%$ bei Au/TiO_2-DP). Diese Meßwerte zeigen deutlich die sehr ähnlichen katalytischen Eigenschaften von Gold- und Silber-Nanopartikeln auf oxidischen Trägern.

5.11 Elektronische Modellvorstellungen

5.11.1 Warum ist Gold überhaupt als Hydrierkatalysator aktiv?

Die Frage der prinzipiellen Wirksamkeit eines Katalysators in der Hydrierung von Acrolein beinhaltet zwei Aspekte.

(i) Unumgänglich ist die Adsorption des Acroleins (unter Beteiligung der C=C-Gruppe und/oder der C=O-Gruppe) [37]. Dies sollte auf der Oberfläche der Goldpartikel und/oder an der Grenzfläche Gold-Träger realisiert werden können. Durch IR-Absorptions-Studien konnte

man eine solche schwache Adsorption auf Gold bereits nachweisen [130]. Die Intensität der Absorptionsbanden war für polykristallines Gold dabei deutlich höher.

(ii) Eine Aktivierung des Wasserstoffs ist ebenfalls notwendig. Diese kann entweder direkt aus der Gasphase oder via Adsorption erfolgen. Diese Problematik soll im Folgenden etwas ausführlicher diskutiert werden. Im Allgemeinen kann die Gasphasenreaktion zwischen Wasserstoff und einem zweiten Reaktanden unterschiedlich realisiert werden [1]: (i) Durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Hier ist die Adsorption (Chemisorption) beider Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche notwendig. (ii) Durch einen Rideal-Eley-Mechanismus. In diesem Fall ist nur die Adsorption eines Reaktanden nötig, während der andere direkt aus der Gasphase reagiert. Im Prinzip kann man diese zwei Mechanismen unterscheiden, indem man systematisch den Partialdruck von Acrolein erhöht. Falls die Chemisorption von Wasserstoff notwendig ist, werden solche freien Aktivzentren sukzessive durch Acrolein abgedeckt. Dadurch würde die Aktivität ein Maximum durchlaufen. Die Realisierung solcher Experimente ist allerdings schwierig, da der Bereich, in dem die Partialdrücke variiert werden können, durch die verwendete Apparatur limitiert ist. Damit ist oft nicht klar, ob der Diskriminierungspunkt bereits erreicht wurde. Gewöhnlich wird angenommen, daß solche Hydrierungen hauptsächlich über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen [1]. Dies ist für konventionelle Hydrierkatalysatoren plausibel, da hier der Wasserstoff stark chemisorbiert. Für Gold scheint diese Annahme zunächst weniger wahrscheinlich, da an reinen Goldoberflächen keine nennenswerte Adsorption von H_2 in einem Temperaturbereich bis etwa $200^\circ C$ stattfindet ([60], [62]). Zumindest für CO und O_2 soll aber deren Chemisorption an Gold erhöht werden, wenn Partikel im Nanometer-Größenbereich verwendet oder zusätzlich Defekte eingebracht werden [12]. Das Adsorptionsverhalten von H_2 an Goldpartikeln wurde bisher zwar weit weniger untersucht, es gibt aber Hinweise, daß durch Verringerung der Gold-Partikelgröße die H_2 -Adsorptionskapazität tatsächlich erhöht wird. Sermon et al. [60] geben die Adsorptionskapazitäten für H_2 an Goldpartikeln von etwa 25 nm Durchmesser bei Raumtemperatur mit $\frac{n_H}{n_{Au}} = 0,001..0,003$ an. In neueren Arbeiten von Jia et al. [70] wurde für deutlich kleinere Goldpartikel ($2..7,5\text{ nm}$) ein Wert von $\frac{n_H}{n_{Au}} = 0,14$ publiziert. Ein direkter Vergleich dieser Ergebnisse ist allerdings nicht unproblematisch, da in beiden Fällen keine exakte Kalzinationstemperatur angegeben wurde, die wiederum einen Einfluß auf den Abrundungsgrad haben kann. Stobinski et al. [61] untersuchten das H_2 -Adsorptionsverhalten dünner aufgedampfter Goldfilme und konnten einen leichten Anstieg der Adsorptionskapazität mit Abnahme der Filmdicken feststellen, obwohl die Absolutwerte immer noch sehr klein waren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die katalytischen Eigenschaften von trägerfreiem Goldpulver gemessen, um die Einflüsse des Goldes von denen des Trägers bzw. der Grenzfläche separieren zu können. Die daraus abgeschätzte TOF liegt im gleichen Größenbereich wie die an Gold/Träger-Systemen gemessenen Werte. Aufgrund der Größe der Partikel des Goldpulvers (Körner im μm -Größenbereich) reichen Partikelgrößeneffekte allein als Erklärung der Aktivität von Goldkatalysatoren nicht aus. Das legt nahe, daß bei Goldkatalysatoren eher ein Rideal-

Eley-Mechanismus wirksam sein sollte. Der mit zunehmendem Abrundungsgrad verbundene Anstieg der TOF deutet aber darauf hin, daß an Oberflächenplätzen niedriger Koordinationszahl aber möglicherweise ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus auftreten könnte.

5.11.2 Warum ist Gold selektiver als konventionelle Hydrierkatalysatoren?

Für die Hydrierung von Acrolein ist dessen Adsorption an den Aktivzentren der Katalysatoroberfläche notwendig. Es existieren eine Reihe verschiedener prinzipiell möglicher Adsorptionskonfigurationen (siehe Abbildung 1.4, S. 18). Diese differieren hauptsächlich in der unterschiedlich starken Beteiligung der C=C-Gruppe und/oder der C=O-Gruppe. Um bevorzugt die C=O-Bindung zu hydrieren, sind Adsorptionskonfigurationen notwendig, bei denen diese funktionelle Gruppe beteiligt ist.

Diese Adsorptionskonfigurationen sind bei konventionellen Hydrierkatalysatoren unter Reaktionsbedingungen offensichtlich nicht zugänglich, da für diese Metalle die Allylkohol-Selektivitäten sehr gering sind ([4], [5]). Im Fall von Gold scheint eine spezifische (schwache) Wechselwirkung des Acroleins mit der Katalysatoroberfläche und/oder die geringe Wechselwirkung mit Wasserstoff entscheidend für die Zugänglichkeit geeigneter Adsorptionskonfigurationen zu sein. Bei Untersuchungen mittels IR-Absorptionsspektroskopie von Acrolein an Au(111) sowie polykristallinem Gold bei 80 bis 100 K wurden mehrere ausgeprägte Absorptionsbanden (bei 1680 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} sowie 980 cm^{-1}) beobachtet, die als $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$ bzw. $w(\text{CH}_2)$ -Schwingungsbanden identifiziert wurden [130]. Das Verhältnis der Signalintensitäten der $\nu(\text{C=O})$ -Streckschwingung zu den Intensitäten der anderen Banden war an polykristallinem Gold, unabhängig vom Adsorbatbedeckungsgrad, deutlich höher als bei Au(111). Zudem wurden für alle Schwingungsbanden auf Au(111) generell niedrigere Signalintensitäten gemessen. Durch den erhöhten Anteil niedrigkoordinierter Oberflächenplätze bei polykristallinem Gold gegenüber Au(111) wird also offensichtlich (i) die Stärke der Wechselwirkung erhöht und (ii) die Wahrscheinlichkeit der Acroleinadsorption als $\nu(\text{C=O})$ erhöht. Dies ist in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit beschriebenen Modellvorstellungen. Allerdings ist nicht klar, ob die Ergebnisse der IR-Absorptionsspektroskopie auch auf die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorsysteme übertragen werden können.

Es existieren weitere sehr aussagefähige Methoden, mit denen das Adsorptionsverhalten detailliert untersucht werden könnte (z. B. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation Spectroscopy, DRIFTS oder High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS). Solche Experimente wurden aber bisher nicht durchgeführt.

5.11.3 Konsequenzen aus dem HOMO-LUMO-Modell

Mit Hilfe des HOMO-LUMO-Modells (Abschnitt 1.2.4, S. 17) können einige experimentelle Befunde ebenfalls (qualitativ) erklärt werden.

- Warum ist Gold unter den gegebenen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiv? Es wird allgemein angenommen, daß als Voraussetzung für katalytische Aktivität unbesetzte Zustände im Valenzband (HOMO) notwendig sind. Das erklärt die relative Inertheit von Goldoberflächen bei niedrigen Temperaturen. Bei einem Anstieg der Temperatur werden die Elektronen des Valenzbandes verstärkt angeregt. Durch diese thermische Anregung wird ein gewisser Teil der Elektronen des HOMO zu einem Übergang in unbesetzte LUMO-Zustände angeregt, wodurch eine Adsorption überhaupt erst möglich wird.
- Warum ist Gold selektiver als Platin? Das Valenzband von Gold ist stärker gefüllt als bei Pt, begleitet von einer größeren Breite des Valenzbandes [50]. Dieses induziert eine höhere Repulsion und sollte somit zu einer Abnahme der C=C-Adsorptionswahrscheinlichkeit bei Gold führen. Dies wiederum würde die relative Wahrscheinlichkeit der Adsorption der C=O-Gruppe und damit letztendlich die Allylalkohol-Selektivität erhöhen, allerdings auf einem insgesamt niedrigeren Aktivitätsniveau als bei Platin, was experimentell bestätigt werden konnte (Tabelle 4.1, S. 49).
- Einfluß der Partikelgröße? Mit abnehmender Partikelgröße sollte sich die Valenzbandstruktur aufgrund der Zunahme des relativen Anteils niedrigkoordinierter Oberflächenplätze ändern⁸. Das Resultat ist eine Abnahme der Repulsion, die zu einer geringeren C=O-Adsorptionswahrscheinlichkeit führen sollte. Dies konnte zumindest für sehr kleine Partikelgrößen ($d_{Au} < 2 \text{ nm}$) in der vorliegenden Arbeit experimentell bestätigt werden (Abbildung 4.10, S. 66).

⁸Vorausgesetzt wird hier die Anwendbarkeit eines Kuboktaedermodells.

Zusammenfassung

Die Wirksamkeit von Gold-Nanopartikeln auf oxidischen Trägern als Katalysator wurden in der Acroleinhydrierung getestet und die strukturellen Charakteristika im Bereich 1 bis 10 nm untersucht. Acrolein besitzt zwei funktionelle Gruppen. Ziel ist es, die C=O-Gruppe zu hydrieren, während die C=C-Gruppe unbeeinflusst bleiben soll. Letztere ist aber deutlich reaktiver, daher ist die Bildung des Zielproduktes Allylalkohol im allgemeinen deutlich erschwert.

Es konnte gezeigt werden, daß Gold-Katalysatoren geeignet sind, um Acrolein partiell zu Allylalkohol in einem Temperaturbereich 180 bis 320°C zu hydrieren.

Für die untersuchten Träger Zirkonoxid (monoklin, amorph), Titandioxid und Zinkoxid ist diese Reaktion struktursensitiv, d.h. TOF und Allylalkohol-Selektivitäten sind von der mittleren Goldpartikelgröße abhängig. Die höchsten TOF und Allylalkohol-Selektivitäten werden für Partikelgrößen in einem Bereich von 2 bis etwa 5 nm erreicht und sinken für kleinere bzw. größere Partikelgrößen. Die maximal erreichbaren Allylalkohol-Selektivitäten für Gold/Zirkonoxid (monoklin, amorph) und Gold/Titandioxid lagen zwischen 41 bis 44 %. Die dabei gemessenen Turnover Frequencies (TOF) sind stark trägerabhängig und waren auf TiO_2 gegenüber ZrO_2 um einen Faktor 2 höher.

Es wurde nachgewiesen, daß die Struktursensitivität für Goldpartikel auf monoklinem ZrO_2 als Überlagerung der Einflüsse von Gold-Partikelgröße, Abrundungsgrad und Partikelgestalt aufzufassen ist.

Der Einfluß der Partikelgestalt konnte erstmals separat von den anderen Einflußgrößen untersucht werden. Mit zunehmender Häufigkeit von Vielfachzwillingen (MTP's) nehmen TOF und Allylalkohol-Selektivitäten ab. MTP's sind durch eine erhöhte Dichte von Zwillingdefekten an der Partikeloberfläche gekennzeichnet. Daher kann geschlußfolgert werden, daß die Erhöhung der Defektdichte für den Rückgang von TOF und Allylalkohol-Selektivitäten verantwortlich ist. Das ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß ein optimaler Katalysator für die Acroleinhydrierung bevorzugt aus einkristallinen Goldpartikeln bestehen sollte.

Die erhöhte TOF für Katalysatoren auf TiO_2 im Vergleich zu ZrO_2 kann durch den deutlich geringeren Abrundungsgrad der Goldpartikel auf TiO_2 erklärt werden, da der Einfluß anderer Parameter (Defektdichte, Partikelgröße) ausgeschlossen werden konnte. Nicht ausgeschlos-

sen sind aber auch mögliche Einflüsse zusätzlicher spezieller Aktivzentren an der Grenzfläche Gold-Titandioxid.

Die nachträgliche Zugabe geringer Mengen von Indium zu monometallischen Gold/Träger-Katalysatoren bewirkt einen Rückgang der TOF, kann aber die Allylkohol-Selektivität erhöhen. Das wurde für Gold auf ZrO_2 (monoklin, amorph) und ZnO nachgewiesen. Die maximal erreichten Allylkohol-Selektivitäten lagen über 50% auf monoklinem ZrO_2 (TOF=0,035 s^{-1} , 320°C) und über 60% auf ZnO (TOF=0,052 s^{-1} , 320°C). Nur für Gold auf TiO_2 konnte keine Selektivitätssteigerung realisiert werden. Es wurde weiterhin nachgewiesen, daß die Erhöhung der Allylkohol-Selektivitäten durch bimetallische Au-In-Partikel hervorgerufen wird.

