

Synthese und Charakterisierung von oberflächenreichem Aluminiumoxid-Xerogel

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von
Sven Kureti
aus Mannheim-Neckarau

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff
1. Gutachter: Prof. Dr. W. Weisweiler
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Kappes

Tag der mündlichen Prüfung: 04.02.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1996 bis Dezember 1999 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH) angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Weisweiler danke ich für die Themenstellung und die mir überlassenen Freiheiten.

Den Kolleginnen und Kollegen des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank gilt Frau I. Zeller für die tatkräftige Mithilfe bei den FTIR-Analysen sowie die Durchführung von Hg-Porosimetrieanalysen.

Ohne die Hilfe und das Interesse anderer Institute wäre die Arbeit in ihrer vorliegenden Form nicht möglich gewesen. Daher gilt folgenden Personen mein ganz besonderer Dank:

Herrn Dr. Sürgers (Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe) für die freundliche Bereitstellung des Diffraktometers,

Herrn Prof. Dr. D. Freude (Institut für Physik der Universität Leipzig) für die Aufnahme der ^{27}Al MAS NMR-Spektren und die stete Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dr. E. Matern (Anorganisches Institut der Universität Karlsruhe) für die Aufnahme von ^{27}Al NMR-Spektren,

Herrn Dipl.-Chem. Z. Cerny und Herrn Prof. Dr. O. Kriz (Forschungszentrum Rez/Prag) für ihr großes Interesse an der Struktur des Aluminium-2-butanolats und die Aufnahme von ^{27}Al NMR-Spektren,

Frau Krebs und Herrn Zibat (Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe) für die REM-Aufnahmen und die ESMA-Analysen.

Dem Projekt „Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung“ (PEF) sowie der DaimlerChrysler AG Stuttgart (Abt. FT1/ME, Herr Dipl.-Ing. G. Wenninger, Dr. B. Krutzsch) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiges, vereinfachtes Sol/Gel-Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe ein besonders oberflächenreiches Aluminiumoxid-Xerogel synthetisiert werden kann. Die Untersuchungen zur Sorptionsfähigkeit des Xerogels gegenüber NO_x ergeben, daß das Material in hohem Maß als Adsorbens bei der Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas von Pkw-Dieselmotoren geeignet ist. Ferner wird ein Mechanismus zur Adsorption und Desorption von NO_2 am Aluminiumoxid-Xerogel postuliert.

Bei der entwickelten modifizierten Sol/Gel-Technik wird Aluminium-2-butanolat als Precursor und Aceton als Lösemittel eingesetzt. Das für die Hydrolyse des Butanolats erforderliche Wasser wird in Abwandlung zum klassischen Verfahren als Dampf zugegeben. Diese Variante bietet den Vorteil, daß das Lyogel in einem einzigen Verfahrensschritt erhalten wird. Im Vergleich hierzu sind bei der gängigen Methode drei Verfahrensschritte erforderlich. Das gebildete Lyogel wird durch Pyrolyse in das gewünschte Aluminiumoxid-Xerogel überführt. Die spezifische Oberfläche des Xerogels beträgt $285 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Ergebnisse der ^{27}Al NMR-Spektroskopie deuten darauf hin, daß das reine Aluminium-2-butanolat hauptsächlich als Trimer vorliegt, bei dem die zwei terminalen Aluminiumatome jeweils in vierfacher und das „innere“ Aluminium in fünffacher Koordination vorliegen. Daneben existieren sehr wahrscheinlich auch dimere oder trimere Strukturen, in denen das Aluminium ausschließlich vierfach umgeben ist. Im Lyosol kommt es zur Koordination der starken Lewis-Base Aceton an das stark Lewis-saure Aluminium. Dies folgt aus den Resultaten der FTIR- und ^{27}Al NMR-Spektroskopie. Aus dem NMR-Spektrum geht hervor, daß im Gegensatz zu einer Mischung von Aluminium-2-butanolat in Benzol, bei der das tetrakoordinierte Aluminium den Hauptanteil des Aluminiums bildet, in Aceton das pentakoordinierte Aluminium die bevorzugte Spezies ist. Bei den FTIR-Experimenten ist zu beobachten, daß die Wellenzahl der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des koordinativ gebundenen Acetons gegenüber dem freien Lösemittel um 100 cm^{-1} erniedrigt ist. Eine derartige Wellenzahldifferenz deutet auf eine rein terminale Koordination des Acetons an das Aluminium hin.

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen ergeben ferner, daß im Lyosol infolge der stattfindenden Hydrolyse des Butanolats die Konzentration an OH-Gruppen mit

zunehmender Reaktionszeit kontinuierlich anwächst. Die parallel zur Hydrolyse ablaufende Polymerisation der OH- und OC₄H₉-Gruppen führt zu einem merklichen Anstieg der Viskosität des Lyosols. Zudem ist die fortschreitende Polykondensation durch die Ausbildung von hexakoordiniertem Aluminium gekennzeichnet. Während zu Reaktionsbeginn nahezu keine sechsfach umgebenen Aluminiumspezies vorhanden sind, beträgt der Anteil an hexakoordiniertem Aluminium im Lyogel, das nach der Gelierung schonend getrocknet ist, 60 %. Die Tendenz, eine möglichst hohe Koordinationszahl zu verwirklichen, ist eine typische Eigenschaft des Aluminiums und ist damit zu begründen, daß eine Valenzstabilisierung nicht durch π -Bindungen, sondern nur durch Koordination erfolgen kann.

Die Stockzeiten der Gele nehmen mit steigender Temperatur ab und mit anwachsender Al-Konzentration zu. Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, daß der Sol/Gel-Prozeß durch den Stofftransport des Wassers an die Grenzfläche zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase limitiert ist. Modellgestützte Berechnungen ergeben zum einen, daß zwischen dem flüssigem Sol und der Gasphase eine Grenzschicht existiert, in der der gesamte Transportwiderstand liegt, und zum anderen, daß die Stoffmengenstromdichte des Wassers mit zunehmender Temperatur ansteigt. Diese erhöhte Stromdichte des Wassers führt zur Verringerung der Stockzeiten bei Zunahme der Temperatur. Der gefundene lineare Zusammenhang zwischen Stockzeit und Al-Konzentration deutet darauf hin, daß bei erhöhter Al-Konzentration zur Gelierung der Reaktionsmischung auch eine entsprechend höhere Stoffmenge an Wasser erforderlich ist.

Gemäß den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie besitzt das getrocknete Lyogel weder eine Nah- noch eine Fernordnung und liegt somit in einer sogenannten superamorphen Form vor. Das Lyogel wird durch Pyrolyse (600 °C in Luft) in das gewünschte Aluminiumoxid-Xerogel überführt, welches in der Kristallstruktur der γ -Modifikation vorliegt. Allerdings ist die strukturelle Ordnung des Xerogels in gewissen Domänen gestört. Dies wird einerseits durch die breiten Reflexe im Röntgendiffraktogramm und andererseits durch die Tatsache belegt, daß bei der ²⁷Al MAS NMR-Spektroskopie noch pentakoordiniertes und im Vergleich zu idealem γ -Aluminiumoxid ein erhöhter Anteil an hexakoordiniertem Aluminium gefunden wird. Die breiten Linien im Diffraktogramm sind jedoch auch mit der Existenz kleiner Xerogelpartikel (ca. 5 nm) zu erklären. Bei Erhöhung der Kalziniertemperatur auf

950 °C geht das γ -Aluminiumoxid in die δ -Modifikation und bei 1050 °C in die thermodynamisch stabile α -Form über.

Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche erscheint die Verwendung des Xerogels als Adsorbens bei der NO_x -Minderung im Abgas von Pkw-Dieselmotoren aussichtsreich. Sorptionsexperimente ergeben, daß hauptsächlich NO_2 , jedoch kaum NO am Aluminiumoxid-Xerogel adsorbiert wird. In realitätsnahem Diesel-Modellabgas beträgt das NO_x -Aufnahmevermögen des Sorbens $1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2$ (50 °C). Allerdings nimmt die Sorptionskapazität für NO_x mit zunehmender Temperatur ab ($5,42 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2$ bei 300 °C). Einen negativen Einfluß auf die Sorptionskapazität besitzt außerdem die Dauer der thermischen Behandlung, da infolge von Sintereffekten die spezifische Oberfläche verringert wird. Das Speichervermögen nimmt nach 24 h langer Kalzinierung bei 600 °C um 52 % ab. Ein Vergleich mit Erfahrungswerten zeigt, daß die Sorptionskapazität des synthetisierten Aluminiumoxid-Xerogels dennoch für den Einsatz im Automobil als ausreichend einzustufen ist.

Mit Hilfe der insitu-DRIFT-Spektroskopie wird gezeigt, daß bei der Adsorption von NO_2 am Aluminiumoxid-Xerogel NO^+ und NO_3^- gebildet wird. Dies ist auf die Disproportionierung von NO_2 an der Oberfläche des Aluminiumoxids zurückzuführen. Das Nitrosylkation liegt in freier Form vor, kann jedoch auch mit einem Oxidanion zu Nitrit reagieren. Zudem wird das NO^+ -Ion an der Oberfläche zu NO reduziert, das entweder desorbiert wird oder an der Oberfläche verbleibt (vermutlich an einem Al^{3+} -Zentrum koordiniert). Die Reduktion des Nitrosylkations zu NO könnte gekoppelt mit der Reaktion zwischen NO_2 und einer Hydroxidgruppe zu HNO_3 erfolgen. Das bei der Disproportionierung des NO_2 gebildete Nitrat liegt zunächst ausschließlich als Nitratokomplex vor, bei dem das Nitrat als einzähniger, zweizähniger und verbrückender Ligand fungiert. Erst im weiteren Reaktionsverlauf kommt es auch zur Ausbildung von ionischem Nitrat.

Die Untersuchungen mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption am NO_2 -behandelten Aluminiumoxid ergeben zwei Desorptionsbereiche. Im ersten Intervall, das zwischen 50 und 300 °C liegt, wird sowohl NO als auch NO_2 desorbiert. Die insitu-DRIFT-Analysen legen den Schluß nahe, daß das NO aus koordiniertem NO , NO^+ und NO_2^- gebildet wird. Die Freisetzung des NO_2 kann mit der simultanen Zersetzung von Nitratokomplexen und Nitrit erklärt werden. Im zweiten Desorptions

bereich (300 bis 550 °C) kommt es zur Bildung von NO_2 und Sauerstoff infolge der Zersetzung der Nitratokomplexe und des freien Nitrats.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß das synthetisierte Aluminiumoxid-Xerogel als Adsorptionsmittel für NO_x im Abgas von Dieselmotoren geeignet ist. Weiterführende Untersuchungen sollten auf die Resistenz des Materials gegenüber dem im Abgas vorhandenen SO_2 und SO_3 abzielen, denn aus der Literatur ist bekannt, daß die Schwefeloxide zur Vergiftung des Aluminiumoxids führen können. Im Fall einer merklichen Deaktivierung des Xerogels sind geeignete praxisnahe Regenerationsmaßnahmen zu erarbeiten.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Stickstoffoxide	1
1.2 NO_x-Emission und Automobilverkehr	4
2. Aufgabenstellung	7
3. Literaturübersicht	9
4. Grundlagen	13
4.1 Adsorption von Gasen an Festkörpern	13
4.1.1. Physisorption und Chemisorption	13
4.1.2. Aktivierungsenergie der Desorption	15
4.2 Aluminiumoxid	19
4.2.1 Modifikationen von Aluminiumoxid	19
4.2.2 Oberflächenazidität von Aluminiumoxid	21
4.2.3 Herstellung von Aluminiumoxid nach dem Sol/Gel-Verfahren	23
5. Verwendete Analysemethoden und Aufbau der Laborapparatur	26
5.1 Methoden zur Analyse von Festkörpern und Flüssigkeiten	26
5.1.1 Stickstoff-Sorptometrie	26
5.1.2 Quecksilber-Porosimetrie	29
5.1.3 Temperaturprogrammierte Desorption	30
5.1.4 Infrarot-Spektroskopie	31
5.1.5 Rasterelektronenmikroskopie	32
5.1.6 Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse	33
5.1.7 Röntgendiffraktometrie	34
5.1.8 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse	34
5.1.9 Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie	35
5.1.10 Viskosimetrie	36

5.2 Methoden zur Analyse von Gasen	38
5.2.1 Chemilumineszenz	38
5.2.2 Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie	39
5.2.3 Magnetomechanik	39
5.2.4 Chemische Ionisations-Massenspektrometrie	40
5.3 Aufbau der Laborapparatur	41
6 Experimentelle Ergebnisse	45
6.1 Synthese von oberflächenreichem Aluminiumoxid mit Hilfe einer modifizierten Sol/Gel-Technik	45
6.1.1 Entwicklung des modifizierten Verfahrens zur Lyogelsynthese	45
6.1.2 Variierung der Al-Konzentration und der Temperatur	49
6.1.3 Untersuchungen zu den im Lyosol ablaufenden Reaktionen	50
6.1.3.1 FTIR-spektroskopische Untersuchungen	51
6.1.3.2 ²⁷ Al NMR-spektroskopische Untersuchungen	58
6.1.3.3 Viskositätsbestimmungen	62
6.1.4 Charakterisierung des „Lyogels“	63
6.1.5 Überführung des „Lyogels“ in das Xerogel und Charakterisierung des Xerogels	72
6.1.6 Variierung der Kalzinier Temperatur	78
6.1.7 Variierung der Kalzinierdauer	81
6.2 Adsorption von NO_x am Aluminiumoxid-Xerogel	85
6.2.1 Temperaturprogrammierte Desorption von NO _x	85
6.2.1.1 Beaufschlagung mit NO und NO ₂ in N ₂ -Atmosphäre	85
6.2.1.2 Beaufschlagung mit NO ₂ in Diesel-Modellabgas	88
6.2.1.3 Beaufschlagung mit NO ₂ nach thermischer Behandlung des Xerogels	92
6.2.2 Untersuchung des Produktgases bei der NO ₂ -Adsorption	94
6.2.3 Charakterisierung von Oberflächenspezies	96
6.2.3.1 Adsorption von NO	96
6.2.3.2 Adsorption von NO ₂	97
6.2.3.3 Adsorption von CO ₂	102
6.2.3.4 Adsorption von H ₂ O	102
6.2.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die NO ₂ -Desorption	103

7 Diskussion der Ergebnisse	106
7.1 Vergleich der modifizierten Sol/Gel- Technik mit der klassischen Variante	106
7.2 Übergang des Sols in das Lyogel	107
7.2.1 Klärung der Struktur des Precursors Aluminium-2-butanolat	107
7.2.2 Strukturelle Entwicklungen beim Sol/Gel-Prozeß	109
7.2.3 Modell zur Beschreibung des Einflusses der Temperatur und der Al-Konzentration auf die Gelierzeit	112
7.3 Pyrolytische Umwandlung des „Lyogels“ in das Xerogel	120
7.4 Vergleich zwischen „Lyogel“ und Xerogel	123
7.4.1 BET-Oberfläche und Porengefüge	123
7.4.2 Kristallstruktur	124
7.5 Einfluß der Temperatur auf die BET-Oberfläche und das Porengefüge des Xerogels	128
7.6 Einfluß der Temperatur auf die Kristallstruktur des Xerogels	129
7.7 Sorptionskapazität des Xerogels gegenüber NO_x	134
7.8 Betrachtungen zum Mechanismus der NO₂-Adsorption	137
8. Ausblick	146
9. Literaturverzeichnis	147
Anhang	155
A) FTIR-Spektren	155
B) Kinematische Viskositäten	156
C) Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik	157
D) Berechnung der am Xerogel eingespeicherten Gasmenge	158
E) Produktspektrum bei der Beaufschlagung des Xerogels mit NO₂ in Diesel-Modellabgas	160
F) Lineare Regression	160

1. Einleitung

Der Mensch gestaltet und verändert ständig seine natürliche Umwelt. Dabei wurde die Erde lange Zeit als ein Puffersystem von scheinbar unbegrenzter Kapazität angesehen, das alle menschlichen Aktivitäten auffängt, ohne davon grundlegend beeinflusst zu werden. In den letzten Jahrzehnten ist jedoch immer deutlicher geworden, daß die anthropogene Tätigkeit nachhaltig auf den Stoffwechsel zwischen Mensch und Natur einwirkt und damit eine ganze Reihe ökologischer Fragestellungen aufwirft. Vor allem bei der Rohstoffgewinnung, bei der Energieerzeugung und bei Produktionsprozessen fallen sogenannte Abprodukte wie z. B. Verbrennungs- und Schmelzrückstände, Salze, Schrott, Altpapier, Staub, Schlämme und Schadgase an, welche die Ökosysteme längerfristig und teilweise auch irreversibel verändern. Zu den Schadgasen gehören u.a. Kohlenmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO₂), Kohlenwasserstoffe (HC = Hydrocarbon), Ammoniak (NH₃) und auch die Stickstoffoxide (NO_x).

1.1 Stickstoffoxide

Im Hinblick auf die Belastung der Umwelt mit Schadgasen sind nur wenige der zahlreichen Stickstoffoxide von Bedeutung. Dies sind insbesondere Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), die im allgemeinen mit der Summenformel NO_x zusammengefaßt und vereinfacht als Stickoxide bezeichnet werden. Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid können beide nicht nur anthropogenen, sondern auch natürlichen Ursprungs sein. Eine Auflistung der wichtigsten Quellen in der Troposphäre ist in Tabelle 1-1 gegeben. Hieraus wird insbesondere deutlich, daß die Stickoxide als Nebenprodukte der Verbrennung fossiler Brennstoffe eine bedeutende anthropogene Quelle aufweisen. Bei derartigen Prozessen entsteht in den Brennkammern aus thermodynamischen Gründen zunächst im wesentlichen NO. Dieses wird in einer Folgereaktion durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff (O₂) zu NO₂ oxidiert [1, 2].

Bei Verbrennungsvorgängen kann die Bildung von Stickstoffmonoxid generell durch drei verschiedene Mechanismen beschrieben werden. Das sogenannte Brennstoff-NO entsteht bei der Oxidation organischer stickstoffhaltiger Verbindungen, welche im

Brennstoff vorhanden sind. Dagegen wird das „thermische NO“ aus Luftstickstoff und Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb 1000 °C gebildet. Schließlich wird das „prompte NO“ unterschieden, welches bei der Reaktion von Stickstoff mit aktivierten Brennstoffmolekülen (z.B. teiloxidierte Kohlenwasserstoff-Radikale) generiert wird. Beispielsweise kann die NO-Emission im Fall der Verbrennung von Dieselkraftstoff im Automobil zu etwa 99 % auf thermisches und promptes Stickstoffmonoxid zurückgeführt werden [2].

Tab. 1-1: Quellen der Stickoxide in der Troposphäre [2]

Quellen	Globale Flüsse als N [10^6 t/a]
<i>Natürliche Quellen</i>	
Transport aus der Stratosphäre	0,5 – 1,5
Elektrische Entladungen	2 – 8
Natürliche Böden	5 – 10
Photooxidation von Ammoniak	1 – 5
<i>Anthropogene Quellen</i>	
Verbrennung fossiler Brennstoffe	13 – 27
Verbrennung von Biomasse	4 – 10
Gülle	1 – 3
Künstliche Düngung	1 – 3

Die Stickstoffoxide NO und NO₂ sind entscheidend an der Entstehung des sogenannten Photo-Smogs beteiligt, dessen Wirkung auf den Menschen im wesentlichen auf der Bildung des Reizgases Ozon (O₃) beruht. O₃ stellt nämlich ein sehr starkes Oxidationsmittel dar und kann infolgedessen zu Reizungen der Schleimhäute und sogar zur Schädigung der Atemwege führen. Darüber hinaus beeinträchtigt Ozon auch die Vegetation. Allgemein wird angenommen, daß der besagte Schadstoff an 90 % aller Pflanzenkrankheiten beteiligt ist. Der schädigende Einfluß des O₃ beruht hier vor allem auf der Störung der Photosynthese [2, 3, 4].

Photo-Smog¹ entsteht, wenn bei Inversionswetterlage und Sonneneinstrahlung in verstärktem Ausmaß Kohlenwasserstoffe und Stickoxide, für die in beiden Fällen das Automobil der Hauptverursacher ist, in der Atmosphäre vorhanden sind. Dabei bilden sich bei der Reaktion von Hydroxyl-Radikalen (HO•) mit Kohlenwasserstoffen Alkylperoxyl-Radikale (ROO•). Diese sind in der Lage, das emittierte NO zu NO₂ zu oxidieren. Unter dem Einfluß der Sonnen- bzw. UV-Strahlung dissoziiert das auf diese Weise in erhöhtem Maß gebildete Stickstoffdioxid in Stickstoffmonoxid und O-Radikale (Gleichung 1-1), welche sich schließlich gemäß Gleichung 1-2 mit Luftsauerstoff zum Reizgas Ozon verbinden können [2, 4, 5, 6].



Darüber hinaus tragen die Stickoxide zum sogenannten Waldsterben bei. NO_x gelangt zu etwa zwei Drittel als trockene Deposition auf die Erde zurück und wird direkt von den Bäumen aufgenommen. Dies kann unmittelbar zur Änderung und zum Absterben der Zell- und Gewebestruktur von Blättern und Nadeln führen. Ein weiteres Drittel der in der Luft verteilten Stickoxide wird als nasse Deposition in Form von „Saurem Regen“ abgelagert. Dieser acide Niederschlag, zu dem auch die Schadgase SO₂ und HCl beitragen, wird als Hauptursache für die Versauerung der Waldböden angesehen. Hierdurch wird der Mineralstoffkreislauf des Ökosystems Wald nachhaltig gestört. Beispielsweise werden infolge des „Sauren Regens“ wichtige Nährstoffe im Boden ausgewaschen. Dies kann zu Mangelercheinungen und schließlich zum Absterben der Bäume führen.

Der Anteil von NO_x am Sauren Regen wird auf rund 12 % beziffert [7, 8]. Im Fall der Stickoxide resultiert die Acidität des Niederschlags vor allem aus der Reaktion von NO₂ mit Hydroxyl-Radikalen unter Bildung von Salpetersäure (Gleichung 1-3).



¹ An dieser Stelle kann nur ein sehr begrenzter Ausschnitt aus dem komplexen Netzwerk der (bei der Entstehung des Photo-Smogs ablaufenden) photochemischen Reaktionen in der Atmosphäre dargelegt werden. Es wird daher auf die zitierte Literatur verwiesen.

Dagegen ist die Entstehung von Salpetriger Säure aus NO und OH bzw. aus NO₂ und H₂O in diesem Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung.

1.2 NO_x-Emission und Automobilverkehr

In der Hauptsache wegen der Gefahr des Photo-Smogs und wegen des Waldsterbens werden in Deutschland seit 1974 immer niedrigere Grenzwerte für die Emission von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid gesetzlich festgeschrieben [9]. Dies betrifft vor allem den Automobilsektor, da Kraftfahrzeuge in erheblichem Maß zum Ausstoß der Stickoxide beitragen. Der Automobilverkehr ist immerhin für einen Anteil von rund 60 % an der vom Menschen verursachten NO_x-Emission verantwortlich [10, 11].

Dieselbetriebene Personenkraftwagen (Pkw) erfüllen die gegenwärtigen Abgasvorschriften für Stickoxide auch ohne eine Abgasnachbehandlung. Allerdings ist auf Ebene der Europäischen Union (EU) mit der Euro-IV-Norm im Jahr 2005 die Verringerung des NO_x-Ausstoßes von derzeit 0,57 auf 0,25 g/km geplant ² [12, 13]. Nach dem heutigen Stand der Technik wird dadurch auch für Dieselfahrzeuge eine Abgasnachbehandlung zur Reduzierung der Stickoxid-Emissionen erforderlich.

Beim Dieselmotor kann die Nachbehandlung des Abgases aufgrund des O₂-Überschusses ($\lambda = 1 \dots 6$ ³) nicht wie beim Ottomotor mit dem konventionellen Drei-Wege-Katalysator ($\lambda = 0,998 \dots 1,002$) erfolgen [14, 15]. Durch den deutlich höheren Sauerstoffgehalt, welcher je nach Lastzustand zwischen 3 und 20 Vol.-% liegt, werden nämlich die potentiellen Reduktionsmittel CO, unverbrannte bzw. nur teilverbrannte Kohlenwasserstoffe sowie Wasserstoff bereits vor dem Erreichen des Katalysators in größerem Umfang oxidiert.

Eine effiziente Stickoxid-Minderung im sauerstoffreichen Abgas von Dieselmotoren kann prinzipiell mit Hilfe des SCR- und des davon abgeleiteten HC-SCR-Verfahrens (SCR = Selective Catalytic Reduction) erzielt werden. Beim klassischen SCR-Verfahren werden die Stickoxide unter Verwendung von Ammoniak ⁴ an einem in den

² Die Angabe g NO_x/km bezieht sich auf die Fahrstrecke des in diesem Abschnitt weiter unten genannten MVEG-Fahrttests.

³ Das Luftverhältnis λ ist das Verhältnis der tatsächlich dem Brennraum zugeführten Luftmenge zu der theoretisch benötigten Luftmenge für die stöchiometrische Verbrennung des in den Brennraum eingespritzten Kraftstoffs.

⁴ Im Automobil kommen hier aus sicherheitstechnischen Gründen nur NH₃-abspaltende Substanzen in Betracht, z.B. Harnstoff oder Ammoniumcarbamat.

meisten Fällen TiO_2 -getragenen $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ -haltigen Katalysator zum unschädlichen Stickstoff reduziert. Hierdurch kann bei Abgastemperaturen oberhalb 300 °C eine nahezu quantitative NO_x -Konversion erreicht werden [16, 17].

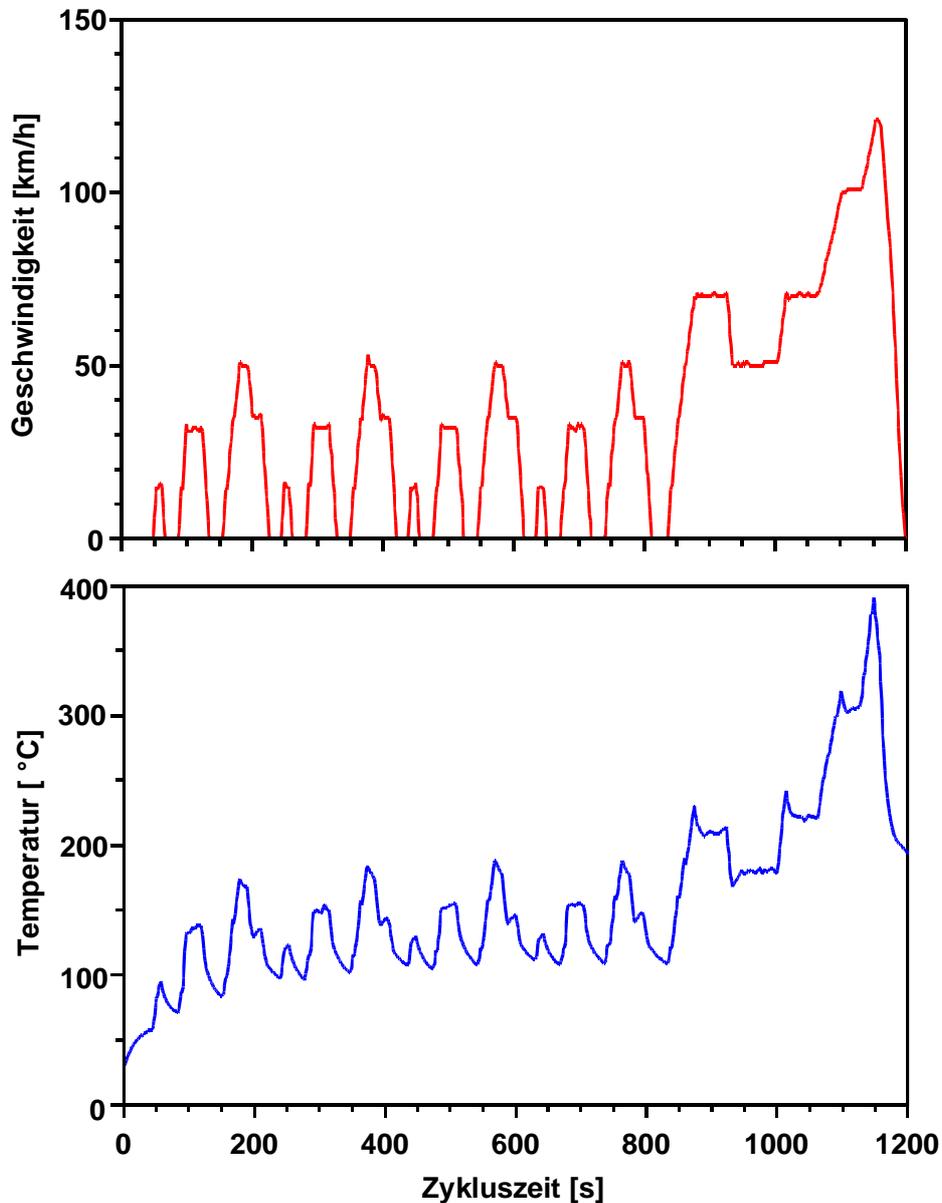


Abb. 1-1: Geschwindigkeit und Gaseintrittstemperatur am Katalysator in Abhängigkeit von der Zeit beim MVEG-Fahrzyklus (Dieselmotor mit Hubraum von 2,2 l)

Im Gegensatz dazu kommen beim HC-SCR-Prozeß Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel zum Einsatz. Diese werden unmittelbar vor dem Katalysator zudosiert [18]. Als katalytisch aktive Komponente wird in der Regel Platin verwendet. Mit dieser Technologie lassen sich im Laboratorium unter realitätsnahen

Betriebsbedingungen im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C NO_x -Umsätze von bis zu 75 % realisieren [19, 20].

In der EU sind generell die Emissionsgrenzwerte für Pkw durch den MVEG-Zyklus (MVEG = Motor Vehicle Emission Group) festgelegt. Dieses Fahrprogramm schreibt ein Geschwindigkeits/Zeit-Profil vor, das von den Automobilherstellern für die Zertifizierung neuer Fahrzeuge auf Rollenprüfständen zu absolvieren ist. Der MVEG-Fahrttest ist in Abbildung 1-1 mit den resultierenden Gaseintrittstemperaturen an einem sogenannten De NO_x -Katalysator für einen Dieselmotor mit 2,2 l Hubraum dargestellt. Die Temperatur am Katalysator liegt demnach zu 60 % der Zykluszeit unterhalb 150 °C und zu weiteren 30 % unterhalb 250 °C [18].

Mittels des SCR- sowie des HC-SCR-Verfahrens sind bei Temperaturen kleiner 150 °C allerdings keine nennenswerten NO_x -Umsätze zu erwarten. Um die angestrebte Stickoxid-Verringerung auf 0,25 g NO_x /km im MVEG-Test erfüllen zu können, muß folglich ein Abgasnachbehandlungssystem entwickelt werden, welches vor allem bei tiefen Temperaturen eine ausreichende Umsetzung der Stickoxide bewirkt. Ein solches Verfahren kann die Adsorption von NO_x an geeigneten, oberflächenreichen Festkörpern, wie etwa Aluminiumoxid, darstellen.

2. Aufgabenstellung

Nach dem heutigen Stand der Technik ist zur Einhaltung künftiger Abgasgrenzwerte auch für Pkw-Dieselmotoren eine Abgasnachbehandlung zur Reduzierung der Stickoxid-Emissionen erforderlich. Da mit Hilfe der SCR- und HC-SCR-Technologie bei Temperaturen unterhalb 150 °C kein nennenswerter Umsatz der Stickoxide zu erzielen ist, bietet sich ein adsorptives Verfahren zur Minderung des NO_x an. Hierbei werden Adsorptionsmittel eingesetzt, die in der Lage sind, die Stickoxide bei vergleichsweise tiefen Temperaturen aufzunehmen.

Die sogenannten NO_x-Speicherkatalysatoren, die sich derzeit noch im Entwicklungsstadium befinden, enthalten als Adsorbens u.a. Aluminiumoxid, das außerdem – wie im Fall der Drei-Wege-Katalysatoren – als Bindemittel und oberflächenvergrößernde Komponente für die katalytisch aktiven Edelmetalle fungiert. Da Aluminiumoxid ein bewährtes Material darstellt und die Sorptionsfähigkeit eines Adsorbens mit zunehmender spezifischer Oberfläche grundsätzlich ansteigt, ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein möglichst oberflächenreiches Aluminiumoxid zu synthetisieren. Ein solches Aluminiumoxid sollte ein erhöhtes NO_x-Aufnahmevermögen aufweisen, was bei der sorptiven Minderung der Emission von Stickoxiden als vorteilhaft anzusehen ist.

Die Synthese des Aluminiumoxids ist mit Hilfe der Sol/Gel-Technik vorzunehmen, die allerdings gegenüber der klassischen Variante nach Yoldas zu modifizieren ist. Durch diese Modifizierung soll zum einen eine signifikante Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Aluminiumoxid-Xerogels erzielt werden. Zum anderen ist hierbei ein vergleichsweise wenig aufwendiges bzw. ökonomisches Verfahren zu entwickeln. In diesem Zusammenhang sind daher folgende Schwerpunkte zu bearbeiten:

- Entwicklung eines modifizierten Verfahrens zur Synthese eines thermisch stabilen Lyogels auf der Grundlage von Aluminiumalkoholaten als Precursoren. Hierbei ist der Einfluß der Al-Konzentration und Temperatur auf die Gelierzeit zu ermitteln. Darüber hinaus sollen die im Verlauf des Sol/Gel-Prozesses ablaufenden chemischen Reaktionen (bei einer ausgewählten Temperatur und Al-Konzentration) systematisch untersucht werden. Das synthetisierte Lyogel ist

ferner mit Hilfe physikalisch-chemischer Analysenmethoden eingehend zu charakterisieren.

- Überführung des Lyogels in das erwünschte Aluminiumoxid-Xerogel durch Pyrolyse. Dabei ist im Hinblick auf die Optimierung des Verfahrens der Einfluß der bei der Lyogelsynthese variierten Al-Konzentration und Temperatur auf die spezifische Oberfläche des Xerogels zu ermitteln. Das Xerogel, das die höchste spezifische Oberfläche besitzt und unter vergleichsweise günstigen verfahrenstechnischen Parametern (z.B. geringe Stockzeit) synthetisiert wird, ist eingehend mit physikalisch-chemischen Charakterisierungsmethoden zu analysieren.
- Untersuchung des Einflusses der Temperatur und der Temperdauer auf die spezifische Oberfläche und die Kristallstruktur des Xerogels. Bei der Variierung der Temperdauer ist die einzuregelnde Temperatur an die maximale Abgastemperatur von Pkw-Dieselmotoren anzulehnen. Im Rahmen dieser Experimente soll zudem der Einfluß der Kalzinierzeit auf die Porenstruktur des Xerogels ermittelt werden.

Basierend auf den o.g. Untersuchungen sind Experimente zur Adsorption von NO_x am Aluminiumoxid-Xerogel durchzuführen. Das Fernziel dieser Untersuchungen besteht in der Verwendung des oberflächenreichen Aluminiumoxid-Xerogels als Adsorbens für Stickoxide im Abgas von Pkw-Dieselmotoren. Dazu sind folgende Punkte von Wichtigkeit:

- Ermittlung der Sorptionskapazität des Xerogels gegenüber NO und NO_2 sowie des Einflusses realer Abgaskomponenten auf die Selektivität der Adsorption von NO_x . Ferner ist der Einfluß der Kalzinierdauer bzw. der BET-Oberfläche auf das NO_x -Speichervermögen zu überprüfen.
- Bestimmung der NO_x -Aufnahmefähigkeit des Aluminiumoxid-Xerogels in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Diesel-Modellabgas.
- Untersuchungen zum Mechanismus der Adsorption und Desorption von NO_x sowie Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Desorption.

3. Literaturübersicht

Die Sorption der gasförmigen Stickstoffoxide NO und NO₂ an Festkörpern ist bereits seit den 60er Jahren Gegenstand der Forschung. Das Interesse an diesem Arbeitsgebiet hat jedoch in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Dies ist vor allem auf die geplante Verschärfung der Grenzwerte für die Emission von NO_x für mager betriebene Kraftfahrzeuge (Diesel- und Mager-Mix-Ottomotoren) zurückzuführen werden. Sehr umfangreiche Publikationen zu „NO_x-Adsorbentien“ werden daher gerade von Automobilherstellern und von der Katalysatorindustrie vorgelegt.

Shelef et al. untersuchen intensiv die Adsorption von Stickstoffmonoxid an verschiedenen binären Metalloxiden (CuO, NiO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Co₃O₄) [21, 22, 23, 24, 25]. Hierbei wird gefunden, daß an jedem Metallkation, welches sich an der Oberfläche des jeweiligen Materials befindet, näherungsweise ein NO-Molekül chemisorbiert wird. Mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) wird darüber hinaus gezeigt, daß die NO-Sorption als Nitrosyl-Komplexe erfolgt. Die quantitative Erfassung des Sorptionsvermögens gegenüber Stickstoffmonoxid wird bei einem NO-Partialdruck von rund 200 mbar und bei einer Temperatur von rund 25 °C durchgeführt. Die Speicherfähigkeit nimmt in der Reihenfolge CuO < NiO < Fe₂O₃ < Cr₂O₃ < Co₃O₄ zu, wobei die letztgenannte Verbindung in der Lage ist, etwa 0,01 mmol NO/m² zu chemisorbieren. Allerdings wird die Speicherkapazität des Co₃O₄-Spinells durch Erhöhung der Temperatur auf 100 °C um rund 30 % verringert [26]. Ähnlich umfangreiche Untersuchungen an den oben genannten Materialien werden von Inouye et al. durchgeführt, wobei durchweg analoge NO-Aufnahmen gefunden werden [27, 28, 29].

Ein ähnliches Sorptionsvermögen wie Co₃O₄ weist MnO auf, welches bei 25 °C bis zu 0,01 mmol NO/m² speichern kann [30]. Jedoch wird bei der Adsorption von Stickstoffmonoxid das Adsorbens unter Bildung von N₂O zu Mn₂O₃ oxidiert. Das entstandene Mn₂O₃ kann nach Yamashita et al. [31] 0,003 mmol NO/m² an sich binden. Hierbei entstehen an der Oberfläche des Sorbens vor allem Mono- und Dinitrosylkomplexe sowie Nitrate.

Im Fall der Oxide von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie von Elementen der Seltenen Erden erfolgt die Sorption von NO_x hauptsächlich über NO₂. Dies berichten Miyoshi et al. in einer sehr praxisbezogenen Studie [32], welche sich mit der

sorptiven Stickoxid-Minderung bei Mager-Mix-Ottomotoren beschäftigt. In dieser Untersuchung wird festgestellt, daß Stickstoffdioxid durch Sauerstoff oxidiert und in Form von ionischem Nitrat gespeichert wird. Allerdings bleiben im Rahmen der Publikation die exakte Zusammensetzung der Materialien, deren Speicherkapazitäten gegenüber NO_2 und die genauen Versuchsbedingungen bei der Durchführung der Sorptionsexperimente unerwähnt. Vielmehr wird davon berichtet, daß das Speichervermögen der verschiedenen Substanzen mit zunehmendem ionischen Potential ansteigt. Als ionisches Potential wird hier der Quotient aus Wertigkeit und Ionenradius des jeweiligen Metallkations definiert. Angeführt wird ferner auch die potentielle Desaktivierung der oxidischen Sorbentien in Gegenwart von SO_2 infolge der Bildung von Sulfaten. Durch ein sogenanntes Anfetten des verwendeten Gasgemischs gelingt allerdings eine teilweise Befreiung der Metalloxide vom Katalysatorgift. Ähnliche Untersuchungen zur Sorption von NO_x im Abgas mager betriebener Ottomotoren sind von Bögner et al. [33, 34] und von Fekete et al. [35] bekannt. Fridell et al. [36] zeigen unter Verwendung der DRIFT-Analyse (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation), daß das an $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren eingespeicherte Nitrat bei der Umsetzung mit Kohlenwasserstoffen teilweise in Isocyanat überführt wird.

Quantitative Angaben zur Sorptionskapazität ausgewählter basischer Oxide gegenüber NO_2 gibt Lörch [37]. Hier wird die Aufnahme des Stickstoffdioxids an von Cordierit-Wabenkörpern getragenen Al_2O_3 - bzw. BaO -Systemen, denen teilweise Platin beigemischt ist, untersucht. Die maximal sorbierte Menge an Stickoxid wird nach Behandlung der Materialien bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Gasstrom, der 5000 ppm NO_2 in Stickstoff-Atmosphäre enthält, mittels Temperaturprogrammierter Desorption (TPD) ermittelt. Demnach speichert ein $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Adsorber $12\text{ mmol NO}_2/\text{l}$, ein $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System $77\text{ mmol NO}_2/\text{l}$ und ein lediglich mit Al_2O_3 beschichteter Wabenkörper $63\text{ mmol NO}_2/\text{l}$. Die Massenbeladungen der jeweiligen Speicherkomponenten werden in dieser Arbeit allerdings nicht genannt. Bemerkenswert erscheint, daß bei der Desorption am NO_2 -beaufschlagten BaO auch erhebliche Mengen an NO freigesetzt werden. Die Chemisorption von Stickstoffmonoxid an den genannten Sorbentien ist zu vernachlässigen, wie TPD- und DRIFT-Untersuchungen zeigen. Vom inhibierenden Einfluß des SO_2 bzw. SO_3 auf die Sorptionskapazität eines Pt/BaO -Katalysators wird auch an dieser Stelle berichtet. Ganz ähnliche Ergebnisse sind in einer Forschungsarbeit von Feger [38] erwähnt, in der ebenfalls Experimente

an mit verschiedenen Speicherkomponenten beschichteten Wabenkörpern vorgenommen werden. In dieser Studie findet ein Wabenkörper Erwähnung, der eine Al_2O_3 -Beladung von 30 Ma.-% aufweist und nach Beaufschlagung bei 50 °C mit 2000 ppm NO_2 in N_2 -Atmosphäre ein Aufnahmevermögen von 48 mmol NO_x/l (0,34 mmol $\text{NO}_x/\text{g Al}_2\text{O}_3$) besitzt.

Reyerson et al. [39] berichten von der NO_2 -Chemisorption an einem Aluminiumoxid-Gel. Aufgrund von Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Adsorptionswärme schließen die Autoren darauf, daß das an der Oberfläche des Aluminiumoxids adsorbierte Stickstoffdioxid in dimerisierter Form vorliegen muß.

Neben binären Metalloxiden finden in der Literatur auch Perowskite Beachtung als Sorbentien für das Schadgas NO [40, 41, 42]. Bei dieser Substanzklasse wird Stickstoffmonoxid an Sauerstoff-Fehlstellen des Kristallgitters chemisorbiert [43]. Systematische Untersuchungen zur Sorptionsfähigkeit von Perowskiten der Zusammensetzung LaBO_3 (B = Co, Mn, Fe, Ni, Cr) gegenüber Stickstoffmonoxid werden von Tacson et al. durchgeführt [42]. Hierbei erfolgt die Adsorption von Stickstoffmonoxid bei 25 °C und einem NO-Partialdruck von 200 mbar. Die Sorptionsleistung nimmt in der Reihenfolge $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cr}$ ab. Der Perowskit LaCoO_3 kann 0,02 mmol NO/m^2 aufnehmen.

Intensive Untersuchungen werden ferner am Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ vorgenommen. Arai et al. beziffern die Sorptionsfähigkeit dieses Perowskites auf rund 2 mol NO/mol nach Sättigung bei 300 °C [44]. Genauere Angaben zur Durchführung der Experimente werden jedoch nicht gegeben. Die Speicherung von NO erfolgt in Form von Bariumnitrit und Bariumnitrat. Hierbei soll es simultan auch zur Bildung von CuO -, Y_2BaCuO_5 - und BaCuO_2 -Phasen kommen. Die von Arai et al. vorgestellten Ergebnisse werden prinzipiell auch von Mizuno et al. [45] und Arakawa et al. [46] berichtet. Weitere yttriumhaltige Oxide werden von Yamashita et al. untersucht [47]. Es wird angegeben, daß die NO-Sorptionsfähigkeit in der Reihenfolge $\text{YSr}_2\text{Co}_3\text{O}_x > \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_x > \text{YSr}_2\text{Mn}_3\text{O}_x > \text{YSr}_2\text{V}_3\text{O}_x$ abnimmt.

Systematische Arbeiten zur Adsorption von NO an Zeolithen werden in erster Linie von Iwamoto et al. veröffentlicht [48, 49, 50]. Beim Vergleich verschiedener mit Kupfer ausgetauschter Zeolithtypen (molares Si/Al-Verhältnis = 12) wird deutlich, daß der ZSM5-Typ über die höchste Sorptionskapazität verfügt (7,5 $\text{cm}^3 \text{NO}/\text{g}$). Die Sorptionsversuche werden bei 0 °C und einer NO-Konzentration von 1910 ppm in He-Atmosphäre durchgeführt. Die Fähigkeit, NO zu adsorbieren nimmt in der

Reihenfolge ZSM5 > Mordenit > Offretit/Erionit > Ferrierit > L-Typ > Faujasit ab. Die chemisorptive Bindung von NO an den Cu-ZSM5-Zeolith erfolgt als NO^+ -, NO_2^+ -, NO_2^- - und NO_3^- -Ionen. Darüber hinaus werden von Iwamoto et al. ZSM5-Zeolithe getestet, welche mit verschiedenen Metallen ausgetauscht sind. Es wird deutlich, daß Übergangsmetallausgetauschte Materialien deutlich höhere Mengen an NO chemisorbieren können als solche ZSM5-Zeolithe, die mit Alkali- und Erdalkalimetallen sowie mit Wasserstoff modifiziert sind.

Von der NO-Sorption an aktivierten Carbonfasern (ACF) durch Mikroporenfüllung berichten Kaneko et al. [51, 52, 53]. Die verwendeten Fasern weisen Porendurchmesser von etwa 0,9 nm auf und enthalten vorzugsweise an den Porenöffnungen fein verteiltes Fe_2O_3 . Die bei Raumtemperatur gemessene Sorptionsisotherme entspricht einer Isotherme nach Langmuir. Die Anlagerung des NO erfolgt zunächst als Chemisorption am hochdispersen Eisenoxid. Die auf diese Weise sorbierten NO-Spezies sollen dann gemäß des postulierten Mechanismus in die Mikroporen migrieren, in denen es schließlich zur Dimerisierung des NO kommt. Bemerkenswert ist vor allem die mit 93 % sehr hohe Selektivität bei der Adsorption von NO an den ACF-Sorbentien, selbst in Anwesenheit von O_2 , SO_2 , CO_2 und H_2O . Die mit Fe_2O_3 aktivierten Carbonfasern nehmen bei 30 °C 10,7 mmol NO/g auf. Dies bedeutet, daß rund 85 % des Porenvolumens mit NO angefüllt ist. Oberhalb von 200 °C kommt es verstärkt zur Desorption des Stickstoffmonoxids.

4. Grundlagen

4.1 Adsorption von Gasen an Festkörpern

4.1.1. Physisorption und Chemisorption

Bei der Adsorption von Gasen an Festkörpern wird prinzipiell zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden, wie Moleküle oder Atome an der Oberfläche eines Festkörpers haften können [54, 55, 56, 57, 58, 59]. Die Physisorption (physikalische Adsorption) ist auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorpt und Adsorbens zurückzuführen. Solche Wechselwirkungen sind zwar schwach, wirken jedoch über relativ weite Entfernungen. Die bei der physikalischen Adsorption freiwerdende Wärme liegt im allgemeinen in der gleichen Größenordnung wie Kondensationsenthalpien (etwa 20 kJ/mol). Weil diese geringe Energie nicht zum Aufbrechen von Bindungen ausreicht, bleibt die Identität physisorbierter Spezies stets erhalten.

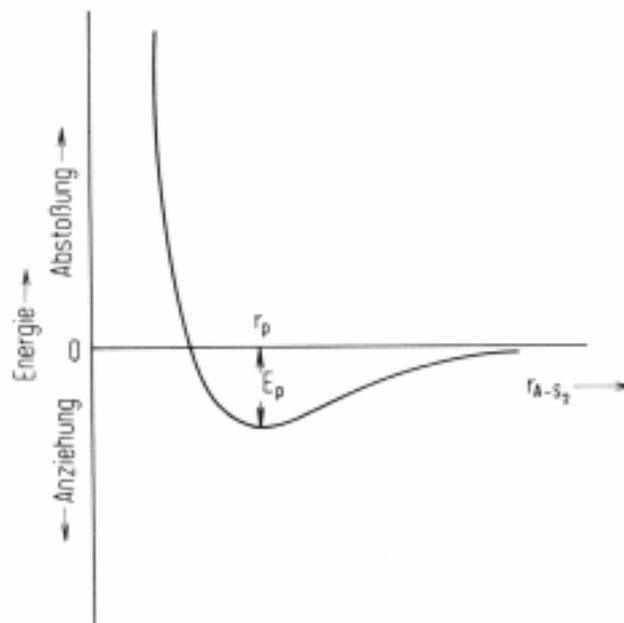


Abb. 4-1: Potentielle Energie für die Physisorption eines Teilchens S_2 an einer Festkörperoberfläche A , $r_{(A-S_2)}$ = Abstand von A zu S_2 , r_p = Gleichgewichtsabstand, E_p = potentielle Energie im Gleichgewichtszustand [58]

Für den Fall der Physisorption ist in Abbildung 4-1 der Zusammenhang zwischen der potentiellen Energie eines Molekels S_2 und dem Abstand zur Oberfläche des Festkörpers A wiedergegeben. Hierbei kann die potentielle Energie von S_2 meist mit Hilfe eines Lennard-Jones-Potentials beschrieben werden. Als Nullpunkt der Energie ist der Zustand bei unendlich weit entferntem Adsorptiv gewählt, während die Tiefe des Minimums (E_p) der Adsorptionswärme entspricht.

Typisch für die physikalische Adsorption ist die relativ flache Potentialmulde des Adsorpts (Abbildung 4-1). Ein physisorbiertes Teilchen kann in dieser Potentialmulde schwingen und nach einer gewissen Zeit die Festkörper-Oberfläche wieder spontan verlassen.

Bei der Chemisorption (chemische Adsorption) werden die gasförmigen Spezies durch eine chemische (oft kovalente) Bindung an die Oberfläche gebunden. Verantwortlich für die Ausbildung dieser Bindungen sind die sogenannten aktiven Zentren des Festkörpers. Die bei der Chemisorption auftretende Adsorptionswärme fällt im allgemeinen wesentlich höher aus als bei der Physisorption. Typische Werte liegen zwischen 40 und 200 kJ/mol [57, 58].

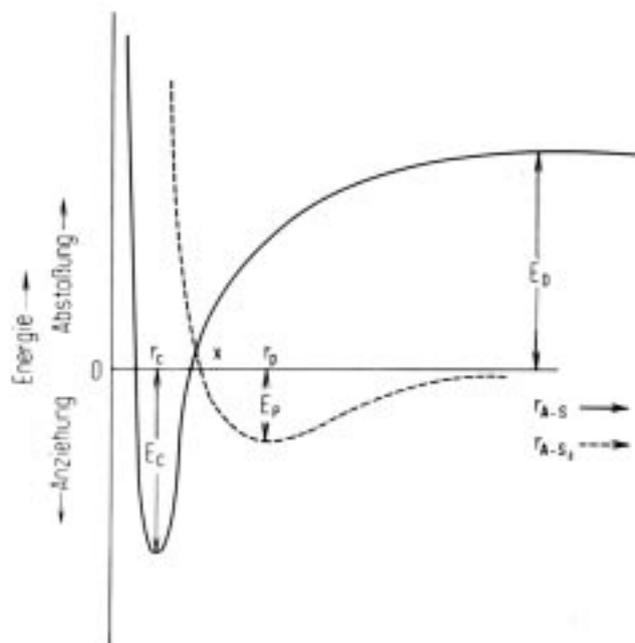


Abb. 4-2: Potentielle Energie für die Physisorption und dissoziative Chemisorption eines Adsorptivs S_2 an einem Adsorbens A, E_p = Physisorptionswärme, E_c = Chemisorptionswärme, E_D = Dissoziationswärme, $r(A-S_2)$ bzw. $r(A-S)$ = Abstand von A zu S_2 bzw. S [58]

Prinzipiell wird im Fall der Chemisorption der Gleichgewichtszustand eines Teilchens S_2 analog der Physisorption durch ein Minimum der potentiellen Energie beschrieben. Häufig wird allerdings beobachtet, daß eine Molekel bei der Chemisorption an der Oberfläche zerfällt, wie dies z.B. bei Sauerstoff zu beobachten ist, der im chemisorbierten Zustand meist in atomarer Form vorliegt. Der Verlauf der potentiellen Energie ist für den Fall einer dissoziativen Chemisorption ($S_2 \rightarrow 2S$) in Abbildung 4-2 dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht hier wieder der Physisorption von S_2 am Adsorbens A, während die durchgezogene Potentialkurve mit dem Minimum der Tiefe E_C (Chemisorptionswärme) für die Chemisorption eines dissoziierten Teilchens S steht. Die beiden Potentialkurven schneiden sich im Punkt X, dessen Höhe die für den Übergang vom physisorbierten (S_2) in den chemisorbierten Zustand ($S-A-S$) erforderliche Aktivierungsenergie charakterisiert. Da die Oberfläche eines Adsorbens in der Regel inhomogen ist, d.h. es existieren energetisch unterschiedliche Adsorptionszentren, und daher ein Adsorpt in verschiedenen Energiezuständen adsorbiert sein kann, müßten richtigerweise der in Abbildung 4-2 dargestellten Potentialkurve weitere Funktionen ($E(C_2)$, $E(C_3)$,...) hinzugefügt werden.

4.1.2. Aktivierungsenergie der Desorption

Sollen die in Abschnitt 4.1.1 erwähnten chemisorbierten bzw. dissoziierten Teilchen ($A-S$) wieder in Form von S_2 -Molekülen desorbiert werden, ist eine Aktivierungsenergie aufzubringen, welche um den in Abbildung 4-2 dargestellten Wert X höher liegt als die Chemisorptionswärme [58].

Die Aktivierungsenergie E_A für die Desorption chemisorbierter Teilchen wird allgemein als Maß für die Stärke der Bindung zwischen Adsorpt und den aktiven Zentren des Adsorbens angesehen und kann mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) experimentell ermittelt werden. Hinsichtlich der experimentellen Durchführung der TPD wird auf Abschnitt 5.1.3 verwiesen.

Das der o.g. Bestimmung von E_A zugrunde liegende Modell geht auf Cvetanovic und Amenomiya [60] zurück. Dabei werden Diffusionsvorgänge innerhalb der Poren des Festkörpers vernachlässigt. Ferner wird vorausgesetzt, daß die Desorption der chemisorbierten Spezies nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft

(Zersetzungsreaktionen verlaufen in der Regel tatsächlich nach einer Reaktion 1.Ordnung). Bei Einstellung eines stationären Zustands lassen sich bezüglich der freien Oberflächenplätze (Gleichung 4-1) auf dem Adsorbens und bezüglich der Stoffmenge an Adsorptiv (Gleichung 4-2) folgende Bilanzen aufstellen:

$$-n_{\Theta=1} \frac{d\Theta}{dt} = n_{\Theta=1} k_d \Theta - k_a c (1 - \Theta) \quad . \quad (\text{Gl. 4-1})$$

$$\dot{V}c = V_{FK} n_{\Theta=1} k_d \Theta - V_{FK} k_a c (1 - \Theta) \quad . \quad (\text{Gl. 4-2})$$

$n_{\Theta=1}$ = pro Volumeneinheit sorbierte Stoffmenge bei vollständiger Bedeckung

= Bedeckungsgrad

t = Zeit

k_a, k_d = Geschwindigkeitskonstante der Ad- bzw. Desorption

c = Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase

\dot{V} = Volumenstrom des Trägergases

V_{FK} = Volumen des Festkörpers

Der Bedeckungsgrad Θ ist bei der Temperaturprogrammierten Desorption abhängig von der Zeit und der Temperatur. Zwischen diesen beiden Größen gilt bei konstanter, linearer Heizrate folgender Zusammenhang:

$$T = T_0 + \beta t \quad . \quad (\text{Gl. 4-3})$$

T = Temperatur

T_0 = Anfangstemperatur

β = Heizrate

Mit Gleichung 4-3 läßt sich Gleichung 4-1 zu:

$$-n_{\Theta=1} \beta \frac{d\Theta}{dT} = n_{\Theta=1} k_d \Theta - k_a c (1 - \Theta) \quad (\text{Gl. 4-4})$$

umformen.

Durch Auflösen von Gleichung 4-2 und Gleichung 4-4 nach $k_a c(1-\Theta)$, Gleichsetzen und Umformen erhält man für die Konzentration:

$$c = -\frac{V_{FK} n_{\Theta=1} \beta}{\dot{V}} \frac{d\Theta}{dT} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Auflösen von Gleichung 4-2 nach c ergibt:

$$c = \frac{V_{FK} n_{\Theta=1} k_d \Theta}{\dot{V} + V_{FK} k_a (1-\Theta)} \quad (\text{Gl. 4-6})$$

Zur Lösung der beiden letzten Gleichungen werden folgende Vereinfachungen vorgenommen:

1. Die Festkörperoberfläche wird als homogen angesehen, d.h. die Geschwindigkeitskonstante k_d ist unabhängig vom Bedeckungsgrad Θ . Die Temperaturabhängigkeit von k_d kann nach einer Arrhenius-Beziehung wie folgt beschrieben werden:

$$k_d = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 4-7})$$

A = präexponentieller Faktor

R = Gaskonstante

E_A = Aktivierungsenergie für die Desorption

Ferner wird davon ausgegangen, daß die Aktivierungsenergie unabhängig von Θ ist.

2. Die Readsorption des desorbierten Gases auf der Festkörperoberfläche wird vernachlässigt. Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn der Volumenstrom des Trägergases entsprechend hoch ist. Dann vereinfacht sich Gleichung 4-6 mit $\dot{V} \gg V_{FK} k_a (1-\Theta)$ zu:

$$c = \frac{V_{FK} n_{\Theta=1} k_d \Theta}{\dot{V}} \quad . \quad (\text{Gl. 4-8})$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung 4-5 und Gleichung 4-8 wird unter Berücksichtigung von Gleichung 4-7 folgender Ausdruck erhalten:

$$\frac{d\Theta}{dT} = -\frac{\Theta A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad . \quad (\text{Gl. 4-9})$$

Die maximale Konzentration c_M der desorbierten Komponente im Trägergas wird bei der Temperatur T_M erreicht, bei der die Bedingung $dc/dT=0$ erfüllt ist. Die Ableitung von Gleichung 4-8 nach T führt deshalb mit Hilfe von Gleichung 4-9 zu:

$$k_d = \frac{\beta E_A}{RT_M^2} \quad . \quad (\text{Gl. 4-10})$$

Nach Logarithmieren und Umstellen ergibt sich daraus mit Hilfe von Gleichung 4-7:

$$2 \ln T_M - \ln \beta = \frac{E_A}{RT_M} + \ln\left(\frac{E_A}{AR}\right) \quad . \quad (\text{Gl. 4-11})$$

Unter Verwendung von Gleichung 4-11 kann nun die Aktivierungsenergie E_A für die Desorption bestimmt werden, wenn bei unterschiedlichen Heizraten β die Temperatur T_M des Desorptionsmaximums ermittelt wird. Die Auftragung von $(2 \ln T_M - \ln \beta)$ gegen $1/T_M$ liefert nach o.g. Modell eine Gerade, aus deren Steigung E_A berechnet werden kann.