Für detaillierte Untersuchungen zur Natur der Aktivzentren wurde Gold auf ZnO verwendet. Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften (völlige Intertheit des Trägers, relativ große, stark facettierte Goldpartikel mit sehr geringer Defektdichte) war dieser Katalysator geeignet, um die Problematik der Struktursensitivität sehr detailliert untersuchen zu können. Die Goldpartikel sind hier auf realistische Weise durch ein Kuboktaedermodell beschreibbar. Daher konnte die Anzahl der prinzipiell möglichen Typen von Aktivzentren a priori eingegrenzt werden (Kuboktaederflächen bzw. -kanten, Grenzfläche Gold-Zinkoxid). Mittels HRTEM wurde gezeigt, daß durch die Zugabe geringer Mengen eines Zweitmetalls (in diesem Fall Indium) eine selektive Anlagerung dieses Indiums auf den Flächen der Goldpartikel und auf der Grenzfläche Gold-Zinkoxid bewirkt wird, während die Kanten der Goldpartikel durch Indium unbeeinflusst bleiben. Eine solche bevorzugte Bedeckung von Flächen durch das Zweitmetall konnte damit erstmals experimentell nachgewiesen werden. Die Hydrierexperimente an diesem Katalysator konnten zeigen, daß durch Indiumzugabe die spezifische Ausbeute aller unerwünschten Produkte stark vermindert wird, während die spezifische Ausbeute des Zielproduktes Allylkohol nahezu unverändert bleibt. Diese experimentellen Befunde sprechen eindeutig dafür, daß an den Kanten der kuboktaedrischen Goldpartikel bevorzugt Allylkohol gebildet wird, während an den Gold-Flächen und an der Grenzfläche bevorzugt die unerwünschten Produkte gebildet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Atkins, P.W. "Physikalische Chemie," *VCH Weinheim* (1990).
- [2] Schimpf, S. "Partielle Gasphasen-Hydrierung von 2-Butenal zu 2-Butenol an Pt/TiO₂ und Pt-Sn/TiO₂-Katalysatoren," *Dissertation, TU Chemnitz* (1999).
- [3] Bond, G.C. "Supported Metal Catalysts: Some Unsolved Problems," *Chem. Soc. Rev.*, *20*:441–475 (1991).
- [4] Claus, P. "Selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds [Review]," *Top. Catal.*, *5*(1-4):51–62 (1998).
- [5] Gallezot, P.; Richard, D. "Selective Hydrogenation of α , β -unsaturated Aldehydes [Review]," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, *40*(1-2):81–126 (1998).
- [6] Mohr, C.; Claus, P. "Hydrogenation Properties of Supported Nanosized Gold Particles [Review]," *Science Progress*, *84*(4):311–334 (2001).
- [7] Raab, C.G.; Lercher, J.A. "Activity and Selectivity of NiPt/SiO₂ Catalysts for Hydrogenation of Crotonaldehyde," *J. Mol. Catal.*, *75*(1):71–79 (1992).
- [8] Weissermel, K.; Arpe, H.J. "Industrielle Organische Chemie," *VCH Weinheim, 4. Aufl.*, 261 (1994).
- [9] Claus, P.; Hofmeister, H. "Silber-Nanopartikel als selektive Hydrierkatalysatoren," *Proc. DECHEMA-Workshop "Funktionalisierte Nanopartikel"*, *23.-24.04.1998, Frankfurt/Main, p. 3.2.* (1998).
- [10] Lucas, M.; Claus, P. "Selektivhydrierung von Acrolein zu Allylalkohol in der Gas- und Flüssigphase an Silber-Katalysatoren," *Proceedings XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 126–127 (2001).
- [11] Bond, G.C.; Thompson, D.T. "Catalysis by Gold [Review]," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, *41*(3,4):319–388 (1999).
- [12] Haruta, M. "Size - and Support Dependency in the Catalysis of Gold [Review]," *Catal. Today*, *36*(1):153–166 (1997).

- [13] Shibata, M.; Kawata, N.; Masumoto T.; Kimura H. "Selective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds over an Oxidized Gold-Zirconium Alloy," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 3:154–156 (1988).
- [14] Somorjai, G.A.; Rupprechter, G. "The flexible Surface," *J. Chem. Education*, 75(2):75–83 (1998).
- [15] Gunter, P. L. J.; Niemantsverdriet, J. W.; Ribeiro F. H.; Somorjai G. A. "Surface Science Approach to Modeling Supported Catalysts [Review]," *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 39(1-2):77–168 (1997).
- [16] Henry, C.R. "Surface Studies of Supported Model Catalysts [Review]," *Surf. Sci. Rep.*, 31:235–325 (1998).
- [17] Honigmann, R. "Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen," *Steinkopf-Verlag, Darmstadt* (1958).
- [18] Flueli, M.; Borel, J.-P. "Surface Energy Anisotropy Measurements on a small Cuboctahedron of Gold observed by High Resolution Electron Microscopy (HREM)," *J. Cryst. Growth*, 91(1-2):67–70 (1988).
- [19] Ajayan, P.M., Marks L.D. "Experimental Evidence for Quasimelting in Small Particles," *Phys. Rev. Lett.*, 63 (3):279–282 (1989).
- [20] Heyraud, J.C.; Metois, J.J. "Equilibrium Shape of Gold Crystallites on a Graphite Cleavage Surface," *Acta Metallurgica*, 28(12):1789–1797 (1980).
- [21] Baumer, M.; Freund, H. J. "Metal Deposits on well-ordered Oxide Films [Review]," *Prog. Surf. Sci.*, 61(7-8):127–198 (1999).
- [22] Hofmeister, H. "Forty Years Study of Fivefold Twinned Structures in Small Particles and Thin Films," *Cryst. Res. Technol.*, (1):3–25 (1998).
- [23] Somorjai, G.A. "The Surface Science of Heterogeneous Catalysis," *Surf. Sci.*, 299/300:849–866 (1994).
- [24] Bohm, J. "Realstruktur von Kristallen," *Schweizerbart, Stuttgart* (1995).
- [25] Yacaman, M.J. "New Techniques for Electron Microscopy Characterization of Small Metal Particles," *Growth and Properties of Metal Clusters, Elsevier, Amsterdam*, 225–232 (1980).
- [26] Hofmeister, H.; Haefke, H.; Panov A. "Growth of Gold Particles Vapour-Deposited onto Silver Bromide Films.," *J. Cryst. Growth*, 58(3):500–506 (1982).

- [27] Hofmeister, H.; Haefke, H.; Krohn M. "Habit of Gold Particles Vapour-Deposited onto Silver Bromide Films," *J. Cryst. Growth*, 58(3):507–516 (1982).
- [28] Yang, C. Y.; Yacaman, M. J.; Heinemann K. "Crystallography of Decahedral and Icosahedral Particles. II. High Symmetry Orientations.," *J. Cryst. Growth*, 47(2):283–290 (1979).
- [29] Howie, A.; Marks, L. D. "Elastic Strains and the Energy Balance for Multiply Twinned Particles.," *Philos. Mag. A-Physics of Condensed Matter Defects and Mechanical Properties*, 49(1):95–109 (1984).
- [30] Ino, S. "Stability of multiply-twinned particles.," *Journal of the Physical Society of Japan*, 27(4):941–953 (1969).
- [31] Marks, L. D.; Howie, A. "Multiply-Twinned Particles in Silver Catalysts.," *Nature*, 282:196–198 (1979).
- [32] Komoda, T. "Study of the Structure of evaporated Gold Particles by Means of a High Resolution Electron Microscope," *Jap. J. of Appl. Phys.*, 7(1):27–30 (1968).
- [33] Doraiswamy, N.; Marks, L. D. "Preferred Structures in Small Particles," *Philos. Mag. B-Phys. Cond. Matter*, 71(3):291–310 (1995).
- [34] Voigtlaender, B. "Selbstorganisation beim Inselwachstum," *29. Ferienkurs des IFF Physik der Nanostrukturen*, B 11.1–18 (1998).
- [35] Rupprechter, G. "Änderungen der Morphologie und Mikrostruktur epitaktisch gewachsener Edelmetall-Katalysatorpartikel durch oxidative und reduktive Aktivierung," *Dissertation, Universität Innsbruck* (1995).
- [36] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. "Handbook of Heterogeneous Catalysis," *VCH Weinheim*, 1525ff (1997).
- [37] Ponc, V. "Forty Years in Catalysis," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 133:221–239 (1998).
- [38] Claus, P.; Hofmeister, H. "Electron microscopy and catalytic study of silver catalysts: Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde," *J. Phys. Chem. B*, 103(14):2766–2775 (1999).
- [39] Claus, P.; Kraak, P.; Schoedel R. "Selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes to allylic alcohols over supported monometallic and bimetallic Ag catalysts," *Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam*, 281–288
- [40] Coq, B.; Figueras, F. "Structure-activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and support effects [Review]," *Coord. Chem. Rev.*, 178-180:1753–1783 (1991).

- [41] Englisch, M.; Jentys, A.; Lercher J. A. "Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde over Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂," *J. Catal.*, 166(1):25–35 (1997).
- [42] Birchem, T.; Pradier, C.M.; Berthier Y.; Cordier G. "Hydrogenation of 3-methylcrotonaldehyde on Pt(110) - Comparison with Pt(111)," *Catal. Lett.*, 29(3-4):371–378 (1994).
- [43] Birchem, T.; Pradier, C.M.; Berthier Y.; Cordier G. "Hydrogenation of 3-methylcrotonaldehyde on the Pt(553) stepped surface: Influence of the structure and of preadsorbed tin," *J. Catal.*, 161(1):68–77 (1996).
- [44] Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten R.L. "Strong metal-support interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, 100:170– (1978).
- [45] Vannice, M.A. "The Use of Metal Support Interactions To Selectively Activate Carbonyl Bonds," *J. Mol. Catal.*, 59 (2):165–177 (1990).
- [46] Neri, G.; Mercadante, L.; Milone C.; Pietropaolo R.; Galvagno S. "Hydrogenation of citral and cinnamaldehyde over bimetallic Ru-Me/Al₂O₃ catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 108:41–50 (1996).
- [47] Claus, P.; Lucas, M.; Muenzner A. *DE 195 33 578 C1* (1995).
- [48] Ponec, V. "On the role of promoters in hydrogenations on metals: α , β -unsaturated aldehydes and ketons," *App. Catal. A: General*, 149:27–48 (1997).
- [49] van Santen, R.A.; Neurock, M.M. "Concepts in Theoretical Heterogeneous Catalytic Reactivity [Review]," *Catal. Rev.-Sci. Eng*, 37:557–698 (1995).
- [50] Delbecq, F.; Sautet, P. "Competitive C=C and C=O Adsorption of α,β -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selectivity of Hydrogenation Reactions - A Theoretical Approach," *J. Catal.*, 164:152–165 (1996).
- [51] Che, M.; Bennett, C. "The influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals," *Adv. Catal.*, 36:55–172 (1989).
- [52] van Hardefeld, R.; Hartog, F. "The Statistics of Surface and Surface Sites on Metal Crystals," *Surf. Sci.*, 15:189–230 (1969).
- [53] Schlosser, E.G. "Teilchengröße und Teilchengestalt und katalytische Aktivität von Metallen," *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 73(8-9):929–936 (1969).
- [54] Drechsler, M. "Analysis of Faces on Microcrystals," *Surf. Sci.*, 162:755–763 (1985).

- [55] Jacobson, C.J.H. ; Dahl D.; Hansen P.L.; Törnqvist E.; Jensen L.; Topsoe H.; Prip D.V.; Moenshaug P.B.; Chorkendorff I.B. "Structure Sensitivity of Supported ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis," *J. Mol. Catal.*, 163:19–26 (2000).
- [56] Hayashi, T.; Han, L. B.; Tsubota S.; Haruta M. "Formation of propylene oxide by the gas-phase reaction of propane and propene mixture with oxygen," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(7):2298–2304 (1995).
- [57] Sakurai, H.; Haruta, M. "Carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation over gold supported on titanium iron and zinc oxides," *Appl. Catal. A-General*, 127(1-2):93–105 (1995).
- [58] Sakurai, H.; Ueda, A.; Kobayashi T.; Haruta M. "Low-temperature water-gas shift reaction over gold deposited on TiO₂," *J. Chem. Soc. Chemical. Communications*, (3):271–272 (1997).
- [59] Bond, G.C.; Thompson, D.T. "Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide [Review]," *Gold Bulletin*, 33(2):41–51 (2000).
- [60] Bond, G.C.; Sermon, P.A.; Webb G.; Buchanan D.A.; Wells P.B. "Hydrogenation over Supported Gold Catalysts," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 444–445 (1973).
- [61] Stobinski, L.; Zommer, L.; Dus R. "Molecular Hydrogen Interactions With Discontinuous and Continuous Thin Gold Films," *Appl. Surf. Sci.*, 141(3-4):319–325 (1999).
- [62] Stobinski, L.; Zommer, L. "Analysis of the High Coverage Complex Desorption Spectra: Application to Hydrogen Desorption from Thin Annealed Gold Film," *Polish. J. Chem.*, 73(8):1373–1378 (1999).
- [63] Valden, M.; Lai, X.; Goodman D.W. "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties," *Science*, 281:1647–1650 (1998).
- [64] Cunningham, D. A. H.; Vogel, W.; Kageyama H.; Tsubota S.; Haruta M. "The Relationship between the Structure and Activity of Nanometer Size Gold When Supported on Mg(OH)₂," *J. Catal.*, 177(1):1–10 (1998).
- [65] Mavrikakis, M.; Stoltze, P.; Norskov J.K. "Making Gold less noble," *Catal. Lett.*, 64:101–106 (2000).
- [66] Grunwaldt, J. D.; Baiker, A. "Gold/Titania Interfaces and their Role in Carbon Monoxide Oxidation," *J. Phys. Chem. B*, 103(6):1002–1012 (1999).