4.2 Aluminiumoxid

4.2.1 Modifikationen von Aluminiumoxid

Aluminiumoxid wird allgemein in drei Klassen untergliedert, nämlich in die α -Modifikation, in die sogenannten γ -Formen und in Sonderformen [61].

α -Aluminiumoxid (Korund) ist das einzige thermodynamisch stabile Aluminiumoxid und stellt das Endprodukt beim thermischen Abbau aller Aluminiumhydroxide und -oxidhydroxide dar. Im Korund bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der sich die Aluminiumionen auf zwei Drittel der vorhandenen Oktaederlücken verteilen, so daß jedes Al von 6 O und jedes O von 4 Al umgeben ist (Abbildung 4-3). Die Härte und der hohe Schmelzpunkt des Materials sind auf die extrem hohe Gitterenergie von 1511 kJ/mol zurückzuführen [1].

Als γ -Formen werden alle zwischen 400 und 1000 °C auftretenden thermodynamisch instabilen Al_2O_3 -Formen bezeichnet. Sie werden auch als „nichtstöchiometrische Aluminiumhydroxide“ in Bezug auf die OH^- -Gruppen an der Oberfläche bezeichnet. Mittels Infrarot-Spektroskopie kann nachgewiesen werden, daß das am Aluminiumoxid gebundene Wasser zum größten Teil in Form von OH^- -Gruppen vorliegt und bei der Rehydratisierung Hydroxidionen in das Kristallgitter eingebaut werden. Damit ist auch der hygroskopische Charakter der Aluminiumoxidformen mit großer spezifischer Oberfläche gegeben [62, 63].

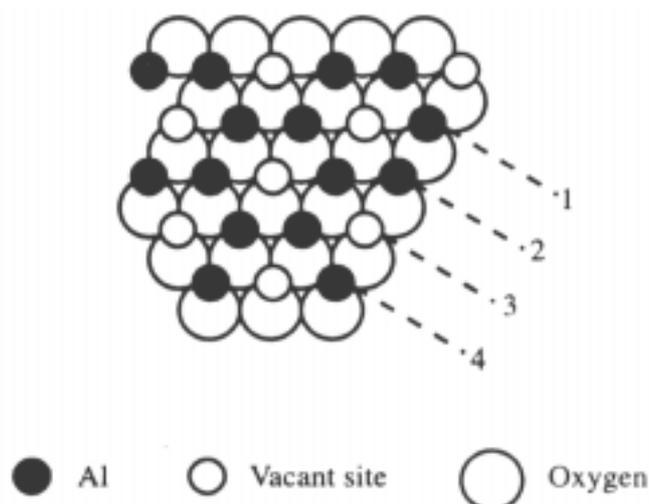


Abb. 4-3: Schematische Darstellung der Struktur von α -Aluminiumoxid [64]

Strukturell unterscheiden sich die γ -Formen vom α -Aluminiumoxid dadurch, daß eine kubisch-dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen vorliegt, wobei sich die Al-Ionen in verschiedener Weise auf die Oktaeder- und Tetraederlücken verteilen.

Die γ - Al_2O_3 -Formen werden weiter in eine γ - und in eine δ -Gruppe unterteilt. Zur γ -Gruppe werden neben dem γ -Aluminiumoxid selbst auch alle Niedertemperaturformen, wie z.B. η - und χ - Al_2O_3 , gezählt. Die Struktur des γ -Aluminiumoxids läßt sich vom Spinell-Typ AB_2X_4 ableiten (Abbildung 4-4), wobei die Al-Kationen sowohl die Tetraederlücken (A-Position) als auch die Oktaederlücken (B-Position) einnehmen. Da die A-Positionen jedoch nur zu zwei Drittel besetzt werden, resultiert eine defekte Spinellstruktur, die mit der Formel $(\text{Al}_{2/3}\square_{1/3})\text{Al}_2\text{O}_4$ zu beschreiben ist.

Beim η - Al_2O_3 liegt im Gegensatz zur γ -Modifikation eine relativ starke Fehlordnung des O-Gitters vor [2, 61].

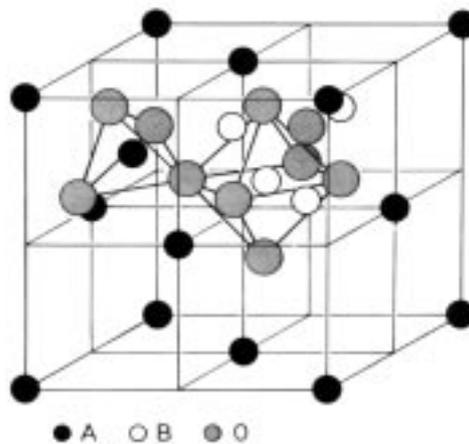


Abb. 4-4: Spinell-Struktur [65]

Die δ -Gruppe umfaßt die Hochtemperaturformen wie z.B. δ - und θ -Aluminiumoxid. Die Modifikationen der δ -Gruppe entstehen aus den Formen der γ -Gruppe durch Tempern bei ca. 800 °C. δ -Aluminiumoxid besitzt ein Kristallgitter, das als eine Überstruktur von drei Elementarzellen des γ -Aluminiumoxids aufgefaßt werden kann [66]. Die unbesetzten A-Positionen liegen dabei auf einer vierfachen Schraubachse parallel zur c-Achse.

Die Entstehung der oben genannten α - und γ -Strukturen ist nicht nur von der Temperatur abhängig, sondern wird auch entscheidend von der Art des Edukts beeinflusst. So verläuft der thermische Abbau von Bayerit über die Zwischenstufen η -

und θ - Al_2O_3 zur α -Modifikation, welche oberhalb einer Temperatur von etwa 1120 °C ausgebildet wird. Dagegen bildet Böhmit zunächst γ - und dann δ -Aluminiumoxid aus, ehe dieses bereits bei rund 1100 °C in das α - Al_2O_3 übergeht. Grundsätzlich kann es bei der Thermolyse von Aluminiumhydroxiden- bzw. oxidhydroxiden aber auch zur Bildung von kristallinen Mischformen kommen.

Im Fall der oben genannten Sonderformen des Aluminiumoxids soll lediglich erwähnt werden, daß deren Bildung meist nur unter sehr speziellen Reaktionsbedingungen erfolgt. Beispielsweise entsteht das ρ - Al_2O_3 beim Erhitzen von Bayerit oder Hydrargillit auf 500 °C bei einem Druck von ca. 10^{-4} mbar [1].

4.2.2 Oberflächenacidität von Aluminiumoxid

Bei einer Vielzahl von industriell relevanten Reaktionen findet vor allem das γ -Aluminiumoxid Anwendung als Katalysator, so z.B. im Fall der Isomerisierung von Alkenen, der Dehydratisierung von Alkoholen oder bei Crackprozessen. Die katalytische Eigenschaft von Aluminiumoxid beruht vor allem auf der Anwesenheit sogenannter saurer Zentren, die prinzipiell bei jeder Al_2O_3 -Modifikation zu finden sind. Dabei wird zwischen protonischen Zentren (Brönsted-Zentren) und nicht protonischen Zentren (Lewis-Zentren) unterschieden. Die Brönsted-Zentren sind in der Lage, von der Oberfläche Protonen abzuspalten, während die Lewis-Zentren auf der Oberfläche gelegene Akzeptorstellen für Elektronenpaare sind und somit nukleophile Reaktanden binden können [63, 67, 68].

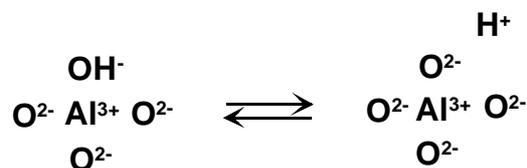


Abb. 4-5: Brönsted-Säurezentrum an der Oberfläche von Aluminiumoxid

Aluminiumoxid enthält in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Anteile an chemisch gebundenem Wasser. Beispielsweise ist frisch ausgefälltes, wasserhaltiges γ - Al_2O_3 bei Temperaturen unterhalb 100 °C an der Oberfläche völlig

hydroxyliert. Diese Hydroxidgruppen können als schwache Brönsted-Säuren wirken (Abbildung 4-5).

Bei Temperaturen oberhalb 150 °C werden die OH⁻-Gruppen allerdings allmählich als Wasser abgegeben. Infolge der stattfindenden Dehydroxylierung kommt es zur partiellen Freilegung der in einer zweiten Schicht befindlichen Al³⁺-Ionen, welche aufgrund ihrer Koordinationslücke als Lewis-Säuren fungieren können (Abbildung 4-6). Im teilweise dehydroxylierten Aluminiumoxid liegen jedoch neben den oben genannten Brönsted- und Lewis-Säurezentren an der Oberfläche auch Lewis-Basezentren (O²⁻-Ionen) vor, wie in Abbildung 4-6 dargestellt ist.

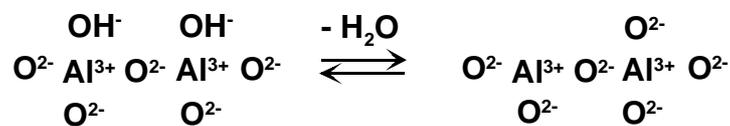


Abb. 4-6: Nach Dehydroxylierung gebildetes Lewis-Säurezentrum und Lewis-Basezentrum an der Oberfläche von Aluminiumoxid

Während der Dehydroxylierung verbinden sich zunächst die unmittelbar benachbarten Hydroxidionen zu Wasser. Nur zwei Drittel der ursprünglich vorhandenen OH⁻-Ionen können auf diese Weise ohne Zerstörung der anfänglichen Ordnung entzogen werden und nur isolierte Hydroxidionen verbleiben an der Oberfläche. Dabei sind prinzipiell – bezogen auf die ideale (111)-Ebene von η-Al₂O₃ und auf die ideale (110)- bzw. (100)-Oberfläche von γ-Al₂O₃ – fünf verschiedene Arten von isolierten OH⁻-Ionen zu unterscheiden, welche in ihren Koordinationszahlen und Säurestärken bzw. (O–H)-Bindungsstärken variieren. Diese unterschiedlichen Bindungsverhältnisse können sowohl theoretisch (ausgehend von einem ionischen Kristallaufbau) als auch experimentell mittels Infrarot-Spektroskopie ermittelt werden. In Abbildung 4-7 sind die erwähnten fünf Typen der terminalen OH⁻-Gruppen sowie die korrespondierenden Koordinationszahlen (K.Z.) bzgl. der benachbarten Al-Atome und die aus IR-Experimenten erhaltenen Wellenzahlen der (OH)-Streckschwingungen dargestellt. Dabei steht die Abkürzung Al(4) für tetraedrisch und Al(6) für oktaedrisch koordinierte Aluminiumionen. Anhand der in Abbildung 4-7 genannten Wellenzahlen erkennt man, daß OH⁻-Gruppen, welche an drei oktaedrisch umgebene Al-Atome koordiniert sind, die höchste Brönsted-Azidität zeigen.

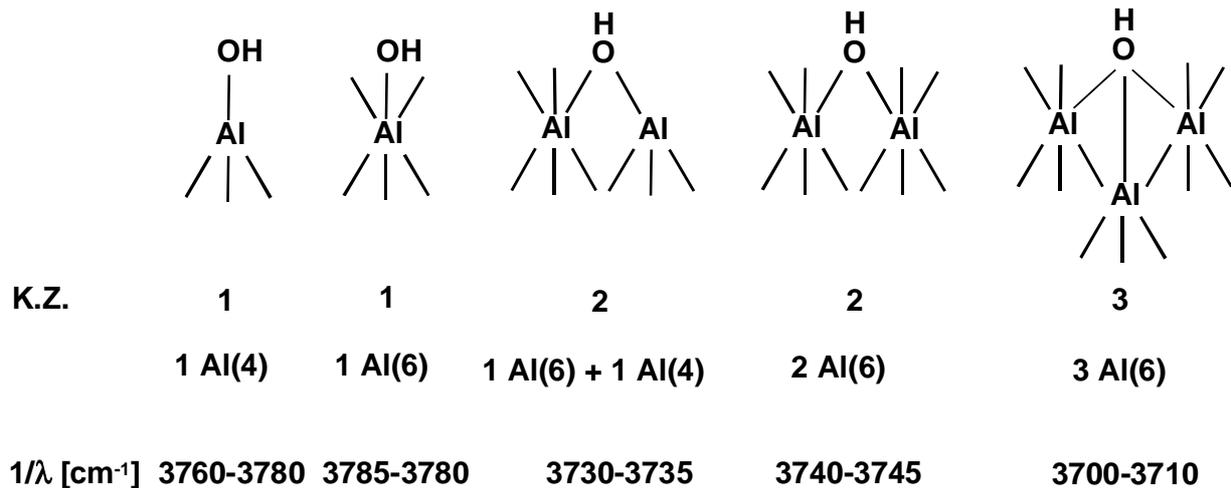


Abb. 4-7: Unterschiedliche (OH)-Konfigurationen an idealen Oberflächenebenen von η - und γ -Aluminiumoxid sowie Koordinationszahl der jeweiligen OH-Gruppe bzgl. Al und Wellenzahl der jeweiligen (OH)-Streckschwingung [63]

4.2.3 Herstellung von Aluminiumoxid nach dem Sol/Gel-Verfahren

Die Sol/Gel-Technik stellt ein weit verbreitetes Verfahren zur Synthese von oxidischen Festkörpern dar. Großtechnisch findet dieses Verfahren insbesondere bei der Herstellung von aluminiumoxidhaltigen Keramiken Anwendung. Generell wird beim Sol/Gel-Verfahren eine Vorläufersubstanz (Precursor) des jeweiligen Metalloxids in einem wasserhaltigen flüssigen Medium dispergiert. Dadurch entsteht ein sogenanntes Lyosol. Durch fortschreitende Hydrolyse und Kondensation bilden sich zunehmend Polymerketten aus, deren Anzahl und Länge solange ansteigt, bis das Lyosol beim Erreichen des Stockpunkts zum sogenannten Lyogel erstarrt. Wird dem Lyogel durch Evakuieren oder Erhitzen die Flüssigkeit entzogen, bildet sich das Xerogel aus, das sich insbesondere durch eine starke räumliche Vernetzung der einzelnen Strukturelemente auszeichnet. Mit diesem Vorgang ist eine weitere Verfestigung des Gels verbunden.

Zur Herstellung Al₂O₃-haltiger Systeme werden großtechnisch in der Hauptsache natürlich vorkommende Aluminiumoxide und Aluminiumoxidhydroxide verwendet [69]. Diese Substanzen werden zunächst in Säure gelöst bzw. hydrolysiert und schließlich in basischem Milieu kondensiert. Als Endprodukte entstehen Aluminium-

hydroxid-Lyogele, die durch thermische Behandlung bei Temperaturen größer 1000 °C in Korund(-Xerogele) überführt werden.

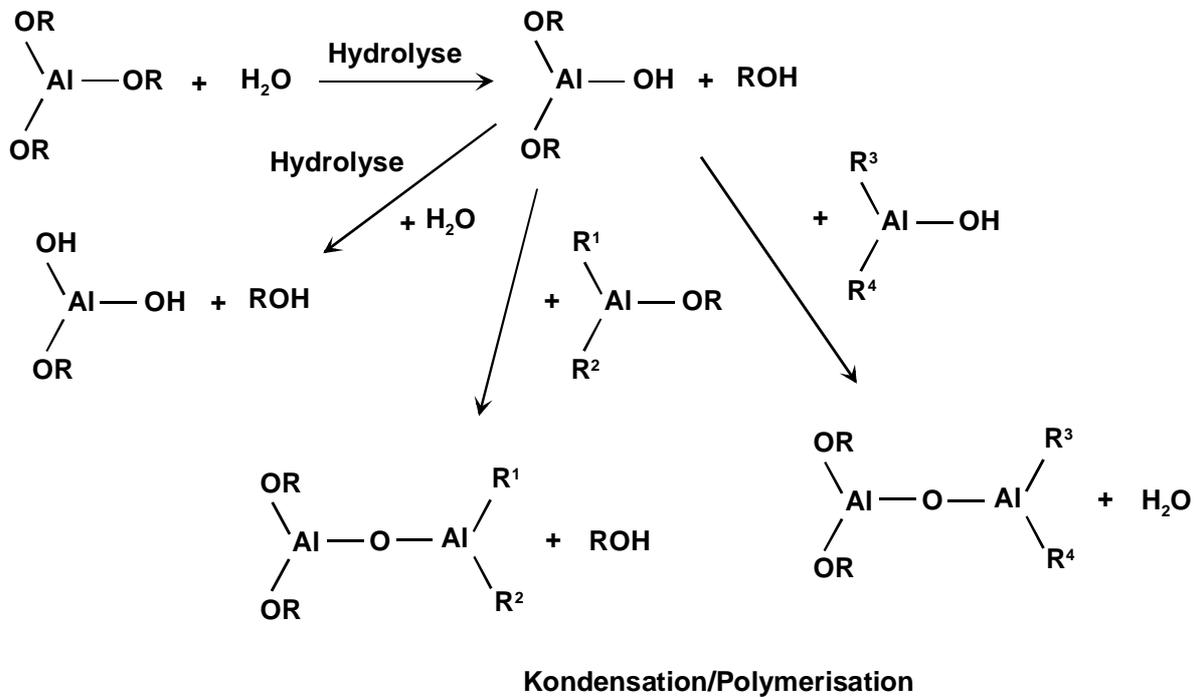
Neben den Oxiden sind auch Aluminiumalkoholate als Precursoren zur Gelsynthese geeignet. Große Beachtung in der Literatur findet vor allem eine von Yoldas entwickelte Technik, mit deren Hilfe optisch transparente Gele zu präparieren sind [70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77]. Dabei wird das Aluminiumalkoholat – in der Regel ist dies Aluminium-2-butanolat – in der Wärme mit einem sehr großen Wasserüberschuß ($n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}) = 100$) hydrolysiert. Es entsteht im wesentlichen pulverförmiges $\text{AlO}(\text{OH})$ in Form von Böhmit, während als Nebenprodukt geringe Mengen an $\text{Al}(\text{OH})_3$ anfallen. In einem nachfolgenden Schritt wird das praktisch nicht polymerisierte Produkt mit Salpetersäure versetzt, wodurch sich ein Lyosol bildet. Durch Sieden oder Evakuieren wird schließlich ein optisch transparentes Xerogel erhalten, dessen Festkörperanteil hauptsächlich aus Aluminiumoxid besteht. Nach einem Trocknungsvorgang kann die Substanz durch gezieltes Tempern in γ -, δ - oder α -Aluminiumoxid überführt werden.

Bei einer Variante des Yoldas-Prozesses wird von Aluminium-2-propanolat als Precursor ausgegangen [78]. Dieses Alkoholat wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst und erwärmt. Im Anschluß daran erfolgt die Zugabe einer überstöchiometrischen Menge an Wasser. Die so erhaltene Mischung wird zunächst thermisch und dann im Vakuum gealtert, wodurch es zur Ausbildung eines Gels kommt.

Die dem Sol/Gel-Prozeß zugrunde liegenden chemischen Vorgänge stellen ausschließlich Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen dar. Da diese Reaktionen prinzipiell gleichzeitig ablaufen können, sind die einzelnen Reaktionspfade meist nicht unabhängig voneinander zu beschreiben. Im folgenden wird exemplarisch der Reaktionsverlauf bei der Bildung eines Al-haltigen Gels – ausgehend von einem Aluminiumalkoholat als Precursor – schematisch skizziert (Abbildung 4-8) [69, 79].

Allgemein wird angenommen, daß sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensation nach einem Mechanismus der nukleophilen Substitution verlaufen. Im Fall der Hydrolyse kommt es zunächst zur partiellen Substitution einer OR- durch eine OH-Gruppe und damit unter Abspaltung des korrespondierenden Alkohols ROH zur Bildung eines Monohydroxids $\text{Al}(\text{OR})_2(\text{OH})$. Dieses Hydroxid kann nun weiter mit Wasser zum Dihydroxid $\text{Al}(\text{OR})(\text{OH})_2$ oder sogar zum Trihydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ reagieren. Andererseits kann das Monohydroxid mit einer Alkoholat- bzw. mit einer anderen

bereits gebildeten Hydroxidgruppe Kondensationsreaktionen eingehen. Dabei kommt es zur Ausbildung von verbrückenden (=Al–O–Al=)-Bindungen und zur Eliminierung von Alkohol bzw. Wasser. (Das Zeichen „=“ steht hier und im folgenden nicht für eine Doppelbindung, sondern weist auf dreifach gebundenes Aluminium hin.)



$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{OH, OR oder } \text{Al}_x(\text{OR})_y(\text{OH})_z$

R = Alkylrest

Abb. 4-8: Grundlegende Reaktionen beim Sol/Gel-Prozeß zur Herstellung von Aluminiumoxid

5. Verwendete Analysemethoden und Aufbau der Laborapparatur

5.1 Methoden zur Analyse von Festkörpern und Flüssigkeiten

5.1.1 Stickstoff-Sorptometrie

Unter Verwendung der Stickstoff-Sorptometrie kann sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Porenradienverteilung eines porösen Festkörpers ermittelt werden [57, 80, 81, 82]. Hierzu wird die Adsorptionsisotherme des zu analysierenden Substrats für gasförmigen Stickstoff bei der Siedetemperatur des N₂ (–196 °C) bestimmt. Aus den bei der Aufnahme der Adsorptionsisotherme erhaltenen Daten kann mit Hilfe der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) die spezifische Oberfläche des zu untersuchenden Festkörpers berechnet werden (DIN 66131). Bei diesem Verfahren wird berücksichtigt, daß es im Anschluß an die Ausbildung einer monomolekularen Schicht (Physisorption) auch zu einer Mehrschichtenadsorption (ebenfalls Physisorption) kommen kann. Aus der BET-Gleichung (Gleichung 5-1) kann die für die Ausbildung einer monomolekularen Schicht erforderliche Menge an Stickstoff ermittelt werden, die unter Zuhilfenahme von Gleichung 5-2 zur Bestimmung der BET-Oberfläche herangezogen wird.

$$\frac{p/p_0}{n_{\text{ads}}(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} p/p_0 \quad (\text{Gl. 5-1})$$

p = Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs

p_0 = Satttdampfdruck des Adsorptivs

n_{ads} = spezifische Stoffmenge

n_m = spezifische Stoffmenge in der Monoschicht

C = BET-Konstante $\propto \exp((H_1-H_i)/RT)$

H_1 = Adsorptionenthalpie in der ersten Schicht (Monoschicht)

H_i = Adsorptionenthalpie in einer höheren Schicht

$$S_{\text{BET}} = n_m S N_L \quad . \quad (\text{Gl. 5-2})$$

S_{BET} = spezifische Oberfläche nach BET

S = Platzbedarf eines Adsorptiv-Moleküls

N_L = Avogadro-Konstante

Streng genommen ist die Ermittlung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der BET-Methode nur für Materialien zulässig, die keine Mikroporen enthalten. Dies liegt darin begründet, daß bei der Adsorption von Stickstoff in Mikroporen die freiwerdende Wärme häufig wesentlich höher ausfällt als im Fall der Mesoporen. Diese unterschiedliche Adsorptionswärme wird nicht in der BET-Konstante berücksichtigt, in welcher lediglich die N_2 -Adsorptionseenthalpie für Mesoporen eingeht. Dennoch wird zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche allgemein das BET-Verfahren auch bei Anwesenheit von Mikroporen herangezogen, da derzeit keine andere Methode bekannt ist, welche die Sorption eines Adsorptivs bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mikro- und Mesoporen eingehend beschreibt.

Die Aufnahme der Adsorptionsisotherme wird an einer Sorptionsapparatur vom Typ Quantachrome Autosorb 1C der Fa. Quantachrom Corporation/Bodelshausen vorgenommen und nach DIN 66131 durchgeführt. Die zu untersuchenden Materialien werden vor der Messung bei einem Druck von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Temperatur von 400 °C über einen Zeitraum von 12 h ausgeheizt. An der erwähnten Apparatur können spezifische Oberflächen von mindestens $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ erfaßt werden. Der bei der Durchführung des Analysenverfahrens auftretende Fehler wird im wesentlichen durch die Bestimmung der Einwaage der zu testenden Substanz hervorgerufen und beträgt rund 0,3 %.

Aus der bei der Mehrpunktadsorption aufgenommenen N_2 -Adsorptionsisotherme kann auch die Verteilung der Porenradien für den Bereich der Mikro- und Mesoporen ermittelt werden, wobei die Makroporen unberücksichtigt bleiben. Die Porenradienverteilung für die Mikroporen erfolgt auf Grundlage des Modells von Saito und Foley. Im Fall dieses Modells wird von folgenden Näherungen ausgegangen:

1. Die Poren stellen Zylinder mit unbestimmter Länge und bestimmtem Radius dar.
2. Die Innenwand der Poren besteht aus einer einzigen Schicht von Oxidionen.
3. Die Adsorption läuft lediglich an den Innenwänden der Poren ab.

4. Die Adsorption ist nur auf Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv zurückzuführen.
5. Die freie Adsorptionsenergie entspricht der potentiellen Energie im Inneren der zylindrischen Poren.

Der Zusammenhang zwischen dem relativen Druck und dem Porenradius ist nach diesem Modell durch Gleichung 5-3 gegeben [82, 83]. Mittels dieser Beziehung wird das adsorbierte Volumen, welches bei der Aufnahme der Adsorptionsisotherme in Abhängigkeit vom relativen Druck ermittelt wird, auf den entsprechenden Porenradius bezogen.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{3}{4} \frac{\pi N_L}{RT} \frac{N_A A_{A-A} + N_E A_{A-E}}{d_0^4} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+1} H \quad (\text{Gl. 5-3})$$

$$H = \left(1 - \frac{d_0}{r_p}\right)^{2k} \left(\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{d_0}{r_p}\right)^{10} - \beta_k \left(\frac{d_0}{r_p}\right)^4\right) \quad (\text{Gl. 5-4})$$

N_L = Avogadro-Konstante

N_A, N_E = Anzahl an Adsorptiv- bzw. Adsorbens-Molekülen pro Fläche

d_0 = mittlerer Atomdurchmesser von Adsorpt und Adsorbens

A_{A-A}, A_{A-E} = Dispersionskoeffizient für die Wechselwirkung Adsorpt-Adsorpt bzw. Adsorbens-Adsorpt

r_p = Porenradius

k = Koeffizient

α_k, β_k = Konstante

H = Abkürzung für den in Gleichung 5-4 genannten Term

Für Mesoporen kann aus der N_2 -Adsorptionsisotherme die Porenradienverteilung nach dem sogenannten BJH-Modell (DIN 66134, BJH = Barrett, Joyner und Halenda) bestimmt werden [82, 84]. Hier wird angenommen, daß lediglich zylindrische Poren existieren und an den Porenwänden physikalische Adsorption bzw. im Poreninneren Kapillarkondensation vorliegt. Der Radius r_p einer Pore setzt sich damit aus dem

Radius der Kapillare und dem Radius der physikalisch gebundenen Adsorptionschicht zusammen (Gleichung 5-5).

$$r_p = r_k + t \quad . \quad (\text{Gl. 5-5})$$

r_k = Kapillarradius

t = Dicke der physikalisch gebundenen Adsorptionschicht

Dabei kann der Radius der Kapillare mit Hilfe der Kelvin-Gleichung (Gleichung 5-6) und der Radius der physikalisch adsorbierten Schicht mit Hilfe der Gleichung von de Boer (Gleichung 5-7) mit der Druckabhängigkeit der N_2 -Adsorptionsisotherme verknüpft werden.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad . \quad (\text{Gl. 5-6})$$

γ = Oberflächenspannung von Stickstoff am Siedepunkt

V_m = Molvolumen von flüssigem Stickstoff

$$t = \frac{K}{\log(p_0/p) + 0,034} \quad . \quad (\text{Gl. 5-7})$$

K = Konstante

5.1.2 Quecksilber- porosimetrie

Mit Hilfe der Quecksilber- porosimetrie läßt sich die Verteilung der Porenradien von meso- und makroporösen Festkörpern bestimmen. Das Verfahren beruht auf den Kapillaritätseigenschaften nicht benetzender Flüssigkeiten. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Quecksilbers dringt dieses nur unter Anwendung eines äußeren Druckes in die Feststoffporen ein. Unter der Annahme, daß das Porensystem aus zylindrischen Kapillaren verschiedener Durchmesser besteht, gilt für den Durchmesser einer Pore die sogenannte Washburn-Gleichung (Gleichung 5-8) [85, 86]:

$$d = \frac{4\sigma \cos \Theta}{p} \quad . \quad (\text{Gl. 5-8})$$

d = Porendurchmesser

σ = Oberflächenspannung

Θ = Benetzungswinkel

p = Intrusionsdruck

Das verwendete Porosimeter des Typs Auto Pore III der Fa. Micromeritics Instrument Corporation/Freiburg ermöglicht Intrusionsdrücke zwischen $3 \cdot 10^4$ und $4 \cdot 10^8$ Pa. Dies entspricht nach Gleichung 5-8 Porendurchmessern im Bereich von 3 bis 40.000 nm. Demnach werden mit dieser Apparatur nur Makro- und Mesoporen, jedoch keine Mikroporen erfaßt.

Fehlinterpretationen bei der Hg-Penetration können auftreten, wenn die Wände nicht mit Quecksilber gefüllter Poren unter Druck zusammenbrechen und dadurch die Porenstruktur zerstört wird. In der Literatur wird für den Fall hochporöser Materialien durchaus von einem derartigen Verhalten berichtet [87].

5.1.3 Temperaturprogrammierte Desorption

Mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) kann sowohl die Anzahl als auch die Stärke aktiver Zentren von Sorbentien ermittelt werden [67].

In der vorliegenden Arbeit wird das zu untersuchende Material (Masse = 1,00 g) vor der Durchführung der Messung 2 h bei 500 °C im Stickstoffgasstrom ausgeheizt, um unerwünschte sorbierte Spezies (z.B. Wasser) zu entfernen. Danach wird ebenfalls in Stickstoffatmosphäre auf 50 °C abgekühlt, um die zu untersuchende Substanz anschließend mit der gewünschten gasförmigen Komponente bis zur Einstellung des Gleichgewichts zu behandeln. Dabei wird stets ein Gesamtvolumenstrom von 3,50 l/min eingestellt. Nach dem Entfernen von physisorbiertem Adsorpt durch Spülen mit einem Stickstoffstrom wird die Temperatur mit konstanter Heizrate auf 650 °C erhöht, wodurch die adsorbierte Komponente freigesetzt wird. Die Konzentration der desorbierten Spezies im N₂-Trägergasstrom (4,00 l/min) wird mit Hilfe geeigneter Analysemethoden kontinuierlich erfaßt.

Das Auftreten verschiedener Desorptionssignale weist auf unterschiedliche Adsorptionszentren hin, wobei die Lage der Banden von der jeweiligen Aktivierungsenergie der Desorption abhängt. Durch Integration der Desorptionskurven sind die Gesamtmengen der Spezies erhältlich, die während der Adsorption gespeichert werden (vgl. Abschnitt C). Ferner kann gemäß Abschnitt 4.1.2 aus der Verschiebung der Desorptionsmaxima, die aus unterschiedlichen Heizraten resultiert, die Aktivierungsenergie der Desorption bestimmt werden.

Fehler können bei der quantitativen Auswertung der TPD-Experimente auftreten, wenn die Spülung mit Stickstoff vor der Desorption nicht vollständig durchgeführt wird, so daß sich noch physisorbierte Spezies an der Oberfläche befinden. Darüber hinaus sind Meßfehler der Gasanalysatoren sowie Meßungenauigkeiten bei der Messung der Temperatur zu berücksichtigen (vgl. Abschnitte 6.2.1 und 6.2.4).

5.1.4 Infrarot-Spektroskopie

Durch die Absorption von IR-Strahlung an infrarotaktiven Substanzen werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Die Anregung erfolgt in diskreten, für funktionelle Gruppen charakteristischen Energiestufen und ermöglicht daher Rückschlüsse auf die Struktur der zu untersuchenden Spezies. Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie können prinzipiell Substanzen in allen drei Aggregatzuständen untersucht werden. Die Wellenzahl der dafür erforderlichen IR-Strahlung liegt im allgemeinen zwischen 4000 und 400 cm^{-1} . Moderne, sogenannte FTIR-Spektrometer (FTIR = Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie), arbeiten nach der Michelson-Interferenzmethode, die ein günstiges Signal/Rausch-Verhältnis, kürzere Meßzeiten und eine hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der Wellenzahl liefert.

Bei der FTIR-Analyse von Gasen und Flüssigkeiten wird die durch die Probe transmittierte Strahlung detektiert. Im Fall von Pulvern wird die Infrarot-Strahlung jedoch nicht oder nur in geringem Maß durchgelassen. Aus diesem Grund erfolgt die Untersuchung von pulverförmigen Festkörpern mit Hilfe der sogenannten DRIFT-Technik (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation). Dabei wird die an der Feststoffoberfläche unter bestimmten Winkeln diffus gestreute Strahlung mit Hilfe von Spiegeln gesammelt und auf den Detektor des Spektrometers gelenkt. Bei Anwendung des DRIFT-Verfahrens können somit funktionelle Gruppen auch an der

Oberfläche eines Festkörpers analysiert werden [88]. Unter Reflexion ist bei dieser Aufnahmetechnik das Verhältnis der Intensität der gesammelten gestreuten Strahlung zur Intensität der eingestrahlten Strahlung zu verstehen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels DRIFT zu analysierenden Xerogelproben werden mit Kaliumbromid verdünnt und innig vermischt, um differenziertere Spektren zu erhalten. Der Massenanteil an Aluminiumoxid-Xerogel beträgt dabei 10 Ma.-%. Voruntersuchungen ergeben, daß die in den FTIR-Spektren zu erkennenden Banden ausschließlich auf die jeweils zu untersuchende Substanz zurückzuführen sind.

Bei den Untersuchungen von Flüssigkeiten werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch quantitative FTIR-Messungen durchgeführt. Hierzu wird eine Küvette aus Calciumfluorid mit einer Schichtdicke von 15 μm verwendet. Die Berechnung der festzustellenden Konzentrationen erfolgt auf Grundlage der sogenannten Integrationsmethode [89]. Danach verhält sich die Fläche einer Transmissionsbande proportional zur Konzentration der entsprechenden funktionellen Gruppe. Experimentelle Fehler können vor allem dann auftreten, wenn die Küvette nicht vollständig gefüllt ist. Dies kann jedoch durch den Einsatz einer ausreichenden Menge der Probe ausgeschlossen werden.

Die FTIR-Messungen werden an einem Gerät der Fa. ATI Mattson/Madison (USA) vom Typ Galaxy 5020 (DTGS-Detektor) durchgeführt. Die Auflösung der Absorptionsbanden wird auf 4 cm^{-1} eingestellt, um ein günstiges Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Aus dem gleichen Grund werden bei flüssigen Proben 50 und bei festen Proben 100 Einzelaufnahmen zu einem Spektrum akkumuliert. Durch diese Akkumulation mehrerer Analysen zu einem FTIR-Spektrum beträgt der Fehler lediglich rund 0,1 % (bezogen auf die Transmission). Zur Durchführung der DRIFT-Untersuchungen wird eine beheizbare Probenkammer der Fa. LOT Oriel/Darmstadt vom Typ P/N 19930 eingesetzt, die Messungen in kontrollierbarer Atmosphäre (insitu-Analyse) erlaubt. Das Fenstermaterial der Kammer besteht aus Zinkselenid.

5.1.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eignet sich zur Abbildung der Topographie von Festkörpern [89]. Dies liegt vor allem darin begründet, daß mittels der REM-Methode jede Oberfläche unmittelbar mit hoher Tiefenschärfe bildlich dargestellt

werden kann. Hierzu müssen die Objekte allerdings vakuumbeständig und die Oberfläche elektrisch leitend sein. Nichtleitende Proben, wie z.B. Aluminiumoxid, können erst nach Aufbringen eines elektrisch leitenden Überzugs – etwa durch Bedampfen mit Platin – untersucht werden.

Die Aufnahmen werden an einem Mikroskop vom Typ LEO Gemini der Fa. LEO/Oberkochen durchgeführt, an dem sich Bilder mit einer Auflösungsgrenze von rund 1 nm und mit einer bis zu hunderttausendfachen Vergrößerung erzeugen lassen.

Fehler bei der Aufnahme der elektronenmikroskopischen Abbildungen treten auf, wenn der Strahl nicht senkrecht auf die Probenoberfläche trifft. Die senkrechte Stellung der Oberfläche zum Elektronenstrahl wird jedoch dadurch erkannt, daß ein Kippen der Probe um Achsen senkrecht zur Richtung des Strahls stets zu einer Abstandsverkleinerung zwischen optisch aufgelösten Strukturen führt. Eine weitere Fehlerquelle kann darin bestehen, daß es infolge der hohen lokalen Energiedichten zu starken örtlichen Erhitzungen und damit zu einer morphologischen Veränderung der Probe kommt.

5.1.6 Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse

Die Elementverteilung in Festkörpern kann mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse (ESMA) bestimmt werden [90]. Ein auf die Probe beschleunigter Elektronenstrahl regt die Atome der zu untersuchenden Substanz zur Aussendung ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung an. Als Detektor der verwendeten Elektronenstrahl-Mikrosonde vom Typ JXA-50A der Fa. JEOL/Tokio dient ein wellenlängendispersives Röntgenspektrometer.

Da bei den ESMA-Untersuchungen lediglich qualitative Aussagen getroffen werden sollen, wird auf die Verwendung von Kalibrierstandards verzichtet. Zur Präparation der Probenkörper wird das Material im Vakuum mit Gold bedampft (vgl. Abschnitt 5.1.5).

5.1.7 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) beruht auf der Eigenschaft von Kristallen, Röntgenstrahlung, d.h. Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände (ca. 10^{-10} m), zu beugen. Da die Beugung der Röntgenstrahlung für jeden kristallinen Festkörper charakteristisch ist, kann mit Hilfe des erhaltenen Beugungsbilds (Diffraktogramm) die jeweils vorliegende Struktur identifiziert werden. Die Grundlage der Beschreibung der Röntgenbeugung stellt die Bragg-Gleichung dar (Gleichung 5-9), nach der es zur positiven Interferenz der an den Netzebenen des Kristalls reflektierten bzw. gebeugten Strahlen kommt, wenn λ ein ganzzahliges Vielfaches von $2 \cdot d \cdot \sin\Theta$ beträgt [91]:

$$n \lambda = 2 d \sin\Theta \quad . \quad \quad \quad (\text{Gl. 5-9})$$

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlen

d = Netzebenenabstand

Θ = Beugungswinkel

n = 1, 2,...

Die Analysen der fein pulverisierten Materialien werden an einem Diffraktometer vom Typ 501 der Fa. Siemens/Karlsruhe mit gekoppeltem $\Theta/2\Theta$ -Antrieb sowie unter Verwendung eines Drehprobentellers durchgeführt. Die technischen Daten der Messungen sind im weiteren aufgeführt. Verwendete Röntgenstrahlung: Cu- K_{α} -Linie mit $\lambda=0,15405$ nm, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 30 mA, Anfangswinkel (2 Θ -Modus): 20°, Endwinkel (2 Θ -Modus): 80°, Schrittweite (2 Θ -Modus): 0,05°, Meßzeit pro Schritt: 1 s, Rotationsfrequenz des Probentellers: 0,5 Hz.

Die Identifizierung der kristallinen Substanzen erfolgt mit Hilfe der ASTM-Datei [92].

5.1.8 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Die Thermogravimetrie (TG) ist ein Analyseverfahren, bei dem die Masse eines Festkörpers in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit registriert wird. Auftretende Massenänderungen können durch physikalische oder chemische

Vorgänge hervorgerufen werden [93]. Die Aufheizung der Probe erfolgt in einem Ofen, der eine Inertgasatmosphäre enthält und sich durch ein homogenes Temperaturprofil auszeichnet. Der Probenhalter steht mit einer Waage in Verbindung, die im wesentlichen aus einer Aufhängung, einem Wägebalken und einem Gegengewicht besteht.

Die Differenzthermoanalyse (DTA) ist ein analoges Verfahren, bei dem allerdings nur qualitative Aussagen getroffen werden können. Hierbei wird die Probe gleichzeitig mit einer Referenzsubstanz einem Aufheizvorgang unterworfen. Die Temperaturen von Probe und Referenzmaterial sollten solange gleich sein, bis in der Probe ein kalorisch nicht neutraler Vorgang, z.B. chemische Reaktionen, Schmelzen oder eine Änderung der Kristallstruktur, eintritt [94].

Für die Messungen wird eine Thermowaage der Fa. Netzsch/Selb mit der Typenbezeichnung STA 409 eingesetzt. An diesem Gerät ist es möglich, TG- und DTA-Untersuchungen zeitgleich durchzuführen. Die Messungen werden mit folgenden Versuchsparametern vorgenommen: Probenmasse: 10,0 mg, Aufheizrate: 5 K/min, Temperaturbereich: 30 – 1200 °C, Atmosphäre: Stickstoff (50 ml/min).

5.1.9 Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie

Mit Hilfe der Kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie (KMR, engl. NMR für Nuclear Magnetic Resonance) können sowohl Flüssigkeiten als auch Festkörper (und prinzipiell auch Gase) analysiert werden. Die NMR-Spektroskopie wird vor allem zur Aufklärung der Struktur komplexer Moleküle herangezogen und beruht auf der Resonanz-Wechselwirkung zwischen Radiowellen und bestimmten Atomkernen, die sich in einem sehr starken äußeren Magnetfeld befinden. Analog der IR-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 5.1.4) arbeiten auch die modernen Kernresonanz-Spektrometer nach der FT-Methode (FTNMR) [95, 96, 97]. Festkörper werden vorzugsweise mit Hilfe der sogenannten MAS-Technik (MASFTNMR, MAS= Magic Angle Spectroscopy) untersucht, bei der die Probensubstanz sehr schnell um die Achse rotiert, die mit dem Richtungsvektor des angelegten äußeren Magnetfelds den magischen Winkel ($54,7^\circ$) bildet. Somit kann es gelingen, auch beim Einsatz von Festkörpern hochaufgelöste Signale zu erhalten, weil durch die Rotation der Beitrag

der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Kerne zur Linienverbreiterung aufgehoben wird [98, 99, 100].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit steht ausschließlich der ^{27}Al -Aluminium-Quadrupolkern (natürliche Häufigkeit = 100 %) im Mittelpunkt des Interesses. Die bei der ^{27}Al -NMR-Analyse zu beobachtenden Signale sind im wesentlichen auf den Übergang der Kerne in die Zeeman-Niveaus der magnetischen Quantenzahlen $m = \pm \frac{1}{2}$ zurückzuführen.

Die Untersuchungen der Flüssigkeiten werden an einem Kernresonanz-Spektrometer der Fa. Bruker/Rheinstetten vom Typ AMX (300 MHz) durchgeführt. Als externer Standard dient eine 0,5 molare Lösung von Aluminiumnitrat in D_2O . Die Temperatur beträgt $20\text{ }^\circ\text{C}$, und als Lösemittel wird nicht deuteriertes Aceton eingesetzt. Die Messungen werden bei einer Frequenz von 78 MHz und einer Sweepbreite (abgedeckter Spektralbereich) von 41,7 kHz vorgenommen. Die Erfassungszeit des Empfängersignals wird auf 98 ms eingestellt, während der zeitliche Abstand zwischen jedem Puls bei 1 s liegt. Ferner werden jeweils 2048 Einzelaufnahmen zu einem Spektrum akkumuliert.

Im Fall der Festkörper erfolgen die Analysen ebenfalls an einem Spektrometer der Fa. Bruker/Rheinstetten. Jedoch wird hier ein Gerät vom Typ MSL (500 MHz) eingesetzt. Die Rotationsfrequenz der Probe wird auf 12 bzw. 14 kHz eingestellt, während die Resonanzfrequenz 130 MHz beträgt (Sweepbreite = 50 kHz).

Die quantitative Auswertung eines NMR-Spektrums erfolgt durch Integration der Signalflächen. Dabei verhält sich die Fläche direkt proportional zur Anzahl der Aluminiumkerne.

5.1.10 Viskosimetrie

Die kinematische Viskosität niedrig viskoser Flüssigkeiten kann mit Hilfe der Ubbelohde-Kapillarviskosimetrie ermittelt werden. Dieses Verfahren beruht darauf, daß der Flüssigkeit eine laminare Bewegung durch das Strömen in einer langen Kapillare aufgezwungen wird. Mittels der zu messenden Auslaufzeit kann nach Gleichung 5-10 unmittelbar die kinematische Viskosität bestimmt werden [101].

$$\nu = K (t - \theta) \quad .$$

$$(Gl. 5-10)$$

ν = kinematische Viskosität

K = Apparatekonstante

t = Durchflußzeit

ϑ = Hagenbach-Korrektion

Die Messungen der kinematischen Viskosität erfolgen an einem Mikro-Ubbelohde-Viskositätsmeter der Fa. Schott-Geräte/Hofheim vom Typ 53620 (DIN 51562, $K = 0,1$, $\vartheta < 0,01$ s).

Die Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit kann mit Hilfe sogenannter Viskositätstrendmessungen durchgeführt werden. Hierzu wird die Meßflüssigkeit mit einem Magnetstäbchen vermischt, wobei die anfangs eingestellte Rührfrequenz des Stäbchens durch eine computergesteuerte elektronische Regeleinheit konstant gehalten wird. Mit Erhöhung der Viskosität ist daher auch ein Anstieg der aufzubringenden Rührleistung verbunden, die als Maß für die Viskosität dient. Auf Grundlage dieser Methode können jedoch nur qualitative Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Viskosität der zu messenden Flüssigkeit getroffen werden. Die Viskositätstrendmessungen werden an einem Gerät vom Typ IKAMEG RET control-visc der Fa. Janke & Kunkel/Staufen durchgeführt.

5.2 Methoden zur Analyse von Gasen

5.2.1 Chemilumineszenz

Das Chemilumineszenz-Verfahren dient zur Analyse von gasförmigem NO und basiert auf der Oxidation des Stickstoffmonoxids durch Ozon [102]. Dabei werden rund 20 % des NO zu elektronisch angeregtem NO_2^* umgesetzt. Der überwiegende Anteil des gebildeten NO_2^* geht strahlungslos durch Stöße mit anderen Molekülen in den Grundzustand über. Ein geringer Anteil wird jedoch spontan unter Aussendung von Photonen deaktiviert (Fluoreszenz). Die Wellenlänge der emittierten Strahlung liegt zwischen 600 und 3000 nm, wobei die Intensität bei etwa 1200 nm ein Maximum aufweist. Bei großem Überschuß an Ozon ist die Intensität der Chemilumineszenz proportional zur NO-Konzentration. Die ausgesandte Strahlung wird mit Hilfe eines Photoelektronenvervielfachers gemessen.

Das im zu analysierenden Gasgemisch enthaltene NO_2 wird vor dem Einleiten in die O_3 enthaltende Reaktionskammer an einem Molybdän-Kontakt zu NO reduziert. Dadurch ist durch Bildung der Differenz sowohl NO als auch NO_2 zu erfassen.

Das verwendete Analysengerät entspricht dem Typ CLD 700 El ht der Fa. ECO PHYSICS/München (verwendeter Meßbereich: 0 – 1000 ppm NO_x). Querempfindlichkeiten des NO- bzw. NO_2 -Meßsignals sollen laut Herstellerangaben nur mit Wasser und Kohlendioxid bestehen. Da allerdings in der Laborapparatur der im Modellabgas enthaltene Wasserdampf durch Auskondensieren nahezu quantitativ entfernt wird (vgl. Abschnitt 5.3), sollte es zu keiner nennenswerten Störung kommen. Dies wird im praktischen Betrieb dadurch bestätigt, daß ein nasser (Wasser wird vor Detektor auskondensiert) und ein trockener Gasstrom, dem kein Wasserdampf zugesetzt wird, die gleiche Konzentration an NO_x ergeben. Eine Abweichung im Fall einer bekannten NO_x -Konzentration (500 ppm) wird auch bei Zugabe von 2,0 Vol.-% CO_2 nicht beobachtet. Dies stimmt mit Herstellerangaben überein, wonach die Abweichung des Meßsignals von NO_x kleiner 0,1 % pro Vol.-% CO_2 beträgt. Zur Meßgenauigkeit des Chemilumineszenz-Detektors wird ferner auf Abschnitt 6.2.1 verwiesen.

5.2.2 Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie

Im Unterschied zu der in Abschnitt 5.1.4 beschriebenen Vorgehensweise wird bei der Nichtdispersiven Infrarot-Spektroskopie (NDIR) keine Wellenlängenselektion benötigt [92]. Die Identifizierung der jeweiligen Molekülart erfolgt hier simultan mit der Messung der Extinktion in einem pneumatischen Strahlungsdetektor, der die zu analysierende Gaskomponente als reinen Stoff enthält. Das Gas im Detektor erwärmt sich proportional zur Strahlungsintensität, dehnt sich aus und strömt durch einen Strömungsfühler in eine Ausgleichskammer. Dabei tragen nur die für das Detektorgas charakteristischen Wellenlängen zur Erwärmung der nachzuweisenden gasförmigen Komponente bei.

Die Analysen werden mit einem Spektrometer vom Typ Uras 10E der Fa. Hartmann und Braun/Frankfurt am Main durchgeführt. Damit können zeitgleich die Konzentrationen an CO, CO₂ und N₂O ermittelt werden (Meßbereich für CO₂: 0 – 2,2 Vol.-%). Die Querempfindlichkeit des Meßsignals für CO₂ mit dem von NO_x liegt bei eingestellten Konzentrationen von 2,0 Vol.-% CO₂ und 500 ppm NO_x unterhalb 1 % und ist daher zu vernachlässigen.

5.2.3 Magnetomechanik

Mit Hilfe der Magnetomechanik wird die Konzentration an Sauerstoff im Modellabgas bestimmt. Das Analysenverfahren beruht darauf, daß die paramagnetischen Sauerstoffmoleküle im stark inhomogenen Magnetfeld zur Stelle höchster Induktion hin gezogen werden und dabei Kräfte auf einen beweglichen Hohlkörper mit sehr geringem Eigengewicht ausüben. Gelangen Sauerstoffmoleküle mit dem zu analysierenden Gasgemisch in die Meßzelle, erfährt der Hohlkörper eine Auslenkung, die mittels optischer Sensoren registriert und elektronisch ausgewertet wird.

Die Messungen werden mit dem Analysator vom Typ Magnos 6G der Fa. Hartmann und Braun / Frankfurt am Main durchgeführt (Meßbereich: 0 – 25 Vol.-% O₂). Da das Prinzip des Analysenverfahrens auf den paramagnetischen Eigenschaften des Probengases beruht, können grundsätzlich andere, im Modellabgas anwesende paramagnetische Komponenten wie NO und NO₂ das Meßergebnis verfälschen.

Selbst bei Zugabe von 2000 ppm NO_x wird bei einer O₂-Konzentration von 7,0 Vol.-% keine Störung des Meßsignals beobachtet, so daß bei diesen Konzentrationsverhältnissen keine Querempfindlichkeit berücksichtigt werden muß.

5.2.4 Chemische Ionisations-Massenspektrometrie

Bei der Chemischen Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) wird analog zur konventionellen Massenspektrometrie die relative Molekülmasse (Verhältnis aus Masse und Ladungszahl) der zu analysierenden Gaskomponenten gemessen. Die Besonderheit des CIMS-Verfahrens besteht in der Durchführung der Ionisierung der Gasmoleküle, die im Vergleich zur herkömmlichen Massenspektrometrie bei wesentlich niedrigeren Energien stattfindet. Dadurch wird eine weitgehend fragmentierungsfreie Messung der Probenmoleküle ermöglicht. In der Reaktionskammer kommt es bei einem Druck kleiner 10^{-4} mbar zu einer Ladungsübertragung der ionisierten Primärgase Xe⁺, Kr⁺ bzw. Hg⁺ auf die zu analysierenden neutralen Moleküle. Die verwendeten Primärgasionen besitzen jeweils eine Ionisierungsenergie, die ungefähr dem Ionisierungspotential der zu messenden Gasmoleküle entspricht, so daß durch die Wahl des Primärgasions eine Trennung von Molekülen gleichen Masse/Ladungs-Verhältnisses möglich ist [103].

Die Untersuchungen werden an einem CIMS-Analysengerät vom Typ AIRSENSE 500 der Fa. V & F / Absam (Österreich) vorgenommen.

Problematisch ist bei diesem Meßgerät die mangelnde Linearität des Meßsignals aufgrund hoher Zählraten am Detektor. Durch eine Verringerung der Signalintensitäten kann der Überlastung des Detektors allerdings wirkungsvoll begegnet werden. Dies erfolgt beispielsweise durch die Erhöhung der Detektortotzeit. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das o.g. Massenspektrometer zur Erfassung der O₂-Konzentration im ppm-Bereich eingesetzt.

5.3 Aufbau der Laborapparatur

Die Beurteilung des NO_x -Sorptionsvermögens des im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu untersuchenden Aluminiumoxid-Xerogels erfolgt mit Hilfe der TPD. Hierbei wird die Konzentration an NO_x in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zusammensetzung des Modellabgases untersucht. Zur Durchführung dieser Experimente wird die in Abbildung 5-1 gezeigte Laborapparatur entwickelt, welche aus den vier Funktionseinheiten Edukt dosierung, Reaktor, Gasanalytik und Anlagensteuerung besteht.

In der Dosiereinheit wird ein Modellabgas erzeugt, das sich aus NO_x und N_2 sowie ggf. O_2 , CO_2 und H_2O zusammensetzt. Die Dosierung der einzelnen Gase erfolgt reproduzierbar durch Massendurchflußregler der Firma MKS Instruments/München. Zur Realisierung eines definierten Wasserdampfgehalts wird der N_2 -Strom durch einen Wasserdampfsättiger geleitet. Der Dosiereinheit ist eine 1 m lange Gasmischstrecke nachgeschaltet, die auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ beheizt ist. Zur Messung der Konzentrationen der jeweiligen Gaskomponenten beim Eintritt in den Reaktor kann das Modellabgas über einen Bypass am Reaktor vorbeigeleitet und auf diese Weise unmittelbar den Analysengeräten zugeführt werden.

Das zentrale Element der Versuchsanlage ist der Reaktor. TPD-Experimente werden in einem Integralreaktor durchgeführt, der aus einem beheizten Quarzglasrohr mit einer Länge von 650 mm und mit einem Innendurchmesser von 21 mm besteht („Reaktor 1“ in Abbildung 5-1). Dieses Glasrohr enthält ein Porzellanschiffchen, in dem sich das zu untersuchende Aluminiumoxid-Xerogel befindet. Unter Verwendung des Schiffchens ist es vor allem möglich, eine geringe Masse an Aluminiumoxid (1,00 g) einzusetzen⁵. Vor dem Kontakt mit dem Sorbens passiert das Modellabgas im Ofen eine rund 330 mm lange Vorheizstrecke. Die Temperatur, die im Quarzglasrohr unmittelbar vor dem zu untersuchenden Material herrscht, wird mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelements erfaßt.

Durchbruchskurven für NO_x werden in einem zweiten Integralreaktor, dem sogenannten Pulverreaktor („Reaktor 2“ in Abbildung 5-1), aufgenommen, da für

⁵ Beim Einsatz einer solchen geringen Substanzmenge im nachfolgend erwähnten Pulverreaktor kommt es zur Wirbelschichtbildung und damit verbunden zu einem erheblichen Abrieb des Sorbens. Dies führt zum teilweisen Austrag des Materials. Daher werden die TPD-Experimente, bei denen geringere Probenmengen erforderlich sind, ausschließlich in „Reaktor 1“ durchgeführt.

diese Experimente ein genau definiertes Volumen des Sorbens und eine größere Masse an Xerogel (5,13 g) erforderlich ist.

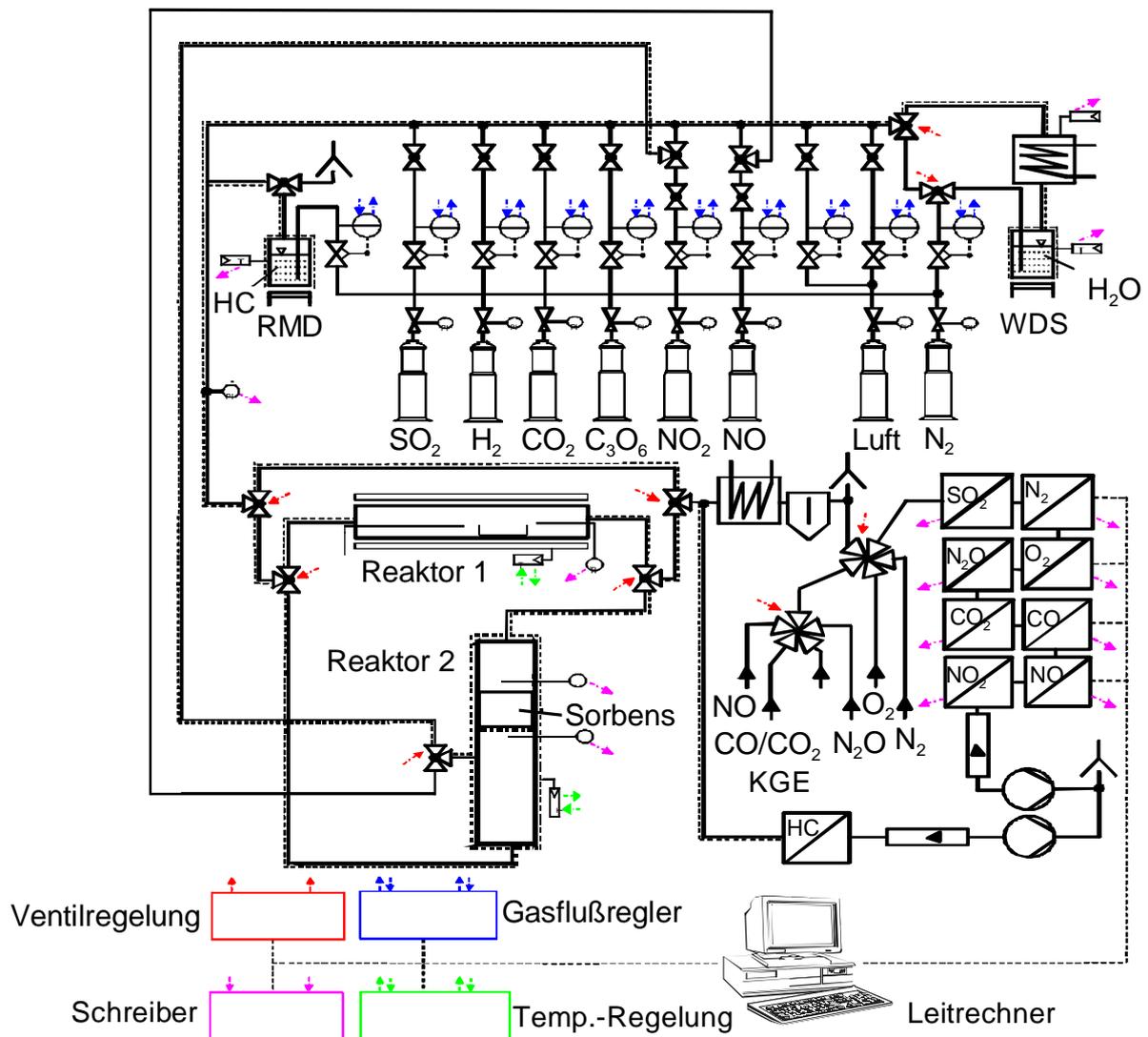


Abb. 5-1: Verwendete Laborapparatur

(WDS: Wasserdampfsättiger, RMD: Reduktionsmitteldosierung, KGE: Kalibriergaseindüsung)

Der vertikal angeordnete Pulverreaktor gliedert sich in zwei Abschnitte, die beide mittels Heizbänder temperiert werden. Der untere Teil dient als Wärmetauscher, d.h. zur Aufheizung des Gasstroms, während im oberen Teil die Sorbensschüttung enthalten ist, welche durch eine Glasfritte mit Porendurchmessern von 160-250 μm fixiert ist. Da im Pulverreaktor bei dem stets eingestellten Volumenstrom von 3,10 l/min laminare Strömung herrscht (Reynolds-Zahl ≈ 200), sind unterhalb der Fritte mehrere Verjüngungen angebracht, wodurch Turbulenzen im Gasstrom erzeugt

werden. Aus dem gleichen Grund sind im Wärmetauscher zylindrische Raschig-Glasringe mit einer Höhe von rund 3,5 mm, einem Außendurchmesser von 3,1 mm und einer Wandstärke von etwa 1,0 mm enthalten (vgl. Abbildung 5-2).

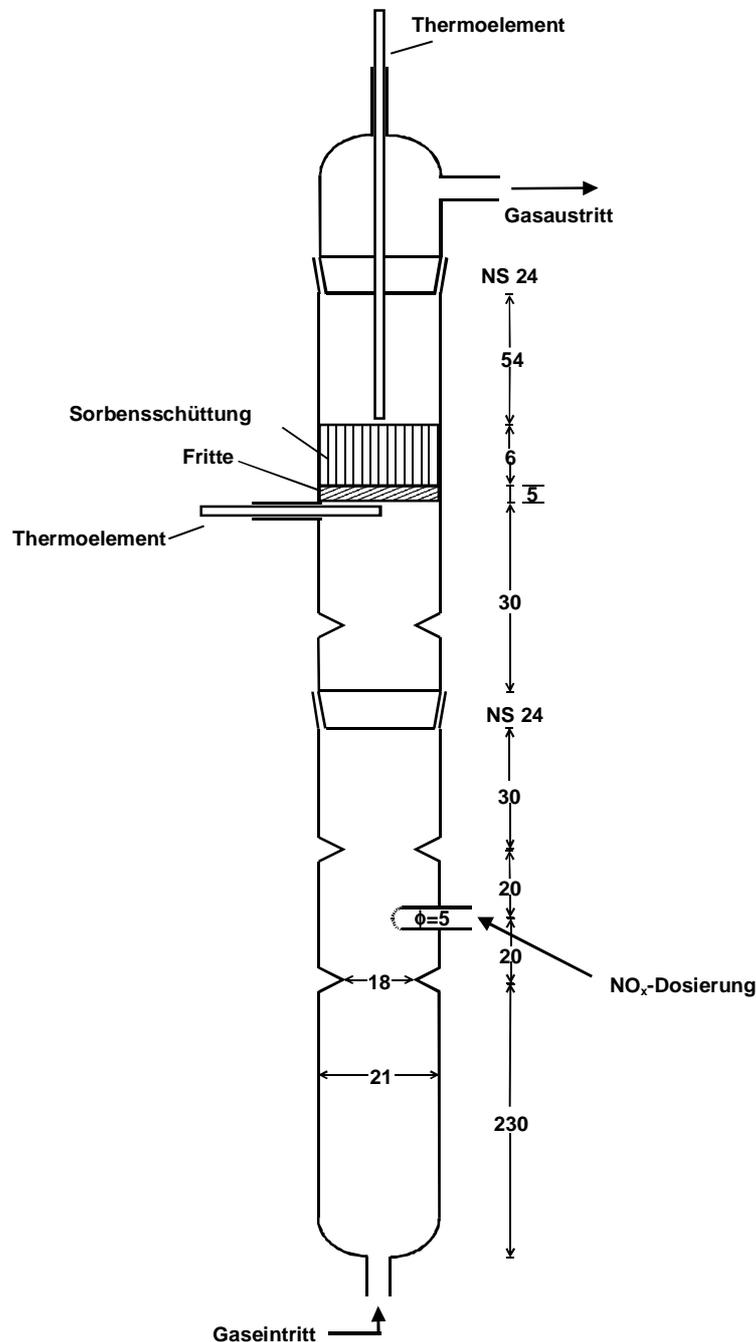


Abb. 5-2: Verwendeter Pulverreaktor (alle Maße in mm)

Die Dosierung von Stickstoffmonoxid bzw. Stickstoffdioxid erfolgt im unteren Teil des Reaktors, um eine Oxidation des NO bzw. eine Zersetzung des NO₂ im Leitungssystem der Versuchsanlage zu vermeiden. An der Dosierkapillare für NO_x ist

ferner ein Verteilerkopf angebracht, der mehrere Öffnungen enthält, mit deren Hilfe die Stickoxide in den Gasstrom eingeleitet werden.

Die Temperaturen des Gasstroms am Eintritt in den und am Austritt aus dem Reaktor werden auch beim Pulverreaktor unter Verwendung von NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen, welche unterhalb der Glasfritte bzw. unmittelbar oberhalb der Schüttung angebracht sind. Die Abmessungen des Pulverreaktors sind in Abbildung 5-2 angegeben.

Die Gasanalytik setzt sich aus den in Abschnitt 5.2 genannten Analysengeräten für NO_x , CO, CO_2 sowie O_2 zusammen. Die Bestimmung der Konzentration an Wasser wird gravimetrisch vorgenommen. Hierzu wird der Gasstrom vor dem Eintritt in die Analysengeräte durch einen Intensivkühler geleitet, dessen Temperatur mittels eines Kryostats auf 3 °C eingestellt ist.

Gegebenenfalls wird die Analyse der Gasspezies mit Hilfe der CIMS-Technik durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.2.4). In diesem Fall ist ein Auskondensieren von eventuell anwesendem Wasser nicht erforderlich.

Das Leitungssystem der Versuchsanlage besteht aus Edelstahlrohren, die mit Heizbändern auf einer Temperatur von ca. 120 °C gehalten werden, um die Abscheidung von Kondenswasser zu verhindern.

Die Steuerung der Laborapparatur erfolgt mit einer Software, die für den Betrieb unter MS-DOS entwickelt ist. Die Gesamtaufgabe, welche die Software zu leisten hat, besteht in der Erfassung aller für das Experiment relevanten Parameter, der Sollwertübergabe der variablen Parameter an externe Regler (Vergleich von Ist- mit Sollwerten), der Verarbeitung und Speicherung der Meßwerte, der graphischen Darstellung der Daten und der Kommunikation mit anderen Rechnersystemen, auf denen die weitere Auswertung der experimentellen Daten erfolgt.

6 Experimentelle Ergebnisse

6.1 Synthese von oberflächenreichem Aluminiumoxid mit Hilfe einer modifizierten Sol/Gel-Technik

Die spezifische Oberfläche ist eine wichtige Eigenschaft eines für die Verwendung als Adsorbens vorgesehenen Materials. Sie sollte möglichst groß sein, um eine effiziente Abtrennung der jeweiligen Gaskomponente(n) zu gewährleisten. Aus der Literatur ist bekannt, daß vor allem unter Verwendung des Sol/Gel-Verfahrens Festkörper mit relativ großer spezifischer Oberfläche hergestellt werden können (z.B. Aluminiumoxid und Siliciumdioxid) [19, 69–78]. Diese Synthesetechnik wird daher auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt, um ein möglichst oberflächenreiches Aluminiumoxid herzustellen. Hierbei ist mit Hilfe eines modifizierten Verfahrens zunächst ein Lyogel als Vorstufe zu synthetisieren, das schließlich durch Pyrolyse in das gewünschte Aluminiumoxid-Xerogel überführt wird.

6.1.1 Entwicklung des modifizierten Verfahrens zur Lyogelsynthese

Nachfolgend soll unter Anwendung eines möglichst einfachen Herstellungsverfahrens ein Lyogel synthetisiert werden, das in ein hochporöses Aluminiumoxid-Xerogel umgewandelt werden kann. Anzustreben ist ein einziger Verfahrensschritt zur Ausbildung des Lyogels. Im Gegensatz hierzu sind beim in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Sol/Gel-Verfahren nach Yoldas drei Verfahrensschritte (Wassergabe, Säurezugabe und Sieden) erforderlich. Prinzipiell könnte eine verfahrenstechnische Vereinfachung durch die Zugabe einer stöchiometrischen oder unterstöchiometrischen Menge an Wasser zum Al-haltigen Sol zu realisieren sein. Unter einer stöchiometrischen Wassermenge ist hierbei die Stoffmenge an Wasser zu verstehen, die theoretisch für die vollständige Hydrolyse der am Aluminium gebundenen Alkoholatgruppen erforderlich ist. Dies ist demnach bei einem molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ -Verhältnis von 3 der Fall. Infolge der Zugabe einer stöchiometrischen und vor allem einer unterstöchiometrischen Wassermenge sollte es nämlich neben der Hydrolyse der Alkoholatgruppen auch in erhöhtem Maß zur Kondensation von

Hydroxid- und Alkoholatgruppen kommen. Hierdurch ist letztlich die erwünschte Gelierung der Reaktionsmischung in einem Reaktionsschritt zu erwarten. Da unter den genannten Bedingungen davon auszugehen ist, daß nicht alle Butanolatgruppen hydrolysiert werden bzw. kondensieren, erfolgt die Entfernung der verbliebenen Alkoholatgruppen im wesentlichen erst bei der späteren Pyrolyse. Die im Verlauf der Pyrolyse gebildeten Gase sollten Kanäle oder Risse im Xerogel ausbilden. Dies kann prinzipiell zu einer merklichen Erhöhung der offenen Porosität bzw. spezifischen Oberfläche des Xerogels führen.

Beim Yoldas-Prozeß (vgl. Abschnitt 4.2.3) wird dagegen eine weit überstöchiometrische Menge an Wasser eingesetzt ($n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Al}) = 100$), um zunächst die Monomerbausteine vollständig zu hydrolysieren. Die Kondensation der hydrolysierten Spezies erfolgt hier in einem zweiten Schritt.

Im folgenden werden ausschließlich Aluminiumalkoholate als Precursoren für Al_2O_3 verwendet. Kommerziell erhältlich sind hiervon lediglich Aluminium-tertiär-butanolat (ATB), Aluminiumisopropanolat (AIP) und Aluminium-2-butanolat (oder Aluminiumsekundär-butanolat, kurz ASB). Voruntersuchungen zeigen jedoch, daß bei der Verwendung von ATB und AIP keine Lyogele oder lediglich thermisch instabile Lyogele entstehen. Unter einem thermisch instabilen Lyogel ist ein Gel zu verstehen, das sich beim Erwärmen verflüssigt bzw. wieder in das entsprechende Sol übergeht. Im weiteren wird daher ausschließlich Aluminiumsekundär-butanolat verwendet.

Als geeignete Lösemittel für ASB werden vor allem Aceton und Diethylenglykol (DEG) erkannt, denn insbesondere durch den Einsatz dieser Substanzen kommt es zur Ausbildung von Lyogelen. Der Nachteil von DEG liegt allerdings darin, daß bei der späteren Pyrolyse des Gels ein gewisser Anteil an noch sorbierten organischen Komponenten zur Verkokung neigt. Diese Koksverunreinigungen lassen sich selbst durch Tempern bei 700 °C im Luftstrom nicht entfernen. Deshalb wird nachfolgend ausnahmslos Aceton als Lösemittel eingesetzt.

Zur Synthese des Lyogels wird bei einer Temperatur von 20 °C eine gerührte ASB/Aceton-Mischung, deren Al-Konzentration $0,40\text{ mol/l}$ beträgt, tropfenweise mit flüssigem Wasser versetzt. Das molare Verhältnis zwischen H_2O und ASB wird zwischen $0,30$ und $3,00$ variiert (unterstöchiometrische bzw. stöchiometrische Wassermenge). Unter Verwendung der erwähnten Sole kommt es durchweg zur Ausbildung von Lyogelen. Die beobachteten Stockzeiten nehmen mit ansteigendem molarem $\text{H}_2\text{O}/\text{ASB}$ -Verhältnis ab. Beispielsweise kommt es im Fall der stöchio-

metrischen $\text{H}_2\text{O}/\text{ASB}$ -Mischung bereits nach wenigen Minuten zum Stocken der Reaktionsmischung, während das Sol mit $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{ASB}) = 0,30$ erst nach 50 min geliert. Wird eine Wasserkonzentration von 0,19 mol/l eingestellt und die ASB-Konzentration zwischen 0,20 und 1,00 mol/l variiert, ist mit der Verringerung des $\text{H}_2\text{O}/\text{ASB}$ -Molverhältnisses ebenfalls eine Abnahme der Stockzeit festzustellen. Zum Beispiel beträgt die Gelierzeit bei $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}) = 0,90$ mehrere Stunden und bei $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}) = 0,20$ etwa 20 min.

Durch den Einsatz des Precursors ASB können prinzipiell zwar thermisch stabile Lyogele erhalten werden, doch es entstehen selbst bei identischen Reaktionsbedingungen oftmals auch instabile Gele, so daß die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens nach der angegebenen Lyogel-Synthese unwahrscheinlich erscheint.

Da die Zugabe von flüssigem Wasser offensichtlich von Nachteil ist, wird im folgenden untersucht, inwieweit sich die Zugabe von gasförmigem Wasser auf die thermische Stabilität und auf die Stockzeit der Lyogele auswirkt.

Hierzu werden 4,09 g ASB in 12,3 ml Aceton (Aluminium-Konzentration = 1,00 mol/l, Volumen = 16,6 ml) gelöst und anschließend in einen speziell angefertigten Reaktor überführt, der im wesentlichen einen geschlossenen zylindrischen Glasbehälter mit Druckausgleich darstellt (Abbildung 6-1). In diesem Zylinder befindet sich ein grobmaschiges Keramiknetz, auf dem ein Rührkessel ruht, der die Reaktionsmischung enthält. Dieses Reaktionsgefäß besteht ebenfalls aus Glas und weist eine kreisförmige Grundfläche von 1180 mm^2 und eine Höhe von 30 mm auf. Die Flüssigkeit wird mit einem Rührstab (Länge = 40 mm, Rührfrequenz = 2,83/s) ständig bewegt. Der Boden des Reaktors ist zur Entwicklung einer definierten Wasserdampf-atmosphäre mit 100 ml einer gesättigten NaCl-Lösung bedeckt, wobei die Salzlösung mit der gleichen Frequenz wie die Reaktionsmischung gerührt wird. Die Temperatur des Sols beträgt $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur) und wird kontinuierlich mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelements überwacht. Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts bzw. der gewünschten Wasserdampf-atmosphäre wird der Reaktor vor jedem Einsatz mehrere Stunden im geschlossenen Zustand belassen.

Der Stockpunkt des Lyogels ist dann erreicht, wenn die Substanz derart verfestigt ist, daß der im Rührkessel enthaltene Rührstab keine Rotation mehr ausführen kann. Das Gelieren des Sols läßt sich auch durch kontinuierliches Messen der Viskosität erkennen; der Stockpunkt ist erreicht, wenn ein sprunghafter Anstieg der Viskosität des Sols erfolgt (vgl. Abbildung 6-12). Da beide Methoden die gleichen Ergebnisse

liefern, wird die Stockzeit grundsätzlich mit Hilfe des zuerst genannten, weniger aufwendigen Verfahrens bestimmt.

Die experimentell beobachteten Gelierzeiten betragen 120 min ($\pm 3,9\%$). Der Mittelwert und die prozentuale Standardabweichung sind aus je fünf einzelnen Meßergebnissen berechnet.

Mit der Gelierung der Reaktionsmischung ist im vorliegenden Fall keine signifikante Erhöhung der Temperatur verbunden (vgl. [104]). Vielmehr bleibt die Temperatur des Sols über die gesamte Reaktionsdauer konstant (der Reaktor wird adiabatisch betrieben, d.h. ohne Heizen und Kühlen).

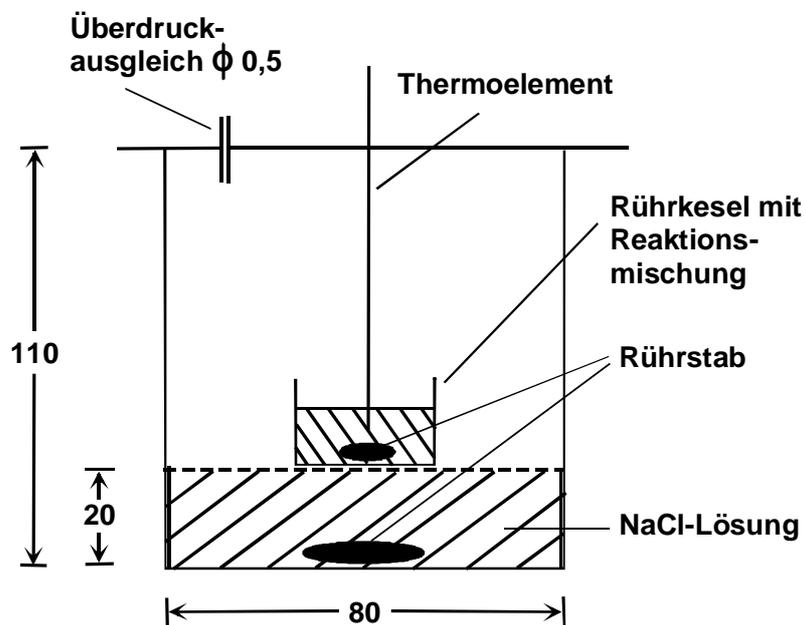


Abb. 6-1: Schematische Darstellung des Reaktors zur Synthese des Lyogels (alle Maße in mm)

Mit Hilfe dieses modifizierten Sol/Gel-Verfahrens gelingt es, ausschließlich thermisch stabile Lyogele zu synthetisieren. Aus diesem Grund wird die weitere Lyogel-Präparation ausschließlich unter Verwendung des in Abbildung 6-1 wiedergegebenen Reaktors durchgeführt.

6.1.2 Variierung der Al-Konzentration und der Temperatur

Nachfolgend wird die Konzentration an ASB zwischen 1,00, 1,25, 1,50, 1,75 und 2,00 mol/l sowie die Temperatur zwischen 10, 20 und 30 °C variiert. Durch diese Experimente soll der Einfluß der beiden genannten Parameter auf die Stockzeit untersucht werden. Die obere Grenze der Konzentrationen des Aluminiums ist durch das Volumen des verwendeten Reaktionsgefäßes bedingt, während bei Konzentrationen unterhalb 1,00 mol/l keine Gelierung des Sols erfolgt. Das Volumen der Reaktionsmischung beträgt bei allen Ansätzen 16,6 ml. Die Untersuchungen bei 10 °C werden in einem Kühlschrank durchgeführt, während die Experimente bei einer Temperatur von 30 °C im Trockenschrank vorgenommen werden. Die Synthese erfolgt ansonsten gemäß Abschnitt 6.1.1 (s. Abbildung 6-1).

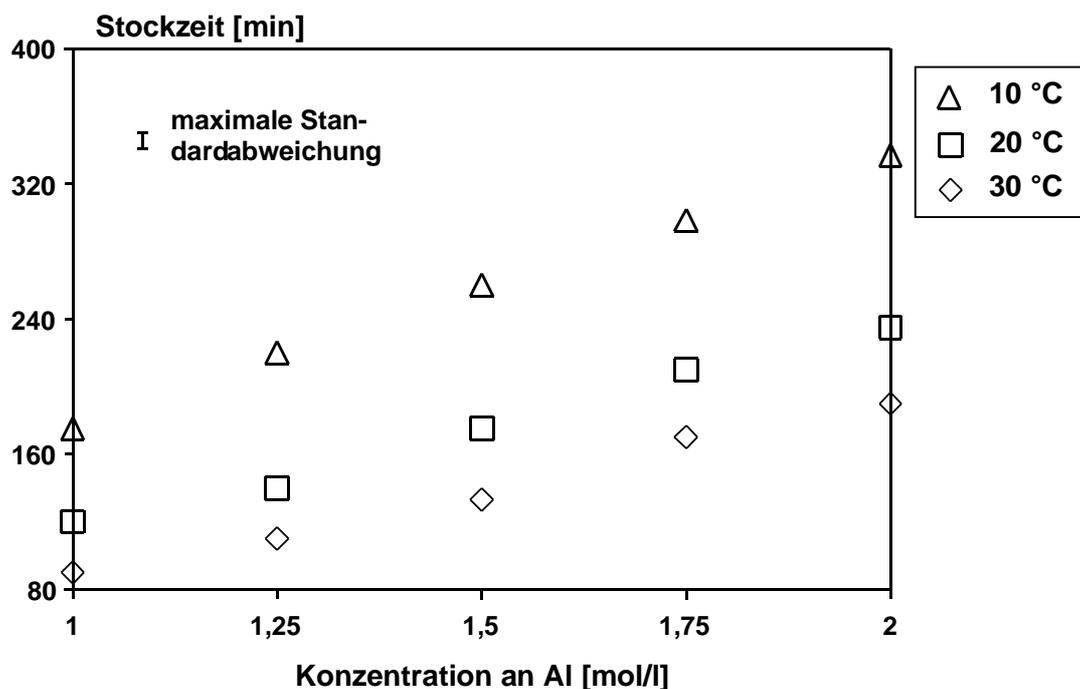


Abb. 6-2: Stockzeit des Lyogels in Abhängigkeit von der Konzentration an Aluminium und von der Temperatur

Die jeweils experimentell erhaltenen Stockzeiten sind in Abbildung 6-2 wiedergegeben und stellen Mittelwerte aus fünf Messungen dar. Die Standardabweichungen betragen dabei maximal 7 min und fallen somit sehr gering aus. In Abbildung 6-2 erkennt man, daß bei konstanter Temperatur die Gelierzeit mit steigender Konzentration an Aluminium annähernd linear anwächst. Darüber hinaus

ist festzustellen, daß die Stockzeit bei vergleichbaren Konzentrationen mit abnehmender Temperatur anwächst. Beispielsweise wird die höchste Stockzeit von 235 min ($\pm 2,9$ %) im Fall des Gels beobachtet, bei dem die höchste Al-Konzentration (2,00 mol/l) vorliegt und das der tiefsten Temperatur (10 °C) ausgesetzt ist.

6.1.3 Untersuchungen zu den im Lyosol ablaufenden Reaktionen

Zur Aufklärung der im Lyosol ablaufenden chemischen Reaktionen wird das Sol nach definierten Reaktionszeiten mit Hilfe der FTIR- und ^{27}Al NMR-Spektroskopie analysiert. Ferner wird das nach Erreichen des Stockpunkts vorliegende Lyogel unter Verwendung der ^{27}Al MAS NMR-Spektroskopie charakterisiert. Durch die FTIR-Untersuchungen (Abschnitt 5.1.4) soll der Fortschritt der während des Sol/Gel-Prozesses ablaufenden Reaktionen, insbesondere der Fortschritt der Hydrolyse der Butanolatgruppen, dokumentiert werden. Mittels der ^{27}Al NMR-Spektroskopie sollen dagegen mögliche Änderungen in der Koordinationssphäre des Aluminiums nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 5.1.9).

Darüber hinaus werden kontinuierliche Viskositätsmessungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.1.10), um qualitativ das Fortschreiten der (Poly-)Kondensationsreaktionen zu verfolgen. Mit der Zunahme der Konzentration von Polymeren ist nämlich eine Erhöhung der Viskosität zu erwarten. Die Bestimmung der Molmassenverteilung der im Lyogel potentiell vorhandenen Polymere (z.B. mit Hilfe der Gel-Permeationschromatographie) kann allerdings nicht durchgeführt werden, weil das Gel selbst in stark polaren Lösemitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMAC) und Dimethylformamid (DMF) unlöslich ist.

Im Rahmen der Durchführung der o.g. Analysen werden – sofern an entsprechender Stelle nicht anders erwähnt – Lyosole mit einer Al-Konzentration von 1,00 mol/l verwendet. Bei den FTIR-Untersuchungen wird die Temperatur zwischen 10, 20 und 30 °C variiert. Die ^{27}Al NMR-Analysen und die Viskositätstrendmessungen werden dagegen ausschließlich bei 20 °C vorgenommen.

Die Überführung der Proben vom in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Reaktor in die IR-Zelle bzw. in das NMR-Probenröhrchen erfolgt in Stickstoff-Atmosphäre, um die Hydrolyse der Butanolatgruppen durch den in der Luft enthaltenen Wasserdampf auszuschließen.

6.1.3.1 FTIR-spektroskopische Untersuchungen

Bei der Charakterisierung des Lyosols mittels FTIR werden der Reaktionsmischung jeweils nur Volumina von wenigen Mikrolitern in Zeitabständen von etwa 10–15 min entnommen. Durch die Entnahme dieser geringen Mengen wird erreicht, daß die Stockzeit nur minimal beeinflußt wird. Die Gelierzeit nimmt höchstens um ca. 7 min ab. In den Abbildungen 6-3 und 6-4 sind exemplarisch die FTIR-Spektren des Lyosols ($c(\text{Al}) = 1,00 \text{ mol/l}$, Temperatur = 20 °C) zu Reaktionsbeginn und nach rund 115 min, d.h. unmittelbar vor dem Erreichen des Gelierpunkts, dargestellt.

Das beim Start der Reaktion aufgenommene FTIR-Spektrum (Abbildung 6-3) weist ausschließlich Transmissionsbanden auf, die für die beiden Reinsubstanzen ASB und Aceton charakteristisch sind [105, 106]. Die Zuordnung der entsprechenden Banden ist in Tabelle 6-1 angegeben. Die dort nicht aufgeführten Banden bei Wellenzahlen kleiner 1220 cm^{-1} sind im wesentlichen auf Ober- und Kombinationschwingungen zurückzuführen. Zum Vergleich mit der Mischung sind die Spektren der reinen Substanzen ASB und Aceton in Anhang A dargestellt.

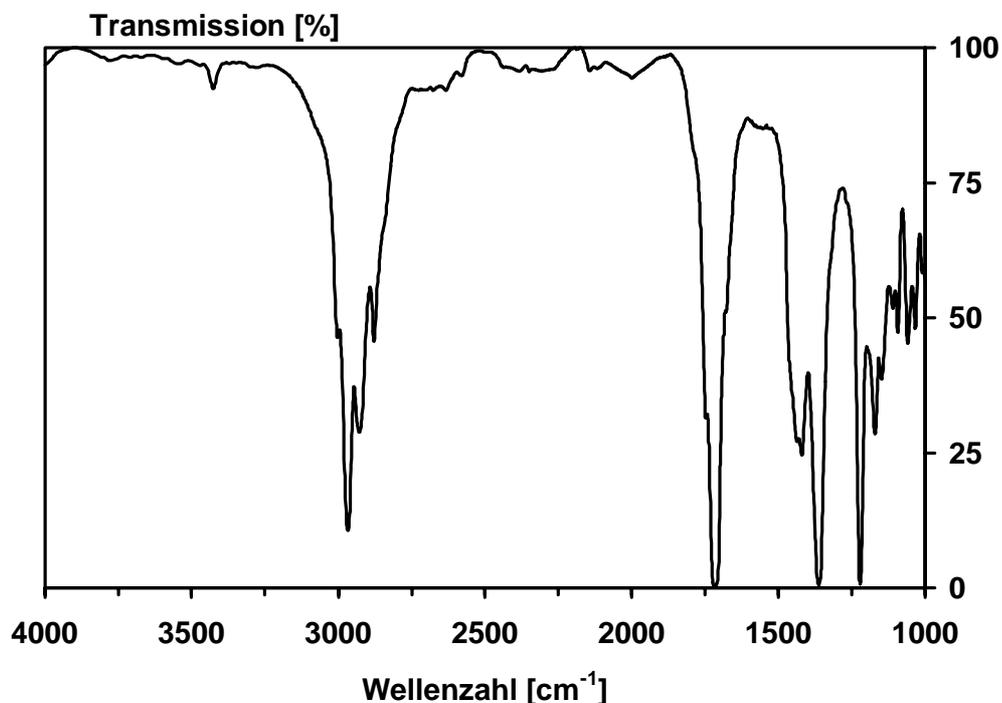


Abb. 6-3: FTIR-Spektrum des Lyosols zu Reaktionsbeginn (Al-Konzentration = 1,00 mol/l, Temperatur = 20 °C)

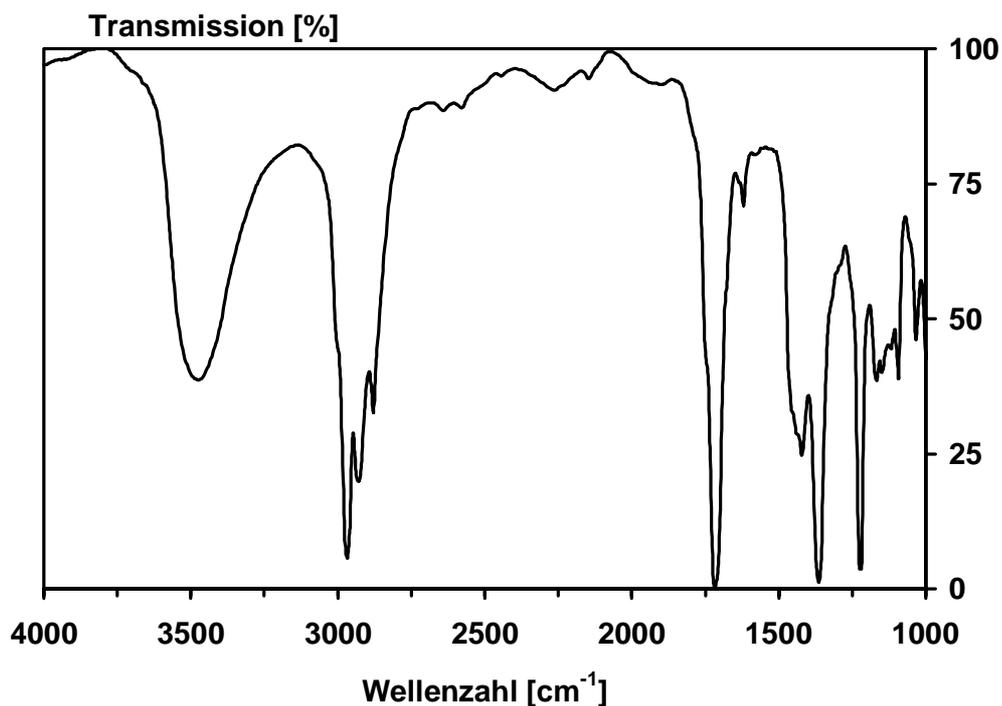


Abb. 6-4: FTIR-Spektrum des Lyosols nach einer Reaktionszeit von 115 min (Al-Konzentration = 1,00 mol/l, Temperatur = 20 °C)

Bei der Gegenüberstellung der in den Abbildungen 6-3 und 6-4 gezeigten Spektren wird deutlich, daß unmittelbar vor dem Gelieren prinzipiell die gleichen Transmissionsbanden gefunden werden wie zu Beginn der Reaktion. Lediglich die vergleichsweise schwache Bande der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Oberschwingung des Acetons bei 3417 cm^{-1} verschwindet infolge der Ausbildung einer neuen, breiten Bande bei 3480 cm^{-1} . Zudem ist eine neue Transmissionsbande bei 1620 cm^{-1} zu erkennen. Das Signal bei 3480 cm^{-1} ist auf (OH)-Valenzschwingungen zurückzuführen. Die Bande bei 1620 cm^{-1} , die relativ zum Peak des freien Acetons um 100 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist, ist dagegen typisch für Carbonylgruppen, die an Lewis-saure Zentren koordiniert sind [107]. Somit könnte die Bande durch die Koordination des Lösemittels Aceton an ein noch nicht koordinativ abgesättigtes Aluminiumion hervorgerufen werden. Allerdings kann die o.g. Transmissionsbande prinzipiell auch der (OH)-Deformationsschwingung des Wassers [105] entsprechen, das dem Sol als Dampf zugesetzt wird (vgl. Abschnitt 6.1.1).

Tab. 6-1: Wellenzahlen, Schwingungsformen und Molekülzuordnungen der in Abb. 6-3 gezeigten FTIR-Transmissionsbanden

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungsform	Molekülzuordnung
3427	$\nu(\text{C}=\text{O})$, Oberschwingung	Aceton
3003	$\nu(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{CH}_3)$	Aceton
2968		ASB und Aceton
2930		
2880		ASB
2841 (Schulter)		ASB
1720	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Aceton
1439 *	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	Aceton
1421 *		
1366	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	ASB und Aceton
1223	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	Aceton
1059	$\nu(\text{Al}-\text{O}-\text{C})$	ASB

* Hier ist zu vermuten, daß durch diese Banden die entsprechenden Signale des ASB bei 1464, 1457 und 1383 cm^{-1} verdeckt sind (vgl. Abbildung A-1).

Zur Klärung der Zuordnung der Transmissionsbande bei 1620 cm^{-1} werden einem gerade gestockten Lyogel, dessen FTIR-Spektrum ausschnittsweise in Abbildung 6-5 (oben) dargestellt ist, tropfenweise 0,31 ml Wasser zugegeben. Dadurch erscheint eine neue Bande bei 1648 cm^{-1} (Abbildung 6-5, Mitte). Diese Transmissionsbande tritt auch bei der Analyse von Wasser/Aceton-Mischungen auf und ist der (OH)-Deformationsschwingung des Wassers zuzuordnen. In Abbildung 6-5 (unten) ist exemplarisch das Spektrum einer 0,3 M Lösung von Wasser in Aceton gezeigt. Aus dem Vergleich der in Abbildung 6-5 dargestellten Spektren ist zu schließen, daß die im Lyosol und Lyogel zu beobachtende Bande bei 1620 cm^{-1} nicht auf die $\delta(\text{OH})$ -Schwingung von Wasser zurückzuführen ist. Allerdings ist daraus nicht gänzlich die

Existenz von Wasser im Lyosol bzw. Lyogel auszuschließen. Die relativ zur $\nu(\text{OH})$ -Schwingung weniger intensive $\delta(\text{OH})$ -Vibration ist auch im FTIR-Spektrum einer binären Mischung aus Wasser und Aceton erst oberhalb einer H_2O -Konzentration von etwa 0,05 mol/l zu erkennen. Dies zeigen quantitative Voruntersuchungen mit Wasser/Aceton-Mischungen unterschiedlicher Wasseranteile.

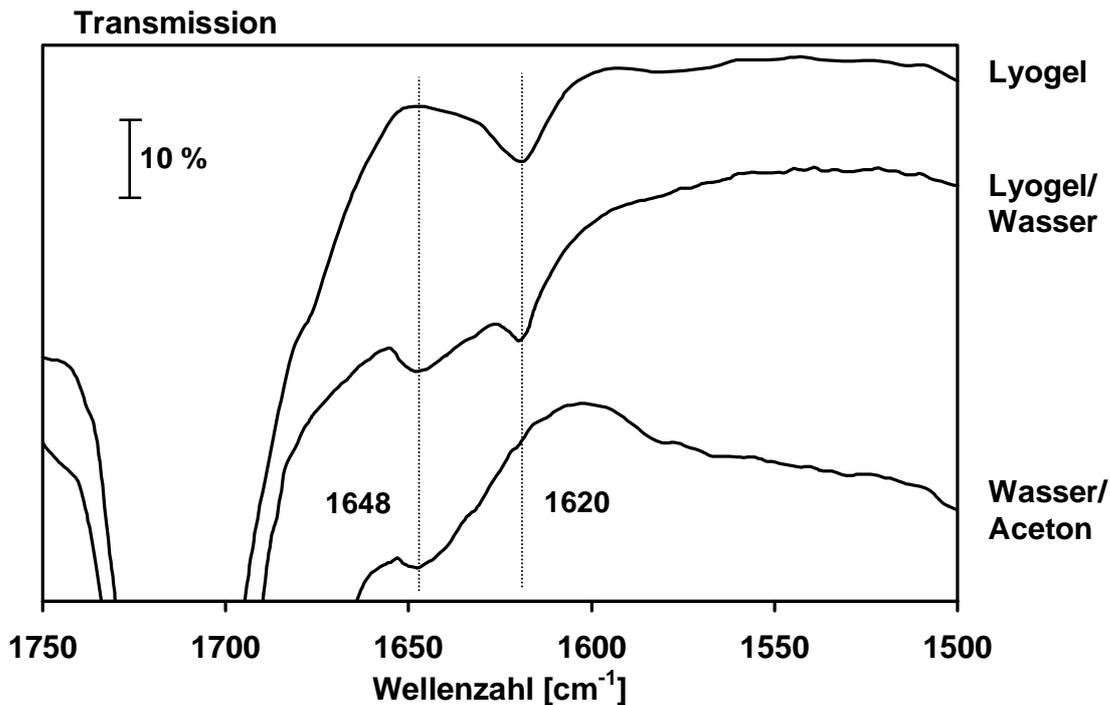


Abb. 6-5: FTIR-Spektren des Lyogels, der Lyogel/Wasser-Mischung und der 0,3 M Lösung von Wasser in Aceton

Ein unmittelbarer Nachweis der Existenz koordinativer Bindungen zwischen Aluminium und Aceton kann ebenfalls mit Hilfe der Infrarotspektroskopie erfolgen. Dabei wird im folgenden als Lösemittel ausschließlich Aceton eingesetzt, das in der 2-Position durch das Kohlenstoffisotop ^{13}C substituiert ist. Durch diese Isotopenmarkierung des Carbonylkohlenstoffs ist zu erwarten, daß die Bande der $\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$ -Schwingung gegenüber der $\nu(^{12}\text{C}=\text{O})$ -Schwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Die Transmissionsbande der koordinativ gebundenen Carbonylgruppe sollte, ebenso wie im Fall des nicht markierten Acetons, bei um rund 100 cm^{-1} kleineren Wellenzahlen zu finden sein. Die Ergebnisse der FTIR-Analysen, bei denen das ^{13}C -isotopenmarkierte Aceton sowohl in reiner Form als auch als Mischung mit ASB (Aluminium-Konzentration = 1,00 mol/l) eingesetzt wird, sind in Abbildung 6-6

enthalten. Daraus ist ersichtlich, daß im Lyosol eine neue Bande bei 1592 cm^{-1} auftaucht, die gegenüber der Bande der $\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei etwa 1677 cm^{-1} um 85 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Daher ist sowohl diese Bande bei 1592 cm^{-1} als auch die Bande bei 1620 cm^{-1} , die im Rahmen der Experimente mit ausschließlich ^{12}C -enthaltendem Aceton gefunden wird, auf koordinativ gebundenes Aceton zurückzuführen.

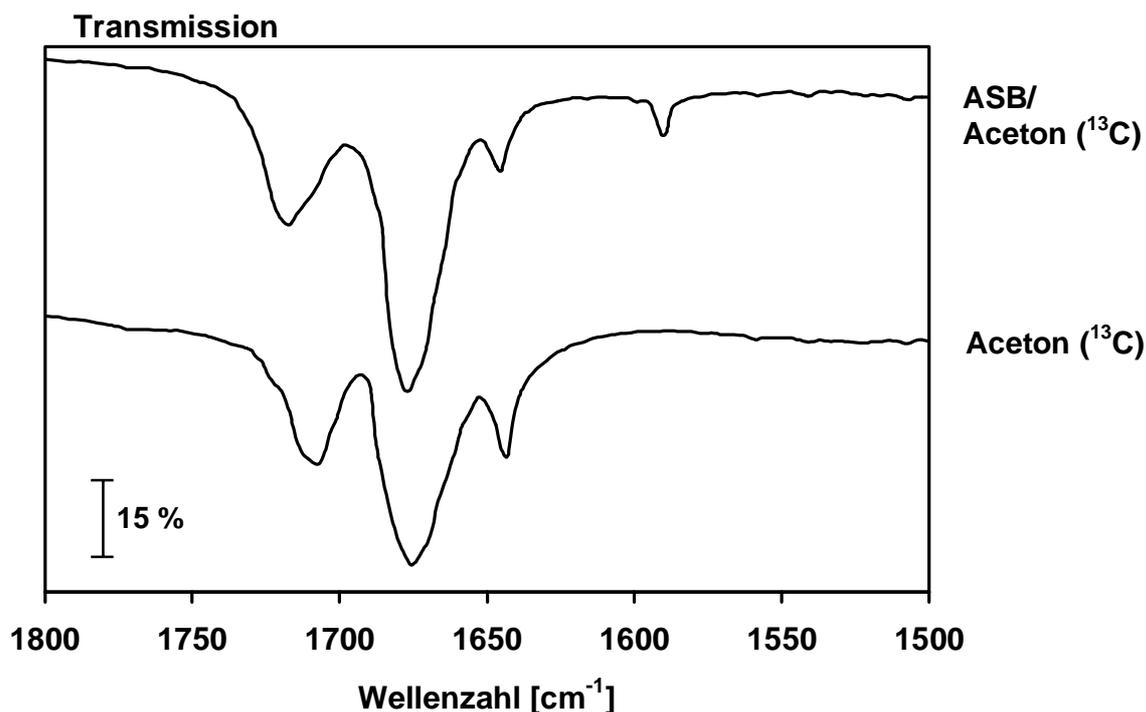


Abb. 6-6: FTIR-Spektren des partiell ^{13}C -isotopenmarkierten Acetons und der Mischung mit ASB (Aluminium-Konzentration = 1,00 mol/l)

Der zeitliche Verlauf der Koordination des Acetons wird am Beispiel der bei einer Reaktionstemperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführten Hydrolyse bzw. Kondensation untersucht. Hierzu wird das Lyosol, wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben, mit Hilfe der FTIR-Spektroskope analysiert. Die zu den jeweiligen Zeiten erhaltene Bandenfläche bei 1620 cm^{-1} wird durch Integration (vgl. Abschnitt 5.1.4) bestimmt. Die dabei ermittelten Werte sind in Abbildung 6-7 als Funktion der Zeit wiedergegeben. Daraus ist zu erkennen, daß die Fläche zwischen etwa 8 und 70 min ansteigt; nach dieser Zeit bleibt die Fläche konstant. Eine Umrechnung der jeweiligen Bandenflächen in die entsprechenden Aceton-Konzentrationen ist nicht möglich, da die Herstellung von

Kalibrierlösungen definierter Konzentrationen an koordiniertem Aceton praktisch nicht durchführbar ist.

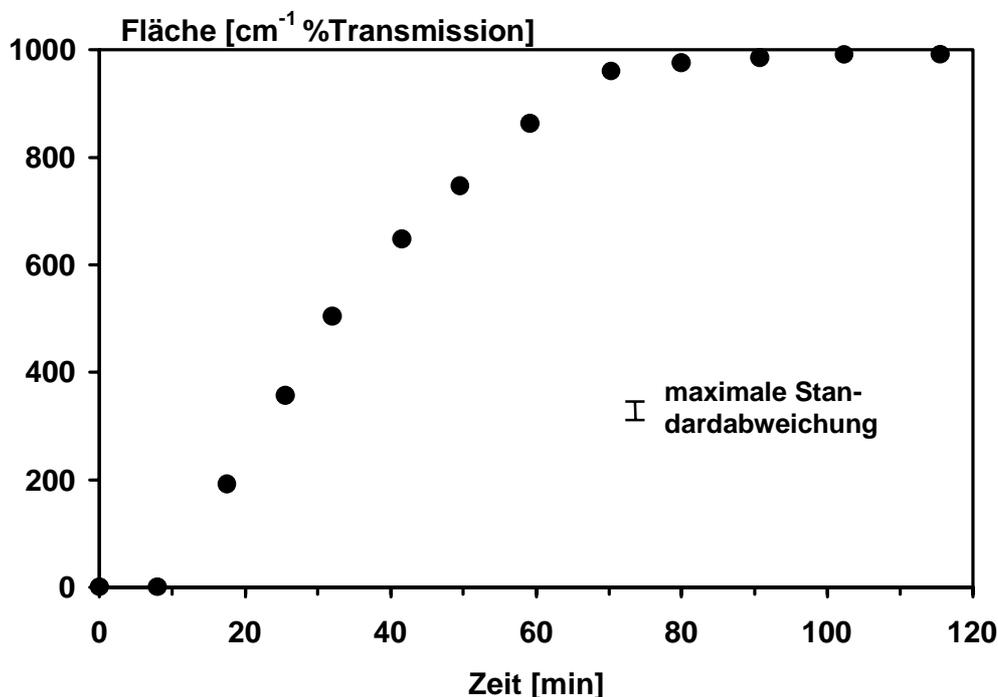


Abb. 6-7: Im Lyosol mittels FTIR ermittelte Bandenfläche der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei 1620 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur, Al-Konzentration = $1,00 \text{ mol/l}$, Temperatur = $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Der Reaktionsfortschritt bei der Hydrolyse der Butanolatgruppen kann prinzipiell mit Hilfe der bei 3480 cm^{-1} zu beobachtenden breiten Bande der (OH)-Streckschwingung dokumentiert werden. Diese Bande ist im wesentlichen auf Hydroxylgruppen zurückzuführen, die infolge der Umsetzung des Wassers mit den Butanolatgruppen gebildet werden (vgl. Abbildung 6-4). Grundsätzlich könnte der Hydrolysefortschritt auch unter Zuhilfenahme von Banden verfolgt werden, die spezifisch für 2-Butanol sind, da der Alkohol bei jeder Hydrolysereaktion gebildet wird (vgl. Abbildung 4-9). Die Anwendung dieses Verfahrens scheitert allerdings daran, daß die typischen Banden des 2-Butanols – mit Ausnahme der $\nu(\text{OH})$ -Bande – bei denselben Wellenzahlen auftreten wie Banden, die auch im FTIR-Spektrum der Mischung aus ASB und Aceton enthalten sind (vgl. Abbildung 6-4 und [107]).

Von den Reaktionsmischungen, die bei Temperaturen von 10 , 20 und $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hydrolysiert werden, werden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten Proben genommen. In den durch FTIR erhaltenen Spektren werden die Flächen der bei

3480 cm^{-1} auftretenden Banden bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 6-8 als Funktion der Reaktionszeit für alle untersuchten Temperaturen dargestellt. Es zeigt sich, daß die nach einer gegebenen Zeit erhaltenen Flächen mit steigender Temperatur zunehmen. Zudem nimmt die Fläche der Bande mit längerer Reaktionszeit zu.

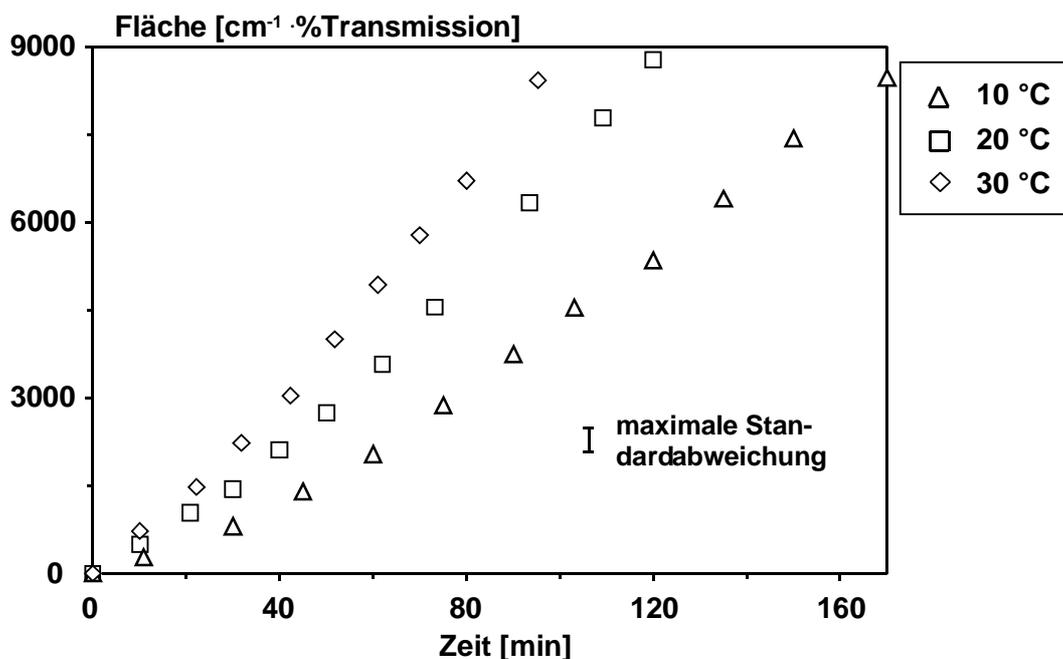


Abb. 6-8: Im Lyosol mittels FTIR ermittelte Bandenfläche der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur, Al-Konzentration = 1,00 mol/l, Temperatur = 10, 20 und 30 °C

Eine quantitative Bestimmung der den Flächen entsprechenden Konzentrationen ist auch in diesen Fällen nicht möglich, da bei den Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen eine Vielzahl an verschiedenen Molekülen entsteht. Weil sich die FTIR-Spektren der Hydrolyse- und Polymerisationsprodukte nicht signifikant vom Spektrum der Eduktmischung unterscheiden (mit Ausnahme der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung, die hier jedoch offensichtlich nicht spezifisch für eine bestimmte Molekülart ist), können diese Moleküle nicht identifiziert und mengenmäßig erfaßt werden. Zudem kann die Bande auch nicht auf Grundlage einer bestimmten Modellkalibriermischung (z.B. eines Gemischs aus 2-Butanol und Aceton) erfolgen, da die Hydrolyse- und Polymerisationsprodukte erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Extinktionskoeffizienten aufweisen können. Theoretische DFT-Berechnungen (DFT = Density Functional Theory; SVP-Basis, {511/31/1}), die mit Hilfe der Software „Turbomole“

durchgeführt werden [108, 109, 110], ergeben für eine Auswahl von drei Modellmolekülen nennenswerte Abweichungen im Hinblick auf die Intensität der (OH)-Streckschwingung (Abbildung 6-9). Bei diesem Vergleich werden beispielhaft 2-Butanol, das stets bei der Hydrolyse der Butanolatgruppen entsteht, ein partiell hydrolysiertes ASB sowie ein partiell hydrolysiertes und mit einem zweiten Monomer kondensiertes ASB herangezogen. Aus Abbildung 6-9 geht hervor, daß die auf das 2-Butanol bezogenen relativen Intensitäten der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung 1, 8 und 11 betragen und damit in hohem Maß voneinander abweichen. Die berechneten Intensitäten sind dem Extinktionskoeffizient proportional.

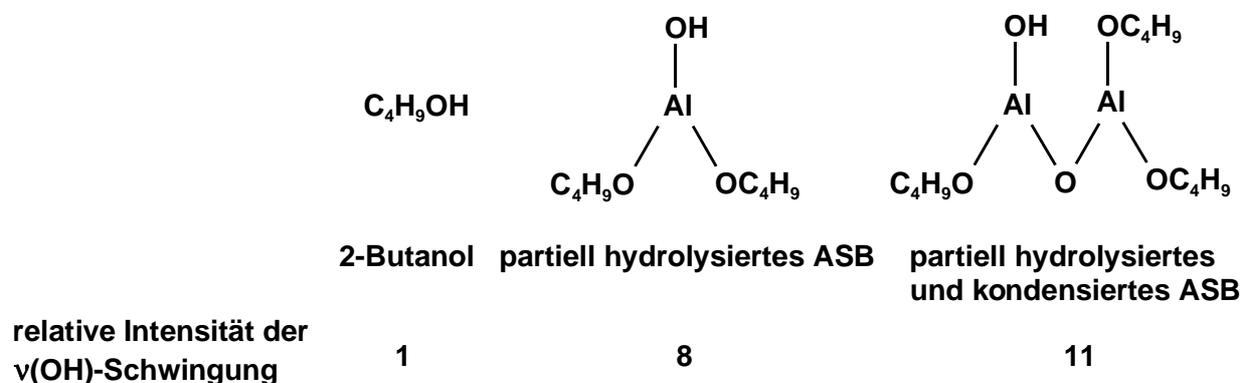


Abb. 6-9: Berechnete relative Intensität der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung von 2-Butanol, partiell hydrolysiertem ASB sowie partiell hydrolysiertem und kondensiertem ASB

Die Menge des in das Lyosol hinein diffundierten Wassers kann nicht durch Bildung der Differenz der Masse der vor und nach der Reaktion sich im „Sol/Gel-Reaktor“ befindenden NaCl-Lösung bestimmt werden, da die Masse der Lösung mit zunehmender Zeit dadurch ansteigt, daß das aus der Reaktionsmischung verdampfende Aceton teilweise von der Lösung aufgenommen wird.

6.1.3.2 ^{27}Al NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zur ^{27}Al NMR-spektroskopischen Untersuchung wird einem jeweils frisch bereiteten Lyosol nach 0, 30, 60 und 90 min eine Probe von mehreren Millilitern entnommen.

Die NMR-Analyse erfolgt erst etwa 90 min nach der Probenahme. In dieser Zeit wird das entnommene Lyosol auf 3 °C abgekühlt, um die Reaktion zu beenden. Voruntersuchungen mittels FTIR ergeben jedoch, daß in dieser Zeitdauer von 90 min zumindest die Koordination des Acetons nahezu abgeschlossen ist. Das nach einer Stockzeit von 120 min erhaltene Lyogel wird vor der Durchführung der ^{27}Al MAS NMR-Messung getrocknet (5 h bei 300 mbar), um die Substanz dem Analysenverfahren zugänglich zu machen. Während dieser schonenden Trocknung sollte noch keine Umwandlung des Lyogels in ein Xerogel stattfinden. Hierauf deuten die nachfolgend in Abschnitt 6.1.4 erwähnten TG- und DRIFT-Untersuchungen hin. Danach weist das auf analoge Weise vorbehandelte Gel noch nennenswerte Anteile an Lösemittel bzw. organischen Komponenten auf. Zur Unterscheidung von der unbehandelten Substanz wird das getrocknete Lyogel nachfolgend in Anführungszeichen gesetzt.

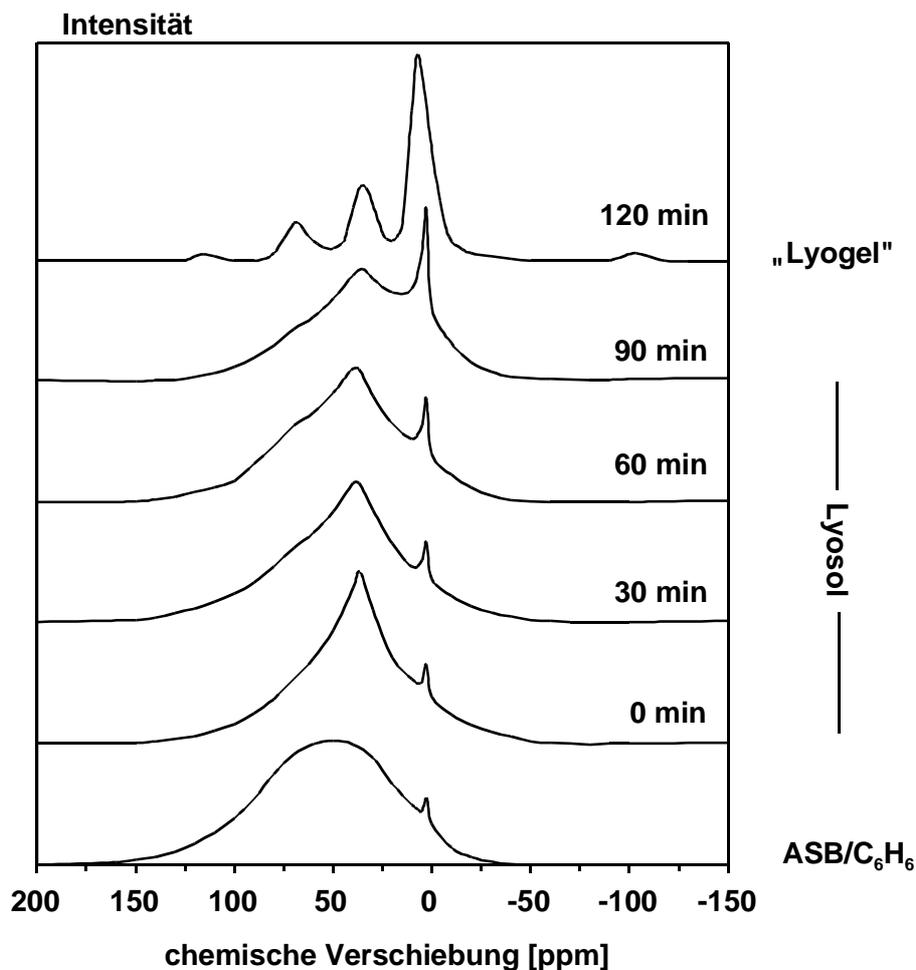


Abb. 6-10: ^{27}Al NMR-Spektrum einer ASB/Benzol-Lösung, ^{27}Al NMR-Spektren des Lyosols in Abhängigkeit von der Zeit sowie ^{27}Al MAS NMR-Spektrum des „Lyogels“ (Al-Konz. = 1,00 mol/l, Temperatur = 20 °C)

Um den Einfluß des Lösemittels auf die Struktur des ASB zu ermitteln, wird ferner eine ebenfalls einmolare Lösung von ASB in Benzol durch NMR-Spektroskopie untersucht. Im Gegensatz zum beim Sol/Gel-Verfahren verwendeten polaren Aceton, das eine starke Lewis-Base darstellt, ist Benzol ein unpolares Lösemittel bzw. eine schwache Lewis-Base. Demzufolge sollte das Benzol keine koordinative Bindung an das stark Lewis-saure Aluminium des ASB ausbilden.

Die erhaltenen NMR-Spektren sind in Abbildung 6-10 wiedergegeben. Da die Banden der ASB/Benzol-Mischung und der Lyosole nur unzureichend aufgelöst sind, kann hier keine quantitative Auswertung der einzelnen Signale vorgenommen werden. Allerdings ergeben Voruntersuchungen, daß bei den Analysen prinzipiell alle ^{27}Al -Kerne erfaßt werden. Aus diesem Grund weisen die in Abbildung 6-10 gezeigten Spektren der Flüssigkeiten gleiche Signalfächen auf, so daß zumindest halb-quantitative Aussagen getroffen werden können.

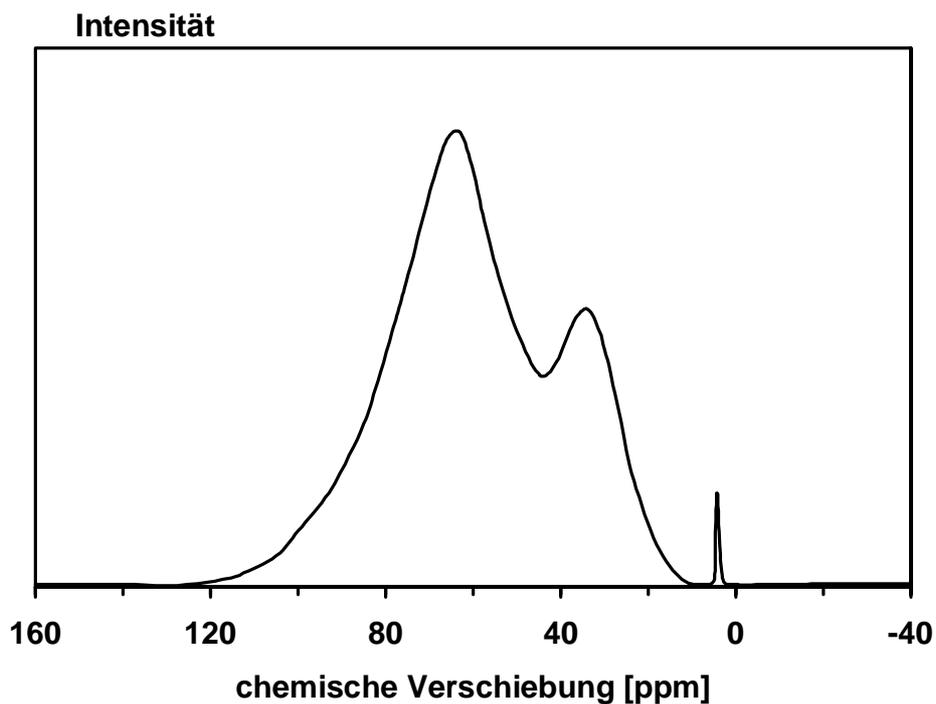


Abb. 6-11: ^{27}Al NMR-Spektrum einer ASB/Benzol-Lösung (Al-Konzentration = 0,80 mol/l, Temperatur = 20 °C)

Im Spektrum der Lösung von ASB in Benzol sind zwei Signale zu erkennen, nämlich ein sehr breites Signal bei etwa 50 ppm und eine schwächer ausgebildete, jedoch scharfe Bande bei 3 ppm. Um das Signal bei 50 ppm auflösen zu können, wird die

Aluminium-Konzentration der ASB/Benzol-Lösung auf 0,80 M verringert. Dadurch sind im NMR-Spektrum (Abbildung 6-11) neben der Bande bei etwa 3 ppm zwei Signale bei 34 und 63 ppm zu erkennen. Das Signal bei 3 ppm ist auf hexakoordiniertes Aluminium zurückzuführen, während die Banden bei 34 bzw. 63 ppm penta- bzw. tetrakoordiniertem Aluminium entsprechen [111–114].