- [67] Tsubota, S.; Cunningham, D.A.H.; Haruta M. "Preparation of Nanometer Gold strongly interacted with TiO_2 and the Structure Sensitivity in Low-Temperature Oxidation of CO," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, *91*:227–235 (1995).
- [68] Lin, S.; Vannice, M.A. "Gold dispersed on TiO_2 and SiO_2 : Adsorption Properties and Catalytic Behavior in Hydrogenation Reactions," *Catal. Lett.*, *10*:47–62 (1991).
- [69] Shibata, M.; Masumoto, H.; Kimura T. "Partial Hydrogenations of Unsaturated Carbonyl Compounds and unsaturated Hydrocarbons over an Oxidized Gold-Zirconium Alloy," *J. Chem. Soc. Jap. (jpn.)*, *6*:628–635 (1990).
- [70] Jia, J.; Haraki, J.; Kondo J.N.; Domen K.; Tamaru K. "Selective Hydrogenation of Acetylene over $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst," *J. Phys. Chem. B*, *104*:11153–11156 (2000).
- [71] Bailie, J.E.; Hutchings, G.J. "Promotion by Sulfur of Gold Catalysts for Crotyl Alcohol Formation from Crotonaldehyde Hydrogenation," *Chem. Commun.*, *21*:2151–2152 (1999).
- [72] Claus, P. "Intramolecular Selectivity Control and Mechanism of Partial Hydrogenation of Crotonaldehyde in the Gas Phase over $\text{Rh-Sn}/\text{SiO}_2$ Catalysts," *Chem. Ing. Tech.*, *67*(10):1340–1344 (1995).
- [73] Wang, Z.L. "Characterization of Nanophase Materials," *Wiley-VCH* (2000).
- [74] Bruemmer, O.; Heydenreich, J.; Krebs K.H.; Schneider H.G. "Festkörperanalyse mit Elektronen Ionen und Roentgenstrahlen," *Berlin*, 209–234 (1980).
- [75] Vogel, W. "X-ray diffraction from clusters," *Cryst. Res. Technol.*, *33*(7-8):1141–54 (1998).
- [76] Salama, T. M.; Shido, T.; Ohnishi R.; Ichikawa M. "EXAFS/XANES, XRD, and UV-VIS Characterization of Intrazeolitic Gold(I)," *J. Phys. Chem.*, *100*(9):3688–3694 (1996).
- [77] Hempelmann, R. "Nanokristalline Metalle und Oxide mit kontrollierter Teilchengröße," *29. Ferienkurs des IFF Physik der Nanostrukturen*, B 14.1–30 (1998).
- [78] Jakubith, M. "Chemische Verfahrenstechnik," *VCH* (1991).
- [79] Lucas, M.; Claus, P. "Computergesteuerte Reaktionsführung in einem Mikroreaktorsystem für die heterogene Katalyse," *Chem. Ing. Tech.*, *67*(3):773–777 (1995).
- [80] Longenberger, L.; Mills, G. "Formation of Metal Particles in Aqueous Solutions by Reactions of Metal Complexes with Polymeres," *J. Phys. Chem.*, *99*(2):475–478 (1995).

- [81] Grunwaldt, J. D.; Kiener, C.; Wogerbauer C.; Baiker A. "Preparation of Supported Gold Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation via Size-Controlled Gold Colloids," *J. Catal.*, 181(2):223–232 (1999).
- [82] Tanahashi, I.; Tohda, T. "Photoinduced Formation of small Gold Particles in Silica Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(3):796–798 (1996).
- [83] Selvan, S. T.; Ono, Y.; Nogami M. "Polymer-protected Gold Clusters in Silica Glass," *Mater. Lett.*, 37(3):156–161 (1998).
- [84] Okumura, M.; Tsubota, S.; Iwamoto M.; Haruta M. "Chemical Vapor Deposition of Gold Nanoparticles on MCM-41 and their Catalytic Activities for the Low-Temperature Oxidation of CO and of H₂," *Chem. Lett.*, 4:315–316 (1998).
- [85] Sakka, S.; Kozuka, H. "Sol-Gel Preparation of Coating Films Containing Noble Metal Colloids," *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 13(1-3):701–705 (1998).
- [86] Mohr, C.; Hofmeister, H.; Lucas M.; Claus P. "Gold-Katalysatoren für die partielle Hydrierung von Acrolein," *Chem. Ing. Tech.*, 71:869–873 (1999).
- [87] Claus, P.; Brueckner, A.; Mohr C.; Hofmeister H. "Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups," *J. Am. Chem. Soc.*, 122:11430–11433 (2000).
- [88] Haruta, M. "Surface chemistry in heterogeneous catalysis (Jap.)," *J. Jap. Soc. Tribolog.*, 42(9):706–711 (1997).
- [89] Moles, P. "Zirconium Compounds in Catalysis - Current and Future Uses," www.melchem.com (1994).
- [90] Zafeiratos, S.; Kennou, S. "A study of gold ultrathin film growth on yttria-stabilized ZrO₂(100)," *Surf. Sci.*, 443:301–238–244 (1999).
- [91] Yang, C.Y. "Crystallography of Decahedral and Icosahedral Particles. I. Geometry of Twinning," *J. Cryst. Growth*, 47(2):274–282 (1979).
- [92] Hofmeister, H. "Lattice Defects in Decahedral Multiply Twinned Particles of Palladium," *Zeitschrift für Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, 19(1-4):307–310 (1991).
- [93] Flueli, M.; Spycher, R.; Stadelmann P.; Borel J.P.; Buffat P.A. "Crystallographic Structure of Small Gold Particles studied by High-Resolution Electron Microscopy," *Faraday Discuss.*, 92:173–187 (1991).

- [94] Flueli, M.; Spycher, R.; Stadelmann P. A.; Buffat P. A.; Borel J.-P. "High-Resolution Electron Microscopy (HREM) on Icosahedral Gold Small Particles: Image Simulation and Observations," *Europhys. Lett.*, *6*(4):349–352 (1988).
- [95] Yagi, K.; Takayanagi, K.; Kobayashi K.; Honjo G. "In-Situ Observations of Growth Processes of Multiply Twinned Particles," *J. Cryst. Growth.*, *28*(1):117–124 (1975).
- [96] Nepijko, S. A.; Styopkin, V. I.; Hofmeister H.; Scholtz R. "Defects in Multiply-Twinned Particles.," *J. Cryst. Growth*, *76*(2):501–506 (1986).
- [97] Baiker, A.; Grunwaldt, J. D.; Muller C. A.; Schmid L. "Catalytic Materials by Design," *Chimia*, *52*(10):517–524 (1998).
- [98] Hönicke, D.; Mörke, W.; Kraak P.; Schödel R.; Schimpf S.; Claus P. "Hydrogenation of crotonaldehyde on Pt/TiO₂ catalysts: Influence of the phase composition of titania on activity and intramolecular selectivity," *Appl. Catal.*, *165*:429–441 (1997).
- [99] Coq, B.; Choune, A.; Nciri B. "Alkane Conversion and Topological Segregation in PtM/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A: General*, *82*:231–245 (1992).
- [100] Burton, J.J.; Machlin, E.S. "Prediction of Segregation to Alloy Surfaces from Bulk Phase Diagrams," *Phys. Rev. Lett.*, *37*(21):1433–1436 (1976).
- [101] Okamoto, H. "Phase diagrams: Au-In (Gold-Indium)," *J. Phase Equilib.*, *14*(4):532–533 (1993).
- [102] Lax, E.; D'Ans, J. "Taschenbuch für Chemiker und Physiker Band II," *Springer* (1998).
- [103] Strohl, J.K.; King, T.S. "Monte-Carlo Simulations of Supported Bimetallic Catalysts," *J. Catal.*, *116*:540–555 (1989).
- [104] Yang, L.; Raeker, T.J.; DePristo A.E. "Surface Segregation in Bimetallic Clusters: Predictions using Molecular Dynamics/Monte-Carlo Corrected Effective Medium Theory," *Surf. Sci.*, *290*:195–205 (1993).
- [105] Coq, B.; Choune, A.; Goursot A.; Tazi T.; Figueras F.; Salahu D.R. "Site Segregation in Small Rhodium Bimetallic Aggregates: Combined Catalytic and Quantum Chemical Study," *J. Am. Chem. Soc.*, *113*:1485–1492 (1991).
- [106] Chang, Z.C.; Lu, F.H.; Shieu F.S. "Characterization of the Microstructure and Phase Formation in the Au-In System using Transmission Electron Microscopy," *Mater. Chem. Phys.*, *70*:137–143 (2001).
- [107] Sachtler, W.M.H. "Surface Composition of Alloys," *Appl. Surf. Sci.*, *19*:167–180 (1984).

- [108] Buffat, P.; Borel, J.-P. "Size Effect on Melting Temperature of Gold Particles," *Phys. Rev. A*, 13(6):2287–2298 (1976).
- [109] Montejano-Carrizales, J.M.; Granja, F.; Aguilera F.; Moran-Lopez J.L. "Direct Enumeration of the Geometrical Characteristics of Clusters," *Nanostructured Materials*, 8(3):269–287 (1997).
- [110] Akita, T.; Lu, P.; Ichikawa S.; Tanaka K.; Haruta M. "Analytical TEM Study on the Dispersion of Au Nanoparticles in Au/TiO₂ Catalyst prepared under various Temperatures," *Surf. Interface Anal.*, 31(2):73–78 (2001).
- [111] Akita, T.; Tanaka, K.; Tsubota S.; Haruta M. "Analytical High-Resolution TEM Study of Supported Gold Catalysts: Orientation Relationship between Au Particles and TiO₂ supports," *J. Electron Microscopy*, 49(5):657–662 (2000).
- [112] Kleber, W. "Einführung in die Kristallographie," *Verlag Technik, Berlin* (1983).
- [113] Kumbhar, P.S.; Moreau, C.; Moreau P.; Figueras F.; Coq B. "Zirconia-Supported Monometallic Ru and Bimetallic Ru-Sn, Ru-Fe Catalysts: Role of Metal support Interaction in the Hydrogenation of Cinnamaldehyde," *J. Phys. Chem.*, 98:10180–10188 (1994).
- [114] Giroir-Fendler, A.; Richard, D.; Gallezot P. "Chemoselectivity in the Catalytic Hydrogenation of Cinnamaldehyde - Effect of Metal-Particle Morphology," *Catal. Lett.*, 5(2):175–182 (1990).
- [115] Marks, L.D., Howie A. "Multiply-Twinned Particles in Silver Catalysts," *Nature*, 282:196–198 (1979).
- [116] Mohr, C.; Hofmeister, H.; Dubiel M. "Formation of Silver Particles and Periodic Precipitate Layers in Silicate Glass by thermally assisted Hydrogen Permeation," *J. Phys.: Condens. Matters*, 13:525–536 (2001).
- [117] Yacaman, M.J.; Fuentes, S.; Dominguez J.M. "The Effect of Shape and Crystal Structure of Small Particles on Their Catalytic Activity," *Surf. Sci.*, 106:472–477 (1981).
- [118] Cunningham, D. A. H.; Vogel, W.; Sanchez R. M. T.; Tanaka K.; Haruta M. "Structural Analysis of Au/TiO₂ Catalysts by Debye Function Analysis," *J. Catal.*, 183(1):24–31 (1999).
- [119] Vogel, W.; Cunningham, D. A. H.; Tanaka K.; Haruta M. "Structural Analysis of Au/Mg(OH)₂ during Deactivation by Debye Functional Analysis," *Catal. Lett.*, 40(3-4):175–181 (1996).

- [120] Hall, B. D.; Flueli, M.; Monot R.; Borel J.-P. "Multiply Twinned Structures in Unsupported Ultrafine Silver Particles Observed by Electron Diffraction.," *Phys. Rev. B-Condensed Matter*, 43(5):3906–3917 (1991).
- [121] Peters, K.F.; Steadman, P.; Isern H.; Ferrer S. "Elevated-Pressure Chemical Reactivity of Carbon Monoxide over Au(111)," *Surf. Sci.*, 467:10–22 (2000).
- [122] Radnik, J.; Mohr, C.; Claus P. "How the Preparation and the Kind of Support influences the Electronic State of Supported Gold Nanoparticles," *J Phys. Chem., in Vorbereitung*
- [123] Moulijn, J.A., private Mitteilungen
- [124] Goossens, A.; Crajé, M.W.J.; van der Kraan A.M.; Zwijnenburg-A.; Makkee M.; Moulijn J.A.; de Jongh L.J. "Supported gold catalysts studied with 197 Au Mössbauer effect spectroscopy," *Catal. Today*, *im Druck* (2002).
- [125] Schimpf, S.; Lucas, M.; Mohr C.; Rodemerck U.; Bruckner-A.; Radnik J.; Hofmeister H.; Claus P. "Supported Gold Nanoparticles: In-depth Catalyst Characterization and Application in Hydrogenation and Oxidation Reactions," *Catal. Today*, *im Druck* (2002).
- [126] Jung, K.D.; Joo, O.S.; Han S.H. "Structural Change of Cu/ZnO by Reduction of ZnO in Cu/ZnO with Methanol," *Catal. Lett.*, 68 (1,2):49–54 (2000).
- [127] Wilmer, H.; Hinrichsen, O.; Muhler M. "Strukturelle Änderungen in Cu/ZnO-Katalysatoren durch Reduktion von ZnO mit CO," *Proceedings XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2001*, 238–239
- [128] Yasuda, H.; Mori, H. "Alloying Reaction between Nanometer-Sized Indium and Gold Particles at Reduced Temperatures," *Materials Science Forum*, 307:167–170 (1999).
- [129] Hauffe, K.; Morrison, S.R. "Adsorption," *Walter de Gruyter, Berlin, New York*, 56f. (1974).
- [130] Akita, M.; Osaka, N.; Itoh K. "Infra-red Reflection Absorption Spectroscopic Study on Adsorption Structures of Acrolein on Polycrystalline Gold and Au(111) Surfaces," *Surf. Sci.*, 405(2-3):172–181 (1998).
- [131] Lucas, M. "Testung und Bewertung von mono- und bimetalischen Katalysatoren für die Selektivhydrogenolyse von Oxygenaten," *Fachschulabschlussarbeit, Staatliche Technikerschule Berlin* (1992).
- [132] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken A. "Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie Bd. 1," *Thieme-Verlag* (1992).

- [133] Datenblätter des Government of the District of Columbia, Department of Health, Washington DC: www.environ.state.dc.us/USTD/Appendix_F_c.pdf.