Die Flächen der in Abbildung 6-11 gezeigten Signale werden durch Integration bestimmt und sind als prozentuale Flächen in Tabelle 6-2 aufgelistet.

Tab. 6-2: Charakterisierung der im ^{27}Al NMR-Spektrum der 0,80 M ASB/Benzol-Lösung gefundenen Signale

δ [ppm]	K.Z.	Halbwertsbreite [Hz]	Flächenanteil [%]
4	6	200	< 0,6 ($\pm 1,2$ %)
33	5	2300	17 ($\pm 0,5$ %)
64	4	4200	> 82 ($\pm 0,4$ %)

Beim Lyosol werden in den ^{27}Al NMR-Spektren grundsätzlich die gleichen Signale wie in der benzolhaltigen Mischung gefunden, wobei das Signal bei 65 ppm lediglich als Schulter auftritt (Abbildung 6-12). Eindeutig zu erkennen ist jedoch, daß mit zunehmender Reaktionsdauer die Intensität des vom hexakoordinierten Aluminium herrührenden Signals anwächst, während gleichzeitig die Intensität der durch das pentakoordinierte Aluminium verursachten Bande bei etwa 37 ppm abnimmt. Darüber hinaus ist die Schulter bei 70 ppm mit zunehmender Reaktionszeit deutlicher zu erkennen.

Tab. 6-3: Charakterisierung der im ^{27}Al MAS NMR-Spektrum des „Lyogels“ gefundenen Signale

δ [ppm]	K.Z.	Halbwertsbreite [Hz]	Flächenanteil [%]
7	6	1500	60 ($\pm 1,9$ %)
36	5	2260	26 ($\pm 1,8$ %)
72	4	2300	14 ($\pm 1,5$ %)

Im MAS NMR-Spektrum (Rotationsfrequenz = 14 kHz) des „Lyogels“ treten die Signale des hexa-, penta- und tetrakoordinierten Aluminiums bei 7, 36 und 72 ppm mit höherer Auflösung auf [114–120]. Dadurch ist eine quantitative Auswertung der Signale möglich. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind zusammen mit anderen Charakterisierungsparametern in Tabelle 6-3 zusammengefaßt.

6.1.3.3 Viskositätsbestimmungen

Die Abhängigkeit der lediglich qualitativ zu bestimmenden Viskosität des Lyosols von der Zeit (Viskositätstrendmessung, vgl. Abschnitt 5.1.10) ist in Abbildung 6-12 wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, daß die Viskosität erst nach einer Reaktionszeit von etwa 5 min ansteigt, während das nach rund 120 min stattfindende Gelieren des Lyosols durch eine sprunghafte Zunahme der Viskosität gekennzeichnet ist. Die mittels Ubbelohde-Viskosimetrie (vgl. Abschnitt 5.1.10) ermittelte kinematische Viskosität der Flüssigkeit beträgt zu Beginn des Sol/Gel-Prozesses $3,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\pm 1,5 \%$) nach 60 min $13,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\pm 0,9 \%$) und nach 110 min $16,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\pm 0,9 \%$).

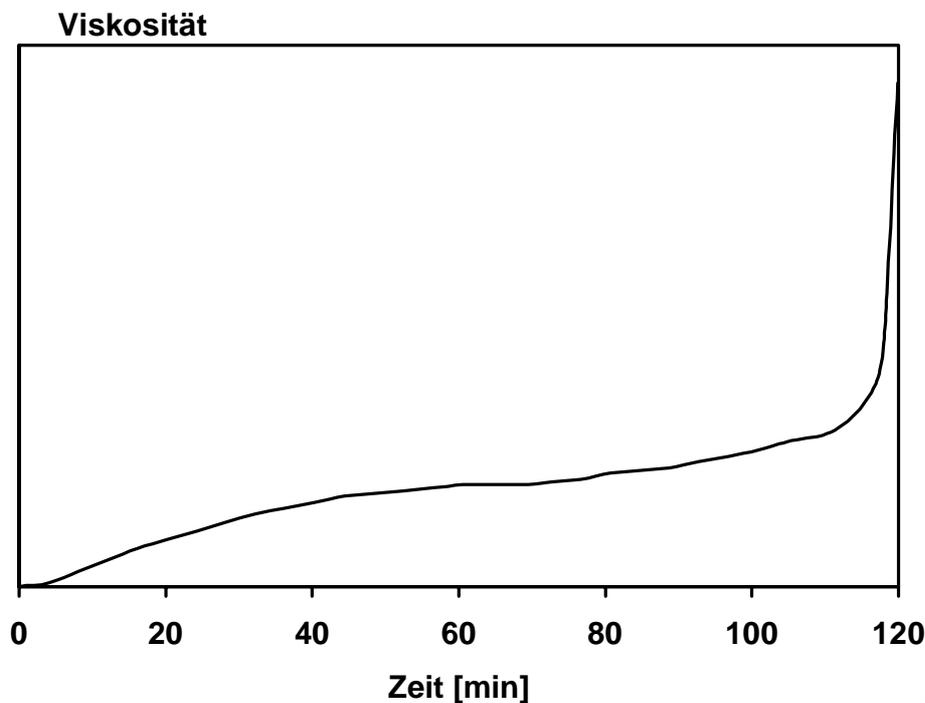


Abb. 6-12: Viskositätstrendmessung am Lyosol (Al-Konzentration = 1,00 mol/l, Temperatur = 20 °C)

6.1.4 Charakterisierung des „Lyogels“

Im Vorgriff auf die in Abschnitt 6.1.5 erwähnten Ergebnisse wird lediglich das Lyogel charakterisiert, welches entsprechend Abschnitt 6.1.1 bei einer Temperatur von 20 °C und einer ASB-Konzentration von 1,00 mol/l synthetisiert wird. Vor der jeweiligen Analyse wird das Lyogel, wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben, zunächst schonend getrocknet, um es für die Durchführung der Experimente handhabbar zu machen.

Die Charakterisierung des auf diese Weise präparierten Materials erfolgt mittels TG, DTA, MS, DRIFT, N₂-Sorptometrie, Hg-Porosimetrie und XRD. Die bei den genannten Analysenmethoden eingehaltenen Versuchsparameter sind Abschnitt 5.1 zu entnehmen. Ferner wird eine WLD-gekoppelte Elementaranalyse (bzgl. Kohlenstoff und Wasserstoff) vorgenommen, während die ²⁷Al MAS NMR-spektroskopische Analyse bereits in Abschnitt 6.1.3 beschrieben ist. Eine rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung des „Lyogels“ ist dagegen nicht möglich, da es im Hochvakuum des Mikroskops zur Zersetzung der Substanz bzw. zur Umwandlung in ein Xerogel kommen würde.

Die zeitgleiche Untersuchung des „Lyogels“ durch TG und DTA wird im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200 °C durchgeführt. Die TG-Analyse verdeutlicht (Abbildung 6-13), daß die Pyrolyse in zwei Stufen erfolgt. Die erste Zersetzungsstufe findet bei Temperaturen zwischen 30 und 300 °C statt. Hier nimmt die relative Masse auf 51 Ma.-% ab. Die zweite Stufe liegt im Intervall von 300 bis etwa 600 °C, wobei sich die relative Masse lediglich auf 46 Ma.-% (bezogen auf die Anfangsmasse) verringert. Oberhalb 600 °C bleibt die Masse konstant. Die DTA-Kurve in Abbildung 6-13 zeigt dagegen bei 58 °C und im Bereich von 100 bis 600 °C von endothermen Reaktionen herrührende Signale. Darüber hinaus sind zwischen 650 und 1100 °C sowie bei 1170 °C von exothermen Reaktionen hervorgerufene Signale zu erkennen.

Die Identifizierung der bei der Pyrolyse entstehenden Gase erfolgt mit Hilfe einer TG/MS-Analyse. Hierbei wird eine Thermowaage vom Typ Dupont 951 (Fa. Dupont, Wilmington/USA) eingesetzt, die zum qualitativen Nachweis der Gase mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMG 420 der Fa. Balzers/Liechtenstein (Ionisierungsenergie = 30 eV) verbunden ist. Die Durchführung dieser Untersuchung erfolgt analog zur Vorgehensweise beim TG/DTA-Experiment. Die bei der massenspektro-

metrischen Analyse erhaltenen Signale sind jeweils einem bestimmten Verhältnis zwischen Ionenmasse m und Ladungszahl z zuzuordnen, dessen Einheit Thomson heißt. Da jedoch in der Literatur [105, 120] standardmäßig auf die Angabe der Einheit der Massenzahl verzichtet wird, wird diese Konvention auch nachfolgend übernommen.

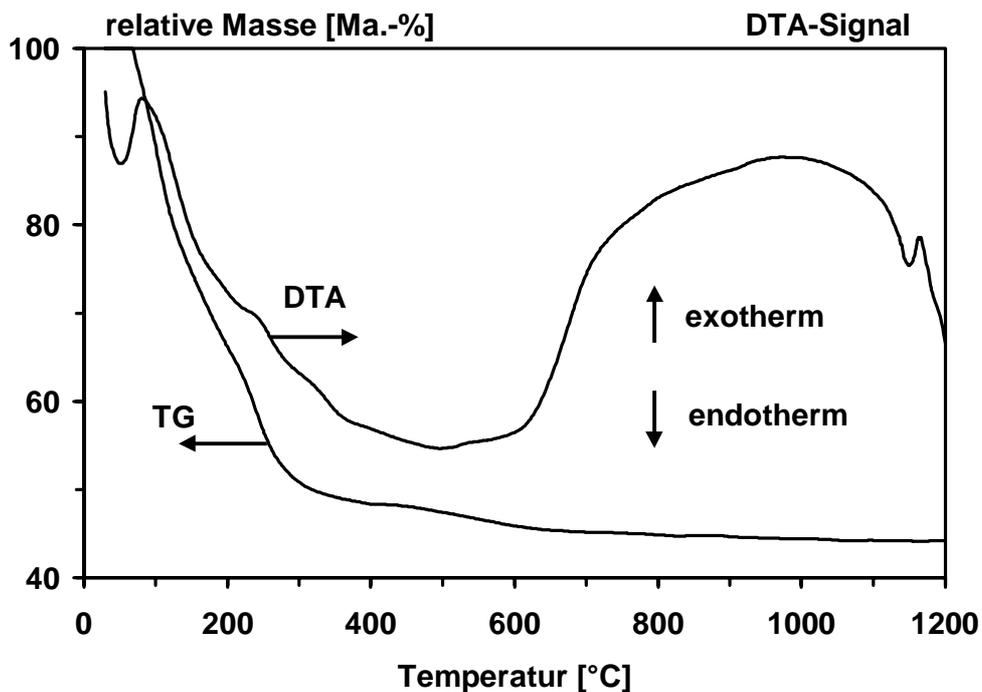


Abb. 6-13: Thermogramm und DTA-Kurve des „Lyogels“

Das bei der TG/MS-gekoppelten Untersuchung des „Lyogels“ erhaltene Massenspektrum ist in Abbildung 6-14 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier jedoch nur Signale aufgeführt, die signifikante Intensitäten aufweisen. Aus Abbildung 6-14 ist ersichtlich, daß im wesentlichen Fragmentationen mit den Massenzahlen 15, 17, 18, 28, 41, 43 und 58 gebildet werden. Auffällig ist insbesondere, daß in der zweiten Zersetzungstufe, d.h. bei Temperaturen oberhalb 300 °C, lediglich Signale mit den Massenzahlen 17, 18, 21 und 41 anfallen. Die Kurven der Peaks mit $m/z=28$ und 41 weisen Maxima bei 100 und 270 °C auf, während die Signale, die den Massenzahlen 15, 43 und 58 entsprechen, Höchstwerte bei 70 und 225 °C erreichen.

Die Zuordnung der bei der massenspektrometrischen Untersuchung gefundenen Peaks ist in Tabelle 6-4 angegeben [105, 121]. Mittels CIMS wird gezeigt, daß das Signal der Massenzahl 28 von Kohlendioxid und nicht von Ethen hervorgerufen wird.

Unter Verwendung von Hg^+ als Ionisierungsgas, dessen Ionisierungsenergie (10,44 eV) im Bereich der entsprechenden Energie des Ethens (10,51 eV) liegt, ist kein Peak der „Masse“ 28 zu detektieren. Dagegen wird das Massensignal von 28 beim Einsatz von Kr^+ als Ionisierungsgas gefunden; die Ionisierungsenergie von Kr^+ entspricht in etwa dem Ionisierungspotential des CO (14,01 eV).

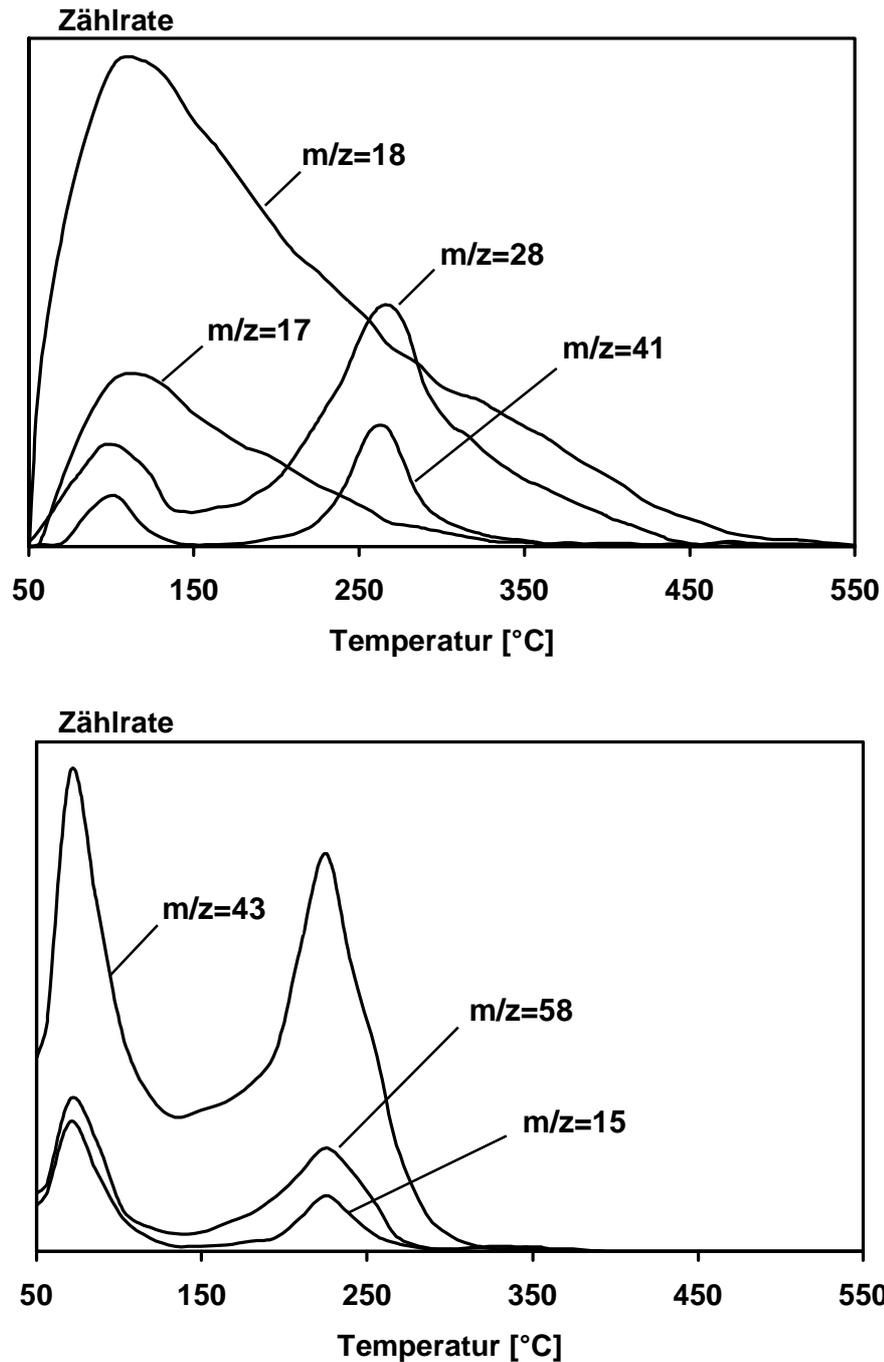


Abb. 6-14: Massenspektrum des „Lyogels“ bei der TG/MS-Analyse

Tab. 6-4: Zuordnung der MS-Signale

Massenzahl (m/z)	Fragmention
15	CH_3^+
17	OH^+
18	H_2O^+
28	CO^+
41	C_3H_5^+
43	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$
58	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$

Das DRIFT-Spektrum des „Lyogels“ (vgl. Abschnitt 5.1.4) ist in Abbildung 6-15 wiedergegeben. Hieraus ist ersichtlich, daß prinzipiell die gleichen Banden gefunden werden wie im Lyosol (vgl. Abbildung 6-4 und Tabelle 6-1). Lediglich bei 1660 cm^{-1} tritt eine neue Bande auf. Da hier die DRIFT-Analyse an Luft erfolgt, ist dieses Signal der (OH)-Deformationsschwingung von adsorbiertem Wasser zuzuordnen.

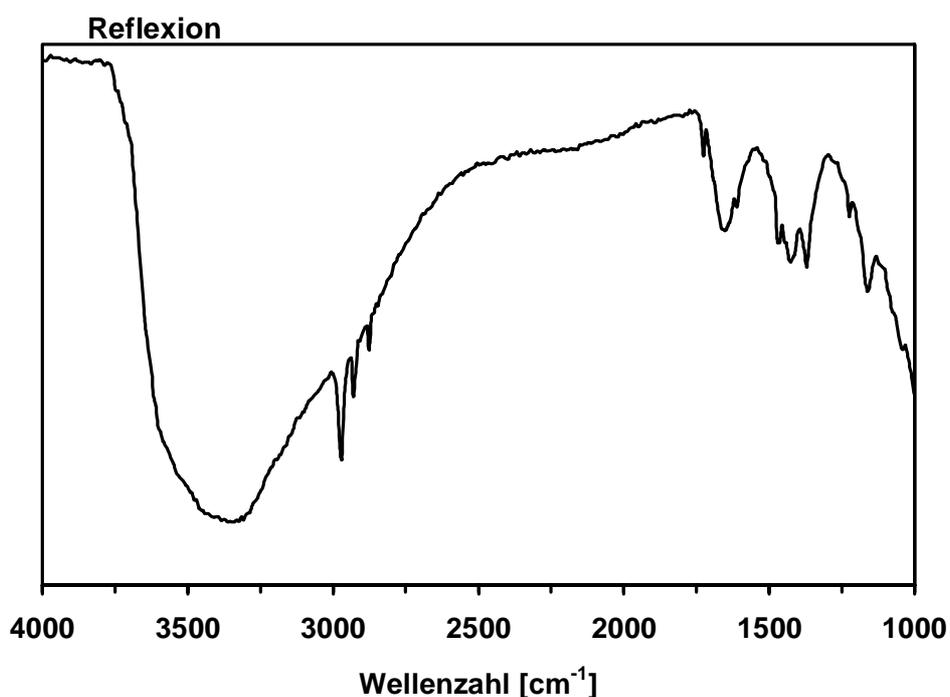


Abb. 6-15: DRIFT-Spektrum des „Lyogels“

Zur Aufnahme der N₂-Adsorptionsisotherme wird das „Gel“ nicht, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, bei 400 °C, sondern lediglich bei 100 °C ausgeheizt. Durch diese Maßnahme soll eine Zersetzung des „Lyogels“ bzw. ein vorzeitiger Übergang in das Xerogel vermieden werden. Am so vorbereiteten „Lyogel“ wird eine Stickstoff-Adsorptionsisotherme aufgenommen. Zur Berechnung der Porendurchmesserverteilung werden die gemessenen Werte für den Bereich der Mikroporen nach dem Modell von Saito und Foley [82, 83] und für den Bereich der Mesoporen nach dem Modell von BJH [82, 84] ausgewertet (vgl. Abschnitt 5.1.1). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6-16 und 6-17 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß das „Lyogel“ Mikroporen mit Durchmessern von etwa 0,4 bis 1,9 nm (Abbildung 6-16) sowie Mesoporen mit Durchmessern zwischen 2 und rund 5 nm aufweist (Abbildung 6-17).

Das maximale spezifische Porenvolumen beträgt im Mikroporenbereich 0,02 ml/g und im Mesoporenbereich etwa 0,15 ml/g.

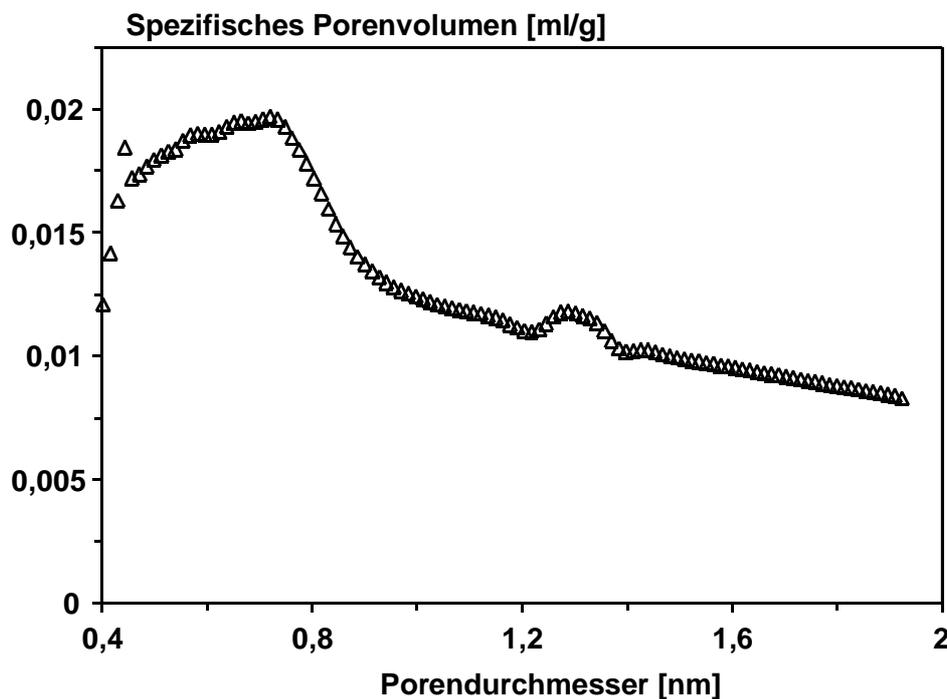


Abb. 6-16: Verteilung der Porendurchmesser des „Lyogels“ nach dem Modell von Saito und Foley (Mikroporen)

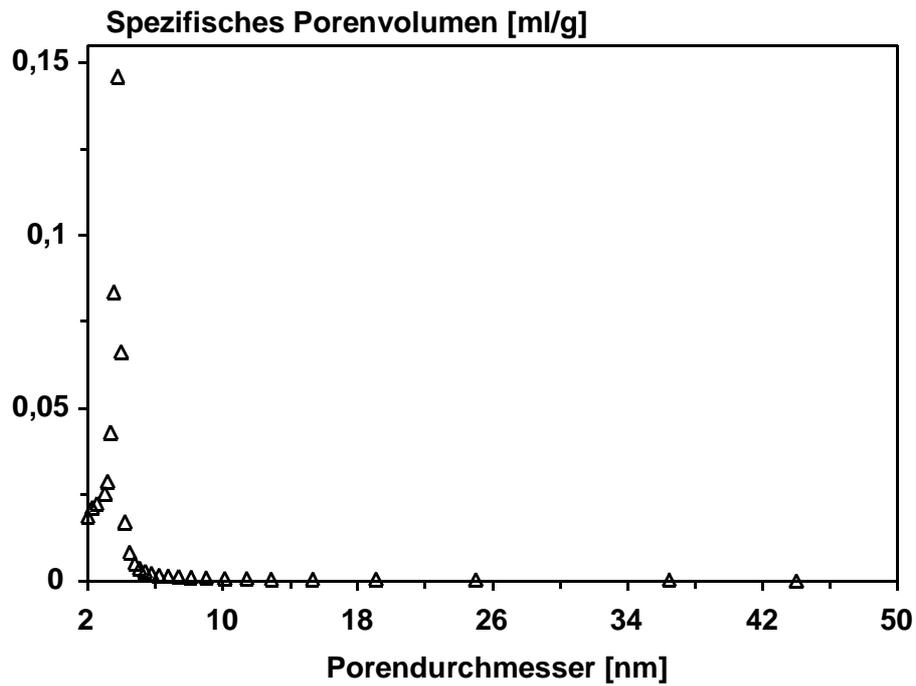


Abb. 6-17: Verteilung der Porendurchmesser des „Lyogels“ nach dem BJH-Modell (Mesoporen)

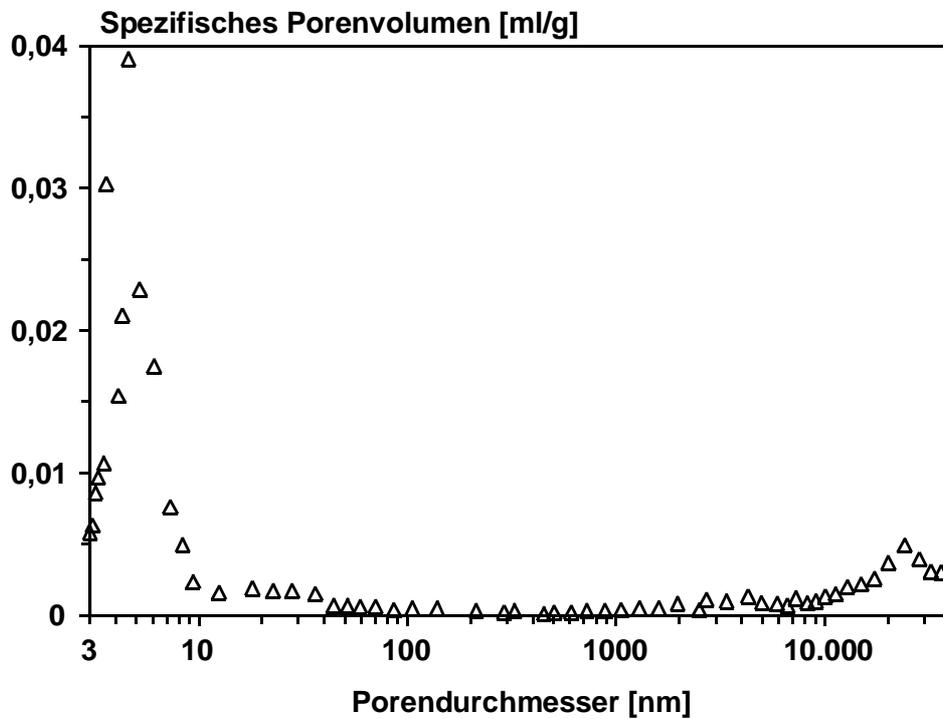


Abb. 6-18: Verteilung der Porendurchmesser des „Lyogels“ nach dem Modell von Washburn (Meso- und Makroporen)

Die Durchführung der Quecksilber- porosimetrieanalyse ergibt für die Verteilung der Durchmesser der Mesoporen ein ähnliches Ergebnis wie die Stickstoff-Sorptometrie (Abbildung 6-18). Es werden Mesoporen gefunden, die im wesentlichen Durchmesser zwischen 3 und 9 nm aufweisen, wobei das spezifische Porenvolumen bis zu 0,04 ml/g beträgt. Darüber hinaus ist die Existenz von Makroporen mit Durchmessern zwischen 15.000 und 35.000 nm zu verzeichnen. Das maximale spezifische Porenvolumen beläuft sich auf 0,005 ml/g.

Die BET-Oberfläche des Lyogels beträgt $565 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 1,4 \%$), wobei der Mittelwert und die Standardabweichung aus drei Meßergebnissen berechnet werden.

Bei der Charakterisierung mittels XRD werden am schonend getrockneten Lyogel keine Röntgenreflexe erhalten. Das entsprechende Diffraktogramm ist in Abbildung 6-27 enthalten.

Um eine quantitative Aussage hinsichtlich der Anzahl an hydrolysierten und kondensierten Butanolatgruppen treffen zu können, wird das „Lyogel“ auf den Gehalt an Aluminium, Kohlenstoff und Wasserstoff überprüft. Dies geschieht sowohl durch gravimetrische Untersuchungen als auch durch Elementaranalyse, mit deren Hilfe Kohlenstoff und Wasserstoff quantitativ erfaßt werden. Die Elementaranalyse wird unter Verwendung eines Geräts vom Typ Vario El (Fa. Elementar/Hanau) durchgeführt. Dabei wird die Substanz in O_2 -Atmosphäre oxidiert. Nach chromatographischer Abtrennung des gebildeten Wassers und Kohlendioxids wird die Konzentration der Gase mittels einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle quantitativ erfaßt. Mit dieser Methode können die Massenanteile von Kohlenstoff und Wasserstoff mit einem Fehler von 1 % bestimmt werden.

Bei der Umsetzung des Lyogels zum Xerogel entsteht ausschließlich Aluminiumoxid. Dies zeigen die in Abschnitt 6.1.5 dargestellten Ergebnisse der DRIFT- und ESMA-Analysen des Xerogels. Somit kann durch Differenzwägung der Probenmasse vor und nach dem Pyrolyseprozeß (m_{vor} bzw. m_{nach}) der Massenanteil an Aluminium $m_{\text{rel,Al}}$ ermittelt werden (Gleichung 6-1). Zur Entfernung des Acetons wird das Lyogel zunächst 24 h im Stickstoff-Gasstrom bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ausheizt. Schließlich wird eine Masse von 10,000 g des auf diese Weise vorbehandelten Lyogels 12 h lang bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Dabei entsteht ein Aluminiumoxid mit der Masse 6,322 g. Da Aluminiumoxid im Hinblick auf die stöchiometrische Zusammensetzung Al_2O_3 einen Aluminium-Massenanteil von 52,92 Ma.-% aufweist, ist gemäß Gleichung 6-1 der Massenanteil an Aluminium im „Lyogel“ zu bestimmen. Danach beträgt der

Aluminium-Gehalt im „Lyogel“ 33,46 Ma.-% ($\pm 0,06$ %). Der Mittelwert und die Standardabweichungen werden aus drei Experimenten berechnet. Bei der gravimetrischen Analyse können die Massen jeweils mit einer Genauigkeit von 0,0001 g gewogen werden. Der daraus resultierende Fehler beträgt bei den Massen $m_{\text{vor}} = 10,000$ g bzw. $m_{\text{nach}} = 6,322$ g weniger als 0,001 % und ist demnach zu vernachlässigen.

$$m_{\text{rel,Al}} = 0,5292 \cdot 100 \cdot (m_{\text{vor}} - m_{\text{nach}}) / m_{\text{vor}} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

Die Massenanteile von Kohlenstoff und Wasserstoff werden mittels Elementaranalyse zu $m_{\text{rel,C}} = 11,00$ Ma.-% ($\pm 0,02$ %) und $m_{\text{rel,H}} = 4,52$ Ma.-% ($\pm 0,04$ %) bestimmt.

Der Massenanteil an Sauerstoff $m_{\text{rel,O}}$ ist nach Gleichung 6-2 als Differenz zu 100,00 Ma.-% zu berechnen und beträgt 51,02 Ma.-% ($\pm 0,07$ %).

$$m_{\text{rel,O}} = 100,00 - m_{\text{rel,Al}} - m_{\text{rel,C}} - m_{\text{rel,H}} \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Ausgehend von der Masse des vorbehandelten Gels (10,000 g) sind gemäß Gleichung 6-3 die Stoffmengen n_i der jeweiligen Elemente zu erhalten. Die daraus berechneten Werte sind in Tabelle 6-5 zusammengefaßt.

$$n_i = m_i / M_i \quad (\text{Gl. 6-3})$$

$i = \text{Al, O, C bzw. H}$

n_i = Stoffmenge des Elements i in einer „Lyogel“-Masse von 10,000 g

m_i = Masse des Elements i in einer „Lyogel“-Masse von 10,000 g ($m_{\text{Al}} = 3,346$ g,
 $m_{\text{O}} = 5,102$ g, $m_{\text{C}} = 1,100$ g, $m_{\text{H}} = 0,452$ g)

M_i = Molmasse des Elements i

Tab. 6-5: In einer „Lyogel“-Masse von 10,000 g enthaltene Stoffmengen an Al, O, C und H

Komponente	Stoffmenge [mmol]
Aluminium	124
Sauerstoff	319
Kohlenstoff	92
Wasserstoff	448

Zur Abschätzung des Anteils der (=Al–O–Al=)-Brückenbindungen wird vereinfachend von kovalenten Bindungen ausgegangen, wobei angenommen wird, daß Aluminium drei, Sauerstoff zwei, Kohlenstoff vier und Wasserstoff einen Bindungspartner aufweisen. Da Kohlenstoff näherungsweise lediglich der Butanolatgruppe zuzuordnen ist, entfallen die gesamte Kohlenstoffmenge von 92 mmol sowie aufgrund der stöchiometrischen Zusammensetzung (OC_4H_9) eine Stoffmenge von 207 mmol an Wasserstoff und 23 mmol an Sauerstoff auf dieses Fragment. Der verbliebene Wasserstoff (241 mmol) liegt mit der gleichen Menge an Sauerstoff als Hydroxyl vor, so daß noch eine Stoffmenge von 55 mmol an Sauerstoff für die (=Al–O–Al=)-Brückenbindungen verbleibt.

Ausgehend von diesen berechneten Stoffmengen der Butanolat- und Hydroxylgruppen sowie den verbrückenden (=Al–O–Al=)-Gruppen ergibt sich, daß 6,1 % der Butanolatgruppen weder in hydrolysierten noch in kondensierter Form vorliegen und daher nicht abreagiert haben. 64,4 % der Butanolatgruppen sind hydrolysiert und 29,4 % sind kondensiert. Dies ergibt einen Umsatz an Butanolatgruppen von 93,8 %. Diese Ergebnisse stellen allerdings nur Näherungen dar. Zum einen ist nicht auszuschließen, daß beim 24stündigen Tempern Kondensationsreaktionen zwischen Hydroxyl- bzw. Butanolatgruppen ablaufen. Zum anderen erfolgt das Auswiegen des „Lyogels“ für die Elementaranalyse an Luft, so daß der vorhandene Wasserdampf mit Butanolatgruppen abreagieren kann. Der Fehler wird aus diesem Grund jeweils auf rund 20 % geschätzt.

6.1.5 Überführung des „Lyogels“ in das Xerogel und Charakterisierung des Xerogels

Zur vollständigen Entfernung der organischen Komponenten (Aceton sowie noch vorhandene Butanolatgruppen) und zur Kondensation der verbliebenen Butanolat- bzw. Hydroxidgruppen wird das gemäß Abschnitt 6.1.4 vorgetrocknete Lyogel mit einer Aufheizrate von 1,7 K/min auf 600 °C in Luft erhitzt und 2 h lang bei dieser Temperatur belassen. Diese Endtemperatur wird gewählt, weil im TG-Experiment (vgl. Abschnitt 6.1.4) oberhalb 600 °C kein nennenswerter Massenverlust mehr zu beobachten ist. Das infolge des Pyrolyseprozesses gebildete weiße, teilweise transparente Xerogel fällt in Form von Körnern an und weist eine BET-Oberfläche von rund 285 m²/g ($\pm 1,6\%$) auf. Der Mittelwert und die Standardabweichung werden aus drei Messungen erhalten. Die beim Sol/Gel-Prozeß variierten Parameter Temperatur und Al-Konzentration (vgl. Abschnitt 6.1.2) besitzen keinen signifikanten Einfluß auf die BET-Oberfläche des Materials.

Im Hinblick auf ein möglichst ökonomisches Herstellungsverfahren erscheint es folglich vorteilhaft, die Lyogel-Synthese bei Raumtemperatur (20 °C) und möglichst geringen Stockzeiten, d.h. geringer Al-Konzentration (1,00 mol/l), durchzuführen.

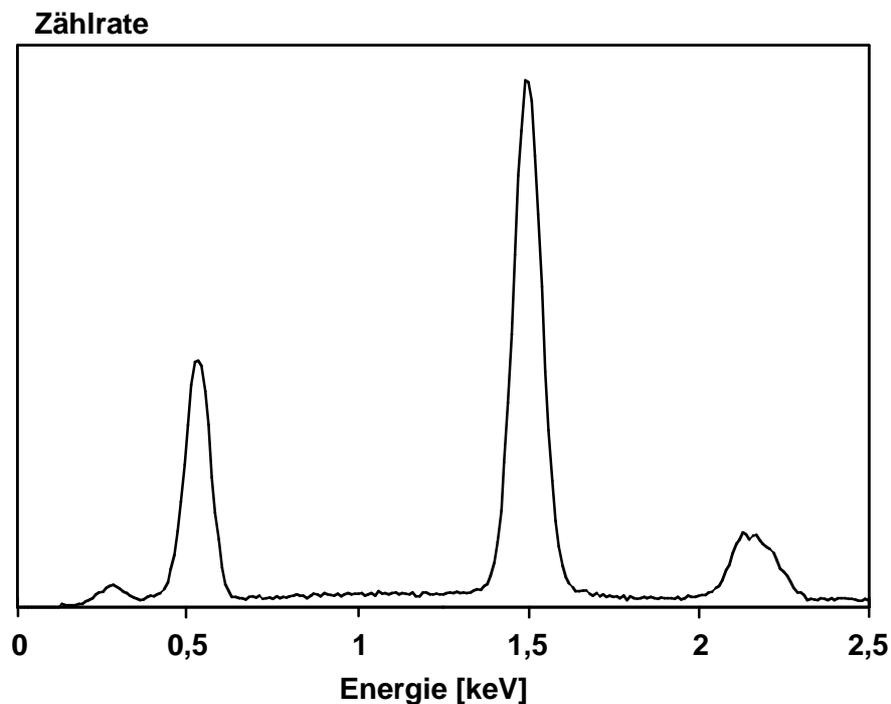


Abb. 6-19: Röntgenemissionsspektrum des Xerogels

Aus diesem Grund wird im folgenden lediglich das Xerogel eingehend charakterisiert, das unter den o.g. Reaktionsbedingungen synthetisiert wird. Als Charakterisierungsmethoden werden ESMA, DRIFT, $^{27}\text{Al MAS NMR}$, REM, N_2 -Sorptometrie, Hg-Porosimetrie und XRD herangezogen. Die angegebenen Analysenmethoden sind bereits in Abschnitt 5.1 beschrieben. Zur Ermittlung der Korngrößenverteilung erfolgt ferner eine Siebanalyse.

Beim ESMA-Elementnachweis (Abbildung 6-19) werden Kohlenstoff (K_α -Linie bei 0,28 keV), Sauerstoff (K_α bei 0,53 keV), Aluminium (K_α -Linie bei 1,49 keV) und Gold (M_α -Linie bei 2,13 keV und M_β -Linie bei 2,16 keV) gefunden. Das Gold rührt dabei von der Probenpräparation her, welche für die ESMA-Analyse aus Leitfähigkeitsgründen notwendig ist (vgl. Abschnitt 5.1.6). Die Hauptbestandteile des Xerogels stellen deshalb eindeutig Aluminium und Sauerstoff dar. Der lediglich in Spuren nachgewiesene Kohlenstoff wird bei der Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse stets beobachtet und ist auf das Vorhandensein geringster Mengen an Pumpenöl in der Apparatur zurückzuführen.

Für die Charakterisierung des Xerogels mittels DRIFT (vgl. Abschnitt 5.1.4) wird die verwendete Mischung aus KBr und Xerogel 2 h lang bei 500 °C im Vakuum (0,1 Pa) ausgeheizt, um eventuell sorbierte Molekeln (vor allem Wasser) wieder zu entfernen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur in N_2 -Atmosphäre wird schließlich das DRIFT-Spektrum im Vakuum aufgenommen (Abbildung 6-20). Die sehr breit ausgebildete Bande, die unterhalb 1400 cm^{-1} gefunden wird, ist auf (AlO)-Gitterschwingungen zurückzuführen [122–126]. Hingegen sind das Signal bei rund 3400 cm^{-1} und die Schulter bei 3725 cm^{-1} charakteristisch für (OH)-Streckschwingungen. Dabei handelt es sich um terminale Hydroxidgruppen [105]. Organische Komponenten sind im Xerogel dagegen offensichtlich nicht mehr enthalten.

Die Bestimmung der im Xerogel vorliegenden Koordinationszahl des Aluminiums wird mit Hilfe der $^{27}\text{Al MAS NMR}$ -Spektroskopie vorgenommen. Die Rotationsfrequenz der Probe beträgt hier 12 kHz. Das erhaltene NMR-Spektrum ist in Abbildung 6-21 dargestellt. Dabei sind zwei deutlich aufgelöste Signale bei rund 10 ppm (hexakoordiniertes Aluminium) und etwa 72 ppm (tetrakoordiniertes Aluminium) zu erkennen. Die bei 38 ppm auftretende Schulter kann analog Abschnitt 6.1.3 entweder auf einen Anteil an hexakoordiniertem Aluminium oder auf pentakoordiniertes Aluminium zurückgeführt werden [98, 119, 120]. Allerdings ist im $^{27}\text{Al MAS NMR}$ -Spektrum von γ -Aluminiumoxid, das unter den gleichen Versuchsbedingungen

aufgenommen wird (vgl. Abschnitt 5.1.9), im Bereich einer chemischen Verschiebung von 38 ppm kein Signal zu erkennen, so daß die o.g. Schulter dem fünffach koordinierten Aluminium zuzuordnen ist [126]. Die Peaks bei -79 bzw. 110 ppm sind Rotationsseitenbänder.

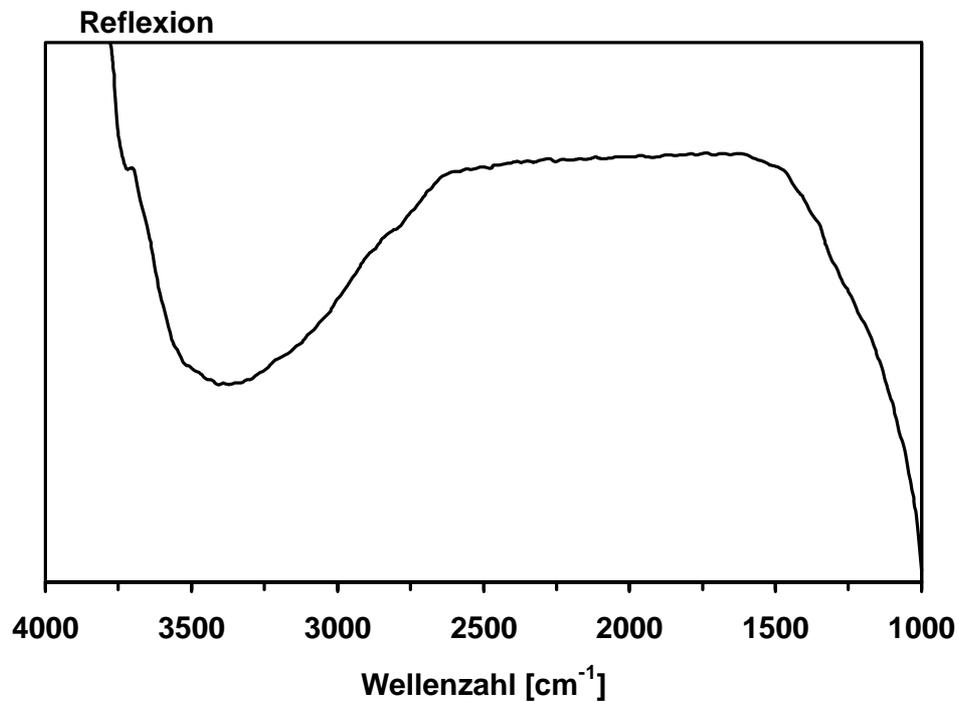


Abb. 6-20: DRIFT-Spektrum des ausgeheizten Xerogels

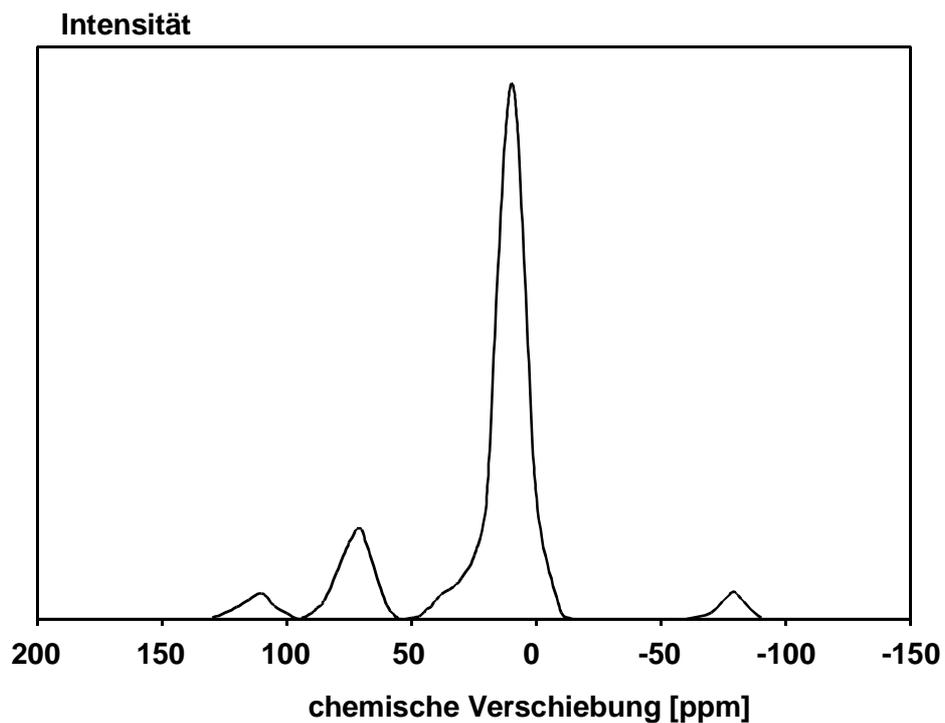


Abb. 6-21: ^{27}Al MAS NMR-Spektrum des Xerogels

Das Ergebnis der durch Integration ermittelten Signalfächen des in Abbildung 6-21 dargestellten ^{27}Al MAS NMR-Spektrums ist zusammen mit der jeweiligen Koordinationszahl und Halbwertsbreite der Signale in Tabelle 6-6 gegeben.

Tab. 6-6: Charakterisierung der im ^{27}Al MAS NMR-Spektrum des Xerogels gefundenen Signale

δ [ppm]	K.Z.	Halbwertsbreite [Hz]	Flächenanteil [%]
10	6	1560	15 ($\pm 1,9$ %)
38	5	ca. 1550	4 ($\pm 2,2$ %)
72	4	2160	81 ($\pm 2,0$ %)

Zur Untersuchung der Topographie des Xerogels wird die Rasterelektronenmikroskopie herangezogen. Die REM-Aufnahmen werden mit Vergrößerungen von 1 : 100 (Abbildung 6-22, links) und 1 : 75.000 (Abbildung 6-22, rechts) angefertigt. Abbildung 6-22 (links) zeigt repräsentativ ein Korn des Xerogels, welches teilweise von Rissen durchzogen ist. In Abbildung 6-22 (rechts) ist der zerklüftete Charakter der Oberfläche in stärkerem Maß erkennbar, wobei vor allem Mikroporen (Durchmesser kleiner 2 nm) und Mesoporen (Durchmesser im Bereich von 10 nm) zu erkennen sind. Der Abstand zwischen zwei Poren liegt bei 8 bis 27 nm.

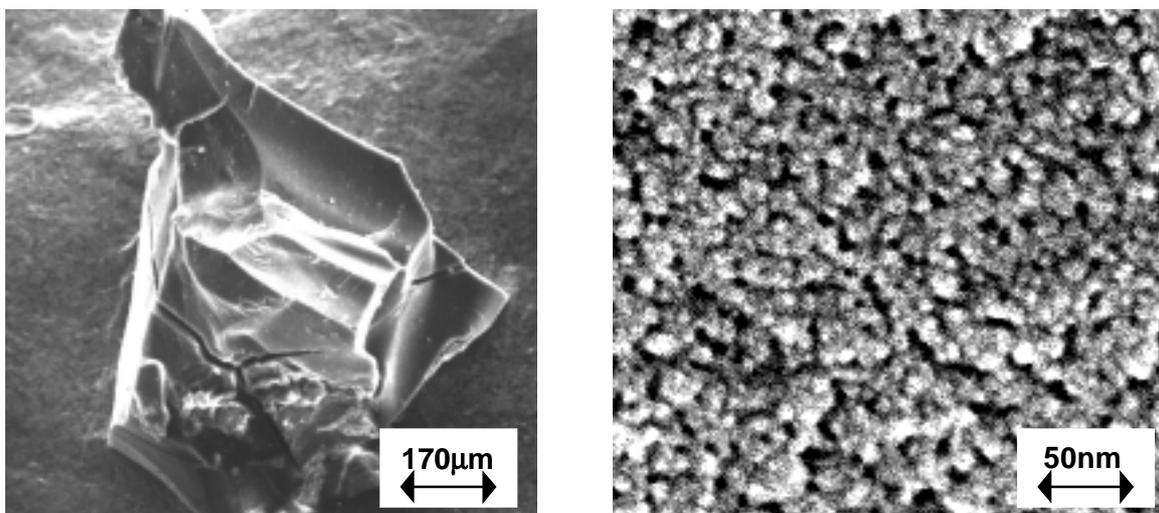


Abb. 6-22: REM-Aufnahme des Xerogels

Die aus den Ergebnissen der N_2 -Sorptometrie berechnete Verteilung der Porendurchmesser ist in den Abbildungen 6-23 und 6-24 wiedergegeben. Es ist festzustellen, daß das Material Mikroporen mit Durchmessern zwischen 0,5 und 0,9 nm (Abbildung 6-23) sowie Mesoporen mit Durchmessern zwischen 3,4 und 6 nm (Abbildung 6-24) besitzt. Das spezifische Volumen der Mikroporen beträgt maximal 0,13 ml/g. Im Fall der Mesoporen werden dagegen lediglich Volumina von höchstens 0,07 ml/g erreicht. Die Resultate der Hg-Porosimetrieuntersuchungen, die in Abbildung 6-25 dokumentiert sind, zeigen ebenfalls, daß das Xerogel Mesoporen Porendurchmesser zwischen 3,5 und 8 nm und spezifische Volumina von bis zu 0,083 ml/g aufweist. Makroporen sind dagegen nur in äußerst geringem Umfang zu finden (spezifische Porenvolumina kleiner 0,002 ml/g).

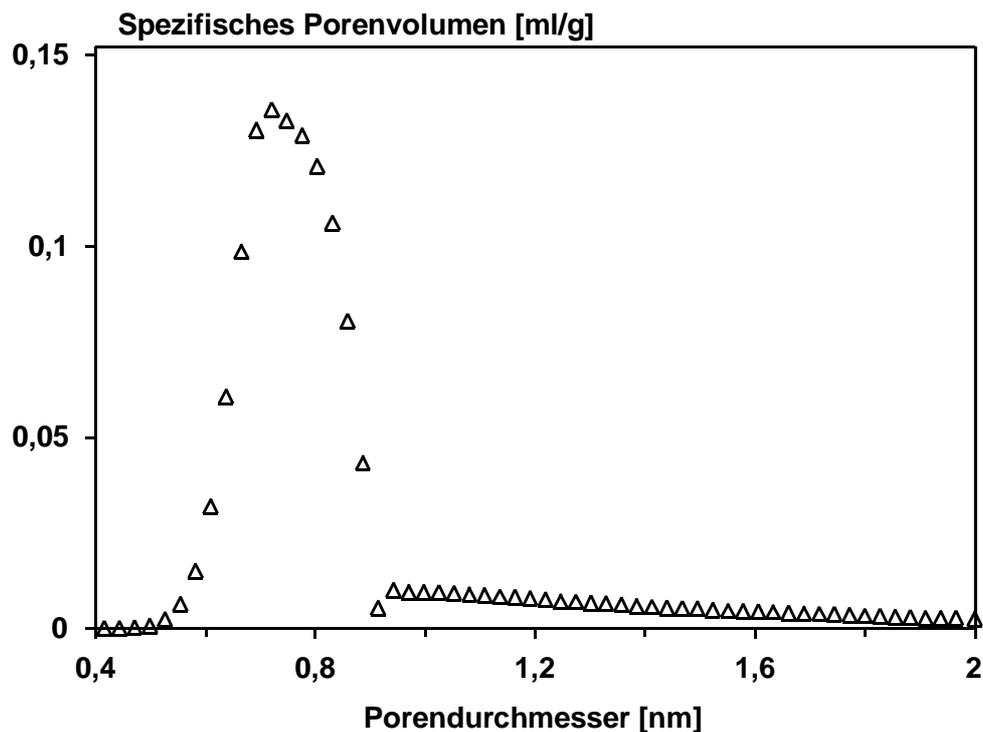


Abb. 6-23: Verteilung der Porendurchmesser des Xerogels nach dem Modell von Saito und Foley (Mikroporen)

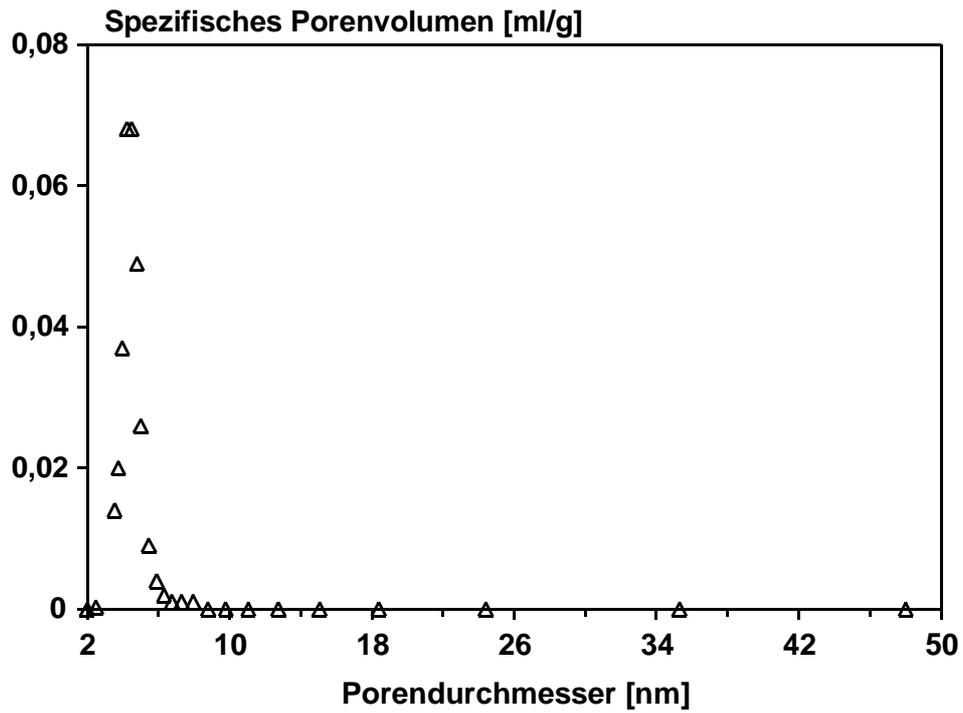


Abb. 6-24: Verteilung der Porendurchmesser des Xerogels nach dem BJH-Modell (Mesoporen)

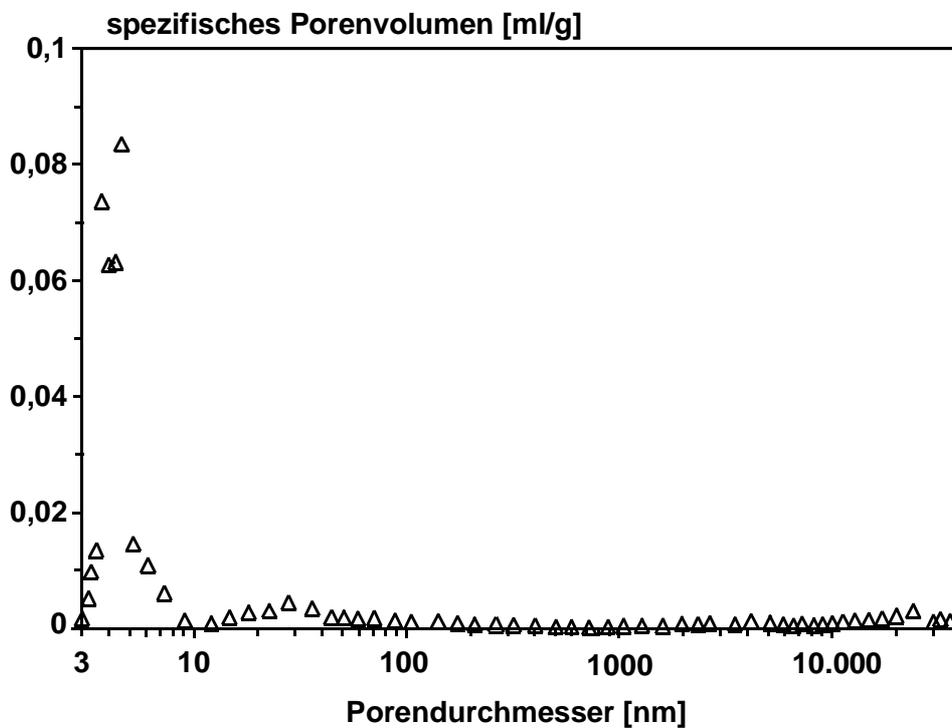


Abb. 6-25: Verteilung der Porendurchmesser des Xerogels nach dem Modell von Washburn (Meso- und Makroporen)

Bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung des Xerogels werden Beugungsreflexe gefunden, die mit denen des γ -Aluminiumoxids übereinstimmen. Das Diffraktogramm ist in Abschnitt 6.1.6 dargestellt und wird dort näher beschrieben.

Das Ergebnis der Durchführung der Siebanalyse zur Ermittlung der Korngrößenverteilung ist in Tabelle 6-7 zusammengefaßt. Die angegebenen Mittelwerte und Standardabweichungen resultieren aus fünf Messungen. Es wird deutlich, daß der höchste Massenanteil der Xerogel-Körner im Bereich zwischen 0,5 und 1 mm zu finden ist.

Tab. 6-7: Korngrößenverteilung des Xerogels

Durchmesser der Siebmaschen [mm]	Massenanteil [Ma.-%] und Standardabweichung
>2	5,1 (\pm 1,9 %)
1–2	28,1 (\pm 1,5 %)
1–0,5	50,6 (\pm 0,9 %)
<0,5	16,2 (\pm 1,0 %)

6.1.6 Variierung der Kalziniertemperatur

Da bei den in Abschnitt 6.1.4 dargelegten Ergebnissen der DTA-Untersuchungen im Bereich zwischen 600 und 1200 °C ausgeprägte Signale zu finden sind, wird bei der Überführung des Lyogels in das Xerogel die Endtemperatur des Kalzinierprozesses im entsprechenden Temperaturintervall in Abständen von 50 °C variiert. Das Lyogel wird hierzu in Luftatmosphäre mit einer Heizrate von 1,7 K/min auf die gewünschte Temperatur erhitzt und 2 h lang bei dieser Temperatur belassen. Das jeweils anfallende Xerogel wird schließlich mit Hilfe von N_2 -Sorptometrie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert, um den Einfluß der Kalziniertemperatur auf die BET-Oberfläche und die Kristallstruktur des Aluminiumoxids zu ermitteln. Jede Analyse wird dreimal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachzuweisen.

In Abbildung 6-26 erkennt man, daß die BET-Oberfläche im Temperaturbereich von 600 bis 800 °C unverändert bei rund 285 m²/g ($\pm 2,2\%$) bleibt. Zwischen 800 und 1100 °C nimmt die BET-Oberfläche kontinuierlich ab. Bei 1100 °C beträgt die spezifische Oberfläche nach BET nur noch 13 m²/g ($\pm 15\%$), während sich die Oberfläche oberhalb 1100 °C nur noch geringfügig verändert.

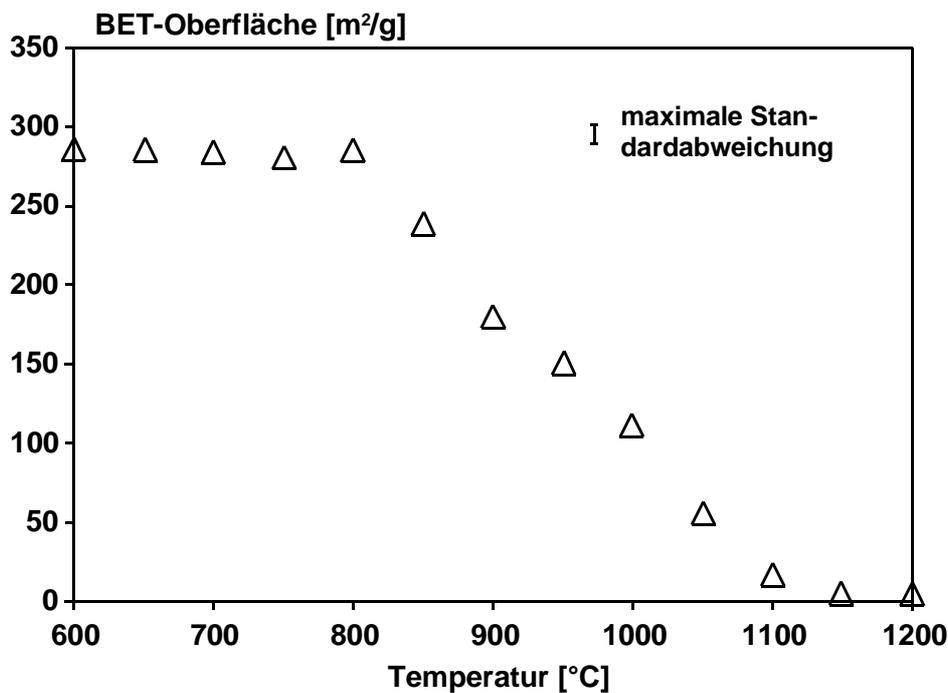


Abb. 6-26: BET-Oberflächen des zwischen 600 und 1200 °C thermisch behandelten Xerogels

In Abbildung 6-27 sind die Röntgendiffraktogramme dargestellt, die mit bei 600, 950 und 1050 °C getemperten Xerogelen erhalten werden. In den Diffraktogrammen der bei den übrigen Temperaturen kalzinierten Xerogele sind dieselben Reflexe zu erkennen, wobei die Zählraten im wesentlichen unverändert bleiben. Zudem ist in Abbildung 6-27 das Röntgendiffraktogramm des „Lyogels“ gezeigt, um ausgehend von der Vorstufe des Xerogels den Einfluß der Temperatur auf die Kristallstruktur zu ermitteln. Wie bereits in Abschnitt 6.1.4 ausgeführt wird, werden am „Lyogel“ keine Röntgenreflexe erhalten. Im Fall der XRD-Analyse des zwischen 600 und 900 °C getemperten Xerogels treten dagegen zwei breite intensive Signale bei 45,7 und 66,8° mit Zählraten von 30 bzw. 35 Impulse/s auf. Bei Beugungswinkeln von etwa 37 und 40° sind darüber hinaus zwei sehr schwach ausgebildete Reflexe zu erkennen. Diese vier Signale (vor allem die beiden Hauptmaxima) können prinzipiell den

röntgenographisch schwer voneinander zu unterscheidenden Kristallstrukturen des γ - und η -Aluminiumoxids zugeordnet werden. Zur Differenzierung wird das Intensitätsverhältnis zwischen den schwachen Reflexen bei 40 und 37° herangezogen, das bei der γ -Form kleiner 4 und bei der η -Modifikation größer 4 ausfällt [61]. Da die Zählraten offensichtlich sehr ähnlich sind und daher das Intensitätsverhältnis kleiner 4 ist, liegt somit die γ -Modifikation vor.

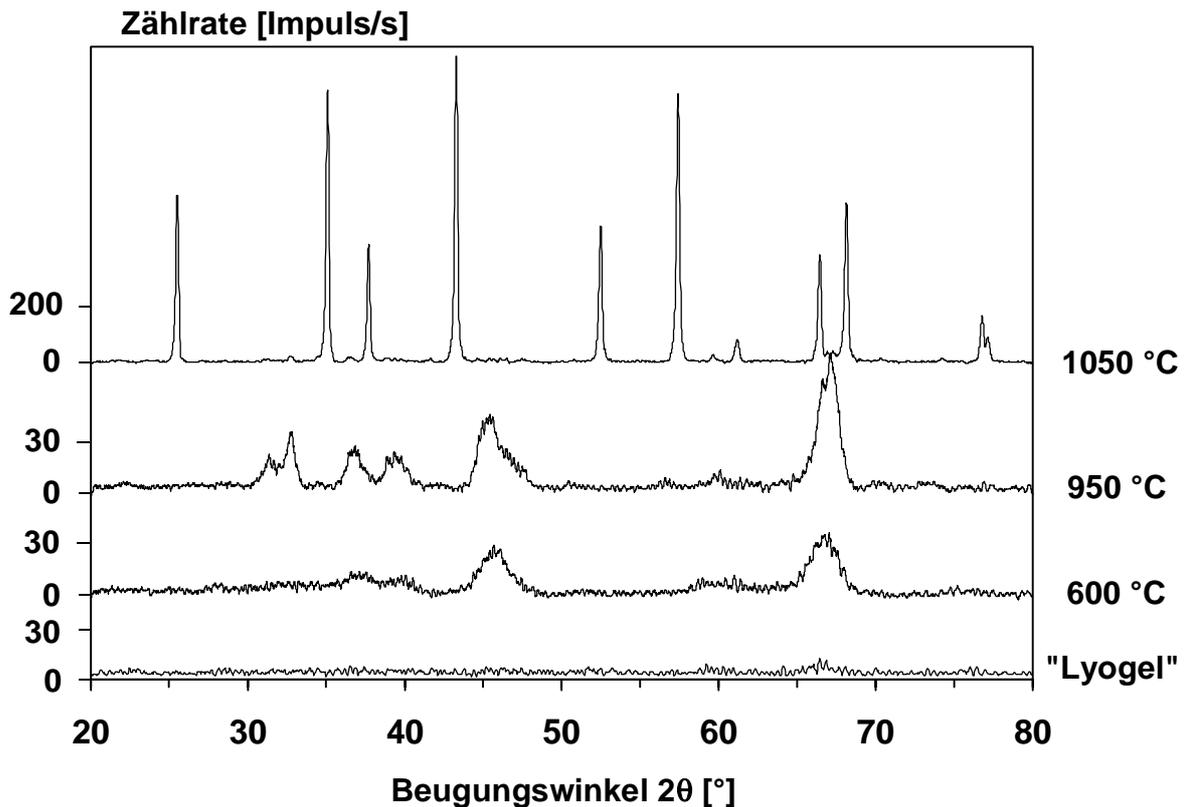


Abb. 6-27: Röntgendiffraktogramme des „Lyogels“ und des zwischen 600 und 1200 °C thermisch behandelten Xerogels

Bei der Untersuchung des bis 950 bzw. 1000 °C behandelten Materials werden ebenfalls Reflexe mit geringen Zählraten (maximal 56 Impulse/s) gefunden. Die bei Beugungswinkeln von 67,3, 66,9, 45,4, 32,8, 39,3 36,9 und 31,4° auftretenden Signale (nach abnehmender Intensität geordnet) sind eindeutig der Struktur des δ -Aluminiumoxids zuzuordnen.

Das bei 1050 °C und höheren Temperaturen kalzinierte Material stellt α -Al₂O₃ dar. Alle beobachteten Reflexe sind zweifelsfrei dieser Aluminiumoxid-Modifikation zuzuordnen. Die drei Hauptmaxima liegen bei 43,2, 35,1 und 57,3° und weisen hohe Zählraten von bis zu 1090 Impulse/s auf.

6.1.7 Variierung der Kalzinierdauer

Zur Untersuchung des Einflusses der Dauer des Kalziniervorgangs auf die BET-Oberfläche und auf die Kristallstruktur des Xerogels wird das gemäß Abschnitt 6.1.5 synthetisierte Aluminiumoxid-Xerogel 6, 12, 18 und 24 h lang bei 600 °C kalziniert. Hierbei ist die einzustellende Kalzinier Temperatur an die maximale Abgastemperatur von Pkw-Dieselmotoren angelehnt. Die in Abbildung 6-28 gezeigten Ergebnisse stellen jeweils Mittelwerte aus drei Messungen dar. Als Referenz wird die BET-Oberfläche des nicht zusätzlich getemperten Xerogels angegeben (Zeit = 0 h). Aus Abbildung 6-28 wird deutlich, daß die BET-Oberfläche mit zunehmender Kalzinierdauer abnimmt. Nach einer Zeit von 6 h verringert sich die BET-Oberfläche auf 240 m²/g (± 3,5 %) und beträgt nach 12 h nur noch 222 m²/g (± 4,5 %). Mit weiter fortschreitender Kalzinierdauer nimmt die Oberfläche allerdings nur noch in sehr geringerem Umfang ab. Nach 18 bzw. 24 h beträgt die BET-Oberfläche 210 m²/g (± 3,3 %) bzw. 205 m²/g (± 3,9 %).

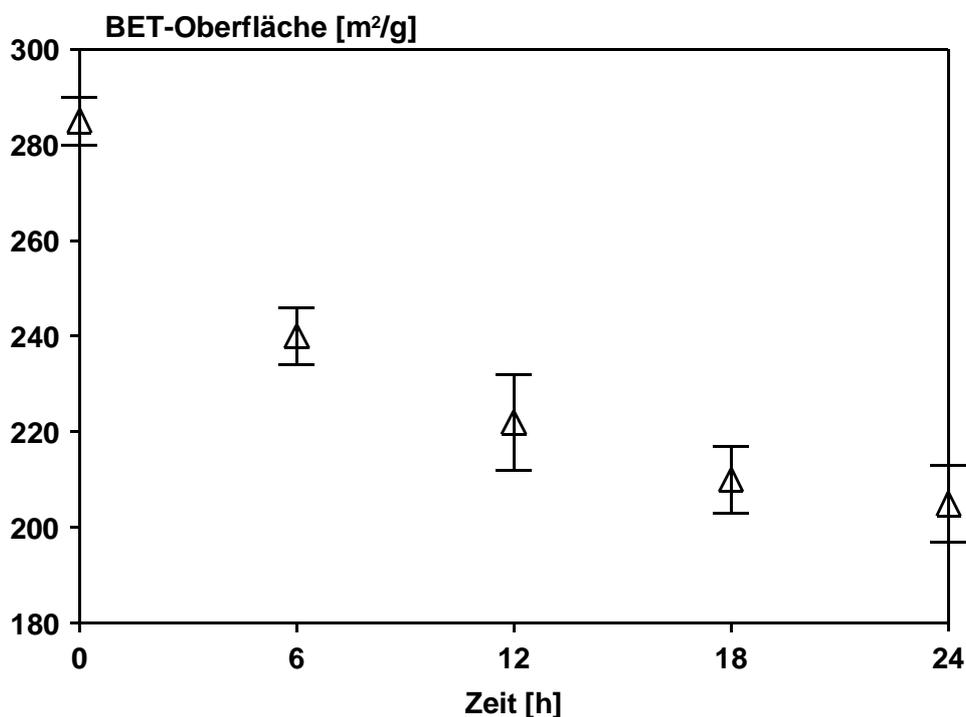


Abb. 6-28: BET-Oberflächen des zwischen 0 und 24 h bei 600 °C getemperten Xerogels

Die Untersuchungen mittels XRD ergeben, daß die 6, 12, 18 und 24 h lang bei 600 °C getemperten Aluminiumoxid-Xerogele das gleiche Röntgendiffraktogramm

aufweisen wie das in Abschnitt 6.1.5 beschriebene Xerogel, das keinem zusätzlichen Tempervorgang unterworfen ist. Aus diesem Grund wird auf die Darstellung der entsprechenden Diffraktogramme verzichtet.

Am Xerogel, welches 24 h lang bei 600 °C getempert wird, werden auch Untersuchungen zur Porendurchmesser-Verteilung (N_2 -Sorptometrie und Hg-Porosimetrie) und zur Topographie (REM) durchgeführt, um einen Vergleich mit dem in Abschnitt 6.1.5 charakterisierten Aluminiumoxid vornehmen zu können. Das über einen Zeitraum von 24 h kalzinierte Material wird deshalb ausgewählt, weil es annähernd die gleiche BET-Oberfläche wie das 18 h lang thermisch behandelte Material aufweist, thermisch also stabil ist. Die in Abbildung 6-29 wiedergegebene REM-Aufnahme, die einer Vergrößerung von 1 : 75.000 entspricht, zeigt, daß das während 24 h bei 600 °C getemperte Xerogel sowohl Mikroporen mit Porendurchmessern kleiner 2 nm als auch Mesoporen mit Porendurchmessern von 4 nm aufweist. Der Abstand zwischen zwei Poren beträgt 12 – 38 nm.

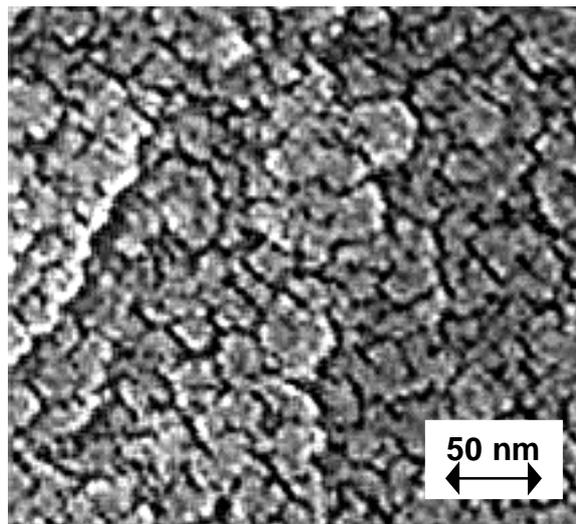


Abb. 6-29: REM-Aufnahme des 24 h bei 600 °C getemperten Xerogels

Dieses Resultat wird durch die Berechnungen der Porendurchmesser-Verteilung auf Grundlage der Ergebnisse der Stickstoff-Sorptometrie bestätigt. Demnach besitzt das Material Mikroporen mit Durchmessern zwischen 0,6 und 2 nm (Abbildung 6-30) sowie Mesoporen mit Durchmessern im Bereich von 3 bis rund 6 nm (Abbildung 6-31). Im Mikroporenbereich betragen die spezifischen Porenvolumina maximal 0,0075 ml/g, während bei den Mesoporen spezifische Volumina von bis zu 0,05 ml/g erreicht werden. Das in Abbildung 6-32 dargestellte Ergebnis der Hg-Porosimetrieuntersuchung ergibt ebenfalls, daß das getemperte Xerogel Mesoporen mit

Durchmessern zwischen 3 und 6 nm aufweist. Allerdings werden mit dieser Analysenmethode spezifische Porenvolumina von bis zu 0,1 ml/g gemessen. Darüber hinaus werden Makroporen mit Porendurchmessern von etwa 10.500 nm gefunden, die ein spezifisches Porenvolumen von rund 0,01 ml/g aufweisen.

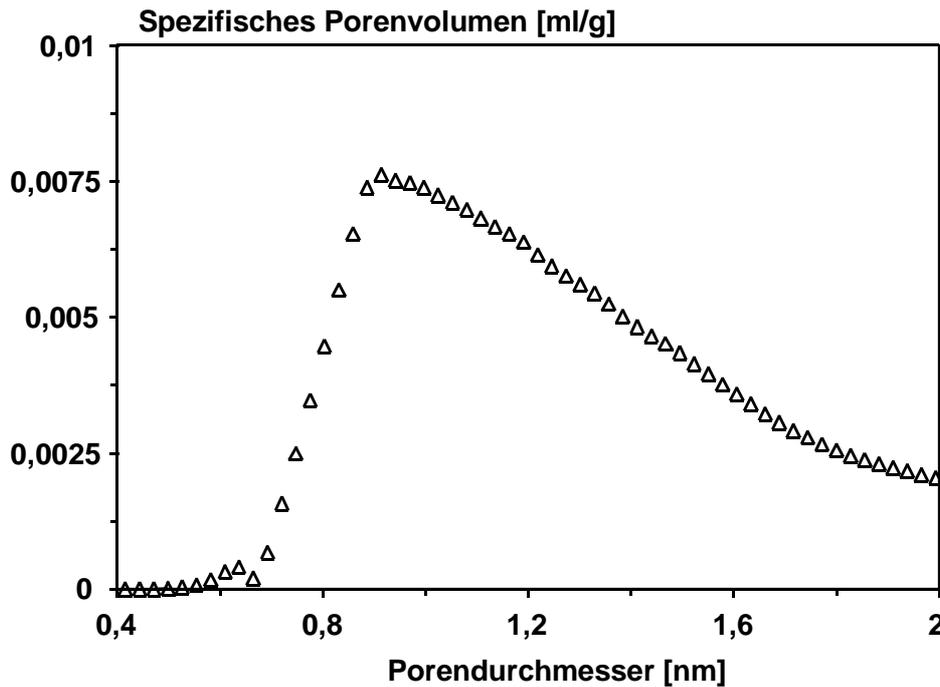


Abb. 6-30: Verteilung der Porendurchmesser des 24 h bei 600 °C getemperten Xerogels nach dem Modell von Saito und Foley (Mikroporen)

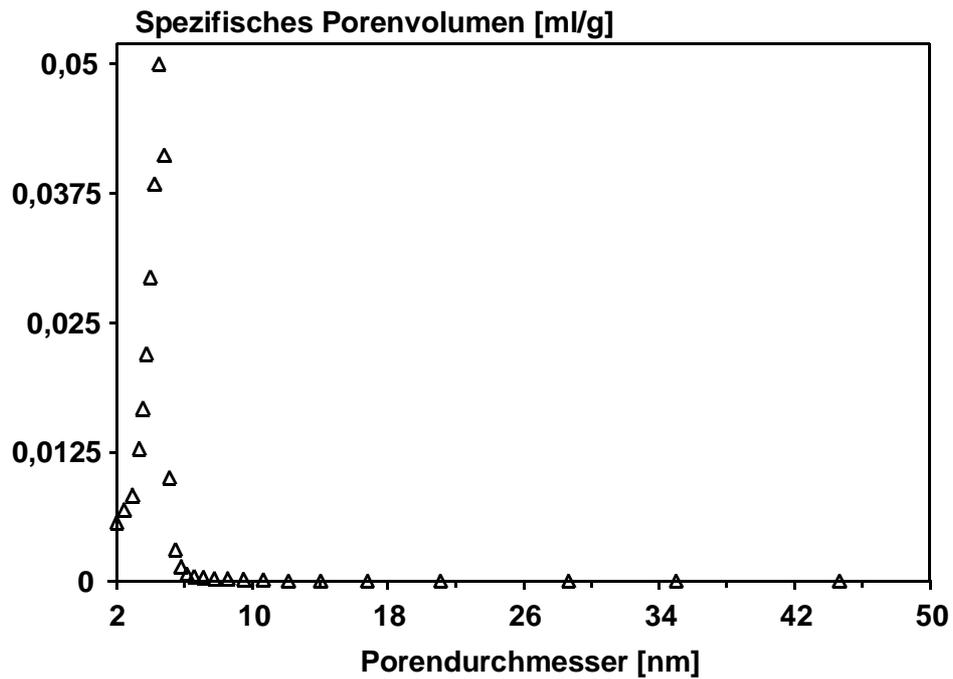


Abb. 6-31: Verteilung der Porendurchmesser des 24 h bei 600 °C getemperten Xerogels nach dem BJH-Modell (Mesoporen)

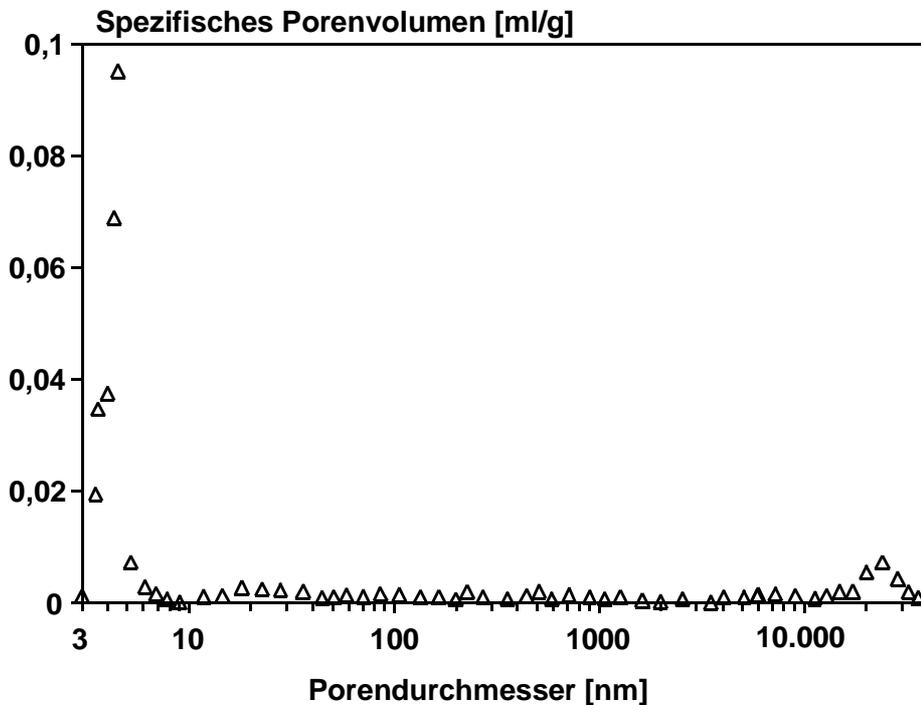


Abb. 6-32: Verteilung der Porendurchmesser des 24 h bei 600 °C getemperten Xerogels nach dem Modell von Washburn (Meso- und Makroporen)

6.2 Adsorption von NO_x am Aluminiumoxid-Xerogel

Da das gemäß Abschnitt 6.1.3 synthetisierte oberflächenreiche γ -Aluminiumoxid-Xerogel als Adsorbens für NO_x im Abgas von Pkw-Dieselmotoren eingesetzt werden soll, werden nachfolgend Experimente zur Ermittlung der Sorptionskapazität sowie zum Mechanismus der Adsorption und Desorption von NO_x durchgeführt. Hierzu kommen ausschließlich Xerogelpartikel mit Korndurchmessern zwischen 0,5 und 1 mm zum Einsatz.

6.2.1 Temperaturprogrammierte Desorption von NO_x

Bei den Experimenten zur Temperaturprogrammierten Desorption wird jeweils eine Xerogelmasse von 1,00 g eingesetzt. Die Versuchsbedingungen hinsichtlich der Sättigung des Xerogels mit NO_x und der anschließenden Durchführung der TPD sind in Abschnitt 5.1.3 beschrieben. Das Erreichen der Sättigung wird daran erkannt, daß die NO_x-Konzentration am Austritt aus dem Reaktor gleich der Konzentration am Eintritt in den Reaktor ist. Die TPD-Experimente werden im Integralreaktor durchgeführt, der in Abschnitt 5.3 beschrieben ist.

Mit Hilfe der bei der Temperaturprogrammierten Desorption erhaltenen Konzentrationsverläufe sowie mit Hilfe des in Anhang D beschriebenen Rechenverfahrens lassen sich die am Xerogel adsorbierten Stoffmengen quantitativ bestimmen. Die in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßten Mittelwerte und Standardabweichungen werden jeweils aus drei Messungen erhalten. Dabei wird die sorbierte Gasmenge relativ zur BET-Oberfläche des Adsorbens angegeben.

6.2.1.1 Beaufschlagung mit NO und NO₂ in N₂-Atmosphäre

Zur Ermittlung der Sorptionskapazität wird NO bzw. NO₂ unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas bei 50 °C über das Aluminiumoxid-Xerogel geleitet. Die Konzentration an NO bzw. NO₂ beträgt dabei 500 ppm. Bei der Durchführung der anschließenden Temperaturprogrammierten Desorption wird neben dem Chemilumineszenzdetektor für NO und NO₂ auch das CIMS-Analysengerät für O₂ und H₂O verwendet, da Sauerstoff bei der Zersetzung der sorbierten

Oberflächenspezies und Wasser bei der thermischen Dehydroxylierung des Aluminiumoxids potentiell gebildet werden können (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Die erhaltenen TPD-Spektren sind in den Abbildungen 6-33 und 6-34 dokumentiert. Hieraus ist ersichtlich, daß stets zwei Konzentrationsmaxima bzgl. NO und gegebenenfalls bzgl. NO₂ auftreten. Zur Differenzierung dieser Maxima wird das Desorptionssignal, das jeweils der niedrigeren Temperatur zuzuordnen ist, als Tieftemperaturpeak (TT) bezeichnet. Analog ist der Begriff des Hochtemperaturpeaks (HT) definiert.

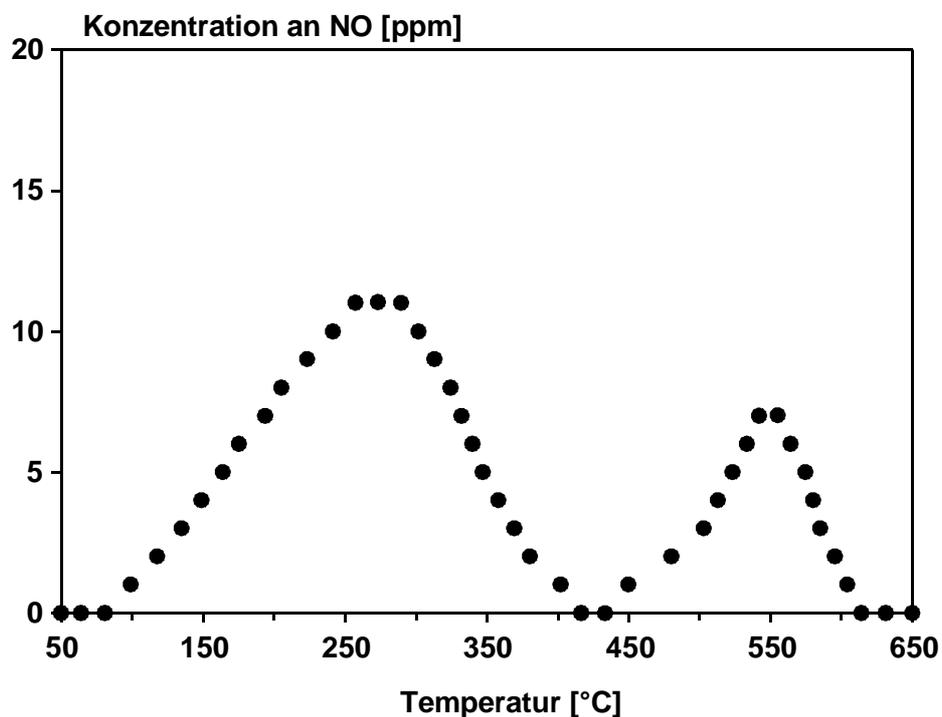


Abb. 6-33: TPD-Spektrum nach Beaufschlagung des Xerogels mit NO in N₂-Atmosphäre; NO-Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 6-33 zeigt, daß nach Beaufschlagung des Adsorbens mit NO zwei breite Desorptionsmaxima bei 282 und 550 °C auftreten, denen Stickstoffmonoxid-Konzentrationen von 11 ppm (TT) und 7 ppm (HT) entsprechen. Diese NO-Konzentrationen liegen an der Nachweisgrenze des verwendeten Chemilumineszenzdetektors (vgl. Abschnitt 6.2.1). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Desorptionskurve des Wassers verzichtet, da hier Konzentrationen bis zu 310 ppm detektiert werden. Die H₂O-Desorption verläuft jedoch analog zum

mit NO_2 behandelten Xerogel (vgl. Abbildung 6-34). Sauerstoff und Stickstoffdioxid werden hingegen nicht nachgewiesen.

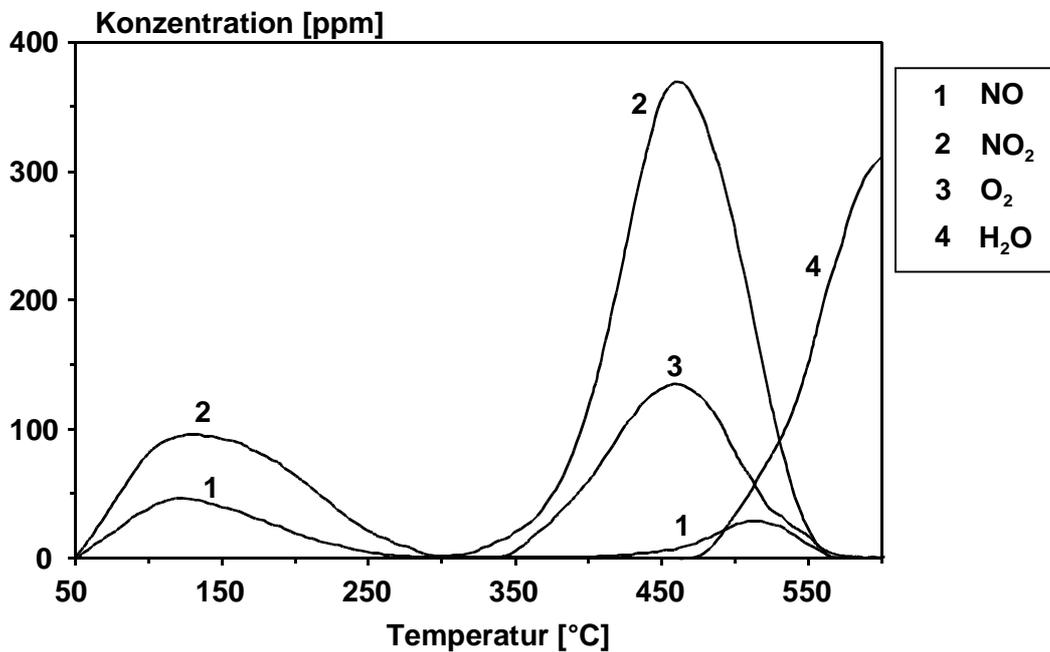


Abb. 6-34: TPD-Spektrum nach Beaufschlagung des Xerogels mit NO_2 in N_2 -Atmosphäre; Konzentrationen an NO , NO_2 , O_2 und H_2O in Abhängigkeit von der Temperatur

Im Fall des TPD-Experiments am mit NO_2 behandelten Xerogel kommt es zur Bildung von NO und NO_2 (Abbildung 6-34). Das TT-Signal des Stickstoffmonoxids ist im Intervall von 50 bis 250 °C zu finden, während das HT-Maximum zwischen 450 und 560 °C auftritt. Dabei werden NO -Konzentrationen von maximal 46 ppm (TT) und 29 ppm (HT) beobachtet, wobei die Konzentrationen an NO stets geringer ausfallen als die NO_2 -Konzentrationen. Das Maximum der NO_2 -Konzentration liegt im Tieftemperaturbereich bei 95 ppm (138 °C), während beim HT-Peak (461 °C) eine NO_2 -Konzentration von 370 ppm erreicht wird. Parallel zum Hochtemperaturmaximum des Stickstoffdioxids ist die Bildung von Sauerstoff zu verzeichnen. Analog zu NO_2 wird die höchste O_2 -Konzentration von 135 ppm bei 461 °C gefunden. Hingegen steigt die Konzentration an H_2O oberhalb etwa 450 °C kontinuierlich an und beträgt bei 600 °C rund 310 ppm.

Die am mit NO und NO_2 behandelten Aluminiumoxid-Xerogel desorbierten Mengen an NO , NO_2 und H_2O sowie gegebenenfalls O_2 sind in Tabelle 6-8 zusammengefaßt. Daraus ist zu ersehen, daß im Fall der Sättigung mit der Gasmischung aus NO und

N₂ lediglich eine sehr geringe Stickstoffmonoxid-Menge von $7,37 \cdot 10^{-5}$ mmol/m² (Summe aus NO (TT) und NO (HT)) am Xerogel eingespeichert wird. Die nach der Behandlung mit NO₂ gemessene Aufnahmekapazität des Adsorbens fällt mit $1,92 \cdot 10^{-3}$ mmol NO_x/m² (Summe aus NO (TT) und (HT) sowie NO₂ (TT) und (HT)) um zwei Größenordnungen höher aus.

Tab. 6-8: Am Xerogel desorbierte Stoffmengen an NO, NO₂ und H₂O sowie ggf. an O₂ nach Beaufschlagung mit NO bzw. NO₂ in N₂-Atmosphäre

Gasmischung bei der Beaufschlagung	Komponente	desorbierte Menge [mmol/m ²]
Stickstoffmonoxid/ Stickstoff	NO (TT)	$5,72 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 6,6$ %)
	NO (HT)	$1,65 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 7,8$ %)
	H ₂ O	$6,00 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 5,7$ %)
Stickstoffdioxid/ Stickstoff	NO (TT)	$1,75 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 6,1$ %)
	NO (HT)	$7,01 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 6,2$ %)
	NO ₂ (TT)	$4,35 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 5,1$ %)
	NO ₂ (HT)	$1,24 \cdot 10^{-3}$ ($\pm 4,3$ %)
	O ₂	$4,73 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 4,1$ %)
	H ₂ O	$5,90 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 4,9$ %)

6.2.1.2 Beaufschlagung mit NO₂ in Diesel-Modellabgas

Da im Abgas von Automobilen neben NO_x und N₂ weitere Komponenten enthalten sind, ist im Hinblick auf die Verwendung des Xerogels im Kraftfahrzeug der Einfluß dieser Gase auf die Fähigkeit zur Adsorption von NO₂ zu ermitteln. Zur Sättigung des Sorbens mit NO₂ wird daher im vorliegenden Abschnitt eine synthetische Gasmischung verwendet, die für das Abgas von Pkw-Dieselmotoren typisch ist. Dieses Modellabgas enthält neben NO_x und Stickstoff auch Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser. Dabei wird jedoch kein NO, sondern ausschließlich NO₂ zugesetzt, da lediglich das Stickstoffdioxid in nennenswerten Mengen am Xerogel adsorbiert wird

(vgl. Tabelle 6-8). Im Abgas von Pkw-Dieselmotoren liegen die Stickoxide zwar hauptsächlich in Form von NO vor (bei modernen Motoren etwa 51 % NO bei 150 °C und 89 % bei 230 °C, Anteil an NO + Anteil an NO₂ = 100 %), doch der Gehalt an NO₂ kann im Kraftfahrzeug prinzipiell durch Oxidation des Stickstoffmonoxids an einem Platin-Katalysator [127, 128] oder durch das sogenannte Plasma-Verfahren [129] merklich erhöht werden.

Tab. 6-9: Zur Beaufschlagung des Xerogels mit NO₂ verwendetes Diesel-Modellabgas

$c(\text{NO}_x) = c(\text{NO}_2)$	500 ppm
$c(\text{O}_2)$	6,9 Vol.-%
$c(\text{H}_2\text{O})$	4,0 Vol.-%
$c(\text{CO}_2)$	2,0 Vol.-%
$c(\text{N}_2)$	Rest zu 100 Vol.-%

Die bei der Behandlung des Xerogels eingestellten Gaskonzentrationen sind in Tabelle 6-9 zusammengefaßt und lehnen sich in realistischer Weise an die Verhältnisse im Diesel-Pkw an. Die TPD-Spektren werden wie in Abschnitt 6.2.1.1 beschrieben aufgenommen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 6-35 und 6-36 dargestellt. Daraus ist zu erkennen, daß es neben der Desorption von NO, NO₂ und O₂ auch zur Freisetzung von CO₂ und H₂O kommt. Nennenswerte CO₂-Konzentrationen treten allerdings nur im Temperaturbereich zwischen 50 und 300 °C auf. Das Konzentrationsmaximum beträgt hier etwa 30 ppm und wird bei einer Temperatur von rund 140 °C gefunden. Dagegen werden im gesamten untersuchten Temperaturbereich sehr hohe H₂O-Konzentrationen beobachtet. Die höchste Wasserkonzentration (325 ppm) tritt bei 600 °C auf. Gegenüber den TPD-Experimenten, bei denen die NO₂-Beaufschlagung in N₂-Atmosphäre erfolgt, werden im vorliegenden Fall wesentlich geringere Konzentrationen an NO_x und O₂ gefunden (maximal 90 ppm NO, 220 ppm NO₂ und 95 ppm O₂).

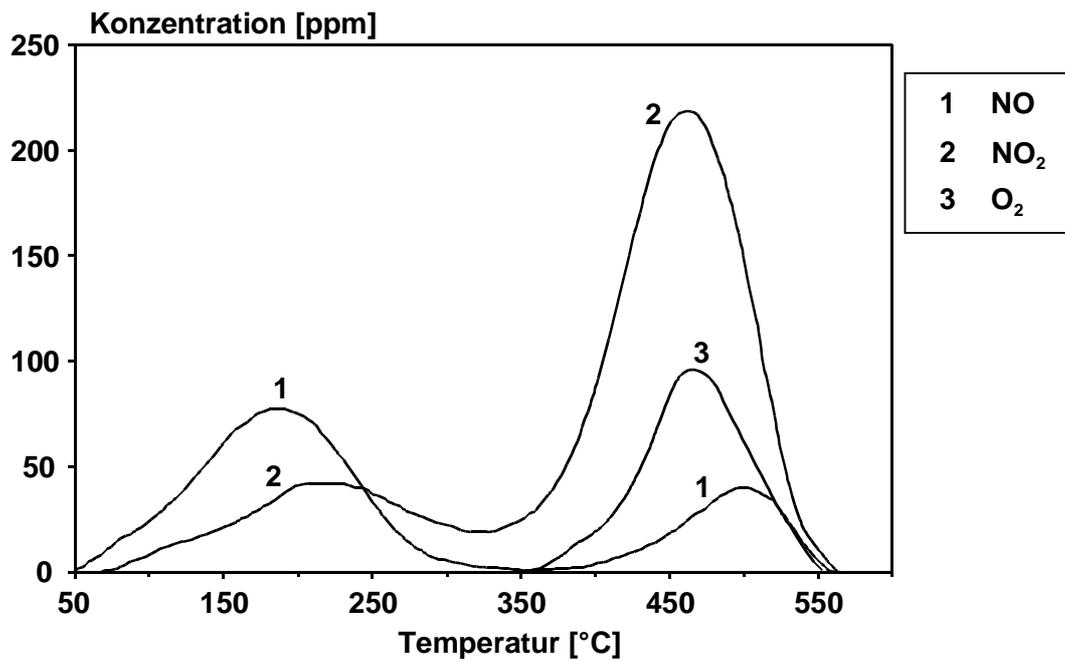


Abb. 6-35: TPD-Spektrum nach Beaufschlagung des Xerogels mit einem Diesel-Modellabgas (s. Tabelle 6-9); Konzentrationen an NO, NO₂ und O₂ in Abhängigkeit von der Temperatur

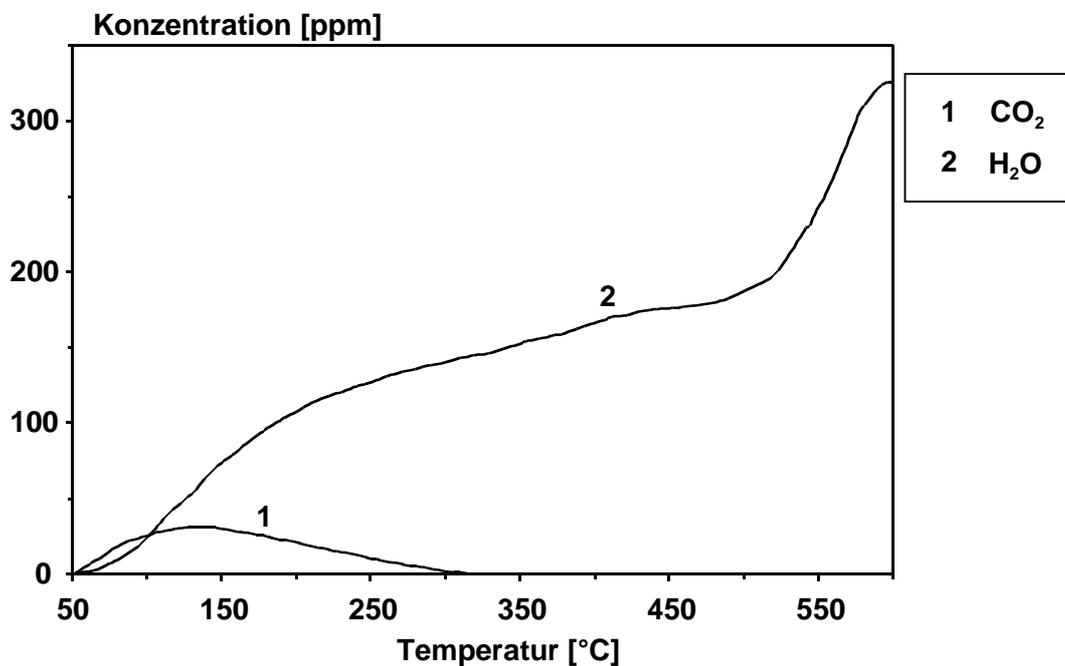


Abb. 6-36: TPD-Spektrum nach Beaufschlagung des Xerogels mit einem Diesel-Modellabgas (s. Tabelle 6-9); Konzentrationen an CO₂ und H₂O in Abhängigkeit von der Temperatur

Die im Verlauf der TPD freigesetzten Gasmengen sind in Tabelle 6-10 aufgelistet. Hieraus geht hervor, daß mit $3,10 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2 (\pm 2,0 \%)$ in etwa die doppelte Menge an Wasser als an Stickoxiden ($1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2 (\pm \text{ca. } 4 \%)$) desorbiert wird. Die eingespeicherte NO_x -Menge ist gegenüber der Behandlung mit NO_2/N_2 um $5,50 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2$ (entspricht 20 %) deutlich verringert. Darüber hinaus wird im Gegensatz zur Behandlung von NO_2 in N_2 im Tieftemperaturbereich eine größere Menge an NO als an NO_2 freigesetzt.

Tab. 6-10: Am Xerogel desorbierte Stoffmengen an NO , NO_2 , O_2 , CO_2 und H_2O nach Beaufschlagung mit NO_2 im Diesel-Modellabgas (s. Tabelle 6-3)

Komponente	desorbierte Menge [mmol/m^2]
NO (TT)	$3,24 \cdot 10^{-4} (\pm 3,2 \%)$
NO (HT)	$1,04 \cdot 10^{-4} (\pm 3,9 \%)$
NO_2 (TT)	$1,78 \cdot 10^{-4} (\pm 3,0 \%)$
NO_2 (HT)	$7,64 \cdot 10^{-4} (\pm 5,3 \%)$
O_2	$2,82 \cdot 10^{-4} (\pm 2,9 \%)$
CO_2	$1,54 \cdot 10^{-4} (\pm 2,0 \%)$
H_2O	$3,10 \cdot 10^{-3} (\pm 3,6 \%)$

Da im Hinblick auf den Einsatz im Automobil auch der Einfluß der Temperatur auf die NO_x -Sorptionskapazität von Bedeutung ist, wird die Beaufschlagung des Xerogels mit dem in Tabelle 6-9 beschriebenen Simulatabgas auch bei 100, 200 und 300 °C durchgeführt. Diese Temperaturen werden aufgrund der im MVEG-Zertifizierungszyklus auftretenden Temperaturen des Abgases gewählt (vgl. Abschnitt 1.2). Die jeweils mit Hilfe der TPD ermittelten desorbierten Mengen an NO_x sind in Abbildung 6-37 dargestellt. Daraus geht hervor, daß das NO_x -Aufnahmevermögen des Xerogels mit zunehmender Beaufschlagungstemperatur absinkt. Im Fall der Behandlung des Aluminiumoxids bei 300 °C beträgt die Sorptionsfähigkeit nur noch $5,42 \cdot 10^{-4} \text{ mmol NO}_x/\text{m}^2 (\pm 3,8 \%)$.

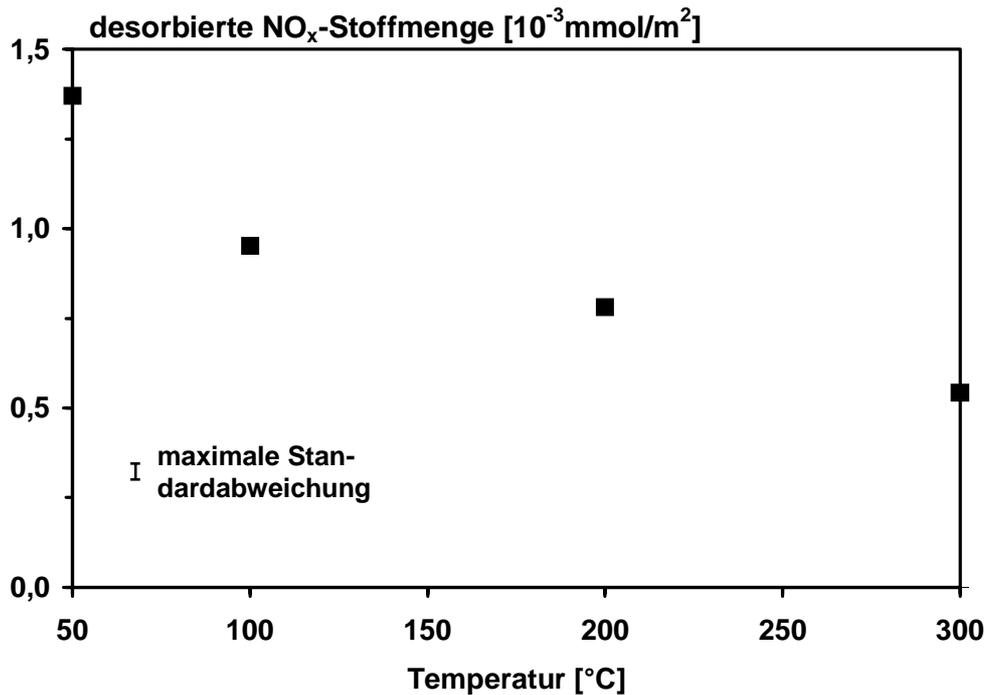


Abb. 6-37: NO_x-Sorptionskapazität des Xerogels in Abhängigkeit von der Beaufschlagungstemperatur nach der Behandlung mit Diesel-Modellabgas (s. Tabelle 6-9)

6.2.1.3 Beaufschlagung mit NO₂ nach thermischer Behandlung des Xerogels

Im allgemeinen korreliert die Anzahl an aktiven Zentren und damit auch die Sorptionskapazität mit der BET-Oberfläche des jeweiligen Adsorbens. Da aus Abbildung 6-28 ersichtlich ist, daß die BET-Oberfläche des Xerogels während des 24stündigen Temperns bei 600 °C merklich abnimmt, wird im folgenden der Einfluß der Temperdauer bzw. der BET-Oberfläche auf das NO₂-Aufnahmevermögen quantitativ ermittelt. Hierzu wird am Beispiel des 24 h lang bei 600 °C kalzinierten, thermisch stabilen Xerogel eine Temperaturprogrammierte Desorption durchgeführt. Die Beaufschlagung des Materials erfolgt analog Abschnitt 6.2.1.2 mit einer NO₂/N₂-Gasmischung. Beim eigentlichen TPD-Experiment werden hier ausschließlich die Konzentrationen an NO und NO₂ bestimmt, da im vorliegenden Fall allein diese beiden Parameter die entscheidenden Zielgrößen darstellen.

Das erhaltene TPD-Spektrum ist in Abbildung 6-38 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Konzentration des desorbierten NO_x im gesamten Temperaturbereich

geringer ist als im Fall des nicht getemperten Xerogels (vgl. Abschnitt 6.2.1.2). Die Maxima der Konzentration des NO betragen am thermisch behandelten Aluminiumoxid 13 ppm (TT-Peak bei 300 °C) und 10 ppm (HT-Peak bei 500 °C). Im Fall des freigesetzten NO₂ werden Höchstwerte von 33 ppm (TT-Peak bei 250 °C) und 130 ppm (HT-Peak bei 460 °C) erreicht. Auffällig ist ferner, daß im Vergleich zum thermisch unbehandelten Material die NO und NO₂-Konzentrationsmaxima im TT-Bereich um etwa 50 °C zu höherer Temperatur hin verschoben sind.

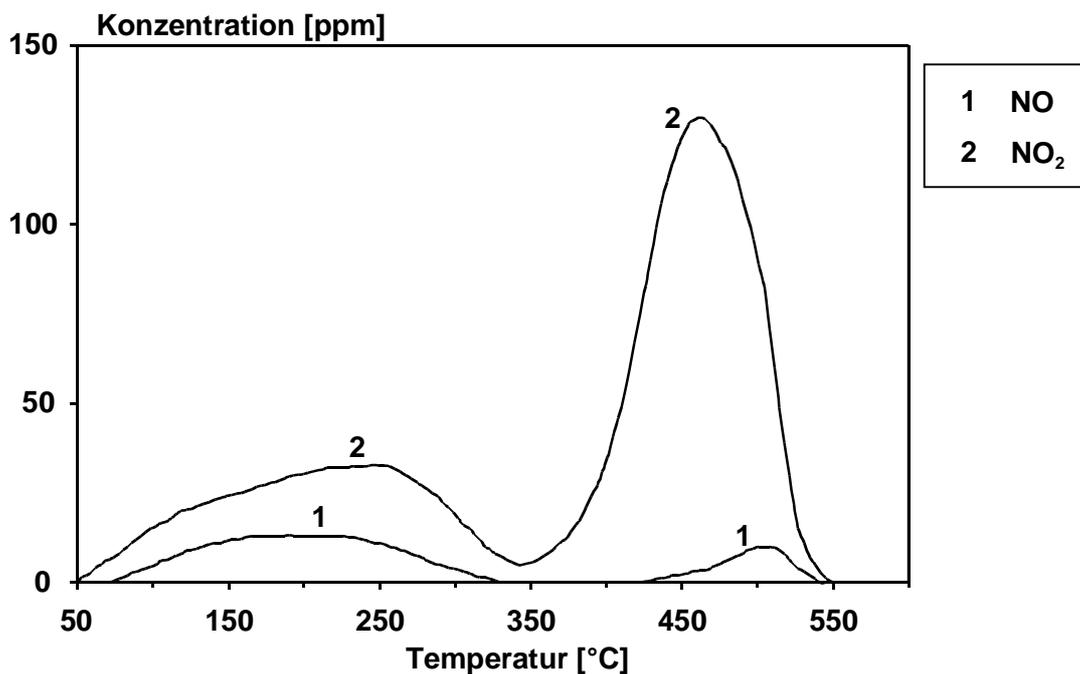


Abb. 6-38: TPD-Spektrum nach Beaufschlagung des 24 h bei 600 °C getemperten Xerogels mit NO₂ in N₂-Atmosphäre; Konzentrationen an NO und NO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die berechneten desorbierten Mengen an NO und NO₂ sind in Tabelle 6-11 zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, daß am thermisch behandelten Xerogel lediglich $9,28 \cdot 10^{-4}$ mmol NO_x/m² eingespeichert werden. Dies entspricht etwa 50 % der NO_x-Sorptionskapazität des nicht getemperten Xerogels (vgl. Tabelle 6-8).

Tab. 6-11: Desorbierte Stoffmengen an NO und NO₂ nach Beaufschlagung des Xerogels, das 24 h bei 600 °C getempert wird, mit NO₂ in N₂-Atmosphäre

Komponente	desorbierte Menge [mmol/m ²]
NO (TT)	$9,28 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 4,7$ %)
NO (HT)	$2,07 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 5,5$ %)
NO ₂ (TT)	$2,50 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 3,8$ %)
NO ₂ (HT)	$5,64 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 4,9$ %)

6.2.2 Untersuchung des Produktgases bei der NO₂-Adsorption

Um weitere Hinweise zum Mechanismus der Adsorption des Stickstoffdioxids zu erhalten, wird das Xerogel im in Abschnitt 5.3 beschriebenen Pulverreaktor bei 50 °C mit einer Gasmischung aus NO₂ und N₂ behandelt (vgl. Abschnitt 6.2.1.1), wobei das Produktgas bzgl. NO, NO₂ und O₂ kontinuierlich analysiert wird (O₂-Analyse mittels CIMS). Die entsprechenden Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6-12 beschrieben. Das Sorptionsexperiment wird bis zum vollständigen Durchbruch der NO_x-Konzentration von 500 ppm durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 6-39 wiedergegeben.

Man erkennt, daß die NO₂-Konzentration zunächst 5 min konstant bei rund 35 ppm bleibt und dann im Verlauf von 165 min auf den Endwert von 468 ppm ansteigt. Neben NO₂ ist auch NO nachzuweisen. Das NO-Konzentrationsmaximum beträgt 134 ppm und wird nach einer Versuchsdauer von 34 min gefunden. Mit zunehmender Zeit sinkt die Konzentration an NO auf 32 ppm ab. Der vollständige Durchbruch an NO_x erfolgt nach 170 min. Über die gesamte Versuchsdauer ist kein Sauerstoff zu detektieren. Die Bildung von NO wird auch bei der NO₂-Adsorption im Diesel-Modellabgas beobachtet, dessen Zusammensetzung in Tabelle 6-9 beschrieben ist. Das entsprechende Ergebnis ist in Anhang E dargestellt.

Tab. 6-12: Versuchsparameter bei der Untersuchung des Produktgases bzgl. der NO_2 -Adsorption in N_2 -Atmosphäre

$c(\text{NO}_x) = c(\text{NO}_2)$	500 ppm
$c(\text{N}_2)$	Rest zu 100 Vol.-%
Temperatur	50 °C
Raumgeschwindigkeit	25.000/h
Belastung des Xerogels	$36 \text{ mg}_{\text{NO}_2}/(\text{g}_{\text{Xerogel}}\text{h})$
Schüttvolumen	$7,3 \text{ cm}^3$
Masse des Xerogels	5,13 g

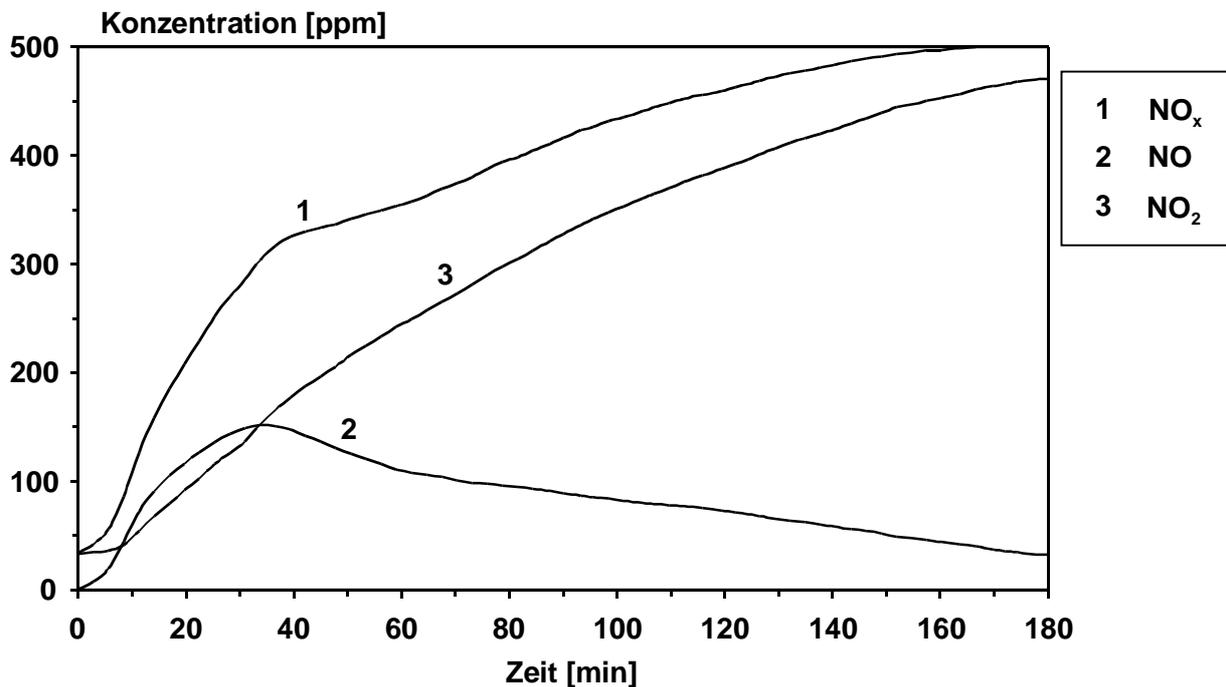


Abb. 6-39: Beaufschlagung des Xerogels mit NO_2 in Stickstoff-Atmosphäre bei 50 °C (s. Tabelle 6-12); Konzentrationen an NO_x , NO und NO_2 in Abhängigkeit von der Zeit

6.2.3 Charakterisierung von Oberflächenspezies

Nachfolgend werden die bei der Adsorption von NO, NO₂, CO₂ und H₂O am Aluminiumoxid-Xerogel gebildeten Oberflächenspezies mit Hilfe der insitu DRIFT-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 5.1.4) charakterisiert. Hierbei wird die verwendete Xerogel/KBr-Mischung analog Abschnitt 6.1.5 in der IR-Probenkammer zunächst 2 h lang bei 500 °C im Vakuum (ca. 0,1 Pa) ausgeheizt und dann auf 50 °C abgekühlt. Zur Beaufschlagung des Substrats mit der gewünschten Gaskomponente wird ein Volumenstrom von 1,00 l/min eingeregelt. Die erhaltenen DRIFT-Spektren sind in den Abbildungen 6-40 bis 6-45 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die Wellenzahlenbereiche gezeigt, die im Vergleich zum Spektrum des unbehandelten Aluminiumoxid-Xerogels (vgl. Abbildung 6-19) signifikante Unterschiede aufweisen. Da bei der Behandlung des Xerogels mit einem O₂-haltigen Gasstrom an der Oberfläche des Xerogels keine Sauerstoffspezies nachzuweisen sind, wird das entsprechende DRIFT-Spektrum nicht wiedergegeben.