Anhang A

Experimentelle Daten

A.1 Probenherstellung

A.1.1 Trägerherstellung

Neben den verwendeten kommerziellen Trägern SiO_2 (Aerosil 200, Degussa), ZrO_2 (Aldrich) TiO_2 (P 25, Degussa) und ZnO (EGA Chemie) wurden verschiedene Zirkonoxidträger durch Fällung selbst hergestellt. Diese Träger wurden durchgängig mit ZrO_2^{am} bezeichnet. Für die Präparation letzterer wurde zunächst die entsprechende Menge der Vorläuferverbindung $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ in 40 ml H_2O gelöst und danach bei mittlerer Rührgeschwindigkeit ein mit dieser Lösung befülltes Becherglas in einem Ölbad auf etwa $85^\circ C$ erwärmt. Jetzt wurde solange Ammoniaklösung (NH_4OH , 4, 98 N, im Verhältnis 1:4 mit H_2O verdünnt) zugegeben, bis der pH-Wert den gewünschten Wert (im Bereich 6 bis 10) erreicht hatte. Dabei wurde der pH-Wert kontinuierlich sowohl mit Indikatorpapier als auch mit Hilfe eines digitalen pH-Meters überwacht. Nach weiterem kontinuierlichen Rühren (1 h) und Alterung an Luft (3 h) folgten Filterung und Waschen mit H_2O (jeweils 50 ml). Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis kein Chlorid mehr nachgewiesen wurde, was durch das Ausbleiben eines Niederschlages nach Zugabe von Silbernitrat überprüft wurde. Darauf folgten eine 8-stündige Trocknung bei $110^\circ C$ und eine Kalzination in strömender Luft (5 l/h, 2h, $300^\circ C$, Heizrate: 506K/h). Die wichtigsten Kenngrößen der Herstellung sind in Tabelle A.1 zusammengefaßt.

A.1.2 Herstellung der monometallischen Katalysatoren

Die Methode der einfachen Tränkung wurde für den Katalysator $Au/ZnO-T R300$ angewandt, der von Prof. P. Claus, TU Darmstadt, hergestellt wurde. Dafür wurden 10,00 g des Zinkoxid-Trägers (EGA Chemie) mit einer Lösung von 50 ml H_2O und 0,352 g der Goldvorläuferverbindung Tetrachlorgoldsäure ($HAuCl_4$, Aldrich) vermennt, gefolgt von einer 8-stündigen Trocknung bei $110^\circ C$ und einer Reduktion in strömendem Wasserstoff (5 l/h, 3h, $300^\circ C$, Heizrate: 506K/h).

Tabelle A.1: Details der Trägerherstellung. Massen der eingesetzten Vorläuferverbindung, theoretisch resultierende Trägermasse, eingestellter pH-Wert der Lösung sowie die Temperatur der nachfolgenden Kalzinierung.

Masse der Vorläuferverb. $ZrOCl_2 * 8H_2O$ [g]	Masse des Trägers (theoret.) [g]	H_2O [g]	pH-Wert der Lösung	Kalzinierungstemp. [$^{\circ}C$]	resultierender Katalysator ²
10	6,3	n.b. ¹	n.b. ¹	300	$Au/ZrO_2^{am}-DP1$ [86]
10	6,3	60	10,1	450	$Au/ZrO_2^{am}-DP9$
3,2	2	60	6,4	450	$Au/ZrO_2^{am}-DP12$
3,2	2	60	6,4	450	$In/ZrO_2^{am}-I$

¹ nicht bestimmt

² Aufbringung der metallischen Komponente: siehe Tabelle A.2

Für die Herstellung eines monometallischen Indiumkatalysators auf Zirkonoxid In/ZrO_2^{am} wurde die "Incipient Wetness"-Methode verwendet. Dabei wurde 0,139 g als Vorläuferverbindung Indiumnitrat ($In(NO_3)_3 * 5 H_2O$, Aldrich) verwendet, das in 0,63 ml Wasser gelöst wurde. Um eine gleichmäßige Verteilung der Lösung auf dem Trägerpulver zu gewährleisten, wurde dieses in einem Becherglas als gleichmäßige dünne Schicht verteilt. Dann wurde die Lösung tropfenweise dazugegeben und anschließend mit einem Glasstab gründlich gerührt. Das jeweils eingesetzte Volumen des Lösungsmittels entsprach dem mittels N_2 -Physisorption gemessenen Porenvolumen des monometallischen Katalysators (0,13 ml/g). Darauf folgte nach 8-stündiger Trocknung an Luft für alle Proben eine Reduktion in strömendem Wasserstoff (5 l/h, 3h, 300°C, Heizrate: 506K/h).

Auf analoge Weise wurden die Katalysatoren Au/SiO_2-I [86], Pt/ZrO_2-I [86] und Au/TiO_2-I [87] hergestellt. Dabei wurde für Au/SiO_2-I und Au/TiO_2-I Goldchlorid ($AuCl_3$, Aldrich) und für Pt/ZrO_2-I Platinacetylacetonat ($Pt(acac)_3$) als Vorläuferverbindung verwendet. Im Gegensatz zur Vorbehandlung der anderen Proben wurde Pt/ZrO_2-I bei einer höheren Temperatur von 500°C in strömendem Wasserstoff reduziert.

Die Katalysatoren mit der Bezeichnung Au/ZrO_2-DP wurden mit Hilfe einer Fällung (Deposition-Precipitation) auf kommerziellem Zirkonoxid ZrO_2 (Aldrich) hergestellt. Dieselbe Präparationstechnik wurde zur Herstellung der mit $Au/ZrO_2^{am}-DP$ bezeichneten Katalysatoren verwendet, bei denen verschiedene selbst hergestellte Zirkonoxidträger zum Einsatz kamen. In allen Fällen wurde jeweils die entsprechende Menge der Goldvorläuferverbindung Tetrachlorgoldsäure ($HAuCl_4$, ALFA) in H_2O gelöst und ein mit dieser Lösung befülltes Becherglas in einem Ölbad auf etwa 85°C erwärmt. Jetzt wurde solange Ammoniaklösung (NH_4OH , 4,98 N, im Verhältnis 1:4 mit H_2O verdünnt) zugegeben, bis der pH-Wert den gewünschten Wert (im Bereich 6 bis 9) erreicht hatte. Dabei wurde der pH-Wert kontinuierlich sowohl mit Indikatorpapier als auch mit Hilfe eines digitalen pH-Meters überwacht. Sobald der gewünschte pH-Wert erreicht war, wurde die das Trägerpulver enthaltende Lösung hinzugegeben. Nach weiterem kontinuierlichen Rühren (1h) und Alterung an Luft (3h) folgten

Filterung und Waschen mit H_2O (jeweils 50 ml). Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis kein Chlorid mehr nachgewiesen wurde, was durch das Ausbleiben eines Niederschlages nach Zugabe von Silbernitrat überprüft wurde. Darauf folgten eine 12-stündige Trocknung bei $110^\circ C$, Kalzination in strömender Luft (5 l/h, 3h, $300^\circ C$, Heizrate: 560K/h) und einer Reduktion in strömendem Wasserstoff (5 l/h, 3h, $300^\circ C$, Heizrate: 506K/h). Die eingesetzten Massen bzw. Volumina sind in Tabelle A.2 zusammengefaßt. Bei der Herstellung der Katalysatoren Au/ZrO_2 -DP R450 und Au/ZrO_2 -DP R300 18h wurde ausschließlich die Reduktionstemperatur (von $300^\circ C$ auf $450^\circ C$) bzw. die Reduktionsdauer (von 3 h auf 18 h) in strömendem Wasserstoff erhöht.

Tabelle A.2: Massen des eingesetzten Trägers, theoretischer Goldgehalt, Masse der Vorläuferverbindungen und eingestellter pH-Wert für die Herstellung monometallischer Katalysatoren mittels Deposition-Precipitation (DP).

Katalysator	Masse des eingesetzten Trägers [g]	Au-Gehalt (theoret.) [wt%]	Masse des Vorläufers $HAuCl_4$ [g]	pH-Wert der Lösung
Au/ZrO_2 -DP22	6,00	2	0,248 ¹	5
Au/ZrO_2 -DP23	6,00	2	0,248 ¹	6
Au/ZrO_2 -DP24	6,00	2	0,248 ¹	9
Au/ZrO_2^{am} -DP1 [86]	5	2	0,176 ²	nicht bestimmt
Au/ZrO_2^{am} -DP9	2,00	2	0,081 ¹	9
Au/ZrO_2^{am} -DP12	2	2	0,162 ¹	7

¹Hier wurde $HAuCl_4 * 3H_2O$ zu Grunde gelegt.

² Hier wurde $HAuCl_4$ zu Grunde gelegt.

Weiterhin wurde ein ebenfalls durch Deposition-Precipitation hergestellter Katalysator Au/TiO_2 -DP verwendet [86]. Dafür wurden 4,9 g TiO_2 (P25, Degussa) in 75 mL H_2O gelöst und 0,31 mL Ammoniaklösung (4,98 N) dazugegeben. Parallel wurden 99 mg $HAuCl_4$ in 10 mL H_2O gelöst. Diese Goldchloridlösung wurde dann tropfenweise unter fortgesetztem Rühren der Titandioxidlösung zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 4 mL Ammoniaklösung. Nach weiterem 6-stündigem Rühren und Alterung an Luft (3 h) folgten Filtern, Waschen, Trocknung, Kalzination, Reduktion analog zu Au/ZrO_2 -DP. Ein zusätzlich verwendeter Katalysator (Au/ZrO_2 -F1) wurde durch eine simultane Fällung (F) der Trägervorläuferverbindung ($ZrOCl_2 * 8H_2O$) und der Goldvorläuferverbindung $HAuCl_4$ hergestellt [86], gefolgt von Alterung an Luft (3 h) sowie Filtern, Waschen, Trocknung, Kalzination, Reduktion analog zu Au/ZrO_2 -DP.

Die Fällung von reinem Goldpulver wurde von Dr. Eckert, ACA Berlin, unter Verwendung von Hydroxylaminhydrochlorid ($NH_2OH \cdot HCl$) als Fällungsmittel realisiert. Nach weiterem 1-stündigem Rühren und Alterung an Luft folgten Filtern, Waschen, Trocknung, Kalzination, Reduktion analog zu Au/ZrO_2 -DP.

A.1.3 Zweitmetallzugabe

Für das Aufbringen des Indiums durch "Incipient Wetness" wurde Indiumnitrat ($In(NO_3)_3 \cdot H_2O$, Aldrich) als Vorläuferverbindung verwendet, das in Wasser gelöst wurde. Um eine gleichmäßige Verteilung der Lösung zu gewährleisten, wurde das Katalysatorpulver in einem Becherglas als gleichmäßige dünne Schicht verteilt. Dann wurde die Lösung tropfenweise dazugegeben und anschließend mit einem Glasstab gründlich gerührt. Das jeweils eingesetzte Volumen des Lösungsmittels entsprach dem mittels N_2 -Physisorption gemessenen Porenvolumen des monometallischen Katalysators. Die eingesetzten Massen bzw. Volumina sind in Tabelle A.3 zusammengefasst. Darauf folgte eine zweistündige Trocknung an Luft für alle Proben sowie teilweise eine Reduktion in strömendem Wasserstoff (5 l/h , 2 h , 300°C , Heizrate: 506 K/h).

Tabelle A.3: Eingesetzte Massen der monometallischen Katalysatoren für die Herstellung bimetallischer Au-In-Katalysatoren mittels "Incipient Wetness", Massen der Indium-Vorläuferverbindung, Volumina des Lösungsmittels H_2O , Vorbehandlungsbedingungen und theoretische sowie experimentell via ICP-OES bestimmte Indiumgehalte.

Katalysator	eingesetzte Menge ¹ [g]	$In(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ [mg]	H_2O [ml]	Trocknung (2h) [°C]	ex-situ Reduktion?	In (theor.) [wt%]	In (exp.) [wt%]
<i>Au-In/ZrO₂-DP22-1</i>	0,50	4,4	0,38	110	ja	0,2	0,26
<i>Au-In/ZrO₂-DP22-2</i>	0,50	11,0	0,31	110	ja	0,5	0,65
<i>Au-In/ZrO₂^{am}-DP</i>	1,00	21,8	1,2	80	nein ²	0,5	0,66
<i>Au-In/TiO₂-I</i>	0,50	19,7	0,9	80	nein ²	0,9	1,0
<i>Au-In/ZnO-I</i>	0,50	4,4	0,31	110	ja	0,1	0,13

¹ Masse des monometallischen Katalysators

² Reduktion in-situ (300°C , $0,5\text{ h}$, Heizrate: 253 K/h)

A.2 Resultate der N_2 -Physisorptionsmessungen

In Abbildung A.1 sind die für die Auswertung der N_2 -Physisorption mit Hilfe der *Sorptomatic 1990* erhaltenen Kurven exemplarisch am Beispiel von monoklinem ZrO_2 zusammengefaßt. Dargestellt sind die direkt aus der Messung erhältliche Adsorptions- und Desorptionsisotherme (A) sowie der BET-Plot (B), aus dem man nach Gleichung 2.9 (S.37) die spezifische Oberfläche S_{BET} erhält. Ebenfalls wird der t-Plot (C) dargestellt, aus dem das Mikroporenvolumen ($V_{Mikroporen} = 0,0018 \text{ ml/g}$) und die Mesoporen-Oberfläche ($S = 9,3 \text{ m}^2/\text{g}$) abgeschätzt werden kann. Das Mikroporenvolumen ist im Vergleich zum gesamten (spezifischen) Porenvolumen ($0,042 \text{ ml/g}$) sehr klein, daher sollten bei diesem Träger keine Mikroporen vorliegen. Außerdem liegt ein großer Teil der gesamten Oberfläche als Mesoporen vor. Die Porengrößenverteilung nach Barrett, Joiner, Halenda (D) gibt die Verteilung der Poren wieder. Deutlich ist das Maximum der Porenverteilung bei einem Radius $r = 2 \text{ nm}$ (bzw. einem Porendurchmesser von 4 nm) erkennbar.

Tabelle A.4: Übersicht der Resultate der N_2 -Physisorptionsmessungen. Dargestellt sind die spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller (S_{BET}), die nach Barrett, Joyner, Halenda (BJH) bzw. Horvath-Kavazoe (HK) bestimmten maximalen Porendurchmesser und das spezifische Porenvolumen.