6.2.3.1 Adsorption von NO

Zur Adsorption des Stickstoffmonoxids wird das Xerogel mit einem N₂-Gasstrom behandelt, der eine NO-Konzentration von 500 ppm aufweist. Die Dauer der Sorptionsphase beträgt 20 min. Das nach der Beaufschlagung aufgenommene DRIFT-Spektrum ist in Abbildung 6-40 zu sehen. Die intensive Bande bei 1245 cm⁻¹ ist auf die asymmetrische Streckschwingung von ionischem Nitrit zurückzuführen, während das Signal bei 1330 cm⁻¹ der entsprechenden symmetrischen Streckschwingung zuzuordnen ist [130–134].

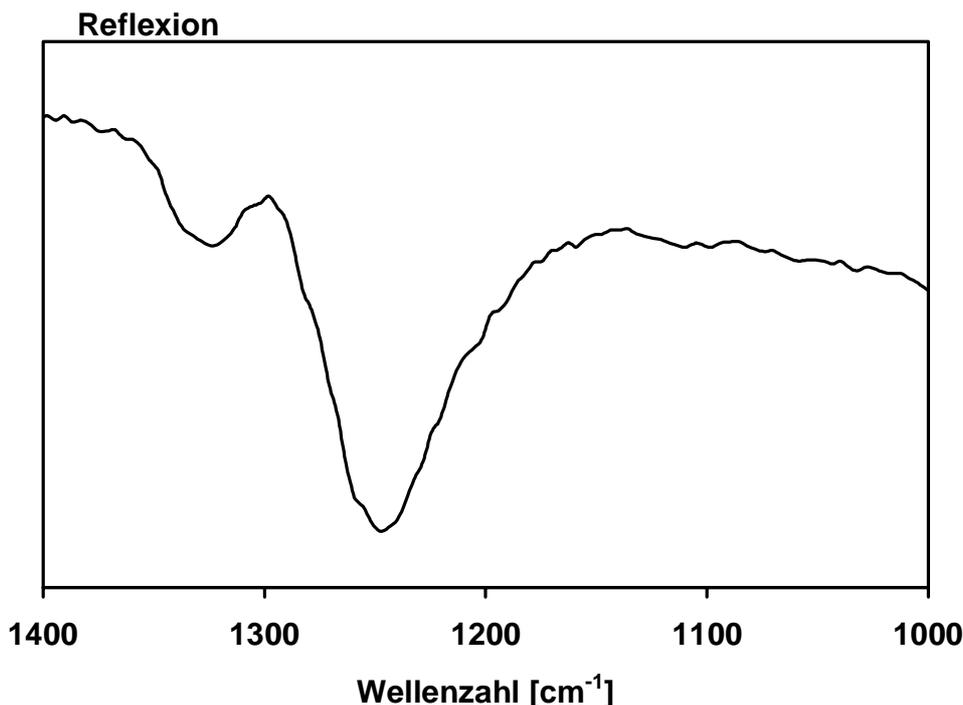


Abb. 6-40: DRIFT-Spektrum des mit NO behandelten Aluminiumoxid-Xerogels

6.2.4.2 Adsorption von NO₂

Die Sorption des Stickstoffdioxids erfolgt unter Verwendung eines Gasgemischs aus NO₂ und N₂ mit einer NO₂-Konzentration von 200 ppm. Voruntersuchungen ergeben, daß in Abhängigkeit von der Beaufschlagungsdauer unterschiedliche Banden auftreten. Daher sind in Abbildung 6-41 beispielhaft zwei DRIFT-Spektren dargestellt, die nach Sorptionszeiten von 5 und 20 min aufgenommen werden. Man erkennt als erstes, daß mit zunehmender Dauer die Intensität der Schwingungsbanden zwischen 1315 und etwa 2290 cm⁻¹ zunimmt. Dies führt dazu, daß die Bande bei 1568 cm⁻¹ nicht mehr aufgelöst ist. Zudem treten neue Banden bei 1045 cm⁻¹ (schwache Schulter), 1770 und 2410 cm⁻¹ auf. Dagegen verschwindet das Signal bei 3715 cm⁻¹, während sich die sehr breite Bande bei 3400 cm⁻¹ zu Wellenzahlen um 3580 cm⁻¹ verschiebt. Beim Evakuieren der Probenkammer sind im DRIFT-Spektrum keine Veränderungen zu erkennen.

Die Zuordnung der jeweiligen Banden ist in den Tabellen 6-14 und 6-15 zusammengefaßt [134–138]. Daraus ergibt sich, daß infolge der NO₂-Adsorption an der Oberfläche des Aluminiumoxid-Xerogels Nitrit-, Nitrat- sowie Nitrosylspezies gebildet werden. Zur näheren Interpretation wird auf Abschnitt 7.8 verwiesen.

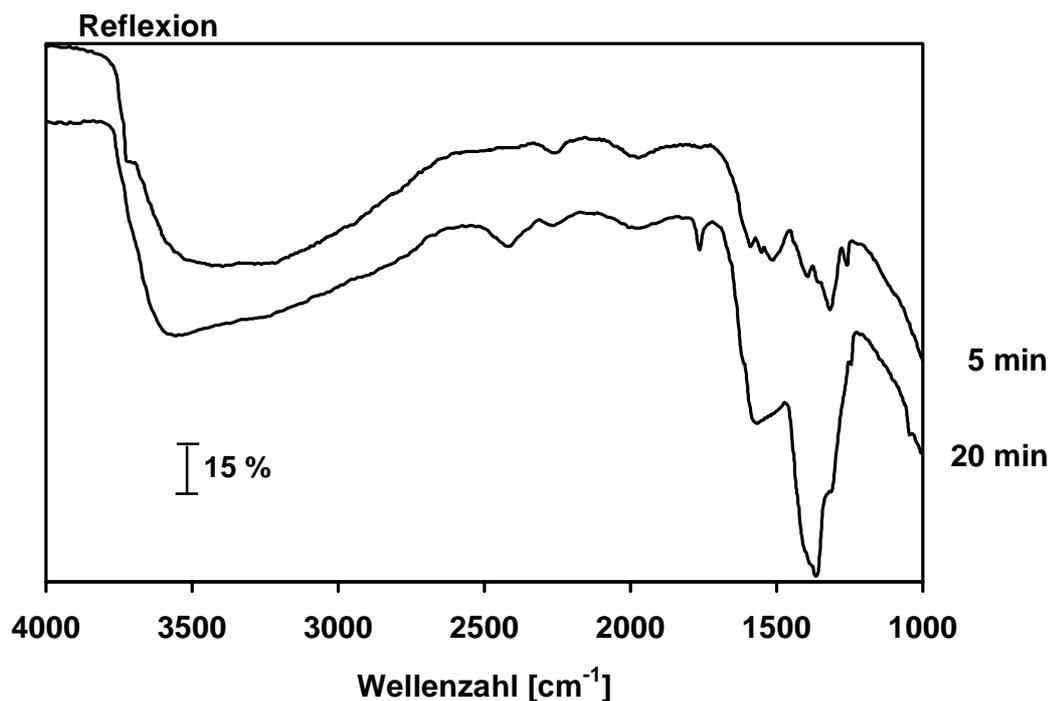


Abb. 6-41: DRIFT-Spektrum des mit NO₂ behandelten Aluminiumoxid-Xerogels, Beaufschlagungsdauer = 5 bzw. 20 min

Tabelle 6-14: Charakterisierung der in Abb. 6-41 (oben) gezeigten DRIFT-Reflexionsbanden, Beaufschlagungsdauer = 5 min

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungsform	Zuordnung
1255	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	freies Nitrit
1315, 1590	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	verbrückende Nitratogruppe
1360, 1550	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	zweizählige Nitratogruppe
1390 *, 1520	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	einzählige Nitratogruppe
1980	$\nu(\text{NO})$	koordiniertes NO
2260	$\nu(\text{NO})$	Nitrosylkation
2700–3700	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$	terminales Hydroxid
3725	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$	terminales Hydroxid

* Diese Bande bei 1390 kann auch auf die $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ -Schwingung von freiem Nitrat zurückgeführt werden.

Tabelle 6-15: Charakterisierung der in Abb. 6-41 (unten) gezeigten DRIFT-Reflexionsbanden, Beaufschlagungsdauer = 20 min

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungsform	Zuordnung
1045	$\nu_s(\text{NO}_3)$	freies Nitrat
1255	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	freies Nitrit
1315	$\nu_{as}(\text{NO}_3)$	verbrückende Nitratogruppe
1365	$\nu_{as}(\text{NO}_3)$	zweizählige Nitratogruppe
1390	$\nu_{as}(\text{NO}_3)$	einzählige Nitratogruppe oder freies Nitrat
1570	$\nu_{as}(\text{NO}_3)$	Nitratogruppen
1765	$\nu_s(\text{NO}_3)+\delta(\text{NO}_3)$	freies Nitrat
1980	$\nu(\text{NO})$	koordiniertes NO
2260	$\nu(\text{NO})$	Nitrosylkation
2410	$\nu_s(\text{NO}_3)+\nu_{as}(\text{NO}_3)$	freies Nitrat
ca. 3580	$\nu_s(\text{OH})$	terminales Hydroxid

Bei den in Abschnitt 6.1.2 beschriebenen TPD-Untersuchungen am mit NO_2 behandelten Aluminiumoxid-Xerogel wird beobachtet, daß zwischen 60 und 280 °C bzw. 320 und 550 °C sowohl NO als auch NO_2 desorbiert wird. Um zu klären, welche Arten von Oberflächenspezies in diesen Temperaturbereichen freigesetzt werden, wird das Xerogel, das 20 min lang mit NO_2 behandelt ist, in der Probenkammer belassen und direkt im Anschluß an die Beaufschlagung im Vakuum auf 300 °C aufgeheizt und 1 h lang bei dieser Temperatur belassen. Im Anschluß daran wird eine DRIFT-Analyse vorgenommen, deren Ergebnis in Abbildung 6-42 wiedergegeben ist. Es ist ersichtlich, daß koordiniertes NO, NO^+ und Nitrit nicht mehr zu detektieren sind und nur noch Nitrat- bzw. Nitratospezies vorhanden sind. Ferner nimmt die Absorption der Schwingungsbanden zwischen 1315 und 1590 cm^{-1} deutlich ab. Darüber hinaus verschiebt sich die breite Bande der durch Wasserstoffbrücken beeinflussten $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen zu höheren Wellenzahlen

(ca. 3620 cm^{-1}). Beim weiteren Aufheizen auf 500 °C (Haltezeit = 1 h) sind auch keine Nitratspezies mehr zu erkennen, so daß das DRIFT-Spektrum dem Spektrum des nicht mit NO_2 behandelten Aluminiumoxids entspricht (vgl. Abbildung 6-20).

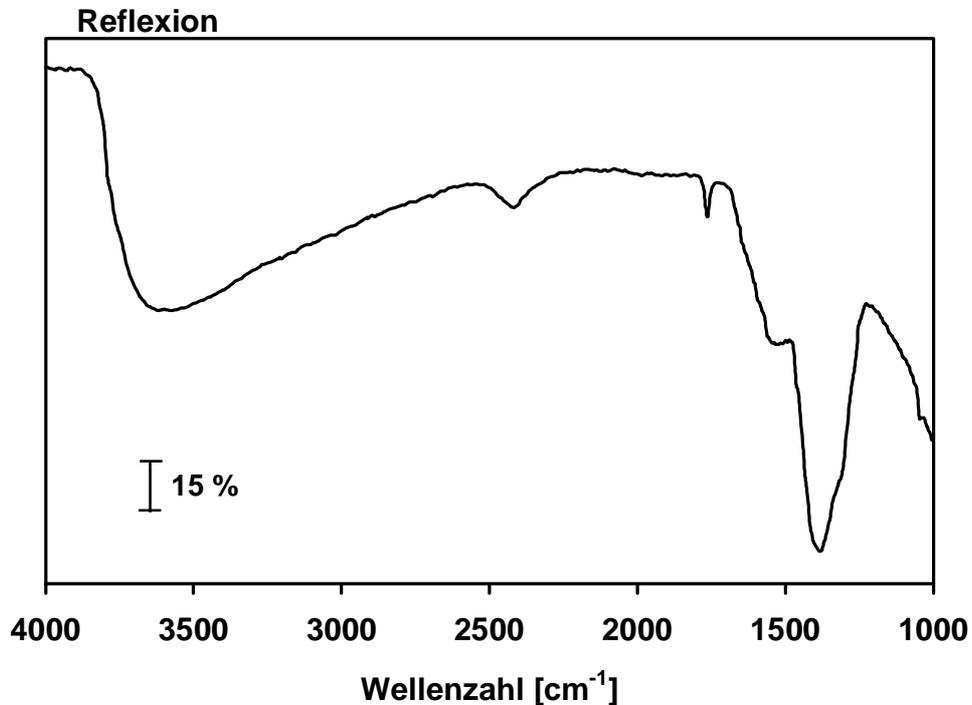


Abb. 6-42: DRIFT-Spektrum des 20 min mit NO_2 behandelten Aluminiumoxid-Xerogels bei 300 °C

Gemäß den Tabellen 6-14 und 6-15 werden bei der NO_2 -Adsorption am Aluminiumoxid-Xerogel Nitratokomplexe ausgebildet werden. Dies legt den Schluß nahe, daß diese Komplexe durch die Koordination des Nitratanions an ein Lewis-saures, also koordinativ nicht abgesättigtes Aluminiumkation entstehen. Da die Lewis-Säurezentren durch die thermische Vorbehandlung des Xerogels entstehen, wird im folgenden ein zuvor mit Wasserdampf behandeltes Aluminiumoxid-Xerogel als Adsorbens verwendet, das vor der Beaufschlagung mit NO_2 nicht thermisch behandelt wird. Dadurch kann geprüft werden, inwieweit die Lewis-Säure- und Basezentren des Aluminiumoxids als aktive Zentren an der Adsorption des Stickstoffdioxids beteiligt sind. Die Mischung aus KBr und Xerogel wird wiederum bei 50 °C über einen Zeitraum von 5 min mit einem N_2 -Gasstrom behandelt, der eine NO_2 -Konzentration von 500 ppm aufweist. Anschließend wird die Probe mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 6-43

dargestellt, wobei es sich hier um ein Differenzspektrum zur KBr/Xerogel-Mischung handelt. Hierdurch wird das Spektrum übersichtlicher, da die (OH)-Banden von Hydroxid und adsorbiertem Wasser, die im Bereich von 2700 bis 3770 cm^{-1} sowie bei 1630 cm^{-1} zu finden sind (vgl. Abschnitt 6.2.4.4), starke Absorptionen aufweisen. Im so erhaltenen DRIFT-Spektrum treten Banden auf, deren Wellenzahlen typisch für ionisches Nitrat sind, nämlich: 1045 cm^{-1} ($\nu_s(\text{NO}_3)$ -Schwingung), 1395 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{NO}_3)$ -Schwingung), 1620 cm^{-1} ($2\gamma(\text{NO}_3)$ -Schwingung) und 2410 cm^{-1} ($\nu_s(\text{NO}_3)+\nu_s(\text{NO}_3)$ -Schwingung). Ferner wird wieder das Nitrosylkation bei 2260 cm^{-1} und koordiniertes NO bei 1980 cm^{-1} (jeweils $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen) gefunden, während freies Nitrit anhand der bei 1245 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{NO}_2)$ -Schwingung) und 1330 cm^{-1} ($\nu_s(\text{NO}_2)$ -Schwingung) auftretenden Banden nachgewiesen wird. Die Banden bei 3560 und 1695 cm^{-1} werden im Fall des zuvor ausgeheizten Xerogels nicht gefunden.

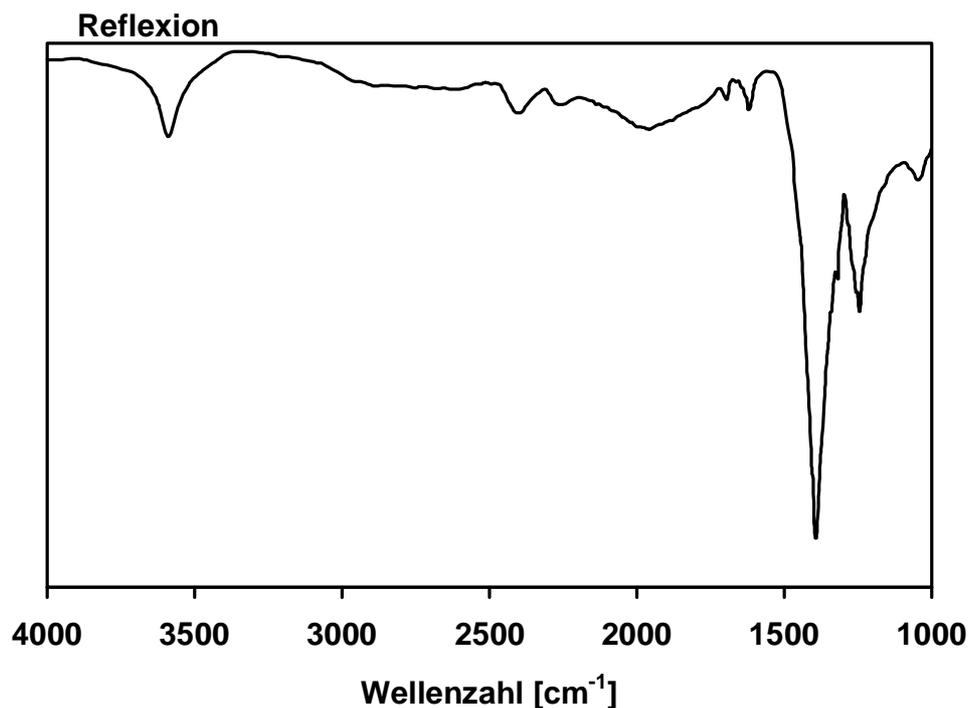


Abb. 6-43: DRIFT-Differenzspektrum des 5 min mit NO_2 behandelten, thermisch nicht vorbehandelten Aluminiumoxid-Xerogels

6.2.3.3 Adsorption von CO₂

Die Beaufschlagung des Xerogels erfolgt hier unter Verwendung einer CO₂/N₂-Gasmischung, die einen Kohlendioxid-Gehalt von 2,0 Vol.-% aufweist. Die Dauer der Behandlung beträgt 5 min. Im erhaltenen DRIFT-Spektrum ist eine breite Doppelbande bei 1530 bzw. 1425 cm⁻¹ zu erkennen (Abbildung 6-44), die der ν_{as}-Schwingung von einzähnigem Carbonat entspricht [134, 139, 140].

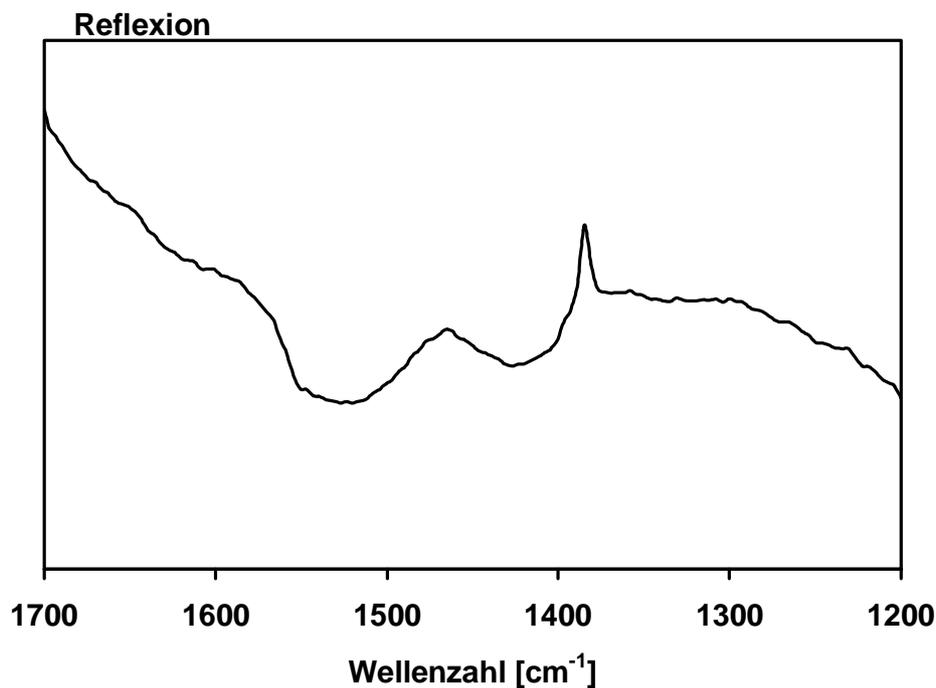


Abb. 6-44: DRIFT-Spektrum des mit CO₂ behandelten Aluminiumoxid-Xerogels

6.2.3.4 Adsorption von H₂O

Zur Adsorption von Wasserdampf wird ein N₂-Trägergasstrom durch einen Wasserdampfsättiger geleitet, wodurch ein H₂O-Gehalt von rund 4,0 Vol.-% eingestellt wird. Die Beladung des Xerogels mit dem H₂O-haltigen Gasstrom erfolgt über einen Zeitraum von 5 min.

Infolge der Wasserdampf-Sorption ist im DRIFT-Spektrum (Abbildung 6-45) eine intensive breite Bande zwischen 2700 und 3770 cm⁻¹ zu beobachten. Dieses Signal ist auf (OH)-Streckschwingungen von über Wasserstoffbrücken miteinander ver-

bundenen Hydroxidgruppen zurückzuführen. Dabei handelt es sich sowohl um sogenanntes strukturelles bzw. terminales Hydroxid als auch um adsorbiertes Wasser. Die Bande bei 1630 cm^{-1} wird durch die (OH)-Deformationsschwingung des adsorbierten Wassers hervorgerufen.

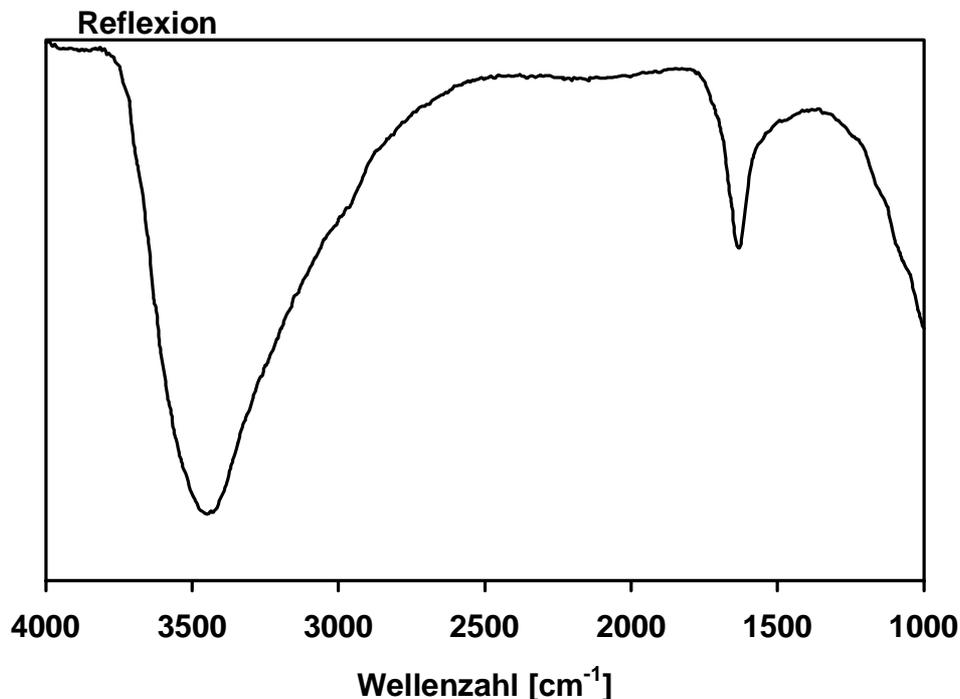


Abb. 6-45: DRIFT-Spektrum des mit H₂O behandelten Aluminiumoxid-Xerogels

6.2.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die NO₂-Desorption

Da am Xerogel Stickstoffmonoxid nur in äußerst geringem, Stickstoffdioxid dagegen in sehr hohem Maß adsorbiert wird (vgl. Abschnitt 6.2.1.2), soll im folgenden auch allein die Aktivierungsenergie für die Desorption des adsorbierten NO₂ ermittelt werden. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgt gemäß Abschnitt 4.1.2 mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption unter Verwendung unterschiedlicher Aufheizraten. Zur Sättigung des Aluminiumoxids (Masse = 1,00 g) wird ein Gasgemisch aus NO₂ und N₂ eingesetzt, das eine NO₂-Konzentration von 500 ppm aufweist. Die Durchführung der TPD wird ansonsten in der in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Weise vorgenommen. Dabei werden die Heizraten zwischen 12 und 20 K/min eingestellt.

Bei der Erhöhung der Heizrate ist festzustellen, daß lediglich das HT-Signal des NO₂ zu höherer Temperatur verschoben wird. Dagegen sind im Fall des breiten TT-Maximums von NO und NO₂ keine signifikanten Veränderungen zu beobachten.

Aus diesem Grund sind in Tabelle 6-16 lediglich die jeweils erhaltenen Temperaturen zusammengefaßt, bei denen das HT-Desorptionsmaximum T_M auftritt. Die angegebenen Mittelwerte und Standardabweichungen werden jeweils aus drei Messungen berechnet.

Tab. 6-16: Heizrate und Mittelwerte der Temperatur T_M mit Standardabweichung

Heizrate [K/min]	12	14	16	18	20
Temperatur [°C]	443(±0,2%)	449(±0,2%)	455(±0,2%)	461(±0,3%)	467(±0,2%)

Gemäß Gleichung 4-11 sollte die Auftragung von $(2\ln T_M - \ln \beta)$ gegen $1/T_M$ eine Gerade ergeben (Abbildung 6-46). Aus den jeweiligen Wertepaaren ergibt sich mit Hilfe der linearen Regression (Anhang F) eine Ausgleichsgerade der Form $y = 9793x + 3$ mit einem aus Gleichung F-1 ermittelten sehr geringen Fehler Δy von 0,015. Aus der Steigung dieser Gerade kann die Aktivierungsenergie für die NO₂-Desorption ermittelt werden (vgl. Gleichung 4-11). Daraus folgt eine Aktivierungsenergie von 81,4 kJ/mol ($\pm 2,5\%$). Der angegebene Fehler resultiert aus der in Gleichung F-3 formulierten Unsicherheit für die Steigung der Ausgleichsgerade.

Die Gestalt der jeweils erhaltenen TPD-Signale läßt keine beliebig genaue Bestimmung der Temperatur T_M zu. Darüber hinaus entspricht die Heizrate nicht exakt dem eingestellten Wert. Bei einem Fehler von 2 K für T_M und von 1 K/min für die Heizrate ergibt sich nach der in der Literatur [15] beschriebenen Fehlerfortpflanzungsrechnung für den Ausdruck $(2\ln T_M - \ln \beta)$ ein geringer Fehler von maximal 0,8 %, während die Abweichung beim reziproken Wert des Temperaturmaximums dagegen höchstens bei $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. 0,3 % liegt (Abbildung 6-46).

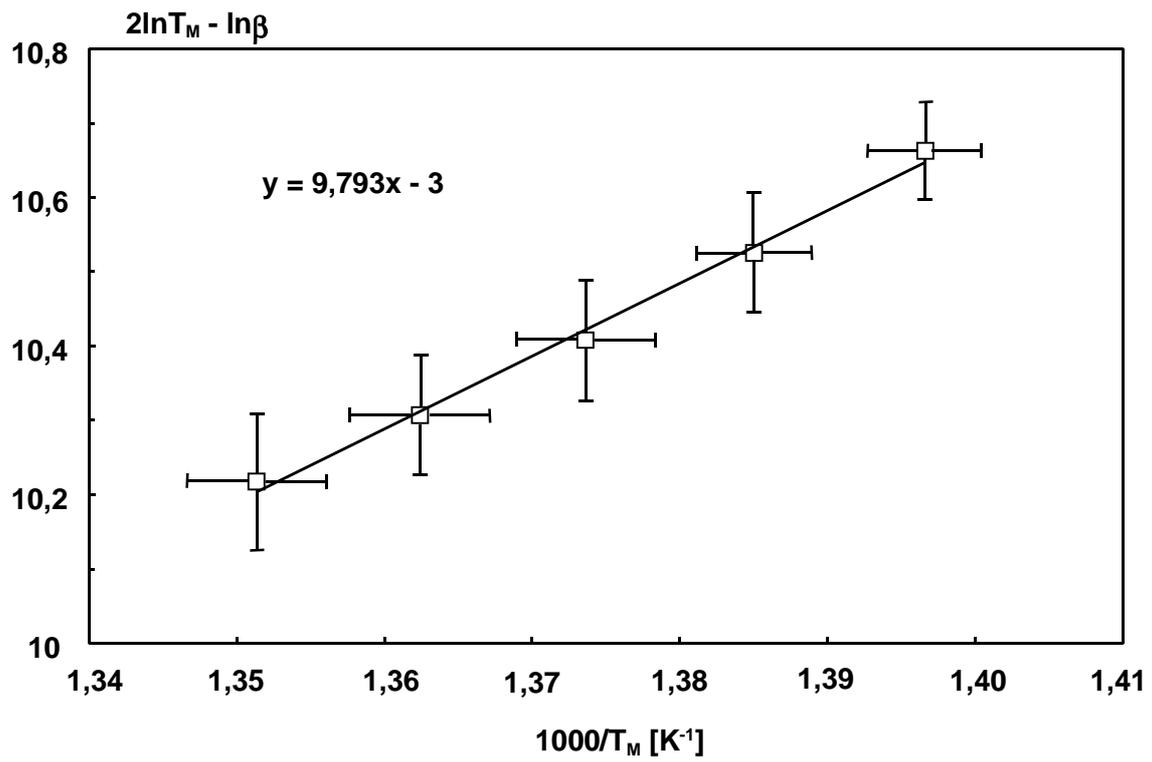


Abb.6-46: Auftragung von $(2\ln T_M - \ln \beta)$ gegen $1/T_M$

7 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

7.1 Vergleich der modifizierten Sol/Gel-Technik mit der klassischen Variante

Im Unterschied zu dem seit den 70er Jahren bekannten Sol/Gel-Verfahren zur Synthese von Aluminiumoxid auf der Basis von Aluminiumalkoholaten wird bei der in Abschnitt 6.1.1 entwickelten modifizierten Technik das für die Hydrolyse erforderliche Wasser als Dampf zugegeben. Diese neuartige Variante, bei der Aluminium-2-butanolat (Aluminium-sekundär-butylat, kurz ASB) als Precursor und Aceton als Löse- bzw. Dispergiermittel eingesetzt werden, bietet den Vorteil, daß das Lyogel in einem einzigen Verfahrensschritt erhalten wird. Im Rahmen der klassischen Methode, die im wesentlichen auf die Studien von Yoldas zurückgeht, wird das Wasser dagegen in flüssiger Form zugegeben. Dadurch sind drei Verfahrensschritte zur Gelierung der Reaktionsmischung notwendig, nämlich die Wasserzugabe, die Dosierung eines Säurekatalysators und das Tempern des Sols. Das modifizierte Verfahren stellt somit eine wesentliche Vereinfachung zur Synthese von Lyogelen dar, die Vorläufersubstanzen der erwünschten Aluminiumoxid-Xerogele sind.

Das angefallene Lyogel wird durch Pyrolyse und anschließendes zweistündiges Tempern bei 600 °C in das Aluminiumoxid-Xerogel überführt, das mit 285 m²/g ($\pm 1,6$ %) eine hohe spezifische Oberfläche aufweist. Mit Hilfe des modifizierten Sol/Gel-Verfahrens gelingt es also, ein oberflächenreiches Aluminiumoxid zu synthetisieren. Dies ist vor allem im Hinblick auf die Verwendung des Materials als Adsorbens von großer Bedeutung. Nach zusätzlichem 24stündigen Tempern bei 600 °C geht die BET-Oberfläche jedoch auf 205 m²/g ($\pm 3,9$ %) zurück. Bei dieser Behandlung scheint ein thermisch stabiles Aluminiumoxid zu entstehen, das im Fall einer weiteren Kalzinierung keine signifikante Abnahme der BET-Oberfläche mehr aufweisen sollte.

Bezüglich der spezifischen Oberfläche ist ein Vergleich zwischen dem o.g. Xerogel und den nach dem gängigen Sol/Gel-Verfahren synthetisierten Aluminiumoxiden nicht ohne weiteres möglich. Dies liegt darin begründet, daß die in der Literatur beschriebenen Xerogele unter verschiedenen Bedingungen getempert werden. Yoldas berichtet von Xerogelen, die nach 24stündigem Tempern bei 600 °C eine

BET-Oberfläche von 160 bis 220 m²/g besitzen [72]. Unter abgewandelten Reaktionsbedingungen synthetisierte Xerogele weisen nach 24stündiger Kalzierung bei 500 °C dagegen nur BET-Oberflächen von maximal 197 m²/g auf [141]. Leenaars et al. beschreiben ein Aluminiumoxid-Xerogel mit einer BET-Oberfläche von 209 m²/g, welches bei 600 °C über einen Zeitraum von 34 h getempert wird [73]. Der Vergleich ergibt, daß das nach der modifizierten Technik präparierte Xerogel eine nahezu gleich große und zum Teil sogar noch höhere BET-Oberfläche aufweist als dies bei den herkömmlichen Xerogelen der Fall ist.

Auch im Vergleich zu Aluminiumoxid, das durch die Pyrolyse natürlich vorkommender Aluminiumoxidhydroxide hergestellt wird, besitzt das variierte Sol/Gel-Verfahren deutliche Vorteile im Hinblick auf die zu erhaltende BET-Oberfläche. Beispielsweise entsteht bei der thermischen Zersetzung von Pseudo-Böhmit (AlO(OH)) bei 600 °C ein γ -Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von lediglich rund 200 m²/g. Nach 12stündigem Tempern nimmt die Oberfläche sogar auf 180 m²/g ab.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit Hilfe der modifizierten Sol/Gel-Technik in vergleichsweise einfacher Weise ein Aluminiumoxid-Xerogel mit hoher spezifischer Oberfläche synthetisiert werden kann. Aufgrund der großen BET-Oberfläche erfüllt das Xerogel eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz als Adsorbens im Bereich der Abgasreinigung.

In den nachfolgenden Abschnitten 7.2 bis 7.6 werden die im Rahmen der Synthese und Charakterisierung von Lyogel und Xerogel erhaltenen experimentellen Ergebnisse (vgl. Abschnitt 6.1) diskutiert. Im Anschluß daran wird in den Abschnitten 7.7 bis 7.8 auf die spezielle Anwendung des Xerogels als Adsorptionsmittel für NO_x (vgl. Abschnitt 6.2) eingegangen.

7.2 Übergang des Sols in das Lyogel

7.2.1 Klärung der Struktur des Precursors Aluminium-2-butanolat

In der Literatur [142] beschriebene kryoskopische und ²⁷Al NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß frisch synthetisiertes ASB bei 20 °C bevorzugt als

Trimer vorliegt und sich das Atomverhältnis von tetrakoordiniertem zu pentakoordiniertem Aluminium wie 2:1 verhält. Das Trimer sollte daher die in Abbildung 7-1 dargestellte Struktur A aufweisen, bei der das „innere“ Aluminium in fünffacher und die beiden terminalen Aluminiumatome in vierfacher Koordination vorliegen.

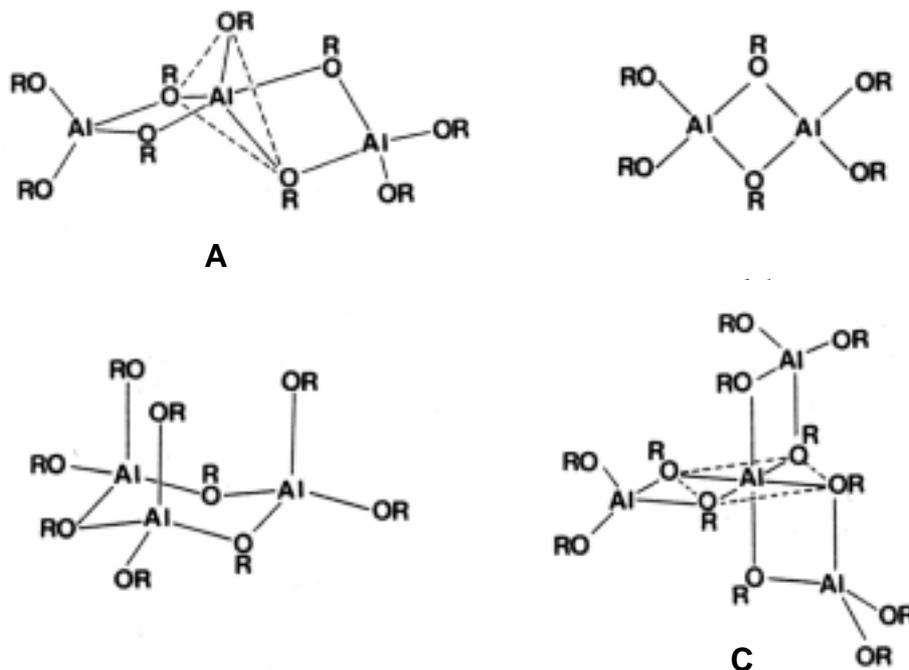


Abb. 7-1: Mögliche Strukturen von ASB (R = 2-Butylrest) [142]

Im vorliegenden Fall wird jedoch ein kommerziell erhältliches ASB eingesetzt, das durch einen erhöhten Anteil an vierfach umgebenem Aluminium gekennzeichnet ist. Nach der in Abschnitt 6.1.3.2 vorgenommenen ^{27}Al NMR-Analyse beträgt das Al(4)/Al(5)-Atomverhältnis etwa 4,8. (Als Al(4), Al(5) und Al(6) wird nachfolgend das vierfach, fünffach und sechsfach koordinierte Aluminium bezeichnet.) Daher ist davon auszugehen, daß neben der bevorzugten Struktur A noch mindestens eine weitere Struktur existiert, die vor allem einen höheren Anteil an tetrakoordiniertem Aluminium aufweist. Denkbar ist daher vor allem die Existenz der aus der Literatur [111, 143] bekannten, ebenfalls in Abbildung 7-1 gezeigten dimeren (B) und trimeren Strukturen (C). Beide Aggregate enthalten ausschließlich tetrakoordiniertes Aluminium. Der erhöhte Al(4)-Anteil ist dagegen kaum auf das Vorhandensein der tetrameren Struktur D (Abbildung 7-1) zurückzuführen, die neben tetrakoordiniertem auch hexa-

koordiniertes Aluminium (Al(4)/Al(6)-Atomverhältnis = 3) aufweist. Die Anwesenheit dieses Oligomers ist jedoch nicht gänzlich auszuschließen, da im NMR-Spektrum (Abbildung 6-11) ein schwaches ($< 0,6$ Atom-% ($\pm 1,2$ %) ⁶), für hexakoordiniertes Aluminium charakteristisches Signal bei 3 ppm zu erkennen ist. Dieses Signal kann jedoch prinzipiell auch in der Koordination durch geringste Mengen von 2-Butanol begründet liegen, die präparationsbedingt an den ASB-Precursor angelagert sind. Dies ergeben Untersuchungen von Cerny [142]. ASB wird im allgemeinen durch die Umsetzung von Triethylaluminium mit 2-Butanol gewonnen. Genauere Angaben zur Synthesetechnik sind jedoch vom Hersteller nicht zu erhalten. Andere und insbesondere höhere ASB-Oligomere als die in Abbildung 7-1 beschriebenen Strukturen sind in der Literatur nicht bekannt [111,143].

Die Klärung des erhöhten Anteils an tetrakoordiniertem Aluminium könnte durch die Überprüfung der Molmasse bzw. des vorliegenden Assoziationsgrades, etwa mit Hilfe der Kryoskopie, erfolgen. Die hierfür erforderliche Apparatur stand allerdings bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit nicht zur Verfügung.

7.2.2 Strukturelle Entwicklungen beim Sol/Gel-Prozeß

Neben den zu beobachtenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, die die grundlegenden Reaktionen eines jeden Sol/Gel-Prozesses darstellen, findet im vorliegenden System zudem eine koordinative Anbindung des Lösemittels Aceton an den Precursor ASB statt. Diese Komplexierung des stark Lewis-sauren Aluminiumzentrums durch die starke Lewis-Base Aceton folgt aus den Ergebnissen der FTIR- und ²⁷Al NMR-Spektroskopie (Abschnitte 6.1.3.1 und 6.1.3.2). Bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung des Lyosols tritt im FTIR-Spektrum nach 8 Minuten eine neue Bande bei 1620 cm^{-1} auf, deren Fläche bis zu einem Zeitpunkt von 80 min ansteigt. Diese Transmissionsbande ist gegenüber der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Acetons um 100 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Unter Verwendung von Aceton, das in der 2-Position durch das Kohlenstoffisotop ¹³C markiert ist, tritt die neue Bande bei 1592 cm^{-1} auf. Dies entspricht einer Verschiebung von 85 cm^{-1} gegenüber der $\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des reinen Lösemittels. Da diese Verschiebung ungefähr denselben Wert aufweist, der im Fall

⁶ Die Angabe Atom-% bezieht sich ausschließlich auf die Gesamtmenge der Al-Atome.

des ausschließlich ^{12}C enthaltenen Acetons beobachtet wird, ist davon auszugehen, daß die Banden bei 1592 bzw. 1620 cm^{-1} auf die Koordination des Acetons an das Aluminium des ASB zurückzuführen sind. Die um 15 cm^{-1} differierende Bandenverschiebung kann mit den unterschiedlichen Kopplungen der $\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$ - bzw. $\nu(^{12}\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen mit den Schwingungen des jeweiligen Kohlenstoffgerüsts bzw. der (C–H)-Bindungen des Acetons ($\nu(\text{CC})$ - bzw. $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen) erklärt werden.

Ergänzend hierzu wird nachgewiesen, daß die Bande bei 1620 cm^{-1} nicht durch die $\delta(\text{OH})$ -Schwingung von Wasser hervorgerufen wird. Die Bande dieser Deformationsschwingung des Wassers wäre im FTIR-Spektrum des Lyosols bzw. Lyogels bei einer Wellenzahl von 1648 cm^{-1} zu beobachten (vgl. Abbildung 6-5).

Die Koordination des Aluminiums durch Aceton wird auch durch die Ergebnisse der ^{27}Al NMR-Spektroskopie bestätigt. Im Gegensatz zur Mischung von ASB in Benzol, bei der das tetrakoordinierte Aluminium den Hauptanteil des Aluminiums bildet (rund 82 Atom-%), ist unter Verwendung von Aceton als Lösemittel das pentakoordinierte Aluminium die bevorzugte Spezies. Hier tritt das Signal des vierfach umgebenen Aluminiums lediglich als Schulter auf, während sich der Peak des hexakoordinierten Aluminiums im Vergleich zur ASB/Benzol-Lösung nicht signifikant verändert (vgl. Abschnitt 7.2.1). Da die Struktur A die Hauptkomponente des ASB-Precursors darstellt (Abschnitt 7.2.1), jedoch unter Verwendung von Aceton das pentakoordinierte Aluminium dominiert, ist davon auszugehen, daß die Koordination des Acetons bevorzugt am Terminus der Struktur A erfolgt. Diese Überlegung ist konsistent mit der Tatsache, daß bei den FTIR-Experimenten die Wellenzahl der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des koordinativ gebundenen Acetons gegenüber dem freien Lösemittel um 100 cm^{-1} erniedrigt ist. Eine derartige Wellenzahldifferenz deutet laut Literatur [144] auf eine rein terminale Koordination des Acetons an das Zentralmetall hin. Dagegen wird im Fall verbrückender Carbonylgruppen eine Verschiebung der Wellenzahl der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande von 290 bis 520 cm^{-1} beobachtet. Aus diesem Grund ist auch ein mit der Komplexierung des Acetons verbundener Ligandenaustausch in der Koordinationssphäre des Aluminiums, zumindest am pentakoordinierten Aluminium, auszuschließen.

Die Koordination des Acetons an das fünffach umgebene „innere“ Aluminium der ASB-Struktur A ist offensichtlich aus sterischen Gründen behindert, da die bereits vorhandenen 2-Butanolatgruppen räumlich sehr anspruchsvoll sind.

Darüber hinaus ergeben die in Abschnitt 6.1.3.1 vorgenommenen infrarotspektroskopischen Untersuchungen, daß die Konzentration an Hydroxidgruppen mit fortschreitender Zeit zunimmt. Dies ist im FTIR-Spektrum (Abbildung 6-8) am Anwachsen der Bandenfläche der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung bei rund 3480 cm^{-1} zu erkennen. Da mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie im Lyosol kein Wasser nachzuweisen ist (d.h. $c(\text{H}_2\text{O}) < 0,05\text{ mol/l}$), ist die besagte Transmissionsbande Hydroxidgruppen zuzuordnen, die infolge der Hydrolyse der Butanolatgruppen am Aluminium gebildet werden. Diese OH^- -Gruppen können untereinander oder mit noch vorhandenen Butanolatgruppen kondensieren, wodurch $(=\text{Al}-\text{O}-\text{Al}=\text{O})$ -Brücken bzw. Oligomere oder Polymere entstehen. Die erfolgende Polymerisation wird durch den in Abbildung 6-12 berichteten stetigen Anstieg der Viskosität des Lyosols bestätigt.

Da die Viskosität in den ersten 100 min vergleichsweise gering anwächst, ist zu vermuten, daß zunächst eher kurzkettige Polymere gebildet werden. Erst nach einer Reaktionsdauer von rund 110 min erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Viskosität. Dieser Befund ist damit zu begründen, daß die vergleichsweise kurzkettigen Polymere in verstärktem Maß durch Kondensationsreaktionen miteinander verknüpft werden und dadurch längerkettige Polymernetzwerke ausbilden. Die Entstehung eines dreidimensionalen Netzwerks wird durch die Unlöslichkeit des erhaltenen Lyogels in den stark polaren Lösemitteln DMSO, DMF und DMAC belegt. In den Polymerketten liegt das Aluminium bevorzugt in hexakoordinierter Umgebung vor. Dies zeigen die in Abschnitt 6.1.3.2 erwähnten Ergebnisse der ^{27}Al NMR-Untersuchungen, denn mit fortschreitender Zeit nimmt der Anteil an sechsfach umgebenem Aluminium zu, während die Anteile an vierfach- und fünffach koordiniertem Aluminium absinken. Im festen „Lyogel“ beträgt der Anteil des fünffach umgebenen Aluminiums 60 Atom-%. Der Anstieg der Konzentration an $\text{Al}(6)$ -Spezies steht in Einklang mit den Ergebnissen von ^{27}Al NMR-Analysen an Gelen, die nach dem sogenannten Yoldas-Prozeß synthetisiert werden [113]. Hier weisen die erhaltenen Lyogele ausschließlich hexakoordiniertes Aluminium auf.

Die Tendenz, eine möglichst hohe Koordinationszahl zu verwirklichen, ist eine typische Eigenschaft des Aluminiums. Aluminium ist (im Gegensatz zum Homologen Bor) kaum in der Lage, intramolekulare $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen auszubilden, so daß eine Valenzstabilisierung nur durch Koordination erfolgen kann. Daher liegt beispielsweise AlF_3 in polymerer Form als $(\text{AlF}_3)_x$ vor, wobei jedes Aluminiumatom oktaedrisch koordiniert ist. Im wäßrigen Milieu ist zum Beispiel die Existenz des Hexaquo-

komplexes bekannt, in dem das Aluminium ebenfalls oktaedrisch umgeben ist [1]. Ferner ist ein im Verlauf des Sol/Gel-Prozesses gebildetes Polymernetzwerk vereinfacht als Aluminiumoxid aufzufassen, das lediglich am Terminus (OC_4H_9) - bzw. (OH) -Gruppen enthält. Beim Aluminiumoxid stellt das oktaedrisch koordinierte Aluminium die bevorzugte Spezies dar, denn im Fall des α -Aluminiumoxids, der einzigen thermodynamisch stabilen Modifikation, liegt analog zu o.g. Beispielen ebenfalls das Aluminium ausschließlich in sechsfacher Umgebung vor. Folglich ist auch ausgehend von dieser Betrachtungsweise des Gels die Entstehung der $Al(6)$ -Spezies zu begründen.

Ausschlaggebend für die Ausbildung der sechsfachen Koordination in den $(=Al-O-Al=)$ -Polymeren ist die Entfernung der sterisch anspruchsvollen 2-Butanolatgruppen aus der Koordinationssphäre des Aluminiums infolge der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Die Butanolatgruppen sollten dann prinzipiell nur noch an den Kettenenden zu finden sein. Im Precursor ASB verhindern dagegen die sperrigen 2-Butanolatgruppen die Ausbildung von $Al(6)$ -Spezies.

7.2.3 Modell zur Beschreibung des Einflusses der Temperatur und Al-Konzentration auf die Gelierzeit

Bei den in Abschnitt 6.1.1 erwähnten Voruntersuchungen bzgl. der Synthese des Lyogels wird dem Lyosol das zur Hydrolyse der Butanolatgruppen erforderliche Wasser zunächst als Flüssigkeit zugegeben. Dabei ist zu beobachten, daß die Stockzeit mit ansteigendem H_2O/Al -Molverhältnis zunimmt. Dieser Effekt tritt auch bei den verwandten zirkon- und titanhaltigen Sol/Gel-Systemen auf [145–147] und ist mit der Zunahme der Geschwindigkeiten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen infolge der Erhöhung der Wasser- und damit auch der Hydroxidkonzentration zu erklären. Ferner wird in Abschnitt 6.1.1 gezeigt, daß ebenfalls durch eine Verringerung des molaren Verhältnisses zwischen H_2O und Al die Stockzeit abnimmt. Demnach kann offensichtlich auch eine Erhöhung der Al -Konzentration zur Zunahme der Geschwindigkeiten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen führen.

Bei dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Sol/Gel-Verfahren wird dem Lyosol das Wasser als Dampf zudosiert, da hierdurch thermisch stabile Lyogele erhalten werden (vgl. Abschnitt 6.1.1). Im Gegensatz zu o.g. Voruntersuchungen, bei

denen flüssiges Wasser zum Einsatz kommt, wird hier unabhängig von der Temperatur ein Ansteigen der Stockzeit mit zunehmender Konzentration an Aluminium gefunden (Abbildung 6-2). Zudem ist mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie im Lyosol über die gesamte Reaktionszeit kein Wasser nachzuweisen (Abschnitt 6.1.3). Allerdings ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, daß die einzige im FTIR-Spektrum auszuwertende Bande, die auf die Existenz von Wasser zurückzuführen ist – es handelt sich dabei um die Bande der $\delta(\text{OH})$ -Schwingung – erst bei Wasserkonzentrationen oberhalb rund 0,05 mol/l auftritt. Da die im Lyosol maximal vorliegende H_2O -Konzentration praktisch zu vernachlässigen ist bzw. näherungsweise Null beträgt, ist davon auszugehen, daß das in das Lyosol gelangende Wasser sofort mit den Butanolatgruppen des ASB abreagiert. Diese Überlegung und die zu beobachtende Zunahme der Stockzeit mit anwachsender Al-Konzentration lassen darauf schließen, daß die Geschwindigkeit der im Sol ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen durch den Stofftransport des Wassers limitiert ist. Offensichtlich benötigen Sole mit einem höheren Gehalt an Aluminium auch eine größere Menge an Hydrolysewasser, um zu gelieren.

Weil im Lyosol infrarotspektroskopisch kein Wasser nachzuweisen ist, kann davon ausgegangen werden, daß die Umsetzung des Wassers bereits an der Grenzfläche zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase (Lyosol) oder gegebenenfalls auch in einer flüssigkeitsseitig vorhandenen Grenzschicht erfolgt. In der Literatur wird allerdings darauf hingewiesen, daß die Existenz eines solchen Grenzfilms im Fall bewegter Flüssigkeiten als nicht realistisch einzustufen ist [148]. Diese Einschätzung wird nachfolgend verifiziert. Hierzu wird die dimensionslose Reynolds-Kennzahl herangezogen, mit deren Hilfe der im verwendeten Rührkessel vorherrschende Strömungszustand zu charakterisieren ist.

Die Berechnung der Reynolds-Zahl erfolgt nach Gleichung 7-1 [149] und wird am Beispiel von Lyosolen mit Al-Konzentrationen von 1,00 und 2,00 mol/l nach Reaktionszeiten von 0, 60 und 110 min bzw. 0, 120 und 240 min vorgenommen (Temperatur = 20 °C). Die erforderlichen Werte der kinematischen Viskosität des Lyosols werden in Abschnitt 6.1.3.3 und Anhang B experimentell bestimmt, während die geometrischen Angaben in Abschnitt 6.1.1 beschrieben sind.

$$\text{Re} = \frac{d^2 N}{\nu} \quad . \quad (\text{Gl. 7-1})$$

Re = Reynolds-Zahl

d = Länge des Rührstabs = 0,04 m

N = Rührfrequenz = 2,83/s

ν = kinematische Viskosität (s. Abschnitt 6.1.3.3 und Anhang B)

Die aus Gleichung 7-1 folgenden Reynolds-Zahlen betragen bei einer Al-Konzentration von 1,00 mol/l zu Reaktionsbeginn $1,5 \cdot 10^3 (\pm 1,5 \%)$, nach 60 min $3,5 \cdot 10^2 (\pm 0,9 \%)$ bzw. nach 110 min $2,8 \cdot 10^2 (\pm 0,9 \%)$ und bei einer Al-Konzentration von 2,00 mol/l zu Reaktionsbeginn $1,1 \cdot 10^3 (\pm 1,0 \%)$, nach 120 min $2,5 \cdot 10^2 (\pm 1,1 \%)$ bzw. nach 210 min $1,8 \cdot 10^2 (\pm 0,7 \%)$. Dies deutet darauf hin, daß im Lyosol stets eine stark turbulente Strömung herrscht, denn im Fall von Rührkesseln liegt bereits bei Re-Zahlen größer 10 ein turbulenter Strömungszustand vor [150]. Da sich die kinematische Viskosität von Flüssigkeiten in einem Temperaturfenster von rund 20 °C nicht erheblich verändert [151], kann abgeschätzt werden, daß auch bei 10 und 30 °C ein turbulenter Strömungszustand vorherrscht. Die Existenz eines Grenzfilms zwischen der Phasengrenzfläche und der Hauptphase der Flüssigkeit ist daher auszuschließen. Demnach ist an der Phasengrenze die H₂O-Konzentration c^* analog der Konzentration c im Inneren der Flüssigphase annähernd gleich null (Gleichung 7-2).

$$c \approx c^* \approx 0 \text{ mol/l} \quad . \quad (\text{Gl. 7-2})$$

c = Konzentration an Wasser in der flüssigen Phase

c^* = Konzentration an Wasser an der Phasengrenzfläche

Daraus folgt zudem, daß die Hydrolysereaktionen ausschließlich an der Grenzfläche stattfinden und der Stofftransportwiderstand allein auf der Gasseite liegt.

Zur Beschreibung dieses Widerstands wird zwischen der Gasphase und der Phasengrenze die Existenz eines Gasfilms angenommen, in dem ein linearer Gradient des Wasserpartialdrucks vorliegt, durch den die Geschwindigkeit des Transports des Wassers an die Phasengrenzfläche begrenzt ist (Abbildung 7-1). Darüber hinaus wird davon ausgegangen, daß in der Grenzschicht der Übergang des Wassers ausschließlich mittels molekularer Diffusion erfolgt. Im Gegensatz zum zuvor ausgeschlossenen flüssigkeitsseitigen Grenzfilm, wird in der Literatur die Existenz einer gaseitigen Grenzschicht als realistisch eingeschätzt [148, 149].

Außerdem handelt es sich im vorliegenden Fall um ein ruhendes Gas, so daß in der Gasphase keine Turbulenzen auftreten, die die Ausbildung einer Grenzschicht verhindern könnten.

Weil sich das an die Grenzfläche transportierte Wasser dort offensichtlich sofort umsetzt, gilt für den Wasserpartialdruck an der Phasengrenze

$$p^* = 0 \text{ Pa} \quad . \quad (\text{Gl. 7-3})$$

p^* = Partialdruck des Wassers an der Phasengrenzschicht

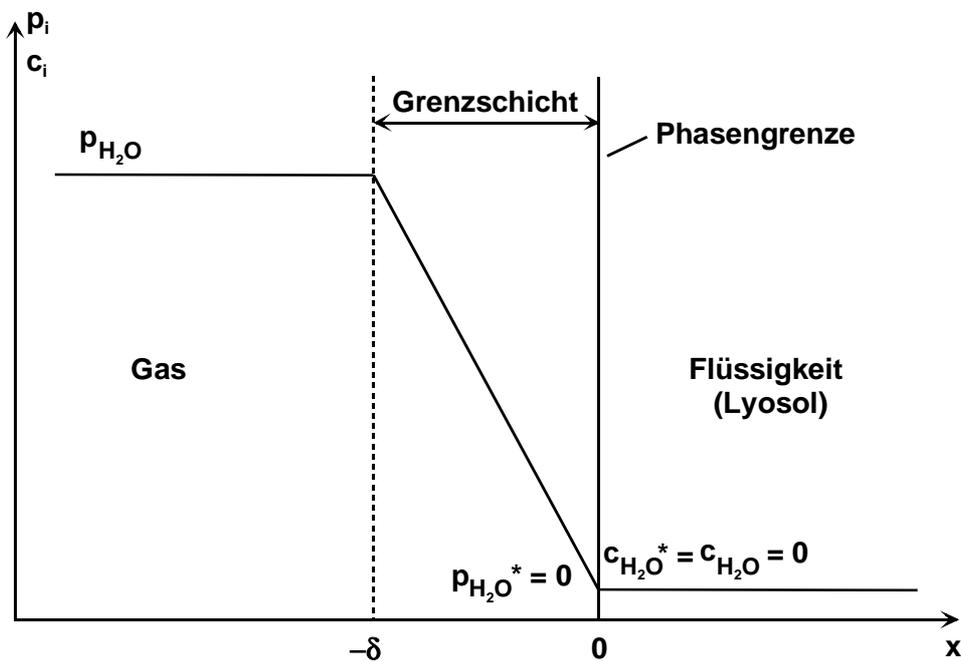


Abb. 7-1: Modell zum Übergang des Wassers von der Gasphase an die Phasengrenze beim Sol/Gel-Prozeß

Der Wassertransport in der Grenzschicht wird im Verlauf des Sol/Gel-Prozesses als stationär angesehen, so daß die Stoffmengenstromdichte des Wassers in dieser Grenzschicht mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes zu beschreiben ist (Gleichung 7-4).

$$j = - \frac{D}{RT} \frac{dp}{dx} \quad . \quad (\text{Gl. 7-4})$$

j = Stoffmengenstromdichte des Wassers

D = Diffusionskoeffizient des Wassers

R = Gaskonstante = $8,31 \text{ m}^3\text{Pa/Kmol}$

T = Temperatur = 283, 293 bzw. 303 K

dp/dx = Gradient des Wasserpartialdrucks in der Grenzschicht

Da in der Grenzschicht ein linearer Gradient angenommen wird, ergibt sich aus dem in Abbildung 7-1 wiedergegebenen Modell der Ausdruck

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\Delta p}{\Delta x} = -\frac{p}{\delta} \quad (\text{Gl. 7-5})$$

p = Partialdruck des Wassers in der Gasphase

$-\delta$ = Ortskoordinate der Grenzschicht (s. Abbildung 7-1)

Mit Gleichung 7-5 vereinfacht sich Gleichung 7-4 zu

$$j = \frac{D}{RT} \frac{p}{\delta} \quad (\text{Gl. 7-6})$$

Durch Gleichung 7-6 ist der Einfluß der Temperatur auf die Stoffmengenstromdichte des Wassers zu beschreiben. Allerdings ist die Stoffmengenstromdichte experimentell nicht zugänglich (Abschnitt 6.1.3.1), jedoch kann j prinzipiell mit Hilfe von Gleichung 7-6 bestimmt werden. Während die Werte für R und T bekannt sind und D und p berechnet werden können, ist die Grenzschichtdicke unbekannt. Aus diesem Grund wird bzgl. δ eine Näherung vorgenommen. Aus der Literatur [151] ist nämlich bekannt, daß im Fall eines laminar strömenden Gases die Grenzschichtdicke proportional zur Wurzel der kinematischen Viskosität ist. Weil sich die Wurzel der kinematischen Viskosität von Luft im Bereich von 10 bis 30 °C nur wenig ändert – die Werte für $\nu(10 \text{ °C})^{0,5}$ und $\nu(30 \text{ °C})^{0,5}$ weichen um 6 % voneinander ab [153, 154] –, ist die Schichtdicke in erster Näherung unabhängig von der Temperatur. Wird diese Näherung auf das im vorliegenden Fall ruhende Gas übertragen, folgt für den Stoffmengenstrom die in Gleichung 7-7 beschriebene Proportionalitätsbeziehung.

$$j \propto \frac{Dp}{RT} \quad (\text{Gl. 7-7})$$

Der Partialdruck des Wassers in der Hauptgasphase kann unter der Annahme der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts (vgl. Abschnitt 6.1.1) der Literatur [154] entnommen werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß über der verwendeten mit NaCl gesättigten Lösung bei Temperaturen zwischen 10 und 30 °C der H₂O-Partialdruck lediglich 75,8 % des Dampfdrucks des reinen Wassers beträgt (Dampfdruckerniedrigung). Die entsprechenden Partialdrücke belaufen sich dann auf 931 Pa (10 °C), 1773 Pa (20°C) und 3218 Pa (30 °C).

Der Diffusionskoeffizient D des Wassers kann aus dem binären Diffusionskoeffizient für das System Wasser/Luft nach der allgemein für Mehrkomponentenmischungen geltenden Gleichung 7-8 berechnet werden [155].

$$D = D_k = \frac{1 - x_k}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N x_i / D_{\text{binär}}} \quad . \quad (\text{Gl. 7-8})$$

$x_{i, k}$ = Stoffmengenanteil der jeweiligen Komponente

$D_{\text{binär}}$ = binärer Diffusionskoeffizient

$N+1$ = Anzahl der Komponenten

Da es sich im vorliegenden Fall um ein binäres System handelt, d.h. $N=1$ und $1-x_k = x_i$, und das Verdampfen des Lösemittels Aceton vernachlässigt wird, gilt nach Gleichung 7-9 die Beziehung

$$D = D_{\text{binär}} \quad . \quad (\text{Gl. 7-9})$$

Der binäre Diffusionskoeffizient von Wasser in Luft ist für Temperaturen zwischen 282 und 450 K nach Gleichung 7-10 zu berechnen [156].

$$D_{\text{binär}} = 1,87 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2,072} \quad . \quad (\text{Gl. 7-10})$$

Hieraus ergeben sich Diffusionskoeffizienten von $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (10 °C), $2,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (20 °C) und $2,59 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (30 °C).

Somit kann der in Gleichung 7-7 angegebene Ausdruck D_p/RT berechnet werden. Die Werte belaufen sich auf $8,91 \cdot 10^{-6} \text{ mol/ms}$ (10 °C), $1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/ms}$ (20 °C) und

$3,31 \cdot 10^{-5}$ mol/ms (30 °C). Um den Zusammenhang zwischen der Stoffmengenstromdichte des Wassers und der Stockzeit aufzuzeigen, sind in Abbildung 7-2 sowohl Dp/RT als auch die Gelierzeit in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind dabei exemplarisch die Stockzeiten der Gele mit der Al-Konzentration von 1,00 mol/l wiedergegeben, zumal bei den höheren Konzentrationen ebenfalls eine Verringerung der Gelierzeit bei Zunahme der Temperatur zu beobachten ist (vgl. Abbildung 6-2).

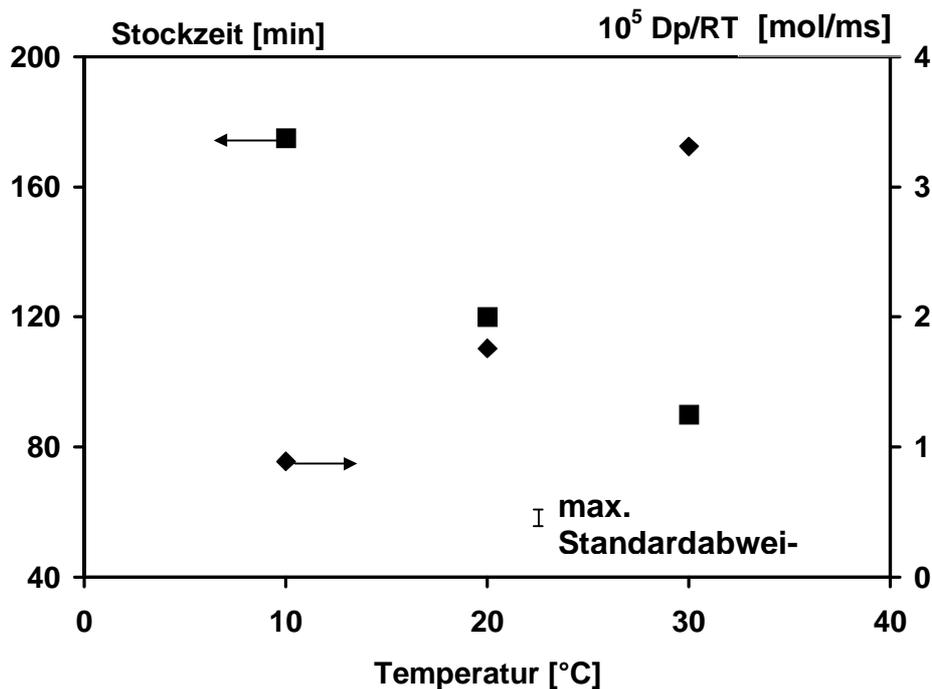


Abb. 7-2: Theoretisch bestimmter Quotient Dp/RT und experimentell ermittelte Stockzeit der Lyogele mit einer Al-Konzentration von 1,00 mol/l in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abbildung 7-2 erkennt man, daß der Quotient Dp/RT mit zunehmender Temperatur ansteigt. Somit erhöht sich auch die Stoffmengenstromdichte, da gemäß Gleichung 7-7 j und Dp/RT proportional zueinander sind. Die erhöhte Stromdichte des Wassers führt schließlich zur Zunahme der Geschwindigkeiten der Hydrolysereaktionen und infolgedessen auch zum Anwachsen der einzelnen Kondensationsgeschwindigkeiten und damit zur Verringerung der Stockzeit (bezogen auf gleiche Al-Konzentrationen). Mit Hilfe des o.g. Modells ist folglich qualitativ der Einfluß der Temperatur auf die Gelierzeit zu beschreiben.

Zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen der Konzentration an Aluminium und der Stockzeit werden die experimentell erhaltenen Stockzeiten (Abschnitt 6.1.2) in Abbildung 7-3 als relative Stockzeiten in Abhängigkeit von der Al-Konzentration dargestellt. Die relativen Stockzeiten sind bei jeder Temperatur auf die jeweilige Gelierzeit des Lyosols mit einer Al-Konzentration von 1,00 mol/l bezogen.

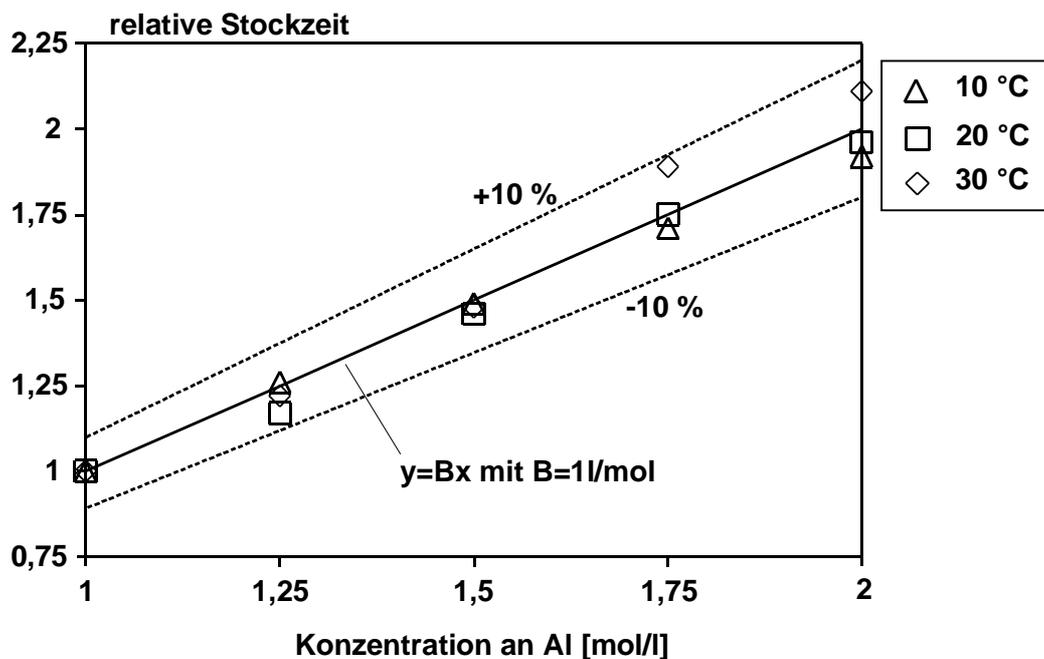


Abb. 7-3: Relative Stockzeit in Abhängigkeit von der Konzentration an Aluminium und der Temperatur sowie Ursprungsgerade $y=Bx$

Aus Abbildung 7-3 wird deutlich, daß die Wertepaare aus relativer Stockzeit und Al-Konzentration auf der Ursprungsgeraden liegen ($y=Bx$ mit $B=1 \text{ l/mol}$), wobei vorhandene Abweichungen von dieser Geraden vergleichsweise gering ausfallen (kleiner 10 %). Die Stockzeit ist bei konstanter Temperatur folglich direkt proportional zur Al-Konzentration, so daß eine Erhöhung der Al-Konzentration von 1,00 mol/l auf beispielsweise 1,25 mol/l auch zu einer Erhöhung der relativen Stockzeit um ebenfalls 25 % führt. Da die Dichte des Stoffmengenstroms des Wassers bei der jeweils vorherrschenden Temperatur als konstant anzunehmen ist, deutet der lineare Anstieg der relativen Stockzeit darauf hin, daß zur Gelierung auch entsprechend höhere Stoffmengen an Wasser erforderlich sind. Offensichtlich wird bei gleicher Al-Konzentration unabhängig von der Temperatur die gleiche Stoffmenge an Wasser benötigt, um infolge der stattfindenden Hydrolyse ein Stocken der Reaktionsmischung zu erreichen.

7.3 Pyrolytische Umwandlung des „Lyogels“ in das Xerogel

Das gewünschte Aluminiumoxid-Xerogel wird in der vorliegenden Arbeit durch die Pyrolyse des schonend getrockneten Lyogels erhalten (vgl. Abschnitt 6.1.5). Zur Untersuchung der dabei stattfindenden chemischen und physikalischen Vorgänge wird in Abschnitt 6.1.4 die mit DTA und MS gekoppelte Thermogravimetrie herangezogen. Die im Rahmen dieser Experimente erhaltene TG-Kurve (Abbildung 6-12) zeigt auf, daß die Probenmasse zwischen 30 und etwa 600 °C in zwei Stufen abnimmt. Bei 600 °C ist dann die Umwandlung des „Lyogels“ in das Xerogel abgeschlossen, da oberhalb dieser Temperatur keine nennenswerten Massenverluste mehr festzustellen sind.

Das bei 58 °C auftretende endotherme Signal der DTA ist der Verdampfung des Acetons zuzuordnen, dessen Siedepunkt 56 °C beträgt. Zudem werden bei der massenspektrometrischen Analyse die für das Keton typischen Hauptfragmentionen $C_2H_3O^+$, $C_3H_6O^+$ und CH_3^+ gefunden [157].

Hingegen ist das bei der DTA beobachtete sehr breite endotherme Signal zwischen 100 und 600 °C auf die Bildung von Wasser, Kohlenmonoxid und Propen zurückzuführen. Bei der massenspektrometrischen Analyse werden Signale mit den Massenzahlen 17 (OH^+) und 18 (H_2O^+) gefunden, welche die wichtigsten Fragmentionen von Wasser sind [158]. Aus diesem Grund verlaufen die vom Massenspektrometer aufgezeichneten Kurven für die OH^+ - und H_2O^+ -Ionen über den gesamten Temperaturbereich nahezu parallel. Kohlenmonoxid und Propen fallen als CO^+ bzw. $C_3H_5^+$ -Ionen an.

Das Signal des Wassers besitzt bei etwa 110 °C ein Maximum. Offensichtlich handelt es sich dabei um die Verdampfung von physisorbiertem Wasser, denn das „Lyogel“ kommt bei der Wägung und der Überführung in die Thermowaage mit dem Wasserdampf der Luft in Berührung. Aufgrund der hohen BET-Oberfläche des „Lyogels“ von 565 m²/g ($\pm 1,4$ %) sollte es dann zu einer erheblichen Adsorption von Wasser kommen. Bei Temperaturen oberhalb 110 °C ist die Freisetzung des Wassers mit der Desorption von an der Oberfläche des „Lyogels“ chemisorbiertem Wasser zu begründen. Zudem ist die Bildung von Wasser als Folge der Kondensation von Hydroxid- bzw. Butanolatgruppen denkbar. Die Kondensationsreaktionen führen, wie in Abschnitt 4.2.3 ausgeführt, zu einer weiteren Vernetzung und damit zur Verfestigung des Gels. Da hierbei die

Fragmentierungsmuster von durch eine Reaktion zwischen einer (OH)- und einer (OC₄H₉)-Gruppe gebildetem 2-Butanol nicht gefunden werden, ist davon auszugehen, daß bei diesen Kondensationsreaktionen stets zwei Hydroxidgruppen miteinander reagieren. Dieser Befund ist damit zu erklären, daß rund 93 % der Butanolatgruppen im Verlauf des Sol/Gel-Prozesses abreagiert haben und etwa 64 % der Butanolatgruppen in hydrolysierte Form vorliegen (Abschnitt 6.1.4) ⁷. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß zwei (OH)-Gruppen miteinander reagieren wesentlich höher als dies für die Umsetzung einer (OH)- mit einer (OC₄H₉)-Gruppe der Fall ist.

Aus dem Ergebnis der massenspektrometrischen Analyse geht hervor, daß die Kurven der Fragmente CO⁺ und C₃H₅⁺ parallel verlaufen. Dies deutet darauf hin, daß die Bildung beider Gase auf die Zersetzung der gleichen Ausgangssubstanz zurückzuführen ist. Zwar stellen die beiden Ionen laut Literatur auch Fragmentierungsmuster des Acetons dar, doch sie erreichen mit 1,8 bzw. 1,9 % nur äußerst geringe relative Intensitäten [157]. Da zudem die Maxima der CO⁺- und C₃H₅⁺-Signale im Vergleich zum Aceton bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten, ist die Bildung dieser Ionen nicht mit dem Zerfall des Acetons zu begründen. Kohlenmonoxid und Propen sind daher nur dem Zerfall der noch verbliebenen Butanolatgruppen zuzuordnen. Ein direkter Beweis hierfür wäre durch die massenspektrometrische Analyse des reinen, flüssigen Aluminium-2-butanolats möglich. Da diese Verbindung jedoch bei Erhöhung der Temperatur verdampft und schließlich zu Aluminiumoxid zerfällt, würde dies zu einer erheblichen Verunreinigung des Analysengeräts führen. Aus diesem Grund wird auf die massenspektrometrische Charakterisierung des Precursors verzichtet.

Aus dem MS-Spektrum des „Lyogels“ ist darüber hinaus ersichtlich, daß bei rund 225 °C nochmals eine Verdampfung von Aceton stattfindet, da hier wieder die o.g. typischen Fragmentationen zu beobachten sind. Offensichtlich handelt es sich hierbei um die Freisetzung von Aceton, das im Gel eingeschlossen ist oder an das Aluminium koordiniert ist. Ein Hinweis auf die Verdampfung des im Lyosol infolge Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen entstehenden 2-Butanols (Siedepunkt: 100 °C) wird nicht gefunden, denn im Massenspektrum ist das Signal des Hauptfragments des 2-Butanols (Massenzahl 45) nicht zu finden. Aus diesem Grund ist

⁷ Die Angabe der (OH)- und (OC₄H₉)-Anteile sind mit einem prozentualen Fehler von 20 % behaftet!

davon auszugehen, daß der Alkohol bereits bei der Trocknung des Lyogels vollständig entfernt wird.

Die Ergebnisse der TG/MS-Analyse zeigen, daß in der zweiten Zersetzungstufe (oberhalb 300 °C), die durch geringere Massenabnahmen bzw. Zählraten gekennzeichnet ist, im Gegensatz zur ersten Stufe (bis 300 °C) kein Aceton mehr freigesetzt wird. Vielmehr werden hier lediglich H₂O, CO und C₃H₆ gebildet. Die Bildung von CO und C₃H₆ ist sehr wahrscheinlich auf die Zersetzung von Butanolatgruppen zurückzuführen, die fester an das Gel gebunden sind. Die Bildung von Wasser kann dagegen mit Kondensationsreaktionen zwischen (OH)-Gruppen unterschiedlicher Struktureinheiten begründet werden. Diese Alterung sollte zu einer stärkeren Vernetzung des Xerogels führen.

Da das gebildete Xerogel nennenswerte Anteile an γ -Aluminiumoxid aufweist (vgl. Abschnitte 6.1.5 und 7.3.2), ist das in der DTA zwischen 100 und 600 °C auftretende breite, endotherme Signal auch auf die Ausbildung entsprechender kristalliner Domänen zurückzuführen. Tendenziell sollte es eher in der zweiten Zersetzungstufe, d.h. zwischen 300 und 600 °C, zur Entstehung des γ -Aluminiumoxids kommen, weil in diesem Temperaturbereich nur noch in relativ geringem Ausmaß Pyrolyseprodukte gebildet werden. Somit ist hier die Ausbildung des vermutlich zunächst in amorpher Form angefallenen Aluminiumoxid-Xerogels erheblich vorangeschritten, wodurch eine Umwandlung in die kristalline γ -Modifikation möglich ist. Die Entstehung des γ -Aluminiumoxids ist im vorliegenden Fall jedoch nicht durch ein diskretes endothermes DTA-Signal gekennzeichnet, wie dies aus der Literatur z.B. bei der Pyrolyse von Böhmit bekannt ist [159]. Offensichtlich wird hier der potentielle endotherme Peak durch die Wärmeeffekte der ebenfalls endothermen Pyrolysereaktionen überlagert.

7.4 Vergleich zwischen „Lyogel“ und Xerogel

7.4.1 BET-Oberfläche und Porengefüge

Ein quantitativer Vergleich zwischen dem „Lyogel“ und dem aus dem „Lyogel“ durch Pyrolyse hergestellten Xerogel ist im Hinblick auf die in den Abschnitten 6.1.4 und 6.1.5 ermittelten BET-Oberflächen und spezifischen Porenvolumina nicht möglich, da diese Analyseergebnisse massenbezogene Größen sind. Eine auf die Stoffmenge bezogene Auswertung dieser Größen kann nicht vorgenommen werden, da das „Lyogel“ im Gegensatz zum Aluminiumoxid-Xerogel keine definierte Substanz mit bekannter Molmasse darstellt. Daher kann lediglich ein qualitativer Vergleich der BET-Oberflächen und Porendurchmesserverteilungen erfolgen.

Somit ist in Bezug auf die Oberfläche lediglich die Aussage zu treffen, daß „Lyogel“ und Xerogel mit $565 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 3,9 \%$) bzw. $285 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 1,6 \%$) große spezifische Oberflächen aufweisen (vgl. Abschnitt 7.1). Dagegen kann im Hinblick auf das Porengefüge ein eingehender Vergleich der beiden Materialien erfolgen. Im Gegensatz zum „Lyogel“, das im gesamten erfaßten Bereich der Mikroporen Poren aufweist, sind beim Xerogel die Mikroporen diskret auf Durchmesser zwischen 0,5 bis 0,9 nm verteilt. Hingegen fällt die Verteilung der Porendurchmesser im Mesoporenbereich sehr ähnlich aus, denn hinsichtlich der Berechnungen nach dem BJH-Modell, denen die Ergebnisse der N_2 -Sorptometrieexperimente zugrunde liegen, weist das „Lyogel“ Poren mit Durchmessern von 2 bis 5 nm und das Xerogel Porendurchmesser zwischen 3 und 6 nm auf. Diese Übereinstimmung wird durch die Berechnungen auf der Basis des Modells von Washburn (Hg- porosimetrieanalyse) bestätigt. Danach existieren beim „Lyogel“ Poren mit Durchmessern zwischen 3 und 7 nm und beim Xerogel Poren mit Durchmessern zwischen 3 und 8 nm. Den Resultaten der Hg- porosimetrieuntersuchungen zufolge besitzt das „Lyogel“ im Gegensatz zum Xerogel auch Makroporen mit Durchmessern zwischen 15.000 und 35.000 nm. Da die Makroporen im Vergleich zu den Mikro- und Mesoporen, die spezifische Porenvolumina von bis zu 0,02 bzw. 0,15 ml/g aufweisen, mit maximal 0,005 ml/g nur äußerst geringe spezifische Porenvolumina besitzen, ist der Anteil der Makroporen am Gesamtporenvolumen und damit auch an der BET-Oberfläche als gering einzuschätzen. Zudem verhält sich nach Emig die spezifische Oberfläche umgekehrt

proportional zum Porendurchmesser, so daß Makroporen grundsätzlich nur in geringem Maß zur spezifischen Oberfläche von Festkörpern beitragen [81].

Der bezüglich des Porengefüges entscheidende Unterschied zwischen „Lyogel“ und Xerogel stellt folglich der Bereich der Mikroporen dar. Die verschiedenartige Verteilung der Mikroporen kann, zumindest teilweise, durch Sinterprozesse erklärt werden, die im Laufe der zweistündigen Kalzinierung bei 600 °C ablaufen. Beim Sintern kommt es zu Agglomerierungen an der Festkörperoberfläche und dadurch zu einer Verschiebung der Porenverteilung zu größeren Durchmessern (vgl. Abschnitt 7.5). Dieser Effekt wird bei den Poren mit Durchmessern zwischen 0,4 und 0,6 nm gefunden, die tatsächlich beim Übergang vom „Lyogel“ in das Xerogel verloren gehen. Allerdings sollte das Verschwinden der Mikroporen, die Durchmesser größer 0,9 nm aufweisen, nicht unmittelbar mit derartigen Sintervorgängen zu erklären sein. Eine genauere Aussage über die Gründe hierzu könnte durch eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche des „Lyogels“ erfolgen. Allerdings ist diese Untersuchungsmethode am „Lyogel“ nicht durchführbar, da sich das Material im Hochvakuum zu einem Xerogel umsetzen würde.

7.4.2 Kristallstruktur

Die in Abschnitt 6.1.6 dargelegten Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie ergeben, daß am „Lyogel“ keinerlei Beugungsreflexe erhalten werden. Dies bedeutet zum einen, daß die Substanz nicht in kristalliner Form vorliegt. Damit existiert in der Struktur keine Fernordnung, die eine Grundvoraussetzung für das Auftreten von diskreten Beugungsmustern darstellt⁸. Zum anderen verfügt das „Lyogel“ auch über keine ausgeprägte Nahordnung, denn selbst amorphe Materialien, die eine gewisse Nahordnung besitzen, ergeben zumindest diffuse Beugungsreflexe [160]. Weil weder eine Fernordnung noch eine signifikante Nahordnung besteht, weist das „Lyogel“ folglich eine völlig ungeordnete Struktur auf, die auch als „super-amorph“ zu bezeichnen ist [161].

Dagegen verfügt das aus dem „Lyogel“ durch Pyrolyse gebildete Xerogel (s. Abschnitt 6.1.5) über eine vergleichsweise geordnete Struktur. Bei der Röntgen-

⁸ Im allgemeinen bedarf es einer Verknüpfung von rund 100 Elementarzellen zur Erzeugung eines definierten Beugungsbilds.

diffraktometrie werden nämlich Reflexe erhalten, die der Kristallstruktur des γ -Aluminiumoxids entsprechen. Demnach besitzt das Xerogel kristalline Domänen und damit sowohl eine Nah- als auch eine Fernordnung.

Die in den Abschnitten 6.1.3 und 6.1.5 mit Hilfe der ^{27}Al MAS NMR-Spektroskopie vorgenommene Ermittlung der Koordinationszahl am Aluminium ergibt, daß im „Lyogel“ und im Xerogel die Aluminiumionen in vierfacher, fünffacher und sechsfacher Koordination vorliegen. Eine quantitative Analyse des Anteils der jeweiligen Koordinationspolyeder wird durch Integration der entsprechenden Signale im NMR-Spektrum vorgenommen, wobei die erhaltenen prozentualen Anteile in den Tabellen 6-3 und 6-6 zusammengefaßt sind. Allerdings sind bei den eingestellten Rotationsfrequenzen von 12 bzw. 14 kHz nach Literaturangaben [162] die ^{27}Al -Kerne von γ -Aluminiumoxiden, die BET-Oberflächen größer etwa $100\text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen, grundsätzlich nur teilweise zu erfassen. Der Grund hierfür liegt vermutlich darin, daß die AlO_x -Polyeder, die sich an der Oberfläche des Aluminiumoxids befinden, stark deformiert sind. Daher weisen die entsprechenden Aluminiumkerne eine sehr hohe Quadrupolkopplung auf. Dies soll zu einer erheblichen Verbreiterung der Linienformen führen, so daß die Signale im NMR-Spektrum praktisch unsichtbar werden. Weil die Anzahl dieser strukturell gestörten Oberflächenzentren mit ansteigender BET-Oberfläche in signifikanter Weise zunimmt, verringert sich damit auch die Zahl der zu erfassenden ^{27}Al -Kerne. Beispielsweise können bei einem γ -Aluminiumoxid der BET-Oberfläche von $263\text{ m}^2/\text{g}$ mit einer eingestellten Rotationsfrequenz von 12,5 kHz nur etwa 75 % der ^{27}Al -Kerne erfaßt werden.

Da „Lyogel“ und Xerogel hohe BET-Oberflächen ($565\text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 1,4\%$) bzw. $285\text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 1,6\%$)) aufweisen, sollte folglich unter den gegebenen Analysenbedingungen eine erhebliche Anzahl der an der Oberfläche gelegenen Aluminiumkerne NMR-spektroskopisch nicht zu detektieren sein. Daher ist lediglich ein Vergleich der „inneren Struktur“ des „Lyogels“ und Xerogels möglich⁹. Die in den Abschnitten 6.1.3 und 6.1.5 ermittelten relativen Signalfächen bzw. Anteile der jeweiligen Koordinationspolyeder sind zum direkten Vergleich der beiden Materialien nochmals in Tabelle 7-1 aufgeführt. Zudem sind die entsprechenden, theoretisch ermittelten Anteile eines idealen γ -Aluminiumoxids angegeben.

⁹ Hierbei wird der als sehr gering angenommene Anteil der an der Oberfläche gelegenen und dennoch detektierten Al-Kerne näherungsweise vernachlässigt.

Aus Tabelle 7-1 ist ersichtlich, daß das „Lyogel“ und γ -Aluminiumoxid-Xerogel mit Anteilen von 14 bzw. 15 Atom-% eine nahezu gleiche Anzahl an vierfach koordiniertem Aluminium aufweisen. Im Gegensatz zum „Lyogel“, das einen Al(5)-Anteil von 26 Atom-% besitzt, enthält das Xerogel jedoch nur noch in sehr geringem Maß pentakoordinierte Aluminiumionen (4 Atom-%). Dagegen fällt im Xerogel der Anteil an hexakoordiniertem Aluminium (81 Atom-%) wesentlich höher aus als im „Lyogel“ (60 Atom-%). Dies bedeutet, daß beim Übergang des „Lyogels“ in das Xerogel im wesentlichen eine Umwandlung von pentakoordiniertem in hexakoordiniertes Aluminium stattfindet. Diese Zunahme des Anteils an Aluminium mit der Koordinationszahl 6 ist damit zu begründen, daß die Ausbildung von sechsfach koordiniertem Aluminium (als AlO_6 -Oktaeder) in kristallinem Aluminiumoxid thermodynamisch begünstigt ist. Ein Beleg hierfür ist die Struktur des α -Aluminiumoxids, das die einzige thermodynamisch stabile Al_2O_3 -Modifikation darstellt. In dieser Struktur ist das Aluminium ausschließlich in oktaedrischer Umgebung anzutreffen. Allerdings werden am Xerogel keine Röntgenbeugungsreflexe erhalten, die dem α -Aluminiumoxid zuzuordnen sind.

Tab. 7-1: Experimentell bzw. theoretisch ermittelte Anteile an Aluminiumionen verschiedener Koordinationszahlen bei der ^{27}Al MAS NMR-Analyse von „Lyogel“ und Xerogel bzw. idealem γ -Aluminiumoxid

Koordinationszahl am Aluminium	Anteil an vier-, fünf- und sechsfach koordiniertem Al [Atom-%]		
	„Lyogel“ (experimentell)	γ - Al_2O_3 -Xerogel (experimentell)	ideales γ - Al_2O_3 (theoretisch)
4	14 ($\pm 1,5$ %)	15 ($\pm 2,0$ %)	25
5	26 ($\pm 1,8$ %)	4 ($\pm 2,2$ %)	0
6	60 ($\pm 1,6$ %)	81 ($\pm 1,9$ %)	75

Im Gegensatz zum idealen γ -Aluminiumoxid, das einen Anteil von 25 Atom-% an tetraedrisch und einen Anteil von 75 Atom-% an oktaedrisch koordiniertem Aluminium aufweist, verfügt das γ -Aluminiumoxid-Xerogel über eine geringere Menge an tetrakoordiniertem Aluminium (15 Atom-%), jedoch über einen höheren Anteil an

Al(6)-Spezies (81 Atom-%). Darüber hinaus ist im Xerogel noch fünffach umgebenes Aluminium enthalten. Diese Unterschiede zwischen dem γ -Al₂O₃-Xerogel und dem idealen γ -Aluminiumoxid sind damit zu erklären, daß im Xerogel Domänen existieren, in denen die Kristallstruktur des γ -Aluminiumoxids noch nicht ausgebildet ist. Offensichtlich ist bei der eingestellten Kalzinieratemperatur von 600 °C eine Dauer von 2 h nicht ausreichend, um den erhöhten Anteil des sechsfach koordinierten Aluminiums in tetrakoordiniertes Aluminium umzuwandeln und das pentakkoordinierte Aluminium vollständig in Tetraeder- bzw. Oktaederlücken des Sauerstoffionengitters zu überführen.

Dagegen ist aufgrund des hohen Anteils an hexakkoordiniertem Aluminium und der Existenz der AlO₅-Koordinationspolyeder zu vermuten, daß es in diesen nichtkristallinen Bereichen des Xerogels teilweise gar nicht zum Aufbau der kubisch-dichtesten Packung der Sauerstoffionen kommt. Sollte das Sauerstoffgitter dennoch ausgebildet sein, können hier lediglich die tetra- und hexakkoordinierten Aluminiumionen eingebaut werden, weil das O²⁻-Gitter des γ -Aluminiumoxids ausschließlich Tetraeder- und Oktaederlücken bereit stellt. Im Hinblick auf die Realisierung eines Anteils von 15 Atom-% an vierfach umgebenem Aluminium müßten je Elementarzelle zwei tetraedrisch koordinierte Aluminiumionen auf Oktaederplätze umgruppiert werden. Erhebliche Verzerrungen des Sauerstoffionengitters sollten daraus jedoch nicht resultieren, weil in der defekten Spinellstruktur des γ -Aluminiumoxids nur die Hälfte der 32 Oktaederlücken besetzt ist.

Aufgrund der Tatsache, daß offensichtlich ausgedehnte Bereiche existieren, in denen die Ausbildung der Kristallstruktur des γ -Aluminiumoxids noch nicht verwirklicht ist, besitzt das Xerogel nur eine vergleichsweise geringe Kristallinität (vgl. Abschnitt 7.5). Dies wird durch die Ergebnisse der XRD-Analyse bestätigt, denn im entsprechenden Diffraktogramm sind lediglich Beugungsreflexe mit einer maximalen Zählrate von 35 Impulse/s zu finden (Abschnitt 6.1.6). Im Vergleich hierzu werden an hochkristallinen Substanzen Reflexe mit Zählraten von 2000 und mehr Impulse/s erhalten [163]. An γ -Aluminiumoxid, das eine relativ geordnete Struktur besitzt, werden Zählraten von rund 150 Impulse/s gefunden [38].

7.5 Einfluß der Temperatur auf die BET-Oberfläche und das Porengefüge des Xerogels

In Abschnitt 6.1.7 wird gezeigt, daß es beim Tempern des γ -Aluminiumoxid-Xerogels bei 600 °C über einen Zeitraum von 24 h zu einer merklichen thermischen Alterung des Materials kommt. Dies zeigt sich vor allem in der Abnahme der BET-Oberfläche von anfänglich 285 m²/g ($\pm 1,6$ %) auf 205 m²/g ($\pm 3,9$ %) nach 24 h. Die Verringerung der spezifischen Oberfläche ist auf die Veränderung des Porengefüges des Xerogels zurückzuführen. Beim unbehandelten Xerogel weisen die Mikroporen Durchmesser zwischen 0,5 und 0,9 nm sowie ein spezifische Porenvolumen von bis zu 0,13 ml/g auf. Nach 24stündigem Tempern ist der Mikroporenbereich auf Durchmesser von bis zu 2 nm ausgedehnt und das spezifische Porenvolumen beträgt nur noch maximal 0,0075 ml/g. Darüber hinaus ist festzustellen, daß sich durch den Tempervorgang der Abstand zwischen zwei Poren erhöht, nämlich von etwa 8 bis 27 nm beim unbehandelten Xerogel auf 12 bis 38 nm beim 24 h lang kalzinierten Material. Dieser Befund kann damit interpretiert werden, daß es infolge der thermischen Behandlung zu Agglomerierungen an der Festkörperoberfläche kommt. Derartige Zusammenlagerungen sind typisch für Sinterprozesse. Die entstehenden Agglomerate sollten aufgrund ihrer Größe durchaus in der Lage sein, die Öffnungen der Mikroporen zu verschließen. Somit könnte die drastische Abnahme des spezifischen Volumens der Mikroporen auf eine Blockierung der Porenöffnungen zurückzuführen sein. Die Agglomerate können prinzipiell auch zur Neubildung von Mikroporen führen. Damit wäre zu erklären, daß der Mikroporenbereich nicht, wie im Fall des unbehandelten Xerogels, ein enges Intervall von 0,4 nm (Porendurchmesser: 0,5–0,9 nm) umfaßt, sondern sich auf einen Bereich von 1,4 nm (Porendurchmesser: 0,6–2 nm) bei einem sehr geringen spezifischen Porenvolumen von höchstens 0,0075 ml/g erstreckt. Im Verlauf dieser Umstrukturierung der Oberfläche entstehen auch Makroporen, die ein Porenvolumen von bis zu 0,012 ml/g aufweisen. Dagegen bleibt der Mesoporenanteil im wesentlichen unverändert.

Die Abnahme der BET-Oberfläche mit zunehmender Temperdauer sollte folglich hauptsächlich auf die Verminderung des spezifischen Volumens bzw. der Anzahl der Mikroporen zu erklären sein. Demnach sind vor allem die Mikroporen verantwortlich

für die hohe Oberfläche des Aluminiumoxid-Xerogels von $285 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 1,6 \%$). Infolge der thermischen Behandlung kommt es jedoch zur erheblichen Reduzierung des Mikroporenanteils und damit verbunden zur Abnahme der BET-Oberfläche.

Bei Erhöhung der Kalzinieratemperatur bleibt die BET-Oberfläche bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant bei etwa $285 \text{ m}^2/\text{g}$. Dabei wird die Endtemperatur lediglich 2 h lang gehalten (vgl. Abschnitt 6.1.6). Mit weiterer Zunahme der Temperatur nimmt jedoch die spezifische Oberfläche nahezu linear ab und beträgt bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ nur noch $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 15 \%$). Diese Abnahme der Oberfläche sollte entsprechend der obigen Diskussion im wesentlichen auf Sintereffekte zurückzuführen sein.

7.6 Einfluß der Temperatur auf die Kristallstruktur des Xerogels

In Abschnitt 6.1.6 wird mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie der Einfluß der Kalzinieratemperatur auf die Kristallstruktur des γ -Aluminiumoxid-Xerogels untersucht. Daraus ergibt sich, daß das γ -Aluminiumoxid-Xerogel bei Erhöhung der Temperatur auf $950 \text{ }^\circ\text{C}$ in die Struktur des δ -Aluminiumoxids übergeht. Das δ -Aluminiumoxid wiederum wandelt sich oberhalb $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ in das thermodynamisch stabile α -Aluminiumoxid um.

Die Ausbildung des δ -Aluminiumoxids ist im Rahmen der in Abschnitt 6.1.4 vorgenommenen TG/DTA-Analyse des „Lyogels“ anhand eines breiten, exothermen DTA-Signals zu erkennen. Die in Abbildung 6-13 oberhalb rund $600 \text{ }^\circ\text{C}$ in der DTA auftretenden Banden sind nämlich nicht mit einer Massenabnahme verknüpft, so daß diese Signale ausschließlich auf physikalische Veränderungen im Xerogel zurückzuführen sind. Nach dem Ergebnis der DTA-Untersuchung sollte es jedoch – in Einklang mit Literaturangaben [159, 164] – bereits zwischen 650 und $950 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Entstehung bestimmter Übergangsformen des Aluminiumoxids kommen. Röntgenographisch nachzuweisen ist in diesem Temperaturbereich allerdings nur das γ -Aluminiumoxid. Das bei der TG/DTA-Analyse gefundene scharfe exotherme Signal bei $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ ist der Umwandlung des δ -Aluminiumoxids in die α -Form zuzuordnen. Da dieser Prozeß mit einem vergleichsweise diskreten DTA-Signal verbunden ist, ist davon auszugehen, daß der Übergang der metastabilen δ -Modifikation in die thermodynamisch stabile α -Struktur auch kinetisch begünstigt ist. Die Verschiebung der Umwandlungstemperatur um $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gegenüber der XRD-Analyse ist sehr wahr-

scheinlich auf die dynamische Meßmethode bei der Differenzthermoanalyse zurückzuführen. Dagegen wird das zu untersuchende Xerogel vor der Durchführung der röntgendiffraktometrischen Analyse 2 h lang bei der jeweils einzustellenden Endtemperatur kalziniert.

Die o.g. drei Aluminiumoxid-Xerogeltypen liegen in kristalliner Form vor und verfügen folglich sowohl über eine Nahordnung als auch über eine gewisse Fernordnung. Allerdings weisen die γ - und δ -Aluminiumoxid-Xerogele im Röntgendiffraktogramm ausschließlich relativ breite Reflexe auf. Beim δ -Aluminiumoxid betragen die Halbwertsbreiten maximal $1,4^\circ$, bei der γ -Form sogar bis zu $2,3^\circ$. Darüber hinaus werden – analog zum γ -Aluminiumoxid-Xerogel – bei der XRD-Analyse des δ -Aluminiumoxid-Xerogels geringe Signalintensitäten (maximal 56 Impulse/s) und dadurch ein relativ starkes Grundrauschen gefunden. Die Linienverbreiterung und die geringe Zählrate der Reflexe können auf Störungen der Kristallstruktur und damit auf eine geringe Kristallinität zurückgeführt werden [165, 166], denn Substanzen, die eine hohe Kristallordnung aufweisen, ergeben bei der Röntgenbeugung sehr scharfe Reflexe mit erheblich höheren Intensitäten. Derartige strukturelle Unordnungen können bei den vorliegenden γ - und δ -Aluminiumoxid-Xerogelen durch folgende Ursachen hervorgerufen werden:

1. In den Elementarzellen des γ - und δ -Aluminiumoxids besetzen die tetraedrisch koordinierten Al-Ionen nur zwei Drittel der möglichen Gitterplätze (A-Position). Daraus resultiert eine defekte Spinellstruktur, die zu einer Verzerrung des Kristallgitters führt.
2. Das γ -Aluminiumoxid weist eine kubisch-dichteste Kugelpackung auf, die durch die Stapelfolge A, B, C; A, B, C ... charakterisiert ist. Die Umwandlung der völlig ungeordneten Struktur des „Lyogels“ in die kubisch-dichteste Kugelpackung des γ -Aluminiumoxids kann jedoch nur in einem sehr beschränkten Zeitraum ablaufen, da bei der Kalzinierung die Endtemperatur jeweils nur 2 h lang gehalten wird. Daher ist davon auszugehen, daß es teilweise auch zur Ausbildung der Packungsfolge A, B; A, B ... kommt, die beispielsweise auch im thermodynamisch begünstigten α -Aluminiumoxid realisiert ist. Ein Hinweis dazu liefert der erhöhte Anteil an hexakoordiniertem Aluminium beim γ -Aluminiumoxid-Xerogel, das bei 600°C getempert wird (vgl. Abschnitt 7.4.2). Analoges gilt prinzipiell auch für die weitere Umwandlung in die δ -Modifikation. Auch ist in diesem Fall sehr wahrscheinlich die Ausbildung der Stapelfolge A, B, C; A, B, C ... noch nicht abgeschlossen.

3. Gitterfehlstellen treten besonders häufig an der Oberfläche von Festkörpern auf. In der Literatur [162] wird daher auch über eine Abnahme der kristallinen Ordnung mit dem Anstieg der BET-Oberfläche berichtet. Da die vorliegenden γ - und δ -Aluminiumoxid-Xerogele vergleichsweise hohe Oberflächen ($S_{\text{BET}} = 125 - 285 \text{ m}^2/\text{g}$) aufweisen, ist zu vermuten, daß die breiten Reflexe auch mit diesen Defekten zusammenhängen.

4. Breite Reflexe können grundsätzlich auch auf die Anwesenheit von nichtkristallinen Domänen zurückzuführen sein, die jedoch eine gewisse Nahordnung besitzen. In diesem Fall kann es zu schwachen, über einen vergleichsweise weiten Bereich verbreiterten Röntgenmustern kommen [160, 166]. Wie in Abschnitt 7.4.2 gezeigt ist, existieren im bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ getemperten γ -Aluminiumoxid-Xerogel tatsächlich solche Bereiche.

Neben der Störung der Kristallstruktur kann auch die Größe der Kristallite einen Einfluß auf die Linienbreite der Röntgenreflexe ausüben. Nach der Scherrer-Gleichung (Gleichung 7-11), mit deren Hilfe aus der Halbwertsbreite die scheinbare bzw. mittlere Partikelgröße abgeschätzt werden kann, sind diffuse Reflexe vor allem auf äußerst kleine Kristallite bzw. geringe Längen angenommener dünner Kristallitplatten zurückzuführen [165]. Diese scheinbaren Partikellängen werden im folgenden berechnet.

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta_{\text{korr}} \cos \Theta} \quad (\text{Gl. 7-11})$$

L = scheinbare Länge einer angenommenen Kristallitplatte

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung (Cu- K_{α})= 0,154 nm

β_{korr} = korrigierte Halbwertsbreite (im 2θ -Modus, Angabe im Bogenmaßwinkel)

θ = Beugungswinkel (im θ -Modus)

Zur Bestimmung der korrigierten Halbwertsbreite wird eine Referenzsubstanz verwendet, die scharfe Beugungsmuster aufweist. Dadurch können apparative Einflüsse des Diffraktometers auf die Linienbreite berücksichtigt werden. Die korrigierte Halbwertsbreite ist vorzugsweise aus der Quadratdifferenz der

Halbwertsbreite der Signale von Probe- und Referenzsubstanz zu berechnen (Gleichung 7-12) [167].

$$\beta_{\text{korr}} = \sqrt{\beta_{\text{Probe}}^2 - \beta_{\text{Ref}}^2} \quad (\text{Gl. 7-12})$$

β_{Probe} = Halbwertsbreite des Reflexes der Probesubstanz (im Bogenmaßwinkel)

β_{Ref} = Halbwertsbreite des Reflexes der Referenzsubstanz (im Bogenmaßwinkel)

Als Referenzmaterial wird nachfolgend das bei 1050 °C gebildete α -Aluminiumoxid-Xerogel eingesetzt, das sehr scharfe Beugungsmuster mit Halbwertsbreiten von rund 0,2° aufweist. Die Berechnung der Kristallitgrößen erfolgt unter Verwendung der Reflexe bei rund 67°. Die Halbwertsbreiten werden aus den in Abbildung 6-26 wiedergegebenen Diffraktogrammen erhalten und mit Hilfe von Gleichung 7-13 in das entsprechenden Bogenmaß umgerechnet [168].

$$\beta_i = \frac{\pi \beta_i^*}{180^\circ} \quad (\text{Gl. 7-13})$$

i = Probe- bzw. Referenzsubstanz

β_i^* = Halbwertsbreite der Substanz i (2 θ -Modus, Angabe in Grad)

Die korrigierten Halbwertsbreiten werden nach Gleichung 7-12 bestimmt und schließlich in die Scherrer-Gleichung (Gleichung 7-11) eingesetzt, mit deren Hilfe die scheinbaren Kristallitgrößen abgeschätzt werden. Die jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7-1 zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, daß das γ -Aluminiumoxid-Xerogel eine mittlere Kristallitlänge von etwa 4,7 nm aufweist, während das δ -Aluminiumoxid-Xerogel scheinbar aus Partikeln mit Längen von rund 18 nm besteht. Da signifikante Linienverbreiterungen bereits bei Partikeln kleiner 50 nm zu beobachten sind [167], können in den vorliegenden Fällen die Verbreiterungen der Beugungsmuster jeweils auch in der geringen Korngröße begründet liegen.

Im Fall des α -Aluminiumoxids, das oberhalb 1050 °C ausgebildet wird, werden im Gegensatz zu den γ - und δ -Aluminiumoxiden sehr scharfe Beugungsreflexe (vgl. Tabelle 7-1) mit sehr hohen Intensitäten (bis zu 1090 Impulse/s) erhalten. Dies weist

zum einen auf eine hohe Kristallinität hin. Die Fernordnung dieser Struktur ist demnach erheblich stärker ausgeprägt als im Fall der γ - und δ -Aluminiumoxid-Xerogele. Zum anderen kann die Ursache für diese scharfen Beugungsreflexe auch mit einem Kristallwachstum als Folge der erhöhten Temperatur zusammenhängen. Nach der Scherrer-Gleichung (Gleichung 7-11) sind nämlich geringe Halbwertsbreiten unmittelbar mit großen kristallinen Partikeln zu begründen.

Tab. 7-1: Daten zur Berechnung der scheinbaren Kristallitgrößen der γ - und δ -Aluminiumoxid-Xerogele

Xerogeltyp	Beugungswinkel (2θ)	Halbwertsbreite β_i (Bogenmaß)	korr. Halbwertsbreite β_{korr} (Bogenmaß)	scheinbare Kristallitlänge L
γ -Al ₂ O ₃	66,8°	$3,56 \cdot 10^{-2}$	$3,52 \cdot 10^{-2}$	4,7 nm
δ -Al ₂ O ₃	66,9°	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$9,20 \cdot 10^{-3}$	18 nm
α -Al ₂ O ₃	66,5°	$5,06 \cdot 10^{-3}$	—	—

Die in Abschnitt 6.1.7 vorgenommenen röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der γ -Aluminiumoxid-Xerogele ergeben, daß die 0, 6, 12, 18 und 24 h lang zusätzlich bei 600 °C getemperten Materialien die gleichen Diffraktogramme ergeben. Somit hat bei 600 °C die Haltezeit keinen Einfluß auf die Kristallstruktur und die Größe der Kristallite.

7.7 Sorptionskapazität des Xerogels gegenüber NO_x

Aus den in Abschnitt 6.2.2.1 dargelegten Ergebnissen geht hervor, daß bei 50 °C Stickstoffmonoxid nur in äußerst geringfügigen Mengen von $7,37 \cdot 10^{-5}$ mmol/m² (\pm ca. 5 %) am Aluminiumoxid-Xerogel adsorbiert wird. Im Gegensatz dazu wird Stickstoffdioxid vom Xerogel in erheblichem Ausmaß aufgenommen. Die bei 50 °C in N₂-Atmosphäre adsorbierte Stoffmenge an NO₂ beträgt $1,92 \cdot 10^{-3}$ mmol/m² bzw. $5,47 \cdot 10^{-1}$ mmol/g (\pm ca. 5 %). Adsorber, die im Kraftfahrzeug eingesetzt werden sollen, sollten erfahrungsgemäß ein NO_x-Aufnahmevermögen von mindestens $1,6 \cdot 10^{-1}$ mmol/g aufweisen. Somit ist das nach dem modifizierten Sol/Gel-Verfahren synthetisierte Xerogel grundsätzlich als effizientes Adsorbens zur Verringerung der NO_x-Emission bei Pkw-Dieselmotoren einzustufen. Da das Aluminiumoxid-Xerogel allerdings nur in der Lage ist, NO₂ zu adsorbieren, muß das im Abgas vornehmlich enthaltene NO zu NO₂ oxidiert werden. Wie bereits in Abschnitt 6.2.2.2 erwähnt, kann dies durch den Einsatz eines Pt-haltigen Oxidationskatalysators oder das sogenannte Plasma-Verfahren herbeigeführt werden.

Im Vergleich zu kommerziellem γ -Aluminiumoxid, das in Automobilkatalysatoren enthalten ist und eine spezifische Oberfläche von 210 m²/g (\pm 2,8 %) besitzt, weist das Xerogel eine deutlich höhere NO_x-Sorptionskapazität auf. Am kommerziellen Aluminiumoxid, das auf ein wabenförmiges Keramikgrundgerüst (Al₂O₃-Massenanteil = 30 Ma.-%) aufgebracht ist, wird lediglich eine NO_x-Menge von $3,4 \cdot 10^{-1}$ mmol/g (\pm 4 %) gespeichert [38]. Das deutlich höhere Aufnahmevermögen des Xerogels liegt offensichtlich in der größeren spezifischen Oberfläche begründet, die hier 285 m²/g (\pm 1,6 %) beträgt. Durch diese Gegenüberstellung wird deutlich, daß das Xerogel aufgrund seiner großen BET-Oberfläche über ein hohes Anwendungspotential verfügt.

Die NO₂-Aufnahmekapazität des Aluminiumoxid-Xerogels nimmt allerdings während des Temperns bei 600 °C innerhalb von 24 h auf $9,28 \cdot 10^{-4}$ mmol/m² bzw. $2,64 \cdot 10^{-1}$ mmol/g (\pm ca. 5 %), also um 52 %, ab. Dennoch ist das Xerogel nach dem o.g. Richtwert von $1,6 \cdot 10^{-1}$ mmol/g noch als geeignete Speichersubstanz zu beurteilen. Der Grund für den Rückgang der Sorptionskapazität liegt in der Abnahme der spezifischen Oberfläche, die infolge von Sinterprozessen (vgl. Abschnitt 7.5) von 285 m²/g (\pm 1,6 %) auf 205 m²/g (\pm 3,9 %) zurückgeht. Da die BET-Oberfläche nur um 28 %, das Speichervermögen allerdings um 52 % zurückgeht, ist davon

auszugehen, daß beim Sintern eine überproportional hohe Anzahl an Sorptionsplätzen für NO_2 verloren geht.

Die Abnahme der spezifischen Oberfläche und der damit verbundene Rückgang der Adsorptionskapazität des Xerogels ist im Hinblick auf den Einsatz im Kraftfahrzeug von erheblichem Nachteil. Aus diesem Grund muß das Al_2O_3 -Xerogel thermisch stabilisiert werden. Stand der Technik ist, das Aluminiumoxid mit Lanthanoxid zu dotieren, welches an der Oberfläche als Sinterbarriere wirkt. Aus der Literatur [169] ist bekannt, daß die spezifische Oberfläche eines γ -Aluminiumoxids beim 24stündigen Tempern bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ von ursprünglich $218\text{ m}^2/\text{g}$ auf $27\text{ m}^2/\text{g}$ abnimmt, während sich im Fall einer Dotierung mit $5\text{ mol-}\%$ La_2O_3 die spezifische Oberfläche auf lediglich $65\text{ m}^2/\text{g}$ verringert. Eine entsprechende Modifizierung mit Lanthanoxid ist auch von γ -Aluminiumoxid bekannt, das in den Drei-Wege-Katalysatoren von Ottomotoren enthalten ist, und sollte folglich auch beim Aluminiumoxid-Xerogel zu einer deutlich verringerten Sinteranfälligkeit führen.

Eine merkliche Verringerung des Aufnahmevermögens gegenüber NO_2 ist auch bei der Zugabe von Komponenten des Abgases von Dieselmotoren während der Beaufschlagungsphase festzustellen. In Anwesenheit von $6,9\text{ Vol-}\%$ Sauerstoff, $4,0\text{ Vol-}\%$ Wasser und $2,0\text{ Vol-}\%$ Kohlendioxid beträgt die NO_2 -Aufnahmefähigkeit des Xerogels lediglich $1,37 \cdot 10^{-3}\text{ mmol/m}^2$ bzw. $3,90 \cdot 10^{-1}\text{ mmol/g}$ (\pm ca. 4%). Dies entspricht einem Rückgang der Sorptionskapazität um 29% relativ zu dem Wert, der bei der NO_2 -Behandlung in Stickstoff-Atmosphäre erzielt wird. Folglich ist die Adsorption von NO_2 im dieseltypischen Simulatabgas als wenig selektiv anzusehen. Mit $2,51 \cdot 10^{-3}\text{ mmol/m}^2$ (\pm ca. 4%)¹⁰ wird am Xerogel sogar eine größere Menge an Wasser als an Stickstoffdioxid adsorbiert. Zudem ist – wenn auch in geringerem Maß von $1,54 \cdot 10^{-4}\text{ mmol/m}^2$ ($\pm 4\%$) – die Aufnahme von CO_2 zu verzeichnen. Der Rückgang der NO_2 -Aufnahmefähigkeit ist auf die konkurrierende Adsorption von CO_2 und vor allem von Wasser zurückzuführen, die im Modellabgas in wesentlich höheren Konzentrationen als NO_2 vorliegen. Sauerstoff vermindert dagegen das Aufnahmevermögen für NO_2 nicht, zumindest können mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie keine adsorbierten Sauerstoffspezies gefunden werden. Hingegen ist davon auszugehen, daß das Wasser sehr wahrscheinlich an den terminalen Hydroxidionen molekular adsorbiert wird. Die Adsorption des Wassers ist im DRIFT-Spektrum an der Bande

¹⁰Dieser Wert ist um die Wassermenge korrigiert, die bei der Durchführung der TPD ohne zusätzliche Wasserdosierung entsteht (vgl. Abschnitt 6.2.2.1).

bei 1630 cm^{-1} zu erkennen, die typisch für adsorbiertes Wasser ist und der (OH)-Deformationsschwingung zugeordnet wird. Kohlendioxid wird dagegen als einzähniges Carbonat an der Oberfläche des Aluminiumoxid-Xerogels adsorbiert. Die zu beobachtende Aufspaltung der Bande der $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$ -Schwingung von rund 100 cm^{-1} deutet auf einen ionischen Charakter des Carbonats hin (vgl. Abschnitt 6.2.4.3). Kovalente Carbonate, wie z.B. Methylcarbonat, weisen hingegen ein Splitting von bis zu 600 cm^{-1} auf.

Trotz der relativ geringen Selektivität der NO_2 -Adsorption im Diesel-Modellabgas erfüllt das Xerogel die geforderte Sorptionskapazität von $1,6 \cdot 10^{-1}\text{ mmol/g}$. Selbst bei der Erhöhung der Sorptionstemperatur auf 300 °C wird noch eine NO_2 -Menge von $5,42 \cdot 10^{-4}\text{ mmol/m}^2$ bzw. $1,54 \cdot 10^{-1}\text{ mmol/g}$ eingespeichert. Allerdings muß hier berücksichtigt werden, daß es sich in diesem Fall um ein frisches, d.h. thermisch nicht gealtertes Material handelt. Die Abnahme der NO_2 -Aufnahmekapazität mit Erhöhung der Temperatur ist damit zu begründen, daß bei höherer Temperatur die Geschwindigkeit der Desorption stärker ansteigt als die der Adsorption und dies im thermodynamischen Gleichgewicht zu einem verringerten Bedeckungsgrad der Sorptionszentren führt.

Da die Speicherkapazität des Xerogels begrenzt ist, muß das mit NO_x beladene Xerogel im Fahrbetrieb in regelmäßigen Intervallen regeneriert werden, um einen Durchbruch der Stickoxide zu vermeiden. Die Freisetzung der eingespeicherten Stickoxide ist allerdings nicht ohne weiteres möglich, da hierzu Temperaturen bis zu 550 °C erforderlich sind. Dies zeigen die Ergebnisse der in Abschnitt 6.2.2.2 vorgenommenen TPD-Untersuchungen. Die Regeneration des Xerogels kann im Diesel-Kraftfahrzeug prinzipiell durch ein kurzzeitiges „Anfetten“ des Abgases vorgenommen werden, worunter die Absenkung der Luftzahl des normalerweise sauerstoffreichen Dieselabgases ($\lambda = 1 \dots 6$) auf Werte ≤ 1 zu verstehen ist. Hierdurch wird die Konzentration an Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen (sowie gegebenenfalls Wasserstoff) erheblich erhöht. Diese Gase werden am Adsorbens, das hierzu mit einer Platin-Beschichtung versehen ist, katalytisch oxidiert. Die dabei freiwerdende Wärme bewirkt schließlich die Desorption der eingespeicherten Stickoxide. Das desorbierte NO_x wird entweder am Platin mit Hilfe von HC und CO analog dem Drei-Wege-Katalysator zu Stickstoff reduziert oder teilweise in den Motorraum zurückgeführt, wo die Stickoxide im wesentlichen thermisch in die Elemente zerfallen. Ein analoges Konzept ist von der Regeneration der sogenannten NO_x -

Speicher-Reduktionskatalysatoren in mager betriebenen Ottomotoren bekannt. Alternativ kann die Freisetzung der adsorbierten Stickoxide entsprechend den Ergebnissen der in Abschnitt 6.2.2.2 geschilderten TPD-Experimente durch eine externe elektrische Beheizung erfolgen.

7.8 Betrachtungen zum Mechanismus der Adsorption und Desorption von NO₂

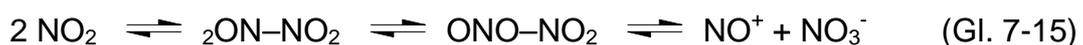
In Abschnitt 6.2.4 wird anhand der Ergebnisse der insitu-DRIFT-Spektroskopie gezeigt, daß bei der Beaufschlagung des thermisch vorbehandelten Aluminiumoxid-Xerogels mit Stickstoffdioxid (Temperatur = 50 °C) freies Nitrit, koordiniertes NO, Nitrosyl, freies Nitrat und Nitratokomplexe gebildet werden. Im Fall der Nitratokomplexe fungiert das Nitratanion als Ligand, der durch eine kovalente Bindung an das Aluminiumkation gebunden ist.

Die Bildung des Nitratanions und damit auch der Nitratokomplexe sowie die Entstehung des Nitrosylkations ist mit der Disproportionierung von zwei NO₂-Molekülen an der Oberfläche des Aluminiumoxids zu erklären (Gleichung 7-14).