Probe	$S_{BET} [\text{m}^2/\text{g}]$	maximaler Porendurchmesser [nm]	mittlerer Porendurchmesser [nm]	spezifisches Porenvolumen [ml/g]
<i>Au/SiO₂-I</i>	171	42 (BJH)	42 (BJH)	0,85
<i>Au/TiO₂-SG</i>	117	n.b. ¹	n.b. ¹	0,17
<i>Au/TiO₂-I</i>	42	36(BJH)	35(BJH)	0,42
<i>Au/TiO₂-DP</i>	42	32(BJH)	29(BJH)	0,42
<i>Au/ZrO₂^{am}-F1</i>	151	$\leq 2 \text{ nm}$ (HK)	n.b. ¹	0,37
<i>Au/ZrO₂^{am}-DP1</i>	127	$\leq 2 \text{ nm}$ (HK)	n.b. ¹	0,10
<i>Au/ZrO₂^{am}-DP9</i>	91	$\leq 2 \text{ nm}$ (HK)	n.b. ¹	0,16
<i>Au/ZrO₂^{am}-DP12</i>	53	3 (BJH)	10 (BJH)	0,13
<i>ZrO₂</i>	12	4 (BJH)	125 (BJH)	0,42
<i>In/ZrO₂^{am}-I</i>	53	3 (BJH)	10 (BJH)	0,13
<i>ZnO</i>	15	44 (BJH)	45 (BJH)	0,55
<i>Gold-Pulver</i>	0,033	n.b. ¹	n.b. ¹	n.b. ¹

¹ nicht bestimmt

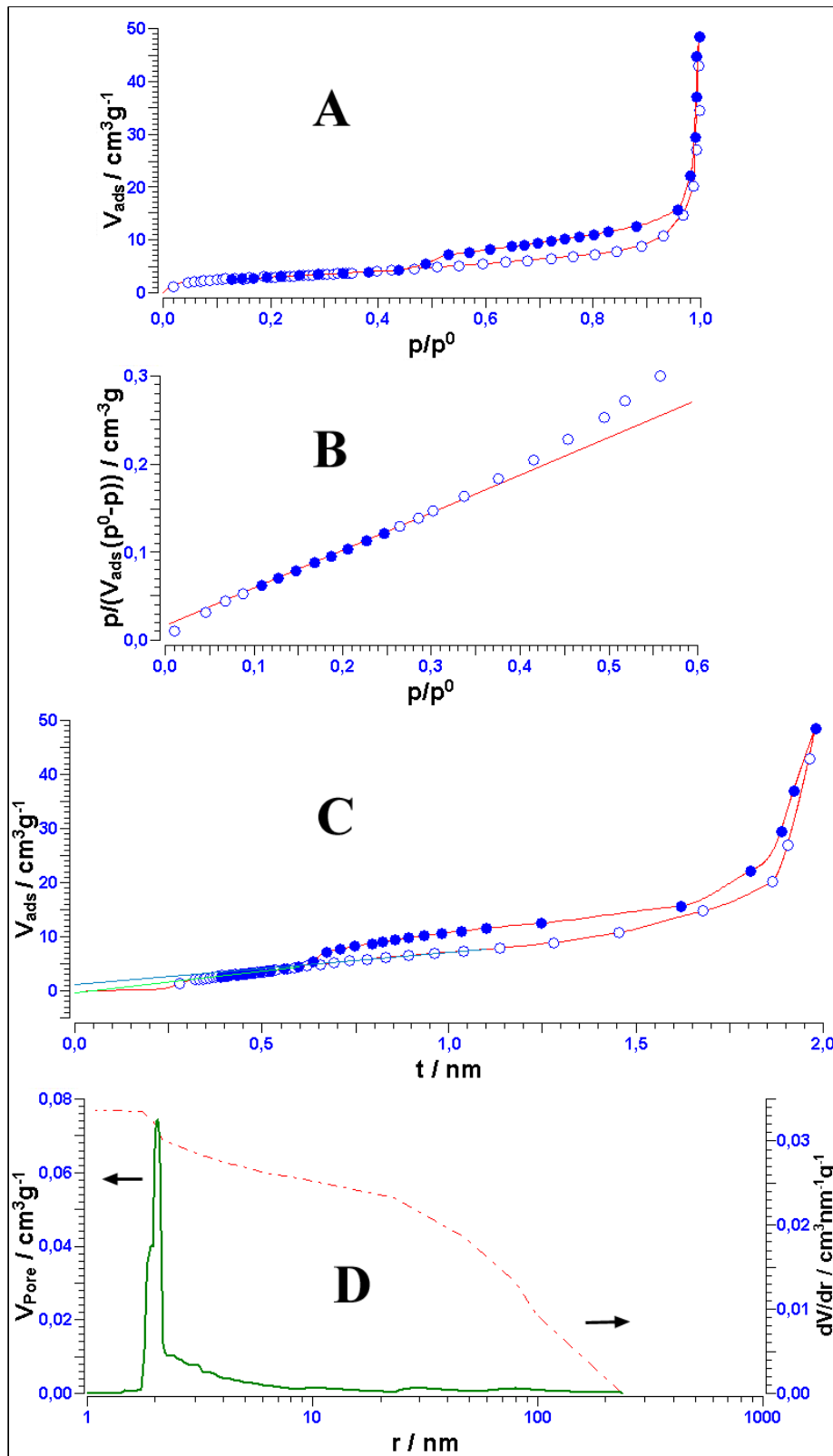


Abbildung A.1: Exemplarische Zusammenstellung der für die Auswertung der N_2 -Physorption verwendeten Kurven für monoklines ZrO_2 : Adsorptions-/Desorptionsisotherme (A), BET-Plot (B), t-Plot (C) und Porengrößenverteilung (V_{Pore}) nach BJH bzw. kumulatives Porenvolumen (D). Die offenen Symbole entsprechen den Meßpunkten der Adsorption, geschlossene Symbole denen der Desorption.

A.3 TEM: Partikelgrößen, Dispersität, Bedeckungsgrad

In Tabelle A.5 sind alle aus den TEM-Untersuchungen abgeleiteten Mittelwerte und mittleren quadratischen Abweichungen der Gold-Partikelgrößen dargestellt. Die Grundlagen aller Berechnungen sind auf S. 35 zusammengestellt. Für $d_{Au}^{LogNormal}$ wurden nur dann Werte angegeben, wenn tatsächlich eine logarithmische Verteilung vorlag. Werte für die oberflächengemittelten Partikelgrößen $d_{Au}^{OF-gemittelt}$ wurden nur dann angegeben, wenn verschiedene Katalysatoren mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen verglichen werden sollten. Nur in diesen Fällen wurde (aus den oberflächengemittelten Partikelgrößen) die Dispersität D (Verhältnis $\frac{\text{Oberflächenatomzahl}}{\text{Volumenatomzahl}}$) berechnet. Dafür wurde ein "Zwiebelschalenmodell" verwendet [109]. Ausgehend von der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle für Gold wird hier sukzessive eine vollständige atomare Schale (=1 Monolage) nach der anderen hinzugefügt. Im Rahmen dieses Modells ist der mittlere Partikeldurchmesser d_{Au} mit der Anzahl der Schalen v verknüpft:

$$d_{Au} \simeq 2 a_{NN} v \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist a_{NN} ($a_{NN} = \frac{0,4077 \text{ nm}}{\sqrt{2}}$) der Abstand nächster Nachbarn. Aus der auf diese Weise ermittelten Schalenzahl v ist die Gesamtatomzahl pro Partikel N_{Ges} berechenbar:

$$N_{Ges, Au} = 10 \frac{v^3}{3} + 5v^2 + 11 \frac{v}{3} + 1 \quad (\text{A.2})$$

Die Anzahl der Atome in der äußersten Schale (der Oberfläche) ist:

$$N_{OF} = 10 v^2 + 2 \quad (\text{A.3})$$

Die Dispersität D berechnet sich dann wie folgt:

$$D = \frac{N_{OF}}{N_{Ges, Au}} = \frac{30 v^2 + 6}{10v^3 + 15 v^2 + 10 v + 3} \quad (\text{A.4})$$

Für die Berechnung der Dispersität des Goldpulvers aus den Daten der N_2 -Physisorption wurde $N_{Ges, Au} = \frac{m_{Ges, Au}}{M_{Au}}$ angesetzt. Außerdem sollte gelten:

$$S_{BET} = \frac{OF}{m_{Ges}} = \frac{N_{OF} * A * L}{m_{Ges}} \quad (\text{A.5})$$

Dabei ist A ($A = \pi r_{Au}^2$, $r_{Au} = 0,135 * 10^{-9} \text{ nm}$ [102]) die von einem Goldatom eingenommene Fläche und L ($L = 6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) die Avogadrozahl, also die Zahl der Goldatome

pro mol. Damit berechnet sich die Dispersität des Goldpulvers $D_{\text{Goldpulver}}$ aus:

$$D_{\text{Goldpulver}} = \frac{N_{OF}}{N_{Ges, Au}} = \frac{S_{BET} * M_{Au}}{A * L} \quad (\text{A.6})$$

Aus der auf diese Weise bestimmten Dispersität kann mit Hilfe von Gleichung A.1 und Gleichung A.4 formal eine mittlere Partikelgröße berechnet werden.

Unter der Voraussetzung, daß sich das als Zweitmetall nachträglich zugegebene Indium ausschließlich an der Goldpartikel-Oberfläche anlagert, kann man mit Hilfe des Zwiebelschalenmodells [109] einen *formalen mittleren Bedeckungsgrad* BG der Goldpartikel durch das Indium angeben.

Unter der vereinfachenden Annahme übereinstimmender Kristallstrukturen von Indium und Gold ergibt sich nach Gleichung A.3 die Atomanzahl für eine vollständige Bedeckung eines Partikels (mit dem Durchmesser d_{Au}) mit einer Monolage Indium zu:

$$N_{OF} = 10(v + 1)^2 + 2 \quad (\text{A.7})$$

Für eine vollständig homogene Verteilung des Indiums entspricht das atomare Verhältnis $\frac{In}{Au}$ in einem einzelnen Partikel dem makroskopischen molaren Verhältnis von Indium und Gold. Die Zahl von Indium-Atomen N_{In} berechnet sich dann aus:

$$N_{In} = N_{Ges, Au} \frac{In}{Au} \quad (\text{A.8})$$

Der formale mittlere Bedeckungsgrad BG ist dann:

$$BG = \frac{N_{In}}{N_{OF}} \quad (\text{A.9})$$

Da die Zahl der Indiumatome, die für den Aufbau einer vollständigen Schale benötigt werden, von der mittleren Gold-Partikelgröße des monometallischen Systems abhängt, können für gleiche makroskopische molare In:Au-Verhältnisse unterschiedliche Bedeckungsgrade resultieren, wenn die mittleren Partikelgrößen unterschiedlich sind.

Tabelle A.5: Aus TEM bestimmte mittlere Goldpartikeldurchmesser und abgeleitete Dispersitäten.

Probe	d_{Au}	$d_{Au}^{LogNormal}$	$d_{Au}^{OF-gemittelt}$	D^1
<i>Au/SiO₂-I</i>	$3,8 \pm 2,3$			
<i>Pt/ZrO₂-I</i>	$3,3 \pm 2,5$			
<i>Au/ZrO₂-DP22 R300</i>	$6,4 \pm 4,2$	$4,4 \pm 0,3$	$7,6 \pm 9,8$	0,20
<i>Au/ZrO₂-DP22 R300 18h</i>	$7,6 \pm 5,2$	$4,9 \pm 0,4$	$9,2 \pm 12,4$	0,17
<i>Au/ZrO₂-DP22 R450</i>	$6,7 \pm 3,5$	$4,8 \pm 0,4$	$8,3 \pm 9,9$	0,19
<i>Au/ZrO₂-DP23 R300</i>	$5,9 \pm 3,5$	$4,2 \pm 0,5$	$6,9 \pm 9,1$	0,22
<i>Au/ZrO₂-DP24 R300</i>	$3,3 \pm 1,4$	$3,7 \pm 0,3$	$4,0 \pm 3,9$	0,35
<i>Au/ZrO₂^{am}-DP1</i>	$3,8 \pm 2,9^2$			
<i>Au/ZrO₂^{am}-F1</i>	$1,7 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,3$		
<i>Au/ZrO₂^{am}-DP9</i>	$1,8 \pm 0,6$			
<i>Au/ZrO₂^{am}-DP12</i>	$14,8 \pm 16,8$			
<i>In/ZrO₂^{am}-I</i>	$2,4 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 1,7$	0,54
<i>Au/TiO₂-SG</i>	$1,2 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,6$	0,75
<i>Au/TiO₂-I</i>	$2,6 \pm 1,4$	$2,0 \pm 0,4$	$2,0 \pm 1,0$	0,57
<i>Au/TiO₂-DP</i>	$5,8 \pm 1,6$	$5,3 \pm 0,3$	$5,3 \pm 4,9$	0,28
<i>Au/ZnO-T R300</i>	$10,8 \pm 0,6$	$9,0 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,8$	0,19
<i>Gold-Pulver</i> ³	$9,5 \cdot 10^4$			$1,8 \cdot 10^{-4}$

¹ aus $d_{Au}^{OF-gemittelt}$ bestimmt

² eigentlich eine bimodale Verteilung (Maxima: $(2,1 \pm 1,3) \text{ nm}$ und $(7,4 \pm 5,6) \text{ nm}$)

³ aus N_2 -Physisorptionsmessungen abgeschätzte Werte

A.4 HRTEM: Bestimmung der Partikelgestalt einzelner Goldpartikel

Tabelle A.6: Darstellung der mit Hilfe von HRTEM bestimmten relativen Anteile der verschiedenen möglichen Partikelgestalten der Goldpartikel. Unterteilt wurde in einkristalline Partikel (SC), einkristalline Partikel mit planarem Defekt (ST) und Vielfachzwillinge (MTP).

Katalysator	relative Anteile [%]		
	SC	ST	MTP's
<i>Au/ZrO₂-DP24</i>	79	20	1
<i>Au/ZrO₂-DP22 R300 3 h</i>	60	15	25
<i>Au/ZrO₂-DP22 R450 3 h</i>	65	5	30
<i>Au/ZrO₂-DP22 R300 18 h</i>	37	10	54
<i>Au/TiO₂-DP</i>	76	17	7
<i>Au/ZnO</i>	72	25	4

A.5 Meßwerte der Acroleinhydrierung

A.5.1 Auswertung der Gaschromatogramme

Tabelle A.7: Übersicht der bei der gaschromatographischen Analyse identifizierten Substanzen sowie deren Retentionszeiten und Korrekturfaktoren f_i bzw. f_j .

Substanz	Kurzbezeichnung	Retentionszeit [min]	$f_{i,j}$
C_2, C_3 -Kohlenwasserstoffe	KWS	1,995	0,800
Isopropanol	i-Pro	2,361	0,833
Propionaldehyd	PA	2,763	1
Aceton	AON	2,962	1
Acrolein	AC	3,203	1,053
n-Propanol	n-PrOH	5,598	0,833
Allylalkohol	AyOH	6,396	0,870

Die quantitative Ableitung der Meßwerte aus den integrierten Peakflächenanteilen A_i bzw. A_j der Reaktionsprodukte i bzw. des Acroleins j wurde nach der "100% - Methode" realisiert [131]. Die Molenbrüche x_i bzw. x_j ergeben sich aus:

$$x_{i,j} = \frac{A_{i,j} \cdot f_{i,j}}{\sum v_{i,j} \cdot A_{i,j} \cdot f_{i,j}} \quad (\text{A.10})$$

Dabei sind v_i bzw. v_j die jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten (für Edukte negativ, für Produkte positiv) und f_i bzw. f_j die Korrekturfaktoren (Tabelle A.7). Durch Multiplikation mit dem Stoffmengenstrom des Eduktes (Acrolein) am Reaktoreingang \dot{n}_i^0 ergeben sich die Stoffmengenströme des Eduktes \dot{n}_i bzw. der Produkte \dot{n}_j am Reaktorausgang:

$$\dot{n}_{i,j} = x_{i,j} \cdot \dot{n}_i^0 \quad (\text{A.11})$$

Der Umsatz berechnet sich daraus nach Gleichung 1.4, S.13 zu $X_i = \frac{\dot{n}_i^0 - \dot{n}_i}{\dot{n}_i^0}$. Die Produktselektivitäten berechnen sich nach Gleichung 1.10, S. 14 aus dem Stoffmengenstrom am Reaktorausgang \dot{n}_j zu: $S_j = \frac{\dot{n}_j}{\dot{n}_i^0 - \dot{n}_i}$.

A.5.2 Acroleinhydrierung: Meßwerte

Tabelle A.8: Darstellung der unkorrigierten Meßwerte der Acroleinhydrierung ($p = 2\text{MPa}$, $H_2/Ac = 20$). Angegeben sind Versuchsnummern V, Umsätze X, und Selektivitäten zu Allylalkohol (AyOH), Propionaldehyd (PA), n-Propanol (n-PrOH), C_2 , C_3 -Kohlenwasserstoffe (KWS) sowie anderen Produkten (a.P.).

V	Katalysator	Temp [°C]	$W/F_{Ac,0}$ [$\frac{g\ h}{mol}$]	X_{AC} [%]	Selektivitäten				
					AyOH	PA	n-PrOH	KWS	a.P
316	<i>Au/SiO₂-I</i>	240	15,3	1,7	23,3	74,0	0	1,2	0
		280	15,3	6,6	23,4	74,0	1,1	1,3	0
		320	15,3	26,0	25,5	71,4	2,2	2,1	0
350	<i>Pt/ZrO₂-I</i>	240	6,6	10,3	3,3	92,1	2,3	4,0	0
		240	3,3	5,3	3,6	90,3	0	3,9	0
		240	1,7	3,9	3,9	91,5	0	4,1	0
528	<i>ZrO₂</i>	240	15,3	0,3	0	100	0	0	0
531		320	15,3	2,2	5,7	89,3	1,1	3,9	0
487	<i>Au/ZrO₂-DP22</i>	240	15,3	6,2	30,0	68,3	1,1	0,5	0
	<i>R300</i>	280	15,3	12,4	39,0	57,1	2,8	1,1	0
		320	15,3	18,7	41,8	50,8	5,1	2,3	0
488	<i>Au/ZrO₂-DP22</i>	240	15,3	3,8	35,2	64,3	0	0,5	0
	<i>R400 3h</i>	280	15,3	8,8	39,7	58,7	0,9	0,8	0
		320	15,3	16,9	41,3	54,0	2,9	1,8	0
490	<i>Au/ZrO₂-DP22</i>	240	15,3	3,3	16,8	82,7	0	0,5	0
	<i>R300 18h</i>	280	15,3	3,8	21,6	77,8	0	0,7	0
		320	15,3	4,4	22,9	75,1	0,8	1,2	0
492	<i>Au/ZrO₂-DP22</i>	240	15,3	6,0	33,6	65,7	0	0,7	0
	<i>R450 3h</i>	280	15,3	9,9	35,9	60,7	1,8	1,6	0
		320	15,3	9,4	33,7	61,3	2,1	2,9	0
489	<i>Au/ZrO₂-DP23</i>	240	15,3	18,5	28,5	60,5	7,9	1,8	0
	<i>R300</i>	280	15,3	39,1	19,8	61,3	14,6	3,8	0
		320	15,3	47,9	15,4	62,7	16,9	4,6	0
530	<i>Au/ZrO₂-DP24</i>	240	3,8	5,6	26,7	67,1	3,6	2,6	0
491	<i>R300</i>	240	15,3	39,2	14,3	38,1	20,2	8,1	0
		280	15,3	54,1	10,1	35,8	37,3	15,8	0
		320	15,3	60,0	6,7	31,0	43,5	18,6	0

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.8: Fortsetzung unkorrigierte Meßwerte der Acroleinhydrierung

V	Katalysator	Temp [°C]	W/F _{Ac,0} [$\frac{g\ h}{mol}$]	X _{AC} [%]	Selektivitäten				
					AyOH	PA	n-PrOH	KWS	a.P.
369	ZrO ₂ ^{am}	240	15,3	0,3	7,3	92,7	0	0	0
328	Au/ZrO ₂ ^{am} -F1	240	15,3	2,4	17,7	72,9	0	2,2	0
		280	15,3	3,1	14,8	73,8	1,8	4,5	0
		320	15,3	4,1	17,7	65,9	5,2	7,1	0
329	Au/ZrO ₂ ^{am} -DP1	240	15,3	3,6	41,5	53,9	0	0,7	0
		280	15,3	7,6	39,7	56,2	1,3	1,1	0
		320	15,3	9,0	32,2	60,3	3,8	2,5	0
456	Au/ZrO ₂ ^{am} -DP9	240	15,3	8,7	8,8	85,2	2,7	3,3	0
		280	15,3	16,1	16,0	74,6	3,2	6,2	0
		320	15,3	30,0	20,7	67,2	5,6	6,5	0
463	Au/ZrO ₂ ^{am} -DP12	240	15,3	14,0	3,7	90,1	3,9	1,0	0
		280	15,3	17,8	4,1	90,0	3,3	1,8	0
		320	15,3	22,4	5,7	87,4	2,7	3,4	0
315	Au/TiO ₂ -SG	240	15,3	0,4	18,2	74,5	0	0	0
		280	15,3	0,5	19,0	81,0	0	0	0
		320	15,3	1,2	20,4	77,7	0	1,9	0
330	Au/TiO ₂ -I	180	15,3	9,7	42,7	50,8	3,1	1,4	0,8
		200	15,3	19,4	37,6	49,9	4,8	2,6	4,7
		240	15,3	63,6	25,7	47,8	11,5	10,4	4,5
347	Au/TiO ₂ -DP	180	15,3	8,0	40,9	55,3	1,2	0,7	1,0
		200	15,3	13,8	32,4	61,2	2,1	1,2	2,7
		240	15,3	48,0	23,3	57,8	5,5	4,6	8,7
		280	15,3	81,6	12,8	52,2	14,5	12,0	8,3
545	Au/ZnO-T R300	320	7,4	4,5	31,8	57,3	0	11,0	0
475	Au/ZnO-I1	240	15,3	2,0	7,9	78,8	0,7	1,3	0
		280	15,3	3,6	17,7	64,6	8,4	2,8	0
		320	15,3	9,5	27,0	57,2	6,3	9,1	0
498	Au-In/ ZrO ₂ -DP22-1	280	15,3	1,9	33,6	64,9	0	1,4	0
		320	15,3	5,2	48,5	50,0	0	1,3	0
499	Au-In/ ZrO ₂ -DP22-2	280	15,3	2,1	11,6	77,3	8,4	2,5	0
		320	15,3	3,6	22,6	68,4	6,5	2,5	0

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.8: Fortsetzung unkorrigierte Meßwerte der Acroleinhydrierung

V	Katalysator	Temp [°C]	$W/F_{Ac,0}$ [$\frac{g}{mol}$]	X_{AC} [%]	Selektivitäten				
					AyOH	PA	n-PrOH	KWS	a.P.
460	<i>In/ZrO₂^{am}-I</i>	240	15,3	5,2	2,4	91,1	1,0	2,1	0
		280	15,3	6,3	3,6	88,2	1,6	3,8	0
		320	15,3	12,4	6,1	84,1	2,5	5,8	0
348	<i>Au-In/ZrO₂^{am}</i>	280	15,3	1,8	46,5	52,8	0	0,7	0
	<i>-DP1</i>	320	15,3	6,0	52,0	46,0	0,5	1,2	0
474	<i>Au-In/ZnO-T R300</i>	280	15,3	1,9	25,6	62,6	0	1,9	0
		320	15,3	5,9	41,1	49,7	2,1	4,9	0
467	<i>Goldpulver</i>	240	66,3	11,9	6,5	92,9	0,2	0,4	0
467		280	66,3	21,1	14,5	83,5	1,6	0,4	0
477		320	66,3	ca.60	ca.10	ca.80	ca.7	ca.0,5	0

A.5.3 Acroleinhydrierung: Korrigierte Meßwerte

Für Umsätze deutlich unterhalb etwa 10% ist, insbesondere bei Betrachtung der Meßwerte bei 320°C, oft die Blindaktivität des Reaktors nicht vernachlässigbar. Bleibt dieser Einfluß unberücksichtigt, können die Meßwerte verfälscht werden, da die Blindreaktion fast ausschließlich Propionaldehyd erzeugt. Für die Berechnung der korrigierten Aktivitäten und Selektivitäten wurde eine vollständige Additivität der eigentlichen katalytischen Reaktion und der Blindreaktion des Reaktors vorausgesetzt. Dann gilt für die Ausbeute A_i des Produktes i :

$$A_i^{\text{gemessen}} = A_i^{\text{Katalysator}} + A_i^{\text{Blindreaktion}} \quad (\text{A.12})$$

bzw.:

$$X_{Ac}^{\text{gemessen}} * S_i^{\text{gemessen}} = X_{Ac}^{\text{Katalysator}} * S_i^{\text{Katalysator}} + X_{Ac}^{\text{Blindreaktion}} * S_i^{\text{Blindreaktion}} \quad (\text{A.13})$$

Daraus lassen sich die korrigierten Umsätze $X_{Ac}^{\text{Katalysator}}$ bzw. Selektivitäten $S_i^{\text{Katalysator}}$ berechnen¹. Die TOF wurden aus den mit Hilfe der Blindumsätze korrigierten und auf die Goldmassen bezogenen spezifischen Aktivitäten r_i

$$r_i = \frac{X_i}{\left(\frac{m_{Me}}{n_i}\right)} * \frac{1}{m_{Kat}} \quad (\text{A.14})$$

entsprechend Gleichung 1.5 und Gleichung 1.6 (S. 13) und dem Dispersionsgrad D aus Tabelle D nach Gleichung 1.9 (S. 14) berechnet:

$$TOF = r_i \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{Au} \text{ s}} \right] * \frac{M_{Au} [\text{g/mol}]}{m_{Me} [\text{g}] * D} \quad (\text{A.15})$$

Dabei ist M_{Au} die molare Masse von Gold ($M_{Au} = 196.97 \text{ g/mol}$). Die auf diese Weise erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle A.9 zusammengestellt.

¹Aus Gründen der Einheitlichkeit werden diese korrigierten Größen weiterhin mit X_{Ac} bzw. S_i bezeichnet.

Tabelle A.9: Meßwerte der Acroleinhydrierung bei korrigierter Blindreaktion des Reaktors ($p = 2\text{MPa}$, $W/F_{Ac,0} = 15,3\text{ghmol}^{-1}$, $H_2/Ac = 20$). Bei allen mit ¹ gekennzeichneten Meßwerten war eine Korrektur der Blindreaktion nicht notwendig, da sich dadurch die Selektivitäten im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht merklich ändern.

V	Katalysator	ϑ [°C]	X_{AC} [%]	r_i [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{gAu}\cdot\text{s}}$]	TOF [s^{-1}]	Selektivitäten				
						AyOH	PA	n-PrOH	KWS	a.P.
316	Au/SiO_2-I^1	240	2	19	—	23	74	0	1	0
		280	7	70	—	23	74	1	1	0
		320	26	295	—	26	71	2	2	0
350	Pt/ZrO_2-I^1	240	2	4	$4 \cdot 10^3$	4	92		4	0
528	ZrO_2	240	0		—	—	—	—	—	—
531		320	1		—	1	90	1	6	0
487	Au/ZrO_2-DP22	240	5	49	0,045	33	66	1	1	0
	$R300$	280	12	97	0,095	41	55	3	1	0
		320	18	146	0,144	44	49	5	2	0
488	Au/ZrO_2-DP22	240	3	26	0,026	41	59	—	1	0
	$R400\ 3h$	280	8	67	0,066	42	56	1	1	0
		320	16	131	0,129	43	52	3	2	0
490	Au/ZrO_2-DP22	240	3	22	0,022	20	80	—	1	0
	$R300\ 18h$	280	3	26	0,026	25	75	—	1	0
		320	4	29	0,028	27	72	1	1	0
492	Au/ZrO_2-DP22	240	5	44	0,045	37	63	—	1	0
	$R450\ 3h$	280	9	76	0,079	38	59	2	2	0
		320	9	70	0,072	37	59	3	3	0
489	Au/ZrO_2-DP23	240	18	203	0,182	29	60	8	2	0
	$R300$	280	39	437	0,391	20	61	15	4	0
		320	47	534	0,478	16	60	17	5	0
530	Au/ZrO_2-DP24	240	5	213	0,120	28	66	4	3	0
491	$R300$	240	39	379	0,213	15	58	21	8	0
		280	54	525	0,296	10	35	38	16	0
		320	59	580	0,327	7	29	44	19	0
369	ZrO_2^{am}	240	0	—	—	—	—	—	—	—
328	$Au/ZrO_2^{am}-F1^1$	240	2	41	—	19	78	0	3	0
		280	3	56	—	15	73	2	5	0
		320	4	74	—	18	70	5	7	0

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.9: Fortsetzung Meßwerte der Acroleinhydrierung

V	Katalysator	ϑ [°C]	X_{AC} [%]	r_i [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{Au}\cdot\text{s}}$]	TOF [s^{-1}]	Selektivitäten				
						AyOH	PA	n-PrOH	KWS	a.P.
329	$Au/ZrO_2^{am}-DP1^1$	240	4	54	0,037	42	56	0	1	0
		280	8	115	0,063	40	56	1	1	0
		320	9	136	0,074	32	60	4	3	0
456	$Au/ZrO_2^{am}-DP9$	240	9	141	–	9	83	3	3	0
		280	16	261	–	16	73	3	6	0
		320	30	486	–	21	66	6	6	0
463	$Au/ZrO_2^{am}-DP12$	240	12	183	–	4	90	2	1	0
		280	15	232	–	4	90	3	2	0
		320	17	293	–	6	88	3	4	0
315	Au/TiO_2-SG^1	240	0,4	2	0,0004	19	79	2	0	0
		320	1	4	0,001	20	76	1	2	0
330	Au/TiO_2-I^1	180	10	61	0,021	43	51	3	1	1
		200	19	121	0,042	38	50	5	3	5
		240	64	400	0,138	26	48	11	10	6
347	Au/TiO_2-DP^1	180	8	85	0,085	41	55	1	1	1
		200	14	147	0,112	32	61	2	1	3
		240	48	513	0,388	23	58	5	5	9
		280	82	872	0,660	13	52	15	12	8
475	$Au/ZnO-T R300$	320	7	83	0,103	34	47	10	12	0
546		320	3	80	0,093	39	47	0	14	0
498	$Au-In/ZrO_2-DP22-1$	320	4	36	0,035	56	43	0	1	0
499	$Au-In/ZrO_2-DP22-1$	320	3	23	0,023	27	63	7	3	0
460	$In/ZrO_2^{am}-I$	240	3	23	0,009	2	91	1	2	0
		280	4	34	0,012	4	88	2	4	0
		320	7	66	0,024	6	84	3	6	0
348	$Au-In/ZrO_2^{am}-DP1$	240	1	5	0,025	35	65	0	0	0
		280	2	27	0,015	47	53	0	1	0
		320	6	91	0,050	52	46	1	1	0
334	$Au-In/TiO_2-I^1$	200	1	5	0,002	16	44	1	0	44

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.9: Fortsetzung Meßwerte der Acroleinhydrierung

V	Katalysator	ϑ [°C]	X_{AC} [%]	r_i [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{Au} \cdot \text{s}}$]	TOF [s^{-1}]	Selektivitäten				
						AyOH	PA	n-PrOH	KWS	a.P.
		240	2	12	0,004	16	44	0	0	39
		280	9	56	0,019	20	46	1	1	32
474	<i>Au-In/ZnO-T R300</i>	320	4	42	0,052	63	39	4	5	0
467	<i>Goldpulver</i> ¹	240	12	0,50	0,55	7	93	0	0	0
467		280	21	0,88	0,96	15	84	2	0	0
477		320	ca.60	2,5	ca.2,75	ca.10	ca.80	ca.7	ca.2	0

A.5.4 Ausbeuten, spezifische Ausbeuten

Tabelle A.10: Ausbeuten A_i ($A_i = X * S_i$) für ausgewählte Katalysatoren und Temperaturen ($p = 2\text{MPa}$, $W/F_{Ac,0} = 15,3\text{ g h mol}^{-1}$, $H_2/Ac = 20$). Alle Berechnungen wurden auf Basis der korrigierten Meßwerte durchgeführt.

V	Katalysator	Temp. [°C]	X _{Ac}	Ausbeute A_i [%]			
			[%]	AyOH	PA	n-PrOH	KWS ¹
487	<i>Au/ZrO₂-DP22</i>	320	9	8	9	1	0,4
498	<i>Au-In/ZrO₂-DP22-1</i>	320	4	2	2	0	0,04
499	<i>Au-In/ZrO₂-DP22-2</i>	320	3	1	2	0,2	0,1
365	<i>Au/ZrO₂^{am}-DP1</i>	320	²	9	5	0,2	0,2
348	<i>Au-In/ ZrO₂^{am}-DP</i>	320	²	3	3	0,1	0,1
330	<i>Au/TiO₂-I</i>	240	64	17	31	7	10
334	<i>Au-In/TiO₂-I</i>	240	2	0,3	1	0	0,8
475	<i>Au/ZnO-I</i>	320	7	3	3	1	0,5
474	<i>Au-In/ZnO-I</i>	320	4	2	1	0,1	0,2
347	<i>Au/TiO₂-DP</i>	180	8	3	4	0,1	0,2
		240	82	11	28	2	7
491	<i>Au/ZrO₂-DP24</i>	240	5	6	23	8	3

¹ einschließlich anderer Produkte (a.P.)

² Aufgrund bimodaler Partikelgrößenverteilungen

können keine sinnvollen Dispersitäten und damit auch keine TOF angegeben werden.

Tabelle A.11: Site-Time-Yields STY_i ($STY_i = TOF * S_i$) für ausgewählte Katalysatoren ($p = 2\text{MPa}$, $W/F_{Ac,0} = 15,3\text{ g h mol}^{-1}$, $H_2/AC = 20$). Alle Berechnungen wurden auf Basis der korrigierten Meßwerte durchgeführt. Aufgrund bimodaler Partikelgrößenverteilungen können für $Au/ZrO_2^{am}\text{-DP1}$ und $Au\text{-In}/ZrO_2^{am}\text{-DP1}$ keine sinnvollen Dispersitäten und damit auch keine TOF bzw. STY_i angegeben werden.

V	Katalysator	Temp. [°C]	TOF	STY_i [s^{-1}]			
			[s^{-1}]	AyOH	PA	n-PrOH	KWS ¹
487	$Au/ZrO_2\text{-DP22}$	320	0,144	0,063	0,071	0,007	0,003
498	$Au\text{-In}/ZrO_2\text{-DP22-1}$	320	0,035	0,020	0,015	0	0,004
499	$Au\text{-In}/ZrO_2\text{-DP22-2}$	320	0,023	0,006	0,014	0,002	0,001
330	$Au/TiO_2\text{-I}$	240	0,138	0,036	0,066	0,015	0,022
334	$Au\text{-In}/TiO_2\text{-I}$	240	0,004	0,001	0,002	0	0,002
475	$Au/ZnO\text{-I}$	320	0,103	0,035	0,048	0,006	0,012
474	$Au\text{-In}/ZnO\text{-I}$	320	0,052	0,033	0,016	0,001	0,002
347	$Au/TiO_2\text{-DP}$	180	0,085	0,035	0,047	0,001	0,002
		240	0,388	0,089	0,225	0,019	0,054
491	$Au/ZrO_2\text{-DP24}$	240	0,213	0,032	0,124	0,045	0,017

¹ einschließlich anderer Produkte (a.P.)

A.6 Stofftransportphänomene

Bei heterogenen Reaktionssystemen hängt der Ablauf der Reaktion häufig nicht nur von der Kinetik der katalysierten chemischen Reaktion ("Mikrokinetik") ab, sondern es ist auch ein zusätzlicher Einfluß möglich, der mit Stofftransportvorgängen an der Phasengrenzfläche (äußerer Stofftransport) und innerhalb der Katalysatorphase (interner Massentransport oder Porendiffusionsregime) zusammenhängt. Diese Einflüsse werden unter dem Begriff "Makrokinetik" zusammengefaßt [132].

Äußere Stofftransportvorgänge schließen die Diffusion der reagierenden Moleküle zur Oberfläche und die Diffusion der desorbierenden Produkte in die umgebende Gasphase ein. Bei innerem Stofftransport wird die Diffusion in die Poren des Katalysator(korn)s betrachtet.

Hier ist allein die Mikrokinetik von Interesse, daher sind zusätzliche Stofftransporteinflüsse nicht erwünscht. Transportvorgänge spielen eine Rolle, wenn deren Geschwindigkeit klein gegenüber derjenigen der chemischen Reaktion ist.

A.6.1 Allgemeines

Ob der innere Stofftransport eine Rolle spielt, kann entweder experimentell ermittelt² oder anhand von Modellrechnungen abgeschätzt werden. Für die im Folgenden vorgestellten Rechnungen wird das Modell einer porösen Katalysator(korn)kugel im stationären Zustand unter isothermen Bedingungen zu Grunde gelegt. Äußerer Stofftransport soll keine Rolle spielen³ und der Diffusionsvorgang durch das erste Ficksche Gesetz beschreibbar sein.

Für eine ausführliche und umfassende Beschreibung der physikalisch-chemischen Grundlagen, mit denen Diffusionsvorgänge in Poren beschrieben werden können, sei an dieser Stelle auf die Monographie von Baerns et al. [132] verwiesen. Als Resultat dieser Überlegungen ergibt sich der Katalysatorwirkungsgrad oder Porennutzungsgrad (das Verhältnis meßbare "effektive" Reaktionsgeschwindigkeit zu Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stofftransporteinfluß) η :

$$\eta = \frac{3}{\Psi} \left(\frac{1}{\tanh \Psi} - \frac{1}{\Psi} \right) \quad (\text{A.16})$$

Dabei ist Ψ der Thiele-Modul, der in einer modifizierten, parameterunabhängigen Darstellung als Weisz-Modul Φ bezeichnet wird:

$$\Phi = L_C^2 \frac{m+1}{2} \frac{r_{effektiv}}{D_{eff} * c_{A,OF}} \quad (\text{A.17})$$

²Der Umsatz darf nicht absinken, wenn bei Verwendung desselben Katalysators dessen Korngröße erhöht wird.

³Andernfalls wären erhöhte Selektivitäten der Folgereaktion von Allylalkohol und/oder Propionaldehyd bzw. C_2 , C_3 -Kohlenwasserstoffe zu erwarten.

$m...$	Reaktionsordnung
$L_C...$	charakteristische Länge $\approx \frac{\text{Volumen der Katalysatorkugel}}{\text{äußere Oberfläche der Katalysatorkugel}}$ [cm]
$r_{effektiv}...$	gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeit [$mol/(g_{Kat}h)$]
$D_{eff}...$	Porendiffusionskoeffizient [$\frac{m^2}{s}$]
$c_{A,OF}...$	Konzentration des betrachteten Stoffes an der Oberfläche [mol/cm^3]

Für $\Phi < 0,9$ ist der Porenwirkungsgrad $\eta \geq 0,95$. In diesem Bereich sollte innerer Stofftransport keine Rolle spielen. Dabei ist zu beachten, daß in porösen Medien die Diffusion durch die Beschaffenheit des Katalysatorkorns beeinflusst wird.

1. *Molekulare Diffusion.* Hiermit wird der Grenzfall großer Poren beschrieben, d.h. die Porenwände sind nicht involviert. Die Bestimmung von D_{eff} erfolgt aus der Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes auf verschiedene Grenzfälle der Diffusion in Poren.

$$D_{eff}^{Molekular} = \frac{D_m \varepsilon_p}{\tau} [cm^2/s] \quad (A.18)$$

Dabei ist D_m der molekulare Diffusionskoeffizient ($D_m = 1,05 \frac{m^2}{s}$ [133]), ε_p die Porösität ($\varepsilon_p = \frac{\text{Porenvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} \approx 0,7$) und τ der Tortuositäts- oder Labyrinthfaktor, ein Maß für den Grad der Porenquerverbindung ($\tau \approx 3$).

2. *Knudsen-Diffusion.* Wenn der Porendurchmesser des Trägers kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist, stoßen die Moleküle häufiger gegen die Porenwände. Unter den gegebenen Bedingungen ($p = 2 MPa$) tritt Knudsen-Diffusion für Porendurchmesser unterhalb von 5 nm auf. Der Diffusionskoeffizient $D_{eff}^{Knudsen}$ ergibt sich aus:

$$D_{eff}^{Knudsen} = 4850 * d_p \sqrt{\frac{T}{M_T}} [cm^2/s] \quad (A.19)$$

mit dem (maximalen) Porendurchmesser d_p [cm], der Temperatur T [K] und dem Molekulargewicht M_T [g/mol] des Trägers.

3. Im Übergangsbereich dieser Grenzfälle tragen beide Arten von Diffusion bei:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{eff}^{Molekular}} + \frac{1}{D_{eff}^{Knudsen}} \quad (A.20)$$

A.6.2 Formale Prüfung eines möglichen Stofftransporteinflusses

Es soll anhand des dargestellten Modells abgeschätzt werden, ob innerer Stofftransportphänomene unter den gewählten Versuchsbedingungen von Relevanz sind. Ausgewählt wurde jeweils eine repräsentative Probe auf den wichtigsten untersuchten Trägern. Die zur Berechnung verwendeten Stoffgrößen sind in Tabelle A.12 zusammengestellt. Für alle Abschätzungen wurde $L_C = \frac{r_K}{3}$ zu Grunde gelegt [132]. Als Reaktionsordnung wurde $m = 0$ und als Dichte

des Katalysatorkorns $\rho = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ angenommen. Im folgenden werden die durchgeführten Berechnungen beispielhaft für $\text{Au}/\text{ZrO}_2^{\text{am}}\text{-F1}$ demonstriert:

- molekularer Diffusionskoeffizient: $D_{eff}^{\text{Molekular}} = \frac{D_m \varepsilon_p}{\tau} = \frac{1,05 \cdot 0,7}{3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 0,245 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
- Knudsen-Diffusionskoeffizient: $D_{eff}^{\text{Knudsen}} = 4850 \cdot d_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M_T}} = 4850 \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{573}{123}} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 0,002 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
- Übergangsbereich: $D_{eff} = 1 / \left(\frac{1}{D_{eff}^{\text{Molekular}}} + \frac{1}{D_{eff}^{\text{Knudsen}}} \right) = 0,002 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
- charakteristische Länge: $L_C = \frac{r_k}{3} = \frac{0,05 \text{ cm}}{3} = 0,017 \text{ cm}$
- effektive Reaktionsgeschwindigkeit: $r_{eff} = \frac{X_{Ac}}{\left(\frac{W}{F}\right)_{Ac,0}} = \frac{0,041}{15,3} \frac{\text{mol}}{\text{gKath}} = 0,0016 \frac{\text{mol}}{\text{gKath}}$
- Die Konzentration des Acroleins $c_{Ac,OF}$ an der Katalysatoroberfläche ist aus der Konzentration des Acroleins in der (Haupt-) Gasphase c_{Ac} bestimmbar, die näherungsweise aus der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = nRT$ abgeleitet werden kann. Es ergibt sich $c_{Ac} = \frac{n_{Ac}}{V} = \frac{p}{R \cdot T} = \frac{\frac{1}{21} \cdot 2 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2}{8314,41 \frac{\text{Nm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 573 \text{ K}} = 2,23 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$. Daraus kann mit Hilfe der Beziehung

$$r_{eff} = k_G \cdot S_{BET} \cdot (c_{Ac} - c_{Ac,OF}) \quad (\text{A.21})$$

bzw.

$$c_{Ac,OF} = c_{Ac} - \frac{r_{eff}}{k_G \cdot S_{BET}} \quad (\text{A.22})$$

$c_{Ac,OF}$ abgeleitet werden [132]. Die einzige Unbekannte ist hier der Stoffübergangskoeffizient k_G für die Grenzschicht an der Katalysatoroberfläche ($r_{eff} = 0,0016 \text{ mol}/(\text{gKath})$, $S_{BET} = 151 \text{ m}^2/\text{g}$). Dieser ist mit der Sherwoodzahl Sh verknüpft:

$$k_G = \frac{Sh \cdot D_{Ac}}{2 \cdot r_K} \quad (\text{A.23})$$

Die dimensionslose Kenngröße Sh ergibt sich für laminare Strömung in einem Rohr zu:

$$Sh = 2 \cdot \text{Re}^{0,5} \text{Sc}^{0,5} \left(\frac{d_R}{L_R} \right)^{0,5} \quad (\text{A.24})$$

Dabei ist Re ($\text{Re} = \frac{d_R \cdot v_{Ac}}{V}$) die Reynolds-Zahl, Sc ($\text{Sc} = \frac{V}{D_{Ac}}$) die Schmidt-Zahl, d_R der Reaktor-Innendurchmesser ($d_R = 0,7 \text{ cm}$), L_R die Reaktorlänge (angesetzt wurde hier die Schütthöhe: $L_R \simeq 1 \text{ cm}$), v_{Ac} die Strömungsgeschwindigkeit des Acroleins ($v_{Ac} = 2,6 \frac{\text{cm}}{\text{h}}$, diese folgt aus dem Volumenstrom von $1 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}}$) und V die kinematische Viskosität. Letztere fällt bei der Berechnung von Sh heraus, so daß sich nach Einsetzen aller Größen die Sherwoodzahl nach Gleichung A.24 zu $Sh = 0,02$ und der Stoffübergangskoeffizient nach Gleichung A.23 zu $k_G = 0,64 \text{ cm}/\text{h}$ ergibt. Nach Gleichung A.22 gilt damit wegen

$$\frac{r_{eff}}{k_G \cdot S_{BET}} = 1,65 \cdot 10^{-9} \ll c_{Ac} = 2,23 \cdot 10^{-5} \text{ in guter Näherung: } c_{Ac,OF} \simeq c_{Ac} = 2,23 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}.$$

Tabelle A.12: Verwendete Stoffgrößen zur Abschätzung eines möglichen Einflusses von Stofftransportphänomenen.

Parameter	<i>Au/ZrO₂^{am}-F1</i>	<i>Au/ZrO₂-DP22</i>	<i>Au/TiO₂-DP</i>	<i>Au/ZnO-T R300</i>
<i>T</i> [K]	513	513	513	573
<i>d_P</i> [nm]	2	4 ¹	36	44 ²
<i>S_{BET}</i> [m ² /g]	151	12 ¹	42	15 ²
<i>M_T</i> [g/mol]	123	123	80	81
<i>D_{eff}</i> ^{Molekular} [$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]	0,245	0,245	0,245	0,245
<i>D_{eff}</i> ^{Knudsen} [$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]	0,002	0,004	0,044	0,057
<i>D_{eff}</i> [$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]	0,002	0,004	0,037	0,046
<i>L_C</i> [cm]	0,017	0,017	0,017	0,017
<i>r_{eff}</i> [mol/(g _{Kat} h)]	0,0016	0,0037	0,009	4 · 10 ⁻⁴
<i>c_{Ac,OF}</i> [mol/cm ³]	2,23 · 10 ⁻⁵	2,23 · 10 ⁻⁵	2,23 · 10 ⁻⁵	1,99 · 10 ⁻⁵
Φ	0,543	0,675	0,355	0,006
η	0,981	0,971	0,992	1

¹ gemessen an *ZrO₂*

² gemessen an *ZnO*

Die Zahlenwerte von η werden nur wenig dadurch beeinflusst, daß für die Abschätzungen einige Parameter verwendet wurden, deren Größe nur näherungsweise bekannt ist (z.B. Reaktionsordnung, Labyrinthfaktor).

Der Porennutzungsgrad η ist in allen untersuchten Fällen > 0,95. Daraus kann geschlossen werden, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen ein innerer Stofftransporteinfluß formal auszuschließen ist.

Anhang B

Eigene Publikationen

Veröffentlichungen

1. S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, "Supported gold nanoparticles: In-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions", *Catal. Today* (2002), 72, 63-78.
2. C. Mohr, P. Claus, "Hydrogenation Properties of Supported Nanosized Gold Particles", *Science Progress*, (2001), 84 (4), 311-334.
3. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Dubiel, "Formation of silver particles and periodic precipitate layers in silicate glass by thermally assisted hydrogen permeation" (2001), *J. Phys.: Condens. Matters* 13, 525-536.
4. P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, "Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups" (2000), *J. Am. Chem. Soc.* 122, 11430-11439.
5. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, "Gold Catalysts for the Partial Hydrogenation of Acrolein" *Chem. Eng. Technol.* (2000), 23, 324-328.
6. P. Claus, H. Berndt, C. Mohr, J. Radnik, E.J. Shin, M. Keane, "Pd/MgO: Catalyst and Phenol Hydrogenation Activity" *J. Catal.* (2000), 192, 88-97.
7. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, "Gold-Katalysatoren für die partielle Hydrierung von Acrolein" *Chem. Ing. Tech.* (1999), 71, 869-873.
8. M. Dubiel, S. Brunsch, C. Mohr, H. Hofmeister, "HREM and EXAFS Characterization of Silver Particles in Glass", *Proceedings of XVIII. Int. Cong. on Glass, San Francisco 1998*, eds. M.K. Choudary, N.T. Huff, C.H. Drummond III, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 1998, 119-124., on CD-ROM

9. C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, "The influence of real structure of gold catalysts in the partial hydrogenation of Acrolein", J. Catal., eingereicht.
10. C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, "Experimental Identification of Active Sites in Selective Hydrogenation of α , β -unsaturated Aldehydes", J. Am. Chem. Soc., eingereicht.
11. J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, "On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles in dependence of pretreatment and material synthesis", Phys. Chem. Chem. Phys., eingereicht.

Tagungsbeiträge

1. C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, "Silber- und Goldnanopartikel auf oxidischen Oberflächen: Charakterisierung und Anwendung in der heterogenen Katalyse". 82. Bunsenkolloquium 2001 ("Cluster und Nanopartikel: Gezielte Steuerung von Materialeigenschaften"), HU Berlin (Vortrag).
2. C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, "Gold Katalysatoren für Selektivhydrierungen" Proceedings of GDCh Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz 2001, A68, S. 132 (Poster).
3. P. Claus, M. Lucas, C. Mohr, S. Schimpf, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister "In-depth characterization and catalytic properties of nanosized gold particles on oxide supports", 17th North American Catalysis Society Meeting (NACSM), June 3-8, 2001 Toronto, Canada, P8 (Poster).
4. P. Claus, M. Lucas, C. Mohr, S. Schimpf, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, "Supported gold nanoparticles: In-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions" Proceedings of New Industrial Uses For Gold 2001 Catalytic Gold, 2.-5.4.2001, Cape Town, South Africa., S. 7 (Poster).
5. S. Schimpf, C. Mohr, P. Claus, "Deactivation Phenomena of Catalysts used for the Hydrogenation of Glucose" 4th G.-M. Schwab-Symposium, Berlin 2001.
6. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, "Gold/Träger-Katalysatoren für Selektivhydrierungen" Proceedings of XXXVI. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Weimar 2001, 161-162.
7. M.A. Keane, E.J. Shin, C. Mohr, P. Claus, H. Berndt, J. Radnik "Selective hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Magnesia-supported Palladium Catalysts" Proceedings of XXXVI. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Weimar 2001, 128-129 (Poster).

8. M. Dubiel, C. Mohr, S. Brunsch, H. Hofmeister, "Nanoscale Ag particles in glass studied by HREM and EXAFS", Proceedings of the 12th European Congress on Electron Microscopy, Brno 2000, eds. : Frank, F. Ciampor, Czechoslovak Society for Electron Microscopy, Brno, 375-376.
9. S. Schimpf, C. Mohr, P. Claus, "Nickel- und Ruthenium-Katalysatoren für die Hydrierung von Glukose" Proceedings of XXXIII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Weimar 2000, 238-239 (Poster).
10. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Dubiel, "Periodische Ausscheidungen von Ag-Nanopartikeln in Gläsern nach Wasserstofftemperung" Proceedings of Tagung Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Dortmund (1999) in: Optik. International Journal for Light and Electron Optics Supplement 8, Vol.110 (1999), 0710 (Poster).
11. H. Hofmeister, C. Mohr, M. Lucas, P. Claus, "Supported gold catalysts for selective hydrogenation" Proceedings of EUROPACAT-IV Catalysis and chemical technologies for a sustainable future, Sept 05-10, Rimini/Italy 1999, P/I/033, 233.
12. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, "TEM/HRTEM-Charakterisierung von Silber- und Goldnanopartikeln auf SiO₂, TiO₂, ZrO₂" Proceedings of Tagung Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Dortmund (1999) in: Optik. International Journal for Light and Electron Optics Supplement 8, Vol.110 (1999), 0713 (Poster).
13. P. Claus, H. Hofmeister, A. Brückner, M. Lucas, C. Mohr, " Kleine Teilchen - Große Wirkung: Silber- und Goldnanopartikel als Hydrierkatalysatoren", 98. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Dortmund, 15.05.1999, Tagungsband ISSN: 0936-9376 (Eds. P. J. Crutzen, R. Zellner), D 71.
14. P. Claus, C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, "Partial hydrogenation of acrolein over supported gold nanoparticles", Proceedings of 5th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Aug 30-Sep 3,1999, Lyon/France, P21.
15. C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, "Gold/Träger-Katalysatoren für Selektivhydrierungen" Proceedings of XXXIV. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Friedrichroda (1999), P109, 284-285.

Dank

Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die durch ihre Unterstützung zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Peter Claus danke ich für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis, für das allzeit freundliche und förderliche Arbeitsklima sowie für die vielen hilfreichen Diskussionen und Gespräche.

Herrn Professor Hartmut Fueß danke ich für die Möglichkeit, am Fachbereich Material- und Geowissenschaften der TU Darmstadt diese Arbeit offiziell abschließen zu können.

Herrn Professor Manfred Baerns danke ich für die Möglichkeit der Durchführung eines Teils der Experimente am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA).

Herrn Professor Ulrich Gösele danke ich für die Möglichkeit, am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle die elektronenmikroskopischen Experimente durchführen zu können.

Dr. Herbert Hofmeister (MPI Halle) möchte ich ganz besonders für die umfassende Unterstützung und Hilfe bei der Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die Aufnahme vieler elektronenmikroskopischer Abbildungen sowie viele hilfreiche Diskussionen zu Meßproblemen aber auch allgemeinen Fragestellungen danken, ohne die diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Martin Lucas bin ich für die professionelle Hilfe bei der Einarbeitung in die Problematik der Acroleinhydrierung und die Durchführung der ersten Katalyseexperimente sehr dankbar. Seine langjährige Erfahrung auf diesem Arbeitsgebiet war von unschätzbarem Wert.

Bei Dr. Stenzel (MPI Halle) und Dr. Richter (Labor für Elektronenmikroskopie Halle) möchte ich mich für die umfangreiche Unterstützung bei der experimentellen Realisierung der analytischen Elektronenmikroskopie bedanken.

Frau Dambowski (ACA Berlin) gilt mein Dank für die Bestimmung der Metallgehalte mittels ICP-OES.

Allen weiteren, hier nicht namentlich aufgeführten Mitarbeitern der entsprechenden Arbeitskreise in Berlin, Halle und Darmstadt danke ich ebenfalls sehr herzlich für die jederzeit vorhandene Hilfsbereitschaft und schöne Zeit der Zusammenarbeit.

Lebenslauf

Name: Christian Mohr
geboren am: 06.10.1972 in Wittenberg
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

09/1979- 07/1989 Heinrich-Heine-Oberschule, Reinsdorf
09/1989- 07/1991 Gymnasium "Lucas-Cranach" Wittenberg
mit Abschluß Abitur

Grundwehrdienst

10/1991- 09/1992 Marburg, Dessau

Studium

10/1992 Studium der Physik, Martin-Luther-Universität Halle
10/1994 Vordiplom
5/1998 Abschluß Diplom
Diplomarbeit: "Elektronenmikroskopische Untersuchungen
von Silber-Nanopartikeln in Gläsern",
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle
9/1998-8/2000 Doktorand, Institut für Angewandte Chemie (ACA)
Berlin-Adlershof
seit 9/2000 TU Darmstadt,
MPI für Mikrostrukturphysik Halle (Gastaufenthalt)

Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner Hochschule oder Universität vorgelegt.