Das freie NO⁺-Kation wird bei der DRIFT-Analyse anhand der ν(NO)-Schwingungsbande bei 2260 cm⁻¹ identifiziert, denn bei Verbindungen, in denen das Nitrosylkation gleichfalls in unkoordinierter Form vorliegt, tritt die ν(NO)-Schwingung bei sehr ähnlichen Wellenzahlen auf. In Tabelle 7-2 sind exemplarisch die Wellenzahlen analoger Komponenten aufgeführt [140].

Zum mechanistischen Ablauf der Nitrosyl- und Nitratbildung werden mit Hilfe der insitu-DRIFT-Spektroskopie keine weiteren Informationen erhalten. Pozdnyakov et al. [133] vermuten, daß NO₂ an der Oberfläche zu N₂O₄ dimerisiert und nach intramolekularer Umwandlung in NO⁺ und NO₃⁻ dissoziiert (Gleichung 7-15). Ein Beweis für diesen postulierten Reaktionweg wird von den Autoren allerdings nicht gegeben.



Tab. 7-2: Wellenzahlen der $\nu(\text{NO})$ -Schwingung von Verbindungen mit freiem NO^+

Komponente	Wellenzahl [cm^{-1}]
$(\text{NO})^+(\text{HSO}_4)^-$	2340
$(\text{NO})^+(\text{ClO}_4)^-$	2313
$(\text{NO})^+(\text{AlCl}_4)^-$	2236

Reyerson et al. vermuten ebenfalls, daß das an der Oberfläche des Aluminiumoxids adsorbierte Stickstoffdioxid zunächst als Dimer vorliegt [39]. Dies wird aus den Ergebnissen der Messung der Adsorptionswärme und magnetischen Suszeptibilität abgeleitet.

Neben dem Nitrosylkation wird im DRIFT-Spektrum (Abschnitt 6.2.4) bei 1980 cm^{-1} eine Bande gefunden, die der $\nu(\text{NO})$ -Schwingung von koordiniertem Stickstoffmonoxid zuzuordnen ist [133]. Die geringe Verschiebung dieser Bande relativ zum gasförmigen NO , dessen Schwingung bei 1876 cm^{-1} liegt, läßt darauf schließen, daß die (N–O)-Bindung einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil besitzt bzw. nur schwach ionisiert ist. Vermutlich ist das NO an ein Lewis-saures Al^{3+} -Kation koordiniert, denn aus der Literatur [170] ist bekannt, daß die Streckschwingung von Stickstoffmonoxid, das an AlCl_3 koordiniert ist, bei ähnlichen Wellenzahlen (2141 cm^{-1}) auftritt. Allerdings ist die Bande bei 1980 cm^{-1} auch im Fall des zuvor nicht thermisch vorbehandelten Xerogels zu finden, von dem anzunehmen ist, daß es an der Oberfläche vollständig hydroxyliert ist.

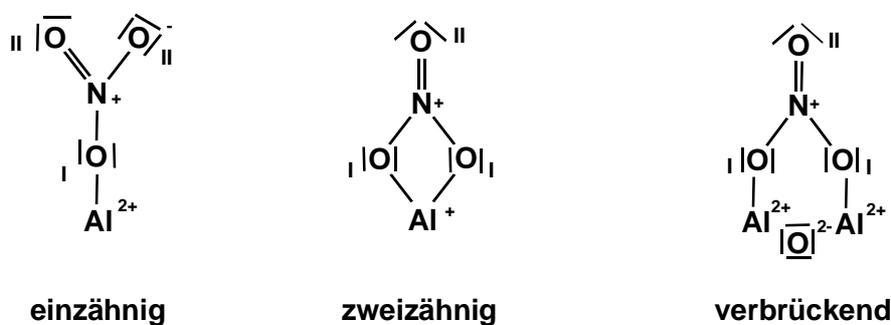


Abb. 7-4: Struktur des einzähligen, zweizähligen und verbrückenden Nitratoligands

Die Ergebnisse der DRIFT-Spektroskopie belegen, daß der Ligand in den Nitratokomplexen in einzähniger, zweizähniger und verbrückender Form am Aluminium vorliegt (vgl. Abschnitt 6.2.4). Die entsprechenden Strukturen der Komplexe sind in Abbildung 7-4 dargestellt, wobei hier die Sauerstoffatome zur besseren Unterscheidung mit den Indices I und II gekennzeichnet sind.

Die Existenz der Nitratokomplexe ist im DRIFT-Spektrum (Abbildung 6-41) sowohl an den Wellenzahlen ($1315\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$) als auch an der Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ -Schwingungsbande zu erkennen. Dieses Splitting ist auf die Erniedrigung der Symmetrie (C_{2v}) des kovalent gebundenen NO_3^- -Ligands gegenüber dem freien Nitrat anion zurückzuführen, welches D_{3h} -Symmetrie aufweist [134–136, 140, 171, 172]. Die beiden Banden sind daher den $\nu(\text{NO}_I)$ - bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_{II})$ -Schwingungen der jeweiligen Nitratospezies zuzuordnen. Da die Ordnung und damit die Kraftkonstante der (N–O_I)-Bindung (Bindungsordnung = 1) geringer ausfällt als bei der (N–O_{II})-Bindung (Bindungsordnung = 1,5 beim einzähnigen bzw. 2 beim zweizähnigen und verbrückenden Ligand), ist die Bande der $\nu(\text{NO}_I)$ -Schwingung jeweils zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Ordnung der (N–O_I)-Bindung des einzähnigen Ligands beträgt aufgrund der Mesomerstabilisierung 1,5. Aufbauend auf diesen Überlegungen erfolgt in Tabelle 7-3 eine differenzierte Zuordnung der o.g. Schwingungsbanden der Nitratokomplexe (vgl. Tabelle 6-14 und 6-15).

Tab. 7-3: Zuordnung der aufgespaltenen ν_{as} -Schwingungsbanden der Nitratokomplexe

Wellenzahl [cm^{-1}]	Nitratokomplex	Schwingungsform
1315	verbrückend	$\nu(\text{NO})$
1590	verbrückend	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1360	zweizähnig	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1550	zweizähnig	$\nu(\text{NO})$
1390	einzähnig	$\nu(\text{NO})$
1520	einzähnig	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$

In der Literatur [134–138] wird berichtet, daß die Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ -Bande in der Reihenfolge verbrückend > zweizählig > einzählig abnimmt. Im vorliegenden Fall beträgt das Splitting beim verbrückenden Ligand 275 cm^{-1} , beim zweizähligen Ligand 190 cm^{-1} und beim einzähligen Ligand 130 cm^{-1} . Die Nitratliganden rufen damit vergleichsweise schwach aufgespaltete Banden hervor, denn von Nitratokomplexen mit anderen Zentralteilchen sind wesentlich größere Aufspaltungen bekannt [134, 135, 173]. Beispielsweise beträgt das Splitting im Komplex $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$, der verbrückende Nitratliganden enthält, 370 cm^{-1} . Dieser Befund deutet darauf hin, daß im vorliegenden Fall die (N–O)-Bindungen einen erheblichen ionischen Charakter aufweisen.

Die Gegenwart der mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie nachgewiesenen Nitratokomplexe beweist die Existenz koordinativ nicht abgesättigter, Lewis-saurer Al^{3+} -Zentren, die infolge der thermischen Vorbehandlung an der Oberfläche des Aluminiumoxids gebildet werden. Die beim Ausheizen stattfindende Dehydroxylierung erfolgt jedoch nur partiell, da im DRIFT-Spektrum des ausgeheizten Xerogels noch eine breite Bande zwischen 2700 und 3700 cm^{-1} zu erkennen ist (Abbildung 6-20). Diese ist auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken zurückzuführen, so daß hier keine isolierten OH^- -Gruppen vorliegen. Da die Bande sehr breit ausfällt, liegen besonders starke Wasserstoffbrückenbindungen vor [105]. Lediglich bei 3725 cm^{-1} ist eine aufgelöste $\nu(\text{OH})$ -Schwingungsbande zu erkennen, die einer isolierten terminalen Hydroxidgruppe zuzuordnen ist. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Hydroxidgruppe, die ein oktaedrisch und ein tetraedrisch koordiniertes Aluminiumkation verbrückt (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die Tatsache, daß das thermisch behandelte Xerogel nur partiell dehydroxyliert ist, wird auch durch die in Abschnitt 6.2.2.1 beschriebenen Ergebnisse zur Temperaturprogrammierten Desorption bestätigt, denn hier wird beim Aufheizen der Probe auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ eine erhebliche H_2O -Menge von $5,90 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2 (\pm 4,9 \%)$ freigesetzt.

Im Gegensatz zum teilweise dehydroxylierten Xerogel werden am noch vollständig hydroxylierten Aluminiumoxid im DRIFT-Spektrum keine Nitratokomplexe gefunden. Statt dessen sind hier lediglich die Schwingungsbanden des freien Nitrats nachzuweisen. Dies belegt der in Tabelle 7-4 gegebene Vergleich mit dem ionischen Aluminiumnitrat [136]. Danach treten in den DRIFT-Spektren des mit NO_2 behandelten hydroxylierten Aluminiumoxids und des Aluminiumnitrats sehr ähnliche

Banden auf. Entsprechende Banden sind auch nach ca. 20 min langer NO_2 -Adsorption am thermisch vorbehandelten Xerogel zu beobachten. Daraus ist zu schließen, daß das Nitrat, das am partiell dehydroxylierten Aluminiumoxid entsteht, zunächst einen Komplex ausbildet und erst im weiteren Reaktionsverlauf in freier Form vorliegt.

Die in Tabelle 7-4 (vgl. Tabellen 6-14 und 6-15) beschriebenen $\nu_s(\text{NO}_3)$ -Schwingungen des freien Nitratians sind prinzipiell nicht infrarotaktiv, doch wegen der vermutlich gewinkelten Anordnung der (Al–O–N)-Gruppe wird die Eigensymmetrie des NO_3^- von D_{3h} zu C_s erniedrigt, wodurch im DRIFT-Spektrum die Bande der o.g. Schwingung zu beobachten ist.

Tab. 7-4: Vergleich der Schwingungsbanden von Aluminiumnitrat [136] und Aluminiumoxid, das mit NO_2 beaufschlagt ist

Schwingungsform	Wellenzahl [cm^{-1}]	
	Aluminiumnitrat	NO_2 /Aluminiumoxid
$\nu_s(\text{NO}_3)$	1039	1045
$\nu_{as}(\text{NO}_3)$	1380	1395
$2\gamma(\text{NO}_3)$	1630	1620 *
$\nu_s(\text{NO}_3) + \delta(\text{NO}_3)$	1755	1765 **
$\nu_s(\text{NO}_3) + \nu_{as}(\text{NO}_3)$	2360	2410

* am thermisch vorbehandelten Aluminiumoxid-Xerogel nicht gefunden

** nur am thermisch vorbehandelten Aluminiumoxid-Xerogel gefunden

Neben dem koordinierten NO, dem Nitrosylkation, den Nitratokomplexen und dem freien Nitrat entsteht bei der NO_2 -Adsorption am Aluminiumoxid-Xerogel auch freies Nitrit, das sowohl beim ausgeheizten als auch beim thermisch nicht behandelten Material zu detektieren ist. Während an der Oberfläche des partiell dehydroxylierten Adsorbens lediglich die Bande der asymmetrischen (NO_2)-Schwingung bei 1255 cm^{-1} identifiziert wird, ist beim unbehandelten Xerogel auch bei 1330 cm^{-1} eine Schulter zu finden, die in Einklang mit der Literatur [130, 173] der $\nu_s(\text{NO})$ -Schwingung des freien Nitrits zuzuschreiben ist. Da beim thermisch behandelten und unbehandelten

Aluminiumoxid sowohl das Nitritanion als auch das Nitrosylkation gefunden wird, liegt der Schluß nahe, daß NO^+ mit einem Oxidation (Gittersauerstoff oder Lewis-Basezentrum an der Oberfläche) zu Nitrit reagiert (Gleichung 7-16). (Prinzipiell kann die Nitritbildung auch auf die Umsetzung des bei der NO_2 -Adsorption entstehenden NO zurückgeführt werden, denn die Existenz von NO_2^- wird auch bei der NO -Sorption nachgewiesen.) Weil die Nitritbildung auch beim vollständig hydroxylierten Xerogel abläuft, ist diese Reaktion nicht an die Existenz eines Lewis-basischen Zentrums gebunden, das im Fall des ausgeheizten Aluminiumoxids ebenfalls als Reaktionspartner fungieren kann.



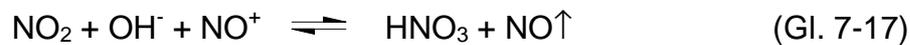
Mit fortschreitender Reaktionszeit ist am thermisch vorbehandelten Xerogel auch eine Beteiligung der Hydroxidgruppen an der NO_2 -Adsorption zu beobachten. Dies ist daran zu erkennen, daß die $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3725 cm^{-1} verschwindet und die breite Bande zwischen 2700 und 3700 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen (3620 cm^{-1}) verschoben wird. Das Verschwinden der Bande bei 3725 cm^{-1} , die einer isolierten Hydroxidgruppe zuzuordnen ist, könnte damit erklärt werden, daß das Hydroxid mit NO_2 abreagiert (Gleichung 7-17). Da im DRIFT-Spektrum die typischen Banden der Salpetersäure jedoch nicht auftreten (vgl. Tabelle 7-3), ist eine schlüssige Erklärung für diesen experimentellen Befund schwierig.

Tab. 7-5: Vergleich der Schwingungsbanden von Salpetersäure [174] und hydroxyliertem, mit NO_2 beaufschlagtem Aluminiumoxid

Schwingungsform	Wellenzahl [cm^{-1}]	
	Salpetersäure	NO_2 /Aluminiumoxid
$\nu_s(\text{NO}_3)$	1320	nicht aufgelöst
$\delta(\text{NOH})$	1335	1330
$\nu_{as}(\text{NO}_3)$	1710	1695
$\nu(\text{OH})$	3560	3590

Im Gegensatz zum ausgeheizten Xerogel treten nach 20minütiger NO_2 -Behandlung Banden bei 1695 und 3590 cm^{-1} auf. Der Vergleich der Lage dieser Banden mit Literaturwerten der gasförmigen Salpetersäure legt den Schluß nahe, die zwei Schwingungsbanden der $\nu(\text{OH})$ - und $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ -Vibration von HNO_3 zuzuordnen (Tabelle 7-5). Die $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ -Bande der Salpetersäure, die bei 1295 cm^{-1} auftritt, wird sehr wahrscheinlich von der $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ -Bande des Nitrits überdeckt, während die $\delta(\text{N-O-H})$ -Bande bei 1330 cm^{-1} offensichtlich mit der $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ -Bande des freien Nitrats zusammenfällt.

Bei der Reaktion des NO_2 mit der Hydroxidgruppe wird die Salpetersäure jedoch als Anion gebildet. Da die gefundenen Schwingungsbanden allerdings typisch sind für die elektrostatisch neutrale Salpetersäure – die $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ -Schwingung von HNO_3 sollte zu signifikant geringeren Wellenzahlen verschoben sein, da die Ordnung der (N–O)-Bindung kleiner ist (Bindungsordnung = 1) als beim neutralen Molekül (Bindungsordnung = 1,3) – muß bei der Reaktion von NO_2 mit OH^- ein Elektron abgegeben werden. Dieses Elektron kann prinzipiell zur Reduktion des Nitroxykations dienen, denn damit wäre die in Abschnitt 6.2.3 festgestellte Freisetzung von NO während der NO_2 -Adsorption zu erklären (Gleichung 7-17).



Die Bildung des NO ist hingegen nicht mit der Zersetzung des NO_2 (katalysiert durch das Xerogel) zu begründen, weil bei der in Abschnitt 6.2.3 beschriebenen Untersuchung des Produktgases kein Sauerstoff gefunden wird. Denkbar ist ferner, daß NO_2 mit einem Lewis-Basezentrum zu NO_3^- reagiert, das seinerseits als Reduktionsmittel für NO^+ fungieren könnte. Diese Umsetzung von NO_2 mit einem Lewis-Basezentrum erfolgt beispielsweise an dehydroxyliertem Titandioxid [175].

Beim Aufheizen des 20 min lang mit NO_2 behandelten Aluminiumoxid-Xerogels auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Banden des koordinierten Stickstoffmonoxids, Nitrosylkations und Nitritanions im DRIFT-Spektrum nicht mehr zu erkennen (Abbildung 6-45). Zudem nimmt die Intensität der durch die $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ -Schwingung der Nitratokomplexe hervorgerufenen Bande ab. Neben der vollständigen Entfernung von koordiniertem NO , NO^+ und NO_2^- findet folglich auch eine partielle Zersetzung der Nitratokomplexe statt. Dabei werden allerdings nur NO und NO_2 freigesetzt, während es hier nicht zur Bildung von Sauerstoff kommt (vgl. Abschnitt 6.2.3). Da jedoch bei der Zersetzung

von Nitrat stets Sauerstoff entsteht [1], ist zu vermuten, daß das koordinierte Nitrat simultan mit dem freien Nitrit zerfällt. Deshalb wird am Beispiel des einzähnigen Nitratokomplexes folgende kombinierte Zersetzungsreaktion postuliert, bei der das Gittersauerstoffanion bzw. ein Lewis-Basezentrum, das bei der Bildung des Nitrits gemäß Gleichung 7-16 „verbraucht“ wird, wieder zurückgebildet wird:



Die unterhalb 300 °C im TPD-Experiment zu beobachtende NO-Bildung ist dagegen mit der Desorption des koordinierten NO zu begründen (Gleichung 7-19).



Z = aktives Zentrum (vermutlich Al^{3+})

Durch die in Abschnitt 6.2.4.2 berichteten Untersuchungen mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie wird gezeigt, daß die Zersetzung der verbliebenen Nitratspezies bei 300 °C beginnt und bei 500 °C abgeschlossen ist. Die im Rahmen der Temperaturprogrammierten Desorption durchgeführte Gasanalyse ergibt, daß im Temperaturbereich von 300 bis 500 °C neben NO und NO_2 auch Sauerstoff entsteht. Da Stickstoffmonoxid erst bei Temperaturen größer 450 °C gebildet wird, ist davon auszugehen, daß das NO gemäß Gleichung 7-20 ein Zersetzungsprodukt des freigesetzten NO_2 darstellt. Thermodynamische Berechnungen, wonach Stickstoffdioxid erst oberhalb 400 °C in merklichem Umfang in NO und O_2 zerfällt, stützen diese Annahme [1, 176].



Dies bedeutet, daß von der desorbierten Sauerstoffmenge von $4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2$ ($\pm 4,1 \%$) ein Anteil von $3,51 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/m}^2$ dem Zerfall des Stickstoffdioxids zuzuordnen ist. Auf den thermischen Abbau der Nitratspezies entfällt somit eine O_2 -Menge von $4,27 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/m}^2$. Die Bildung des Sauerstoffs aus dem Nitrat kann durch Gleichung 7-21 beschrieben werden.



Demnach wird bei der Zersetzung ein Oxidanion gebildet. Dies läßt darauf schließen, daß auch bei der Bildung des Nitrats vermutlich ein Lewis-Basezentrum bzw. ein Sauerstoffanion des Gitters beteiligt ist. Da nach Gleichung 7-21 das molare Verhältnis von NO_2 zu O_2 4 sein sollte, im TPD-Experiment beim thermisch vorbehandelten Xerogel jedoch nur 3 und beim unbehandelten Xerogel 5 beträgt, müssen hier jedoch auch andere Zersetzungsmechanismen eine Rolle spielen.

Die in Abschnitt 6.2.4 erwähnte Berechnung der Aktivierungsenergie des Zerfalls dieser Nitratspezies ergibt einen Wert von 81,4 kJ/mol ($\pm 2,5 \%$). Bei einem γ -Aluminiumoxid wird in der Literatur eine etwas höhere Aktivierungsenergie von 119 kJ/mol gefunden [177]. Beide Werte sind typisch für chemische Bindungen und belegen die thermische Stabilität der an der Oberfläche des Xerogels ausgebildeten Nitratokomplexe bzw. freien Nitrate.

Im Gegensatz zur Adsorption des Stickstoffdioxids sind bei der Behandlung des Aluminiumoxid-Xerogels mit Stickstoffmonoxid weder das NO^+ -Kation noch Nitratspezies DRIFT-spektroskopisch nachzuweisen. Hingegen wird ausschließlich freies Nitrit gefunden, das sehr wahrscheinlich nach Gleichung 7-16 bei der Reaktion von NO^+ mit O^{2-} entsteht. Tatsächlich wird in der Literatur von der Bildung des Nitrosylkations während der Adsorption von NO an einem γ -Aluminiumoxid berichtet [137].

Die Ursache dafür, daß Stickstoffdioxid in wesentlich höherem Umfang an Aluminiumoxid adsorbiert wird als Stickstoffmonoxid, liegt vor allem in der Fähigkeit begründet, an der Al_2O_3 -Oberfläche in NO^+ und NO_3^- dissoziieren zu können (vgl. Gleichung 7-14). Darüber hinaus ist NO_2 in der Lage, mit dem positiv geladenen N-Atom am freien Elektronenpaar einer terminalen Hydroxidgruppe anzugreifen.

8. Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe einer modifizierten Sol/Gel-Technik ein Aluminiumoxid-Xerogel synthetisiert, das mit $285 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 1,6 \%$) eine sehr hohe BET-Oberfläche aufweist. Es wird ferner gezeigt, daß dieses oberflächenreiche Xerogel als Adsorbens zur Entfernung von Stickoxiden (vor allem von NO_2) aus dem Abgas von Pkw-Dieselmotoren geeignet ist. Allerdings nimmt die spezifische Oberfläche des Aluminiumoxids beim mehrstündigen Tempern ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) infolge von Sinterprozessen merklich ab. Da damit auch ein Absinken der Sorptionskapazität gegenüber NO_x verbunden ist, sollte in weiteren Experimenten untersucht werden, inwieweit die Substanz thermisch stabilisiert werden kann. Hierzu bietet sich die Dotierung des Aluminiumoxids mit Lanthanoxid an, das als Sinterbarriere fungieren soll.

Im Hinblick auf die Anwendung im Kraftfahrzeug sollten darüber hinaus sogenannte Switchversuche (Wechsel zwischen der „mageren“ Sorptions- und der „fetten“ Regenerationsphase) vorgenommen werden, um das mit NO_x beladene Sorbens zu regenerieren. Hierzu ist das Aluminiumoxid-Xerogel zunächst mit einer Platin-Beschichtung zu versehen, um in der „fetten“ Phase die freigesetzten Stickoxide unter „Drei-Wege-Bedingungen“, d.h. mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid, katalytisch reduzieren zu können.

Darüber hinaus ist die chemische Beständigkeit des Xerogels gegenüber den im realen Abgas vorhandenen Schwefeloxiden zu überprüfen (SO_x -Konzentration kleiner 5 ppm , $\text{SO}_x = \text{SO}_2 + \text{SO}_3$), da bekannt ist daß die Schwefeloxide zur Vergiftung des Aluminiumoxids („Sulfatisierung“) führen können. Gegebenenfalls sind dann praxisnahe Regenerationsmaßnahmen zur Desulfatisierung zu erarbeiten.

9. Literaturverzeichnis

- [1] A.F. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin (1985)
- [2] C. Bliefert: Umweltchemie, VCH Weinheim (1995)
- [3] H. Vockenhuber: Zeitbombe Ozon, Humboldt München (1994)
- [4] N. Moussiopoulos, W. Oehler, K. Zellner: Kraftfahrzeugemissionen und Ozonbildung, Springer Berlin (1989)
- [5] J.N. Amor: Appl. Catal. B 1 (1992) 221
- [6] J. Kondo, T. Kitada: J. Geophysical Res. 98 (1993) 20527
- [7] A. Heintz, G. Reinhardt: Chemie und Umwelt, Vieweg Braunschweig (1991)
- [8] A. Wellburn: Air Pollution and Climate Change, John Wiley New York (1994)
- [9] 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, 23.11.1990
- [10] J. Kolar: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung, Springer Berlin (1990)
- [11] Daimler-Benz Umweltbericht (1993)
- [12] VDI-Nachrichten, 19.7.1996
- [13] Amtsblatt der EU, 28.12.1998
- [14] T. Schäfer, R. van Basshuyen: Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von Pkw-Verbrennungsmotoren, Springer Wien (1995)
- [15] K.C. Taylor: Catal. Rev.-Sci. Eng.: 35 (1993) 457
- [16] W. Weisweiler, B. Maurer: Abschlußbericht zum FVV-Forschungsvorhaben „NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion“, Heft 650 (1997)
- [17] B. Maurer: Dissertation, Universität Karlsruhe (1997)
- [18] S. Kureti: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1996)
- [19] R. Wunsch: Dissertation, Universität Karlsruhe (1996)
- [20] T. Wahl: Dissertation, Universität Karlsruhe (1995)
- [21] M. Shelef, K. Otto: J. Catal. 14 (1969) 226
- [22] M. Shelef, H.S. Gandhi: J. Catal. 24 (1972) 241
- [23] M. Shelef, H.S. Gandhi: J. Catal. 28 (1973) 1
- [24] M. Shelef, H.C. Yao: The catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides, R.L. Klimisch, J.G. Larson (ed.), Plenum Press New York (1975)

- [25] M. Shelef, K. Otto: *J. Catal.* 18 (1979) 184
- [26] M. Shelef, H.C. Yao: *J. Phys. Chem.* 78/24 (1974) 2490
- [27] K. Inouye, K. Kaneko: *Adsorp. Sci. Tech.* 5 (1988) 239
- [28] K. Inouye, I. Nagumo: *Z. Phys. Chem.* 131 (1982) 199
- [29] K. Inouye, K. Kaneko: *J. Chem. Tech. Biotech.* 37 (1987) 11
- [30] M. Shelef, H.C. Yao: *J. Catal.* 31 (1973) 377
- [31] T. Yamashita, A. Vannice: *Appl. Catal. B* 13/2 (1997) 141
- [32] N. Miyoshi, S. Matsumoto, K. Katoh, T. Tanaka, J. Harada, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, K. Kasahara: *SAE Technical Paper Series* 950809 (1995)
- [33] W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R.J. Brisley, D.E. Webster: *Appl. Catal. B* 7 (1995) 153
- [34] W. Bögner, B. Krutzsch, M.S. Brogan, R.J. Brisley, A.P. Walker, D.E. Webster, N.P. Fekete, M. Krämer, D. Voigtländer: *SAE Technical Paper Series* 952490 (1995)
- [35] N. Fekete, R. Kemmler, D. Voigtländer, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenninger, W. Strehlau, J.A.A. van den Tillaart, J. Leyrer, E.S. Lox, W. Müller: *SAE Technical Paper Series* 970746 (1997)
- [36] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, G. Smedler: *J. Catal.* 183 (1999) 196
- [37] H. Lörch: *Dissertation, Universität Karlsruhe* (1998)
- [38] M. Feger: *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe* (1997)
- [39] L.H. Reyerson, J.E. Wertz: *J. Phys. Chem.* 53 (1949) 234
- [40] R.J.H. Voorhoeve: *Advanced Materials in Catalysis*, J.J. Burton, R.L. Garten (ed.), Academic Press New York (1977)
- [41] B. Viswanathan: *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 14/4 (1992) 337
- [42] J.M.D. Tacson, G. Tejuca, C.H. Rochester: *J. Catal.* 95 (1985) 558
- [43] Y. Yokoi, H. Uchida: *Preprints Symposia Division of Petroleum, Am. Chem. Soc.* 42/4 (1997) 795
- [44] H. Arai, M. Machida: *Catal. Today* 22 (1994) 97
- [45] N. Mizuno, M. Yamato, M. Misono: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 887
- [46] T. Arakawa, G. Adachi: *Mat. Res. Bull.* 24 (1989) 529
- [47] H. Yamashita, M. Kishida: *Catal. Tod.* 33 (1991) 163

-
- [48] M. Iwamoto, W. Zhang, H. Yahiro,: Chem. Lett. (1992) 851
- [49] M. Iwamoto, W. Zhang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi: Langmuir 9 (1993) 2337
- [50] M. Iwamoto, W. Zhang: J. Mater. Sci. Lett. 12 (1993) 1197
- [51] K. Kaneko: Langmuir 3 (1987) 357
- [52] K. Kaneko: Characterization of porous Solids, K.K. Unger, J. Rouquerol (ed.), Elsevier Amsterdam (1988)
- [53] K. Kaneko: Colloid Surf. 37 (1989) 879
- [54] W. Karst: Adsorption aus der Gasphase, VCH Weinheim (1988)
- [55] K. Sattler: Thermische Trennverfahren, VCH Weinheim (1988)
- [56] H. Jüntgen: Staub, Reinhaltung der Luft 36 (1976) 281
- [57] P.W. Atkins: Physikalische Chemie, VCH Weinheim (1990)
- [58] G. Wedler: Adsorption, VCH Weinheim (1970)
- [59] G. Wedler: Chemisorption, Butterworths London (1976)
- [60] R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya: Advances in Catalysis and related Subjects, Academic Press New York, 17 (1967) 103
- [61] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, VCH Weinheim, Band 7 (1974)
- [62] O. Glemser, G. Rieck: Angew. Chem. 5 (1956) 182
- [63] H. Knözinger: Z. physik. Chem. 48 (1966) 151
- [64] R.B. King: Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley Chichester, Volume 1 (1994)
- [65] E. Riedel: Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Berlin (1994)
- [66] B.G. Linsen: Physical and chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic Press London (1970)
- [67] J. Hagen: Technische Katalyse, VCH Weinheim (1996)
- [68] I.F. Dirksen: Chemie-Technik 6 (1983) 36
- [69] C.J. Brinker, G.W. Scherer: Sol-Gel Science, Academic Press Boston (1990)
- [70] B.E. Yoldas: Amer. Ceram. Bull. 54/3 (1975) 286
- [71] B.E. Yoldas: Amer. Ceram. Bull. 54/3 (1975) 289
- [72] B.E. Yoldas: J. Mat. Sci. 10 (1975) 1856
- [73] A.F.M. Leenars, K. Keizer, A.J. Burggraaf: J. Mat. Sci. 19 (1984) 1077
- [74] J.-Y. Chane-Ching, L.C. Klein: J. Am. Ceram. Soc. 71/1 (1988) 83
- [75] J.-Y. Chane-Ching, L.C. Klein: J. Am. Ceram. Soc. 71/1 (1988) 86

- [76] B.E. Yoldas: *J. Appl. Chem. Biotech.* 23 (1973) 803
- [77] R. Gomez, V. Bertin, M.A. Ramirez, T. Zamudio, P. Bosch, I. Schifter: *J. Non-Crystalline Solids* 147 (1992) 748
- [78] K. Masuda, T. Sano, F. Mizukami, T. Takezaki, K. Kuno: *Appl. Catal. B* 4 (1994) 187
- [79] M. Guglielmi, G. Carturan: *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 16
- [80] S.J. Gregg, K.S.W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press London (1982)
- [81] J. Seifert, G. Emig: *Chemie Ingenieur Technik* 59 (1987) 475
- [82] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli: *Catal. Tod.* 41 (1998) 207
- [83] A. Saito, H.C. Foley: *AIChE Journal* 37/3 (1991) 429
- [84] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda: *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373
- [85] E. W. Washburn: *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921) 115
- [86] H. M. Rootare, C. F. Prenzlou: *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 3733
- [87] R. Hoffmann: *Dissertation, Universität Karlsruhe* (1990)
- [88] E.H. Korte: *Infrared and Raman Spectroscopy*, B. Schrader (ed.), VCH Weinheim (1995)
- [89] L. Reimer, G. Pfefferkorn: *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer Berlin (1977)
- [90] W. Weisweiler: *Quantitative Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse*, Expert Sindelfingen (1986)
- [91] A. R. West: *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Weinheim (1992)
- [92] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Pennsylvania (1974)
- [93] G. Schwedt: *Analytische Chemie*, Georg Thieme Stuttgart (1995)
- [94] H. Naumer, W. Heller: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Stuttgart (1990)
- [95] H. Friebolin: *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Weinheim (1988)
- [96] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Stuttgart (1992)
- [97] D.M. Grant, R.K. Harris: *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley New York, Volume 2 (1996)
- [98] G. Engelhardt, D. Michel: *High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley New York (1987)
- [99] D. Canet: *NMR – Konzepte und Methoden*, Springer Berlin (1991)

-
- [100] P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig: NMR – Basic Principles and Progress, Volume 31: Solid-State NMR II, Inorganic Matter, Springer Berlin (1994)
- [101] F. Kohlrausch: Praktische Physik, Teubner Stuttgart, Band 1 (1985)
- [102] W.J. Moore, D.O. Hummel: Physikalische Chemie, Walter de Gruyter Berlin (1986)
- [103] W. Weisweiler, F. Buchholz, S. Schmitzer, C. Walz: Technischer Bericht zum BMBF-Forschungsvorhaben „Stickoxidminimierung am Pkw-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch“, 19.01.1999
- [104] M. Streicher: Dissertation, Universität Karlsruhe (1990)
- [105] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Stuttgart (1995)
- [106] D.L. Guertin, S.E. Wiberley: J. Phys. Chem. 60 (1956) 1018
- [107] H. Schnöckel, R. Köppe, C. Limberg: Angew. Chem. 110/4 (1998) 512
- [108] O. Treutler: Dissertation, Universität Karlsruhe (1995)
- [109] T. Ziegler: Chem. Rev. 91 (1991) 651
- [110] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr: J. Phys. Chem. 100 (1996) 12974
- [111] O. Kriz, B. Casensky, A. Lycka, J. Fusek, S. Hermanek: J. Mag. Reson. 60 (1984) 375
- [112] W.L. Olson, L.J. Bauer: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 73 (1986) 187
- [113] L.F. Nazar, L.C. Klein: J. Am. Ceram. Soc 71/2 (1988) C85
- [114] J.J. Delpuech: in NMR of newly accesible Nuclei, Academic Press New York, Volume 2 (1983)
- [115] S. Komarneni, R. Roy, C.A. Fyfe, G.J. Kennedy: J. Am. Ceram. Soc. 68/9 (1985) C243
- [116] C.A. Fyfe, J.M. Thomas, J. Klinowski, G.C. Gobbi: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 259
- [117] J.M. Thomas, J. Klinowski, P.A. Wright, R. Roy: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 614
- [118] L.B. Alemany, G.W. Kirker: J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 6158
- [119] E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi: J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 1730
- [120] F.W. Lafferty, F. Turecek: Interpretation von Massenspektren, Akademischer Verlag Berlin (1995)
- [121] S. Hafner, F. Laves: Z. Krist. 115 (1961) 321

- [122] R. Marshall, S.S. Mitra: J. Chem. Phys. 43/8 (1965) 2893
- [123] S.S. Mitra: J. Chem. Phys. 93 (1963) 3031
- [124] A. Storr, K. Jones, A.W. Laubengayer: Inorg. Chem. 12/10 (1973) 3173
- [125] The Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories Philadelphia (1965)
- [126] H. Kraus, R. Prins, A.P.M. Kentgens: J. Phys. Chem. 100 (1996) 16336
- [127] E. Xue, K. Seshan, J.R.H. Ross: Appl. Catal. 11 (1996) 65
- [128] W. Weisweiler, F. Buchholz, S. Schmitzer, C. Walz: Technischer Bericht zum BMBF-Forschungsvorhaben „Stickoxidminimierung am Pkw-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch“, 10.07.1998
- [129] Y.S. Mok, I. Nam: Publikation in Vorbereitung, Chem. Eng. Technol.
- [130] M.A. Hitchman, G.L. Rowbottom: Coord. Chem. Rev. 42 (1982) 55
- [131] G. Centi, S. Perathoner, D. Biglino, E. Giamello: J. Catal. 151 (1995) 75
- [132] G. Kortüm, H. Quabeck: Ber. Bunsenges. 73/10 (1969) 1020
- [133] D.V. Pozdnyakov, V.N. Filimonov: Kinetics and Catalysis 14 (1973) 665
- [134] K. Nakamoto: Infrared Spectra of inorganic and coordination Compounds, John Wiley New York (1970)
- [135] B.O. Field, C.J. Hardy: J. Chem. Soc. (1964) 4428
- [136] F. Vratny: Appl. Spectroscopy 13/3 (1959) 59
- [137] N.D. Parkyns: Proceedings of the fifth international Congress on Catalysis, Miami Beach, 20.-26.8.1972, Elsevier Amsterdam, Volume 1 (1973)
- [138] A.L. Goodman, T.M. Miller, V.H. Grassian: J. Vac. Sci. Technol. A 16/4 (1998) 2585
- [139] H.H. Adler, P.F. Kerr: Am. Miner. 48 (1963) 839
- [140] A.A. Davydov: Infrared Spectroscopy of adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides, John Wiley New York (1984)
- [141] B.E. Yoldas: Ceram. Bull. 54/3 (1975) 286
- [142] Z. Cerny: Academy of Sciences of the Czech Republic, Rez: mündliche Mitteilung bisher unveröffentlicher Ergebnisse, August 1999
- [143] C.D. Bradley, R.C. Mehrotra: Metal Alkoxides, Academic Press London (1978)
- [144] C. Elschenbroich, A. Salzer: Organometallchemie, Teubner Stuttgart (1993)
- [145] T. Sirch: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997)
- [146] S. Schmitzer: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997)
- [147] C. Walz: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997)

-
- [148] W. Brötz, A. Schönbacher: Technische Chemie I, VCH Weinheim (1982)
- [149] R.E. Treybal: Mass-Transfer Operations, McGraw-Hill Tokio (1980)
- [150] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas, Springer Berlin (1997)
- [151] W. Wagner: Praktische Strömungstechnik, Technischer Verlag Gräefeling (1976)
- [152] W. Vauck, H. Müller: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1994)
- [153] N. Marshall: Encyclopedie des Gaz, Elsevier Amsterdam (1976)
- [154] D.R. Lide (ed.): Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press London (1994)
- [155] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: Chemische Reaktionstechnik, Georg Thieme Stuttgart (1992)
- [156] T.R. Marrero, E.A. Mason: J. Phys. Chem. Ref. Data 1/1 (1972) 84
- [157] Mass Spectral Data, American Petroleum Institute Research Project 44, University Texas (1982)
- [158] T. Clerc, E. Pretsch, J. Seibl: Structural Analysis of organic Compounds by combined Application of spectroscopic Methods, Elsevier Amsterdam (1981)
- [159] C.S. Kumar, U.S. Hareesh, A.D. Damodaran, K.G.K. Warriar: J. Europ. Ceram. Soc. 17 (1997) 1167
- [160] D. Papee, R. Tertian, R. Biais: Bull. Soc. Chim. 1301 (1958)
- [161] A.C. Pierre, D.R. Uhlmann: J. Non-Crystalline Solids 82 (1986) 271
- [162] H. Kraus, M. Müller, A.P.M. Kentgens: J. Phys. Chem. 102 (1998) 3862
- [163] K. Hardenberg: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1998)
- [164] T. Assih, A. Ayril, M. Abenoza, J. Phalippou: J. Mat. Sci. 23 (1988) 3326
- [165] A. Guinier: X-Ray Diffraction, Freeman and Company San Fransisco (1963)
- [166] G. Bergeret, P. Gallezot: Catalyst Characterization, Plenum Press New York (1994)
- [167] B.E. Warren: J. Appl. Phys. 12 (1941) 375
- [168] H.J. Bartsch: Mathematische Formeln, Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft Köln (1971)
- [169] J.S. Church, N.W. Cant: Appl. Catal. A 101 (1993) 105
- [170] B.O. Field, C.J. Hardy: Quart. Rev. Chem. Soc. 18 (1964) 361
- [171] R. Helmbold, D. Mullen, H. Ahsbahs, A. Klopsch, E. Hellner: Z. Krist. 143 (1976) 220

- [172] A.N. Terenin, W. Filimonov: Z. Elektrochem. 62 (1958) 180
- [173] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Berlin (1966)
- [174] H. Cohn, C.K. Ingold, H.G. Poole: J. Chem. Soc. (1952) 4272
- [175] K. Hadjiivanov, V. Bushev, M. Kantcheva, D. Klissurski: Langmuir 10 (1994) 464
- [176] M. Schneider: Dissertation, Universität Karlsruhe (1999)
- [177] V.A. Sadykov, S.L. Baron, V.A. Matyshak, G.M. Alikina, R.V. Bunina, A.Y. Rozovskii, V.V. Lunin, E.V. Lunina, A.N. Kharlanov, A.S. Ivanova, S.A. Veniaminov: Catal. Lett. 37 (1996) 157

Anhang

A) FTIR-Spektren

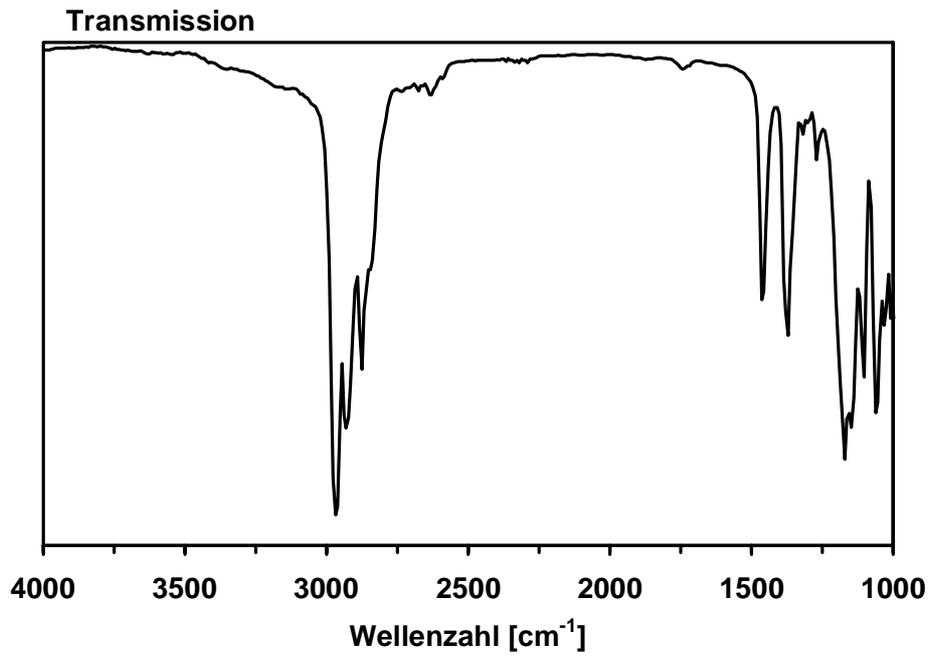


Abb. A-1: FTIR-Spektrum von ASB

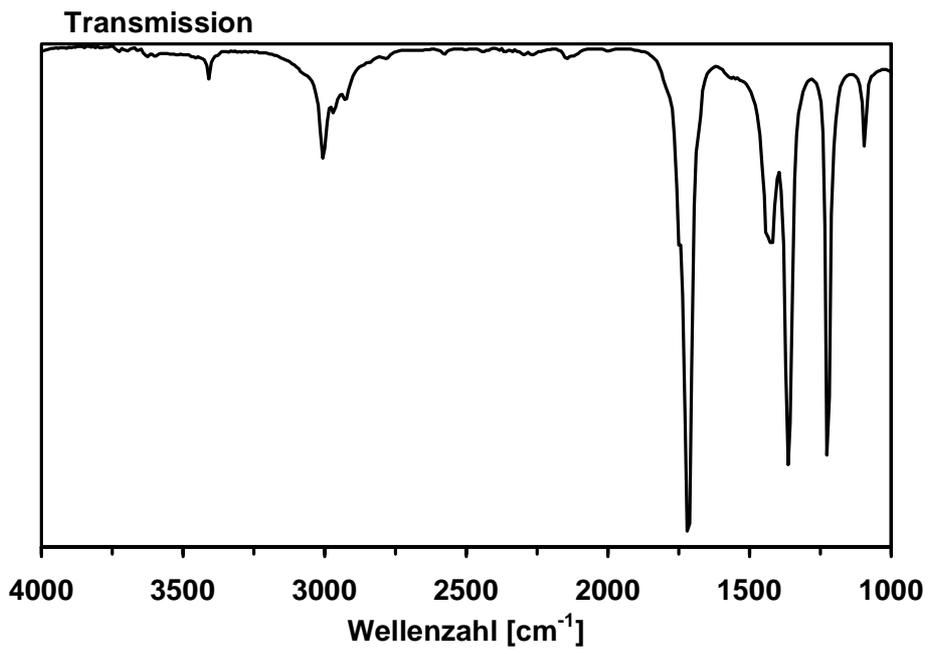


Abb. A-2: FTIR-Spektrum von Aceton

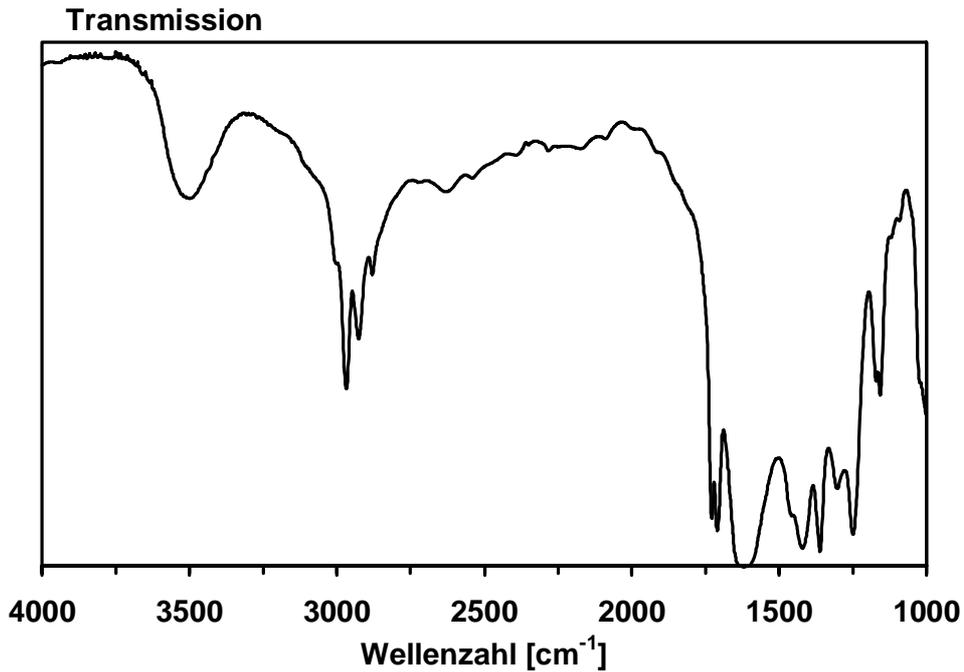


Abb. A-3: FTIR-Spektrum einer 1,2 M 2-Butanol/Aceton-Mischung

B) Kinematische Viskositäten

Gemäß Abschnitt 5.1.10 werden die kinematischen Viskositäten eines Lyosols, das eine Al-Konzentration von 2,00 mol/l aufweist, mit Hilfe eines Ubbelohde-Viskosimeters ermittelt. Die aus drei Messungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle B-1 zusammengefaßt.

Tab. B-1: Kinematische Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit

Zeit [min]	kinematische Viskosität [m ² /s]
0	$3,99 \cdot 10^{-6} (\pm 1,0 \%)$
120	$18,1 \cdot 10^{-6} (\pm 1,1 \%)$
210	$25,3 \cdot 10^{-6} (\pm 0,7 \%)$

C) Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik

In Abschnitt 6.2 wird hauptsächlich die unmittelbar meßbare Konzentration an NO_x als Kriterium für die Beurteilung des Sorptionsvermögens des zu untersuchenden Aluminiumpulver-Xerogels herangezogen. Daher ist es von großer Bedeutung, den Fehler dieser Meßgröße zu kennen.

Bei der Betrachtung der Fehlerquellen sind grundsätzlich zufällige und systematische Fehler zu unterscheiden. Zu den zufälligen Fehlern sind zum einen die Meßgenauigkeit des Chemilumineszenzdetektors $\Delta c_{\text{Analytik}}$, die laut Herstellerangaben bei 4 ppm liegt, und zum anderen die Genauigkeit der jeweiligen Massendurchflußregler zu berücksichtigen. Da die Durchflußregler im Verlauf eines Meßzyklus stationär arbeiten, ist die Gasdosierung als Fehlerquelle auszuschließen. Der zufällige Fehler $\Delta c_{\text{zufällig}}$ beläuft sich demnach auf 4 ppm.

Als systematische Fehler können die Genauigkeit des Kalibriergases Δc_{Gas} von 7 ppm und die Linearitätsabweichung des Meßgerätes $\Delta c_{\text{Linearität}}$, die 4 ppm beträgt, formuliert werden (beides Herstellerangaben). Aus der Annahme, daß sich diese beiden Fehler teilweise gegenseitig aufheben, wird zur Berechnung des gesamten systematischen Fehlers die quadratische Summe der Einzelbeiträge verwendet (Gleichung C-1). Daraus ergibt sich ein Fehler von etwa 8 ppm.

$$\Delta c_{\text{systematisch}} = \left(\Delta c_{\text{Gas}}^2 + \Delta c_{\text{Linearität}}^2 \right)^{1/2} . \quad (\text{Gl. C-1})$$

Auch für die Kombination der zufälligen und systematischen Komponenten zum Gesamtfehler Δc_{gesamt} ist davon auszugehen, daß sich beide Fehler zumindest zum Teil gegenseitig auslöschen. Aus diesem Grund wird wiederum quadratisch summiert (Gleichung C-2). Der Gesamtfehler beträgt somit rund 9 ppm.

$$\Delta c_{\text{gesamt}} = \left(\Delta c_{\text{zufällig}}^2 + \Delta c_{\text{systematisch}}^2 \right)^{1/2} . \quad (\text{Gl. C-2})$$

Mit Kenntnis von Δc_{gesamt} kann der relative Fehler Δc_{rel} als Funktion der Konzentration berechnet werden (Gleichung C-3).

$$\Delta c_{\text{rel}} = \frac{\Delta c_{\text{gesamt}}}{c} \cdot 100 \text{ [\%]} . \quad (\text{Gl. C-3})$$

Diese Funktion ist in Abbildung C-1 dargestellt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit der relative Fehler ausschließlich bei NO_x -Konzentrationen oberhalb 10 ppm dargestellt wird. Es ist ersichtlich, daß ein relativer Fehler kleiner 10 % bei NO_x -Konzentrationen größer 90 ppm vorliegt.

Aus analogen Überlegungen ergibt sich für die Messung der Konzentrationen von Sauerstoff und Wasser jeweils ein gesamter Fehler von 7 ppm. Daraus folgt, daß der relative Fehler in beiden Fällen kleiner als 10 % ist, wenn die Konzentration größer als 60 ppm wird.

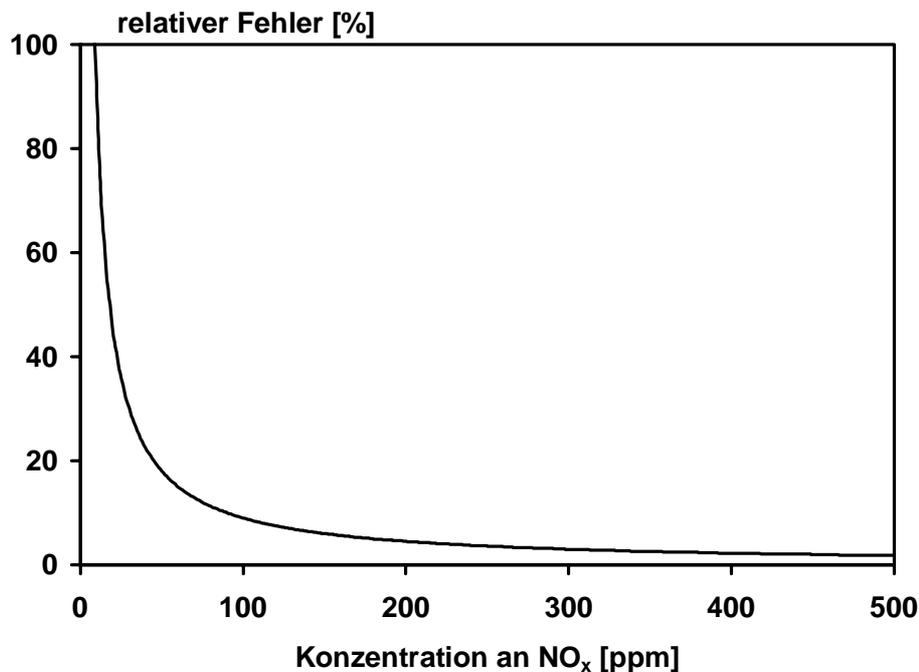


Abb. C-1: Relativer Fehler in Abhängigkeit von der Konzentration an NO_x

D) Berechnung der am Xerogel eingespeicherten Gasmenge

Aus dem bei der jeweiligen Temperatur vorliegenden Volumenanteil $x_i(T)$ (in ppm) der Komponente i kann nach Gleichung D-1 der Anteil A_i der desorbierten Komponente i am Gesamtvolumen V_{ges} , welches während der Dauer des TPD-Experiments geflossen ist, berechnet werden:

$$A_i = \frac{\int_{T_{\text{Anfang}}}^{T_{\text{Ende}}} x(T)_i^{\text{aus}} dT}{\Delta T} \quad (\text{Gl. D-1})$$

Hierbei entspricht ΔT der Differenz [K] der Temperatur des Gasstroms zu Beginn und am Ende des Experiments.

Das Gesamtvolumen V_{ges} kann aufgefaßt werden als

$$V_{\text{ges}} = \frac{\dot{V} \cdot \Delta T}{H} \quad [\text{l}] \quad , \quad (\text{Gl. D-2})$$

wobei \dot{V} dem Volumenstrom [l/h] und H der Heizrate [K/h] entspricht.

Das Gesamtvolumen $V_{\text{ges},i}$ der desorbierten Komponente i errechnet sich dann nach Gleichung D-3 als

$$V_{\text{ges},i} = V_{\text{ges}} \cdot A_i \cdot 10^{-6} \quad [\text{l}] \quad . \quad (\text{Gl. D-3})$$

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes, das Molvolumen V_m eines Gases beträgt bei 293 K und 1 atm 24,0 l/mol, läßt sich schließlich aus Gleichung D-4 die gesamte desorbierte Stoffmenge n_i berechnen:

$$n_i = \frac{V_{\text{ges},i}}{V_m} \quad [\text{mol}] \quad . \quad (\text{Gl. D-4})$$

Die Anwendung des idealen Gasgesetzes stellt an dieser Stelle lediglich eine Näherung dar. Da allerdings die sorbierten Mengen an Stickoxid im wesentlichen nur untereinander verglichen werden, wird diese Vereinfachung als gerechtfertigt angesehen.

E) Produktspektrum bei der Beaufschlagung des Xerogels mit NO₂ in Diesel-Modellabgas

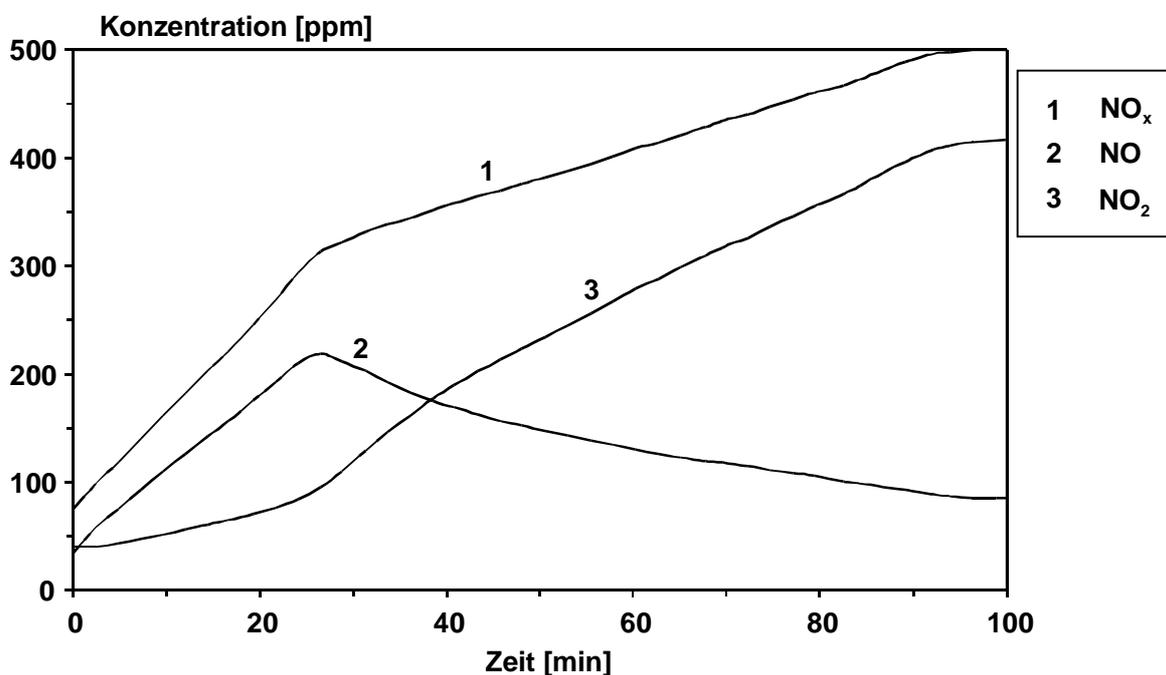


Abb. E-1: Beaufschlagung des Xerogels mit NO₂ in Diesel-Modellabgas bei 50 °C (s. Tabelle 6-9); Konzentrationen an NO_x, NO und NO₂ in Abhängigkeit von der Zeit

F) Lineare Regression

Zur Bestimmung eines angenommenen linearen Zusammenhangs von N Meßwerten $(x_1, y_1), \dots, (x_N, y_N)$ wird die Anpassung der Gerade $y=A+Bx$ mit Hilfe der linearen Regression durchgeführt. Unter Anwendung dieses des analytischen Verfahrens werden sogenannte Bestwerte für die Konstanten A und B ermittelt. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß der Fehler der gemessenen Werte x_i gegenüber den Fehlern der ermittelten Werte y_i stets vernachlässigbar ist und alle Unsicherheiten von y_i in etwa gleich groß sind [15].

Das Verfahren der linearen Regression liefert Schätzwerte für die Konstanten A und B, woraus sich für den Fehler Δy der Meßwerte y_1, \dots, y_N folgende Gleichung ergibt:

$$\Delta y = \left(\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (y_i - A - Bx_i)^2 \right)^{1/2} . \quad (\text{Gl. F-1})$$

Aus der einfachen Fortpflanzung der Fehler von y_1, \dots, y_N kann der jeweilige Fehler ($\Delta A, \Delta B$) von A und B nach Gleichung F-2 bzw. F-3 ermittelt werden:

$$\Delta A = \left[\frac{\Delta^2 y \sum_{i=1}^N x_i^2}{N \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \right]^{1/2} . \quad (\text{Gl. F-2})$$

$$\Delta B = \left[\frac{N \Delta^2 y}{N \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \right]^{1/2} . \quad (\text{Gl. F-3})$$

Lebenslauf

Name: Sven Kureti

Geburtsdatum: 09.11.1968

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbesuch:

1975-1979 Bolanden-Grundschule in Wiesental

1979-1988 Copernicus-Gymnasium in Philippsburg

Mai 1988 Abitur

Studium:

Okt. 1988 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)

Okt. 1991 Diplomvorprüfung

Juli 1995 Diplomhauptprüfung

Aug. 1995 – Feb. 1996 Diplomarbeit am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH) in Zusammenarbeit mit der Daimler-Benz AG Stuttgart

Beruflicher Werdegang:

März – April 1996 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH)

seit Mai 1996 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH)