

# Edelmetall beladene Indiumoxid Aerogelkatalysatoren für die Methanol- Dampfreformierung

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat)

vorgelegt

dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

M. Sc. Lukas Johannes Thoni

eingereicht am 12.05.2023

Disputation am: 11.09.2023

1. Gutachter Prof. Dr. Alexander Eychmüller
2. Gutachter Jun. Prof. Dr. Pavel Gurikov

Die Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2019 bis Februar 2023 im Institut für  
Physikalische Chemie der TU Dresden angefertigt.

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungen.....	V
Einleitung.....	1
1 Stand in der Literatur .....	3
1.1 Methanol-Dampfreformierung und Energiespeicherung.....	3
1.2 Metalle auf Trägeroxiden.....	4
1.3 Trocknung von nassen Gelen .....	7
1.4 Maschinelles Lernen und Experimentplanung .....	9
2 Experimentalteil.....	15
2.1 Epoxidmethode.....	15
2.1.1 Standardsynthese Indiumoxid-Aerogel.....	15
2.1.2 Synthese von reinen Indiumoxid-Aerogel Monolithen.....	15
2.1.3 Synthese von 10 m% Pt beladenen Indiumoxidgelen.....	15
2.1.4 Synthese von 10 m% Pd beladenen Indiumoxidgelen.....	16
2.2 Wässrige Synthese.....	16
2.2.1 Wässriges Indiumhydroxid Sol .....	16
2.3 Maschinelles Lernen.....	17
2.3.1 Optimierung nach Gelvolumen .....	17
2.4 Temperaturbehandlung .....	17
2.5 Trägermaterialien.....	18
2.5.1 Silica mit Makroporen durch Emulsionstemplat.....	18
2.5.2 Synthese von Polystyrolmikrosphären .....	18
2.5.3 Silica mit Makroporen durch Polystyroltemplat JK 019.....	18

2.5.4	Zinkoxid Sol .....	19
2.5.5	Pd/ZnO Aggregate .....	19
2.6	Trocknungsmethoden .....	19
2.6.1	Überkritische Trocknung aus reinem CO <sub>2</sub> .....	19
2.6.2	Überkritische Trocknung aus CO <sub>2</sub> - Ethanolgemisch .....	20
2.6.3	Gefriertrocknung.....	20
2.6.4	Trocknung unter Atmosphärendruck.....	20
2.6.5	Trocknung unter Atmosphärendruck mit NOVEC 7000.....	21
2.7	Aktivierung der Aerogelkatalysatoren und MSR Katalyse.....	21
3	Ergebnisse und Diskussion.....	22
3.1	Rückblick auf die eigene Masterarbeit.....	22
3.1.1	Synthesen über Epoxidmethode .....	22
3.1.2	Ansätze in der wässrigen Synthese .....	24
3.2	Fortsetzung der wässrigen Synthese.....	26
3.3	Wässrige Synthese und Experimentplanung über Maschinelles Lernen.....	29
3.3.1	Erste Erfahrung mit Experimentdesign durch Bayesianische Optimierung	29
3.3.2	Beobachtungen und Schlussfolgerungen aus der ersten Anwendung von EDBO	30
3.3.3	Optimierung nach Gelvolumen der Solvogele.....	31
3.4	Inerte Trägermaterialien.....	42
3.4.1	Silica Träger .....	42
3.4.2	Beladung der Trägermaterialien.....	48
3.5	Trocknungsmethoden .....	54
3.6	Temperaturverhalten der Oberfläche und Morphologie.....	65
3.6.1	Stegbreitenvergrößerung über die Temperatur .....	65
3.6.2	ATR-FT-IR Untersuchungen.....	70

3.6.3	Kristallinität der getemperten Proben.....	72
3.7	Ergebnisse in der Katalyse der Methanol-Dampfreformierung.....	74
3.7.1	Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
3.7.2	Pt/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
3.7.3	Beladungsreihe Pt/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	83
	Zusammenfassung und Ausblick.....	86
4	Quellen.....	89
5	Geräte und Parameter .....	98
5.1	Rasterelektronenmikroskopie .....	98
5.2	Transmissionselektronenmikroskopie .....	98
5.3	Dynamische Lichtstreuung.....	98
5.4	Physisorption.....	98
5.5	Pulver-Röntgendiffraktometrie.....	99
5.6	Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse.....	99
5.7	ICP-OES.....	99
5.8	Quecksilber Porosimetrie.....	100
5.9	Aktivierung der Aerogelkatalysatoren und Katalyse.....	100
6	Chemikalien.....	102
	Danksagungen .....	105
7	Anhang.....	107
7.1	IR Referenzspektren .....	107
7.1.1	Ammoniumnitrat.....	107
7.1.2	Indium (III) chlorid Monohydrat.....	110
7.1.3	Indiumnitrat hydrat.....	112
7.1.4	Urotropin.....	114

7.1.5	Natriumborhydrid .....	116
7.2	Code für Experimentplanung über Maschinelles Lernen .....	118
7.2.1	Erstellen der Umgebung und Import von benötigten Python Paketen.....	118
7.2.2	Erstellen des Parameterraums .....	118
7.2.3	Eintragen der Ergebnisse nach jedem Batch .....	121
7.2.4	SHAPLEY Werte.....	125
7.2.5	Basen und Stabilisator Interaktionen .....	125
7.2.6	Basen und Salz Interaktionen.....	127
7.2.7	Einfluss von Stabilisatorgewicht und Stabilisatorart.....	127
7.2.8	Ohne Stabilisator, mit anderen Parameter Einflüssen .....	128
7.2.9	Zitronensäure und andere Parameterinteraktionen .....	129
7.2.10	Trinatriumcitrat und andere Parameterinteraktionen .....	131
7.3	EDBO Experiment Batches .....	133
	Versicherung .....	143

# Abkürzungen

Ads.....	Adsorption
aq.....	wässrig engl. <i>aqueous</i>
bzw.....	beziehungsweise
Des.....	Desorption
DLS.....	Dynamische Lichtstreuung
DMSO.....	Dimethylsulfoxid
EDBO.....	Experimentdesign durch Bayesianische Optimierung
EDTA.....	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX.....	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Eq.....	Äquivalente
et al.....	und Andere
GPR.....	Gauß'sche Prozess Regression
ICP-OES.....	induktiv gekoppeltes Plasma induzierte optische Emissionsspektroskopie
<i>in situ</i> .....	während des Experiments
FT-IR.....	Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie
M.....	molar für Konzentrationen in mol L <sup>-1</sup>
m%.....	Masseprozent
MSR.....	engl. <i>Methanol Steam Reforming</i> , Methanol-Dampfreformierung
PEG.....	Polyethylenglykol
PrO.....	Propylenoxid
PS.....	Polystyrol
PSD.....	Porengrößenverteilung
PVA.....	Polyvinylalkohol
PVP.....	Polyvinylpyrrolidon
PXRD.....	Pulverröntgendiffraktometrie
REM.....	Rasterelektronenmikroskopie
RMSI.....	engl. <i>Reactive Metal-Support Interaction</i> , Reaktivmetall-Träger-Interaktion
RT.....	Raumtemperatur

SAED.....	engl. <i>Selected Area Electron Diffraction</i> ,	ortsspezifische Elektronenbeugung
sat .....	saturiert, gesättigt	
SSA .....	Spezifische Oberfläche	
STEM-EDX .....	gerasterte Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie	
TEM .....	Transmissionselektronenmikroskopie	
TGA-DSC.....	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Dynamischer Scanning Kalorimetrie	
TPV .....	Totales Porenvolumen	
V .....	Volumen	

# Einleitung

Aerogele - Festkörper, die überwiegend aus Luft bestehen. Der Kontrast dieser so gegensätzlichen Aggregatzustände, fest und gasförmig, in einem Material ergibt einen fesselnde Substanz. Seit der Entdeckung vor 90 Jahren wecken Aerogele das Interesse von Forschern und der Allgemeinheit.<sup>1</sup> Diese luftigen, nahezu schwerelos wirkenden Materialien faszinieren durch ihr oftmals transparentes Erscheinungsbild. Der Forscher Samuel Kistler wird in der Aerogel Gemeinde mit seiner 1931 veröffentlichten Schrift als Entdecker dieser Materialien gefeiert.<sup>1</sup> Er stellte erstmals Aerogele aus Silica und organischen Biopolymeren her, ohne konkrete Vorstellungen über potentielle Anwendungen zu präsentieren. Zum Stand dieser Arbeit lassen sich Aerogele aus allen nur erdenklichen Materialien herstellen: Oxide, Metalle, Halbleiter, synthetische und natürliche Polymere und Kohlenstoff.<sup>2-6</sup> Kurz gesagt, nahezu alle Stoffe, welche über Sol-Gel-Chemie und deren Modifikationen zugänglich sind. So bunt und vielfältig wie der Materialkatalog, sind mittlerweile auch ihre Anwendungen als thermische Isolatoren in Häusern, Tiefseepipelines oder der Luft- und Raumfahrttechnik, Gassensorik, Medizin, Superabsorbent bis hin zum Einsatz als Katalysatoren.<sup>7-12</sup> Letztere Anwendung bedarf der Untersuchung einiger kritischer Fragen. Sind diese fragilen Materialien den jeweiligen Reaktorbedingungen gewachsen? Können Sie mit kommerziellen Katalysatoren konkurrieren oder diese sogar übertreffen? Lassen sich diese Materialien wirtschaftlich und reproduzierbar verwirklichen?

Im Zentrum stehen die Systeme von Platin und Palladium beladenen Indiumoxid-Aerogelen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit als Katalysatoren für die Methanol-Dampfreformierung.<sup>13</sup> Diese Reaktion ermöglicht aus der Umsetzung von Wasser und Methanol die Produktion von Wasserstoff für Brennstoffzellen und kann so einen Beitrag für eine nachhaltigere Energiewirtschaft leisten. Methanol reiht sich in eine Kandidatenliste der aussichtsreichsten Speichermoleküle für elektrische Energie in chemischen Bindungen ein.<sup>14</sup> Im ersten Schritt wird dazu zunächst Wasserstoff aus Stromüberschüssen von erneuerbaren Energien gewonnen. Eine effiziente Einspeicherung und Freisetzung von Wasserstoff in Methanol im Kreislauf wird jedoch nur



in Kombination mit Hochleistungskatalysatoren vorstellbar. Diese unterdrücken Nebenprodukte, beeinflussen das Reaktionsgleichgewicht und können so die gewünschten Reaktionen effizienter machen. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die Konzepte des Einsatzes von Aerogelkatalysatoren beleuchtet und diskutiert.

Zunächst befasst sich diese Arbeit mit dem Stand der Literatur im Kapitel 1 mit den Themen der Methanol-Dampfreformierung, allgemein der Beladung von Oxiden mit Metallen, der Sol-Gel Chemie und Trocknungstechniken. Beschreibungen der Experimente und Messprozeduren sind jeweils in Kapitel 2 und 5 zu finden.

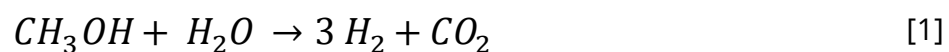
Die Diskussion der Ergebnisse beginnt in den Abschnitten 3.1 und 3.2 mit einer Übersicht von Aerogelen aus den Synthesen über die Epoxid assistierte Gelierung und die neu entwickelte wässrige Route. Am Beispiel der wässrigen Synthese werden anschließend die Ergebnisse zur Experiment Design über Bayesianische Optimierung erläutert. Grundlagen zu dieser Thematik sind in Abschnitt 1.4, die Ergebnisse der Experimente und Validierung in den Abschnitt 3.3, sowie der zugehörige Code im Anhang 7.2 zu finden.

Obwohl Aerogele nun schon länger als Wundermaterialien gelten, wurde der breite Einsatz in größerem Maßstabe durch die aufwendige Trocknungstechnik eingeschränkt. Dieser Thematik wird sich in Kapitel 3.5 gewidmet, indem unterschiedliche Trocknungstechniken gegenübergestellt werden um deren Praktikabilität und Einfluss auf Platin beladene Indiumoxid-Aerogele zu untersuchen. Zum Einsatz als Katalysator bedarf es schließlich noch einiger Vorbehandlungsschritte, welche in Kapitel 3.6 bezüglich reiner Indiumoxid-Aerogele und Kapitel 3.7 im Kontext der Platin und Palladium beladenen Indiumoxid-Aerogele detaillierter beleuchtet werden. Dabei wird hauptsächlich der Einfluss der Temperatur in Kombination mit oxidativer oder reduktiver Atmosphäre auf die Struktur und Oberfläche der Proben untersucht. Final steht der Einsatz der Aerogelkatalysatoren im Reaktor der Methanol-Dampfreformierung an, welcher von den Kollegen an der TU Chemnitz durchgeführt wurde und ebenfalls in Kapitel 3.7 beschrieben ist.

# 1 Stand in der Literatur

## 1.1 Methanol-Dampfreformierung und Energiespeicherung

In Anbetracht des Klimawandels und der Umstellung auf erneuerbare Energien werden nach der Studie zur „Sektorkopplung“ von *Ausfelder et al.* konkrete Ziele für die erfolgreiche Umsetzung in Deutschland abgeleitet.<sup>15</sup> Die Verknüpfung der Energiesektoren, Wärme, Strom und Gas lässt sich unter anderem durch synthetisch hergestellte Kraftstoffe aus überschüssigem Strom von erneuerbaren Energien umsetzen. Diese Herstellungsprozesse werden im Allgemeinen auch unter „power-to-gas“ und „power-to-liquid“ zusammengefasst.<sup>16</sup> Ein geeignetes Speichermolekül ist Methanol, welches eine unkompliziertere und ökonomischere Lagerung als Wasserstoff hat.<sup>14,17</sup> Umgekehrt zur Bildung von Methanol aus Wasserstoff und CO<sub>2</sub>, erfolgt die Freisetzung von Energie in Form von Wasserstoff durch die Methanol-Dampfreformierung (siehe Gleichung 1), kurz MSR (engl. *methanol steam reforming*).<sup>18</sup> Die Dampfreformierung ist aus verschiedenen Ausgangsmolekülen wie Alkoholen oder Methan möglich,<sup>19,20</sup> zeigt jedoch für Methanol das größte Wasserstoff-zu-CO<sub>2</sub> Verhältnis im Produktstrom nach folgender Reaktionsgleichung [1].



Die Methanol-Dampfreformierung konkurriert mit der Methanolersetzung [2] als Nebenreaktion und wird ebenfalls durch das Wassergasgleichgewicht [3] beeinflusst. Das entstehende wasserstoffreiche Gasgemisch kann dann z.B. direkt in Hochtemperatur Protonen-Austausch-Membran Brennstoffzellen zur Stromgewinnung eingesetzt werden.<sup>14,21</sup> Da Kohlenmonoxid für die meisten Niedrigtemperatur Brennstoffzelltypen den Katalysator vergiftet, wird die MSR Katalyse durch den Parameter der CO<sub>2</sub>-Selektivität angegeben. In anderen Worten ist es ein Maß dafür, wie stark der Katalysator die Nebenreaktionen und die Bildung von Kohlenmonoxid unterdrückt. Gängige Katalysatorsysteme für MSR sind gemischte Metall/Metalloxid Systeme, wobei davon

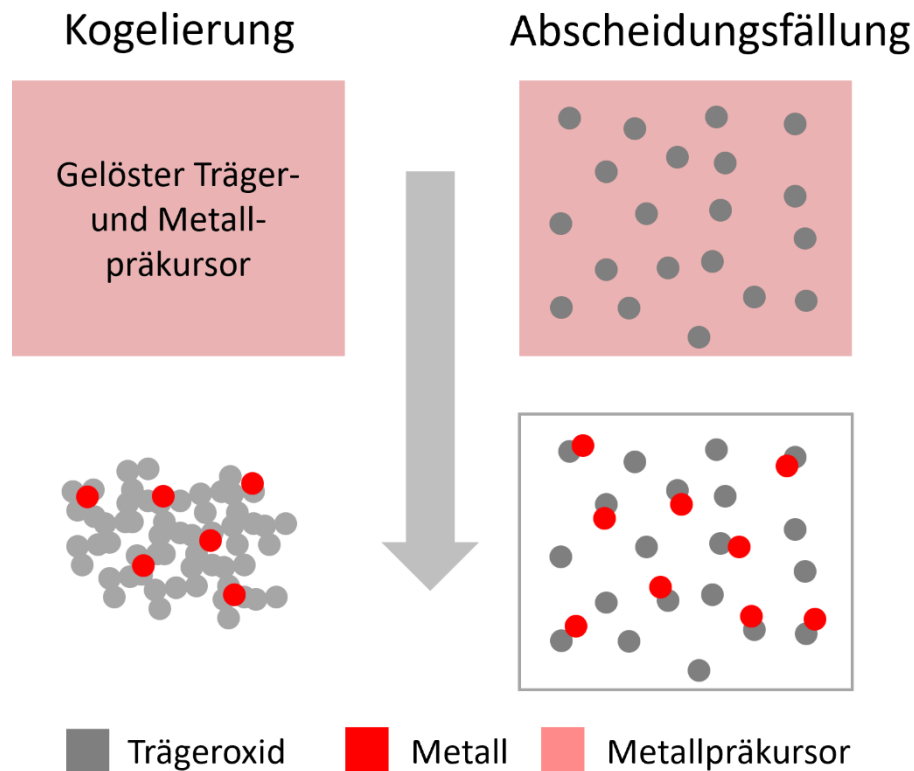
ausgegangen wird, dass beide Komponenten an der Reaktion beteiligt sind.<sup>22</sup> Kommerzielle Katalysatoren bestehen aus dem System Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>23</sup> In diesem Material neigen jedoch die Kupferpartikel unter den Reaktorbedingungen dazu große, massive Domänen auszubilden, wodurch die Katalysatorleistung reduziert wird.<sup>24</sup> Auf der Suche nach Alternativen zu diesem System wurden in der Veröffentlichung von *Iwasa et al.* in einer breiten Sichtung für verschiedene Übergangsmetall/Metalloxid-Systeme (PdGa, PdIn, PtIn, PdZn) hohe CO<sub>2</sub> Selektivitäten in der MSR verzeichnet.<sup>25</sup> In diesen Experimenten wurden kommerzielle oxidische Festkörperkatalysatoren mit spezifischen Oberflächen von 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> bis 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> eingesetzt. Diese wurden mit den zugehörigen Edelmetallsalzen imprägniert und im Wasserstoffstrom reduziert. Die Arbeitshypothese des Einsatzes von Aerogelen besteht nun in der Erhaltung der exzellenten inhärenten Selektivitäten der Materialien bei Vergrößerung der Aktivität durch eine größere spezifische Oberfläche und ein ausgeprägtes Porensystem.<sup>26,27</sup> Ein weiterer Unterschied besteht in der Syntheseroute als Kogelierung von Metall und Oxid im Gegensatz zur Imprägnierung (siehe Abschnitt 1.2) , worüber eine homogene Verteilung und hohe Beladung mit den Edelmetallen erreicht werden kann. Die nanopartikuläre Zusammensetzung von diesen Aerogelsystemen könnte so auch weitere synergistische Effekte zwischen Reaktiv-Metall und Träger-Oxid (RMSI für engl. *reactive metal support interaction*) begünstigen.<sup>28,29</sup>

In einer ersten Demonstration konnte bereits der erfolgreiche Einsatz von ZnPd/ZnO-Aerogelen als Katalysatoren in der MSR gezeigt werden.<sup>30</sup> Trotz einer hohen Selektivität und Aktivität in der MSR zeigten diese Gele eine geringe Stabilität unter den Reaktorbedingungen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit Indiumoxid mit den Metallen Platin und Palladium beladen, sowie weitere mögliche Trägermaterialien synthetisiert und charakterisiert.

## 1.2 Metalle auf Trägeroxiden

Katalysatoren können so unterschiedlich sein, wie die Reaktionen, bei welchen sie eingesetzt werden. Im Folgenden wird genauer auf die Arten der Beladung von Metalloxiden mit Metallen eingegangen. Dafür wird sich zumeist entweder der Sol-Gel-Chemie oder der Beladung durch Imprägnierung bedient.<sup>31,32</sup> Aus naheliegenden

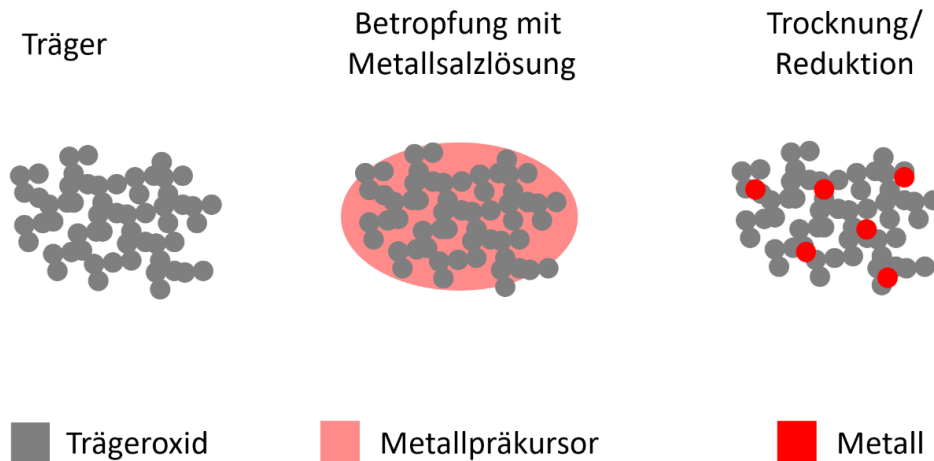
Gründen werden, wenn vorhanden, Beispiele des Indiumhydroxids bzw. Indiumoxids und deren Beladung mit Metallen zitiert. In Abbildung 1 ist eine schematische Übersicht über die Vorgänge der Kogelierung und Abscheidungs-fällung gezeigt.



**Abbildung 1** Überblick von Methoden zur Beladung durch Sol-Gel-Chemie entweder durch gleichzeitige Gelierung von Metalloxid und Metall oder durch Abscheidung des Metalls auf einem bereits in Lösung dispergierten Träger.

Das Prinzip der Abscheidungs-fällung wird in der Arbeit von *Ivanovskaya* et al. am System Gold/Indiumoxidnanokompositmaterialien angewendet.<sup>33</sup> Es wird im ersten Schritt ein Sol/Niederschlag von Indiumhydroxidpartikeln gebildet, welcher jedoch nicht genauer beschrieben wird. Zu der dispergierten Lösung des Hydroxids wird nun Tetrachlorogoldsäure zugegeben, welche sich an den dispergierten Partikeln abscheidet. Die Dispersion wird abschließend getrocknet und als Dünnschichtfilm präpariert. In der vorliegenden Arbeit wird erstmalig das Prinzip der Kogelierung bezüglich der Systeme Platin bzw. Palladium und Indiumoxid angewendet. Als Reaktion wird hierfür die Epoxid assistierte Gelierung nach *Gash* et al.<sup>34</sup>, im folgenden auch Epoxidmethode bzw. abgekürzt EpM, angewendet.

In der Methodik der Nassimprägnierung wird zuerst der Träger hergestellt, auf welchem anschließend die Beladung in Form von Salzlösungen aufgetropft wird. Diese Technik wird in den Abschnitten 2.5, sowie 3.4 am System von Silicatträgern und der Betropfung durch kolloidale Aggregate aus Zinkoxid und Palladium vorgestellt und diskutiert.



**Abbildung 2 Grafische Darstellung einer typischen Nassimprägnierung über die Schritte der Betropfung mit einer Metallsalzlösung. Anschließende Trocknung bzw. Reduktion führt zur Ausbildung von Nanopartikeln des Metalls auf dem Trägeroxid.**

Die Methode der Nassimprägnierung ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt und kann unter anderem in den Arbeiten von *D. Liu et al* und *X. Liu et al.* nachvollzogen werden.<sup>35,36</sup> Hier werden kommerzielle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit wässrigen Lösungen von Platin- und Indiumpräkursoren betropft. Nach einer Trocknung mit anschließender Kalzination und Reduktion wird das System  $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  erreicht.

Ebenso wird diese Methode in der Veröffentlichung von *Men et al.* angewendet.<sup>37</sup> Lösungen von Indium(III)nitrat und Palladium(II)nitrat werden gleichzeitig auf eine Alumina Grundierung (engl. *washcoat*) aufgetropft und im Reaktor reduziert, sowie hinsichtlich der Katalyse der MSR getestet. *Romanovskaya et al.* stellen eine Synthese vor, in welcher poröse Indiumoxid-Dünnschichtfilme mit Gold und Platinpräkursoren für eine Anwendung als Gassensoren betropft werden.<sup>38</sup>

Weniger verbreitete Methoden der Beladung beinhalten die Schmelzinfiltration, bei der sich der niedrige Schmelzpunkt von Nitratsalzen zu Nutze gemacht wird.<sup>39</sup> Die Nitrate

schmelzen auf dem porösen Trägermaterial und besetzen offene Poren, wodurch eine Beladung erzeugt werden kann. Ebenso ist die Technik der Atomlagenabscheidung zu nennen, welche die Auftragung weniger Monolagen von Metallatomen auf der Oberfläche von Trägeroxiden ermöglicht.<sup>40,41</sup>

### 1.3 Trocknung von nassen Gelen

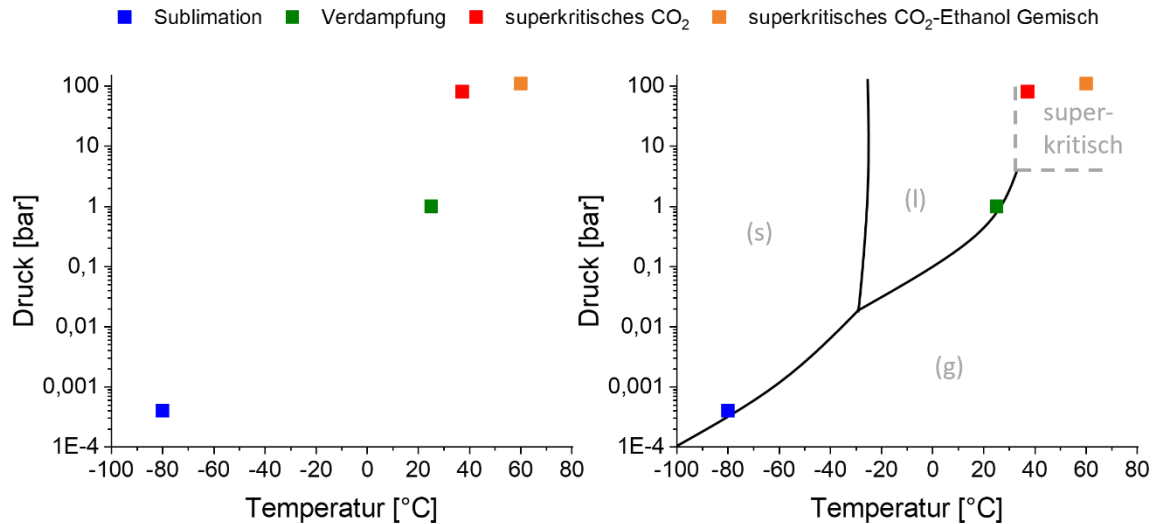
Um Solvogelee zu trocknen lassen sich unterschiedliche Trocknungsmethoden anwenden. Der technisch am wenigsten aufwändige und vermutlich historisch am frühesten belegte Weg zur Trocknung von Silicagelen stellt die Verdampfung dar.<sup>42</sup> Bei Umgebungsdruck entweicht das Lösungsmittel in die Atmosphäre und verlässt so das Gelnetzwerk.<sup>43,44</sup> Problematisch sind hier, bedingt durch die meist geringe Stabilität des Gelnetzwerks, auftretende Kapillarkräfte zwischen dem Lösungsmittel und den Gelsträngen. Diese Kräfte genügen, um die Poren von nanoskaligen Gelen kollabieren zu lassen, wodurch der gesamte Gelkörper einer starken Schrumpfung unterliegt.<sup>45</sup> Um diese Problematik zu umgehen werden im Folgenden unterschiedliche Ansätze erläutert. Eine Trocknung durch Verdampfung der Porenflüssigkeit kann durch eine Erhöhung der Stabilität der Gele oder Abschwächung der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und dem Gel möglich gemacht werden. Dies geschieht entweder durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels oder einer Veränderung der Oberflächenchemie des Gels. Zur Erhöhung der Stabilität des Gels werden z.B. Polymere als Kreuzverbinder zur Erhöhung der Interkonnektivität der Gelstränge eingesetzt.<sup>46</sup> Ein hydrophobes Lösungsmittel mit geringer Oberflächenspannung und einem hohen Dampfdruck, NOVEC 7000, wird ebenfalls in dieser Arbeit zur Trocknung unter Umgebungsbedingungen eingesetzt (siehe Abschnitt 3.5).<sup>47</sup> Hydrophobe Gele zeigen durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den Gelwänden einen sogenannten „*springback*“, zu deutsch Rückfederungs-Effekt durchlaufen, welcher dem Porenkollaps entgegenwirkt.<sup>48</sup>

Dagegen werden bei der superkritischen Trocknung Verdampfungsprozess und damit auftretende Kapillarkräfte umgangen, indem das Lösungsmittel in den Poren aus dem flüssigen in den superkritischen und schließlich den gasförmigen Zustand gebracht wird, ohne dass die Flüssig-Gas-Phasengrenze überschritten wird. Dies lässt sich z.B. direkt aus einer ethanolischen Gelierungslösung realisieren, erfordert jedoch hohe

Prozessanforderungen an Sicherheit und Autoklaventechnik. So wurden z.B. die ersten Aergole von *Kistler* über superkritisches Ethanol getrocknet.<sup>1</sup>

Weitaus verbreiteter ist der Lösungsmittelaustausch im Autoklav von Ethanol zu flüssigem CO<sub>2</sub> und dessen Nutzung des niedriger gelegenen superkritischen Punktes nach der *Tewari* Methode.<sup>49</sup> Nachteil dieser Methode ist ein diffusionslimitierter, zeitaufwändiger Lösungsmittelaustausch im Autoklav. Bei höherem Druck und höherer Temperatur kann auch ein superkritisches Zwei-Komponenten Gemisch von CO<sub>2</sub> und Ethanol erreicht werden, wodurch der Lösungsmittelaustausch bedingt durch die geringe Viskosität des superkritischen Fluides beschleunigt werden kann.<sup>50</sup> Dies reduziert die Verweilzeit der Proben im Autoklav von einem Tag auf zwei Stunden.

Eine insbesondere aus der Lebensmitteltechnologie bekannte Trocknungsmethode stellt die Gefriertrocknung dar. Dazu wird das Lösungsmittel, meist Wasser oder tert-Butanol, in den Poren durch Temperaturabsenkung zum Erstarren gebracht und lässt sich anschließend durch Sublimation aus dem Gelnetzwerk entfernen. Eine vereinfachte Übersicht der Druck und Temperaturparameter der Porenflüssigkeit von den erläuterten Trocknungsmethoden ist in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3** Vergleich von Druck und Temperatur der in dieser Arbeit angewendeten Ansätze zur Geltrocknung. Rechts ist ein unspezifisches, allgemeines Phasendiagramm der Porenflüssigkeit in Grau eingefügt um die Phasenübergänge zu visualisieren. (s) fest, (l) flüssig (g) gasförmig. Der Aggregatzustand der Porenflüssigkeit muss sich über die Trocknung von flüssig nach gasförmig ändern.

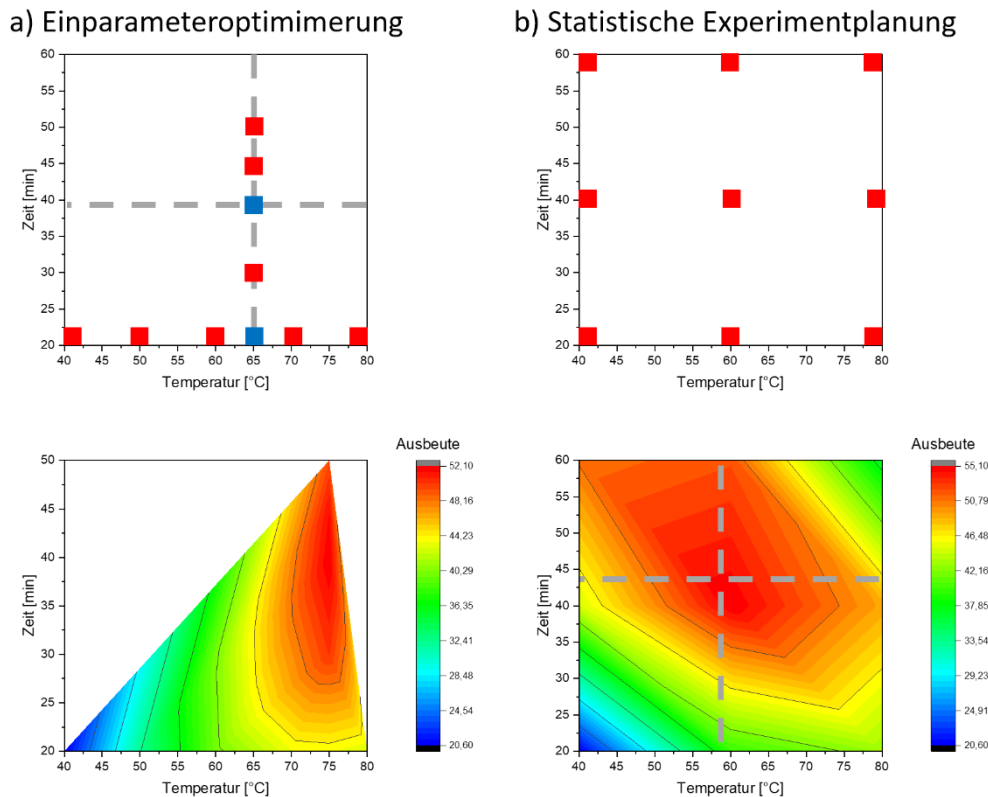
Die genannten Methoden stellen Techniken dar, um Solvogelee als Chargen in Aerogele zu überführen. Dagegen werden kontinuierliche Prozesse aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und des hohen Durchsatzes im industriellen Kontext angewendet. Als Beispiele hierfür sind die kontinuierliche superkritische Trocknung im CO<sub>2</sub>-Gegenstrom, sowie die kontinuierliche Sublimationstrocknung aus tert-Butanol unter Umgebungsdruck zu nennen. <sup>51,52</sup>

## 1.4 Maschinelles Lernen und Experimentplanung

Ein entscheidender Arbeitsschritt im Labor steht noch vor dem eigentlichen Experiment, nämlich die Planung von diesen. In der Praxis wird dieser Schritt durch Laborleiter oder die gängige Laborpraxis gelehrt. Ein häufig verbreiteter Ansatz stellt die Einparameteroptimierung dar. Hier wird ein Parameter, wie z.B. Temperatur, Konzentration oder Druck verändert, während alle anderen konstant gehalten werden. So kann für jeden Parameter einzeln der optimale Wert bestimmt werden und daraus am



Ende eine „optimale“ Synthese zusammengesetzt werden. Aufgrund der simplen Technik wird diese Art der Planung auch *brute-force* (engl. rohe Gewalt) Optimierung genannt. Dabei ist allerdings nicht gegeben, dass die Kombination aller „besten“ Parameter insgesamt das optimale Ergebnis liefert. Dies soll an einem Beispiel, welches sich an der Publikation von *Leardi* orientiert demonstriert werden.<sup>53</sup>



**Abbildung 4** a) Einparameteroptimierung durchgeführte Experimente werden in Rot und Blau dargestellt, die gestrichelte Linie zeigt das durch die jeweilige Methode erlangte Maximum des Zielparameters Ausbeute, versus b) Statistische Experimentplanung. Unten: Die aus den Experimenten resultierenden Wärmebilder (unten).

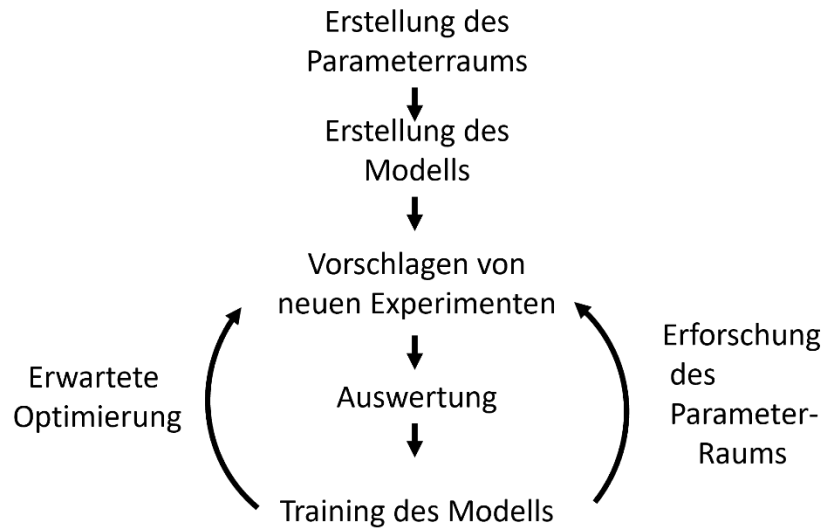
Statistische Methoden können dazu verwendet werden den kompletten Parameterraum zu überblicken um Maxima in der Ausbeute, Photolumineszenz oder anderen gewünschten Zielparametern zu finden. Der Parameterraum ist als Kombination aller möglichen Experimente innerhalb vorgegebener Grenzen definiert. Statistische Methoden sind geeignet, um Parameterräume für 2 bis 3 Variablen, z.B. in einem Wärmebild (engl. *heatmap*), zu visualisieren. An einem einfachen Beispiel einer Reaktionsausbeutenoptimierung, anhand von Temperatur und Zeit, wird in Abbildung 4

der Vergleich zwischen der Einparameteroptimierung und statistischer Experimentplanung vollzogen.<sup>53</sup> Es wird deutlich, dass über eine Einparameteroptimierung unvollständige Informationen über den Parameterraum gewonnen werden, was zu unkorrekten Schlussfolgerungen über „optimale“ experimentelle Parameter führen kann.

Für Parameterräume mit beliebig mehr Variablen können sich Algorithmen zur Experimentplanung eignen, welche durch Maschinelles Lernen gestützt werden. Maschinelles Lernen basiert auf der Annahme, dass aus einer Vielzahl von Experimenten Erkenntnisse über ein System gewonnen werden können, welche außerhalb der Visualisierungsfähigkeit des menschlichen Betrachters liegen kann. Die in dieser Arbeit verwendete Methode nennt sich Experiment Design durch Bayesianische Optimierung kurz EDBO genannt und stützt sich auf die Methodik und den frei verfügbaren Code nach *Shields et al.*<sup>54</sup> Die Methode der Optimierung erfolgt hier über die Gauss'sche Prozess Regression, kurz GPR. Die Methodik stammt aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung, wobei der Einflüsse der experimentellen Parameter als Gaussche Wahrscheinlichkeitsverteilungen berechnet werden. Es wird also eine Funktion zur Wahrscheinlichkeitsdichte gebildet, welche den Zielparameter mit den Variablen aus dem Parameterraum verknüpft.

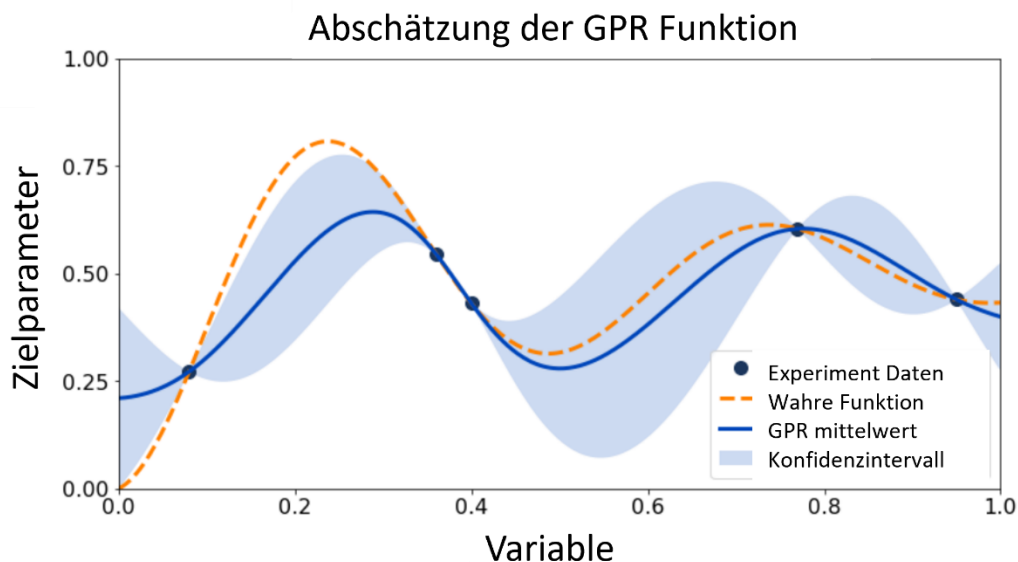
Zunächst muss also der Parameterraum in Form von Code dargestellt werden. Dies erfolgt in dieser Arbeit in Form von One-Hot-Codierung, bei der die Parameter als 0 bei Abwesenheit und 1 bei Anwesenheit während eines Experiments charakterisiert werden. Weiterhin lassen sich die jeweiligen Parameter über Deskriptoren wie Stoffmenge, Masse, Volumen oder Konzentration, in festgelegten Intervallen mit definierter Ober- und Untergrenze, beschreiben. Es ist zudem möglich den Parameterraum mit Datenbanken zu molekularen Deskriptoren (Mordred Codierung) und Moleküleigenschaften aus DFT Kalkulationen zu verknüpfen, was in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

Zur besseren Verständlichkeit der allgemeinen Vorgehensweise ist ein Schema des Vorgangs in Abbildung 5 dargestellt. Begonnen wird mit den Rahmenbedingungen, dem Parameterraum und dem Modell. Anschließend werden in iterativen Experimentserien Daten gesammelt um das Modell zu trainieren.



**Abbildung 5** Schema zur Durchführung des über maschinelles Lernen gestützten Algorithmus zur Experimentplanung.

Das Experimentdesign erfolgt also in Batches von mehreren Experimenten, welche nach Dateneingabe neu vorgeschlagen werden.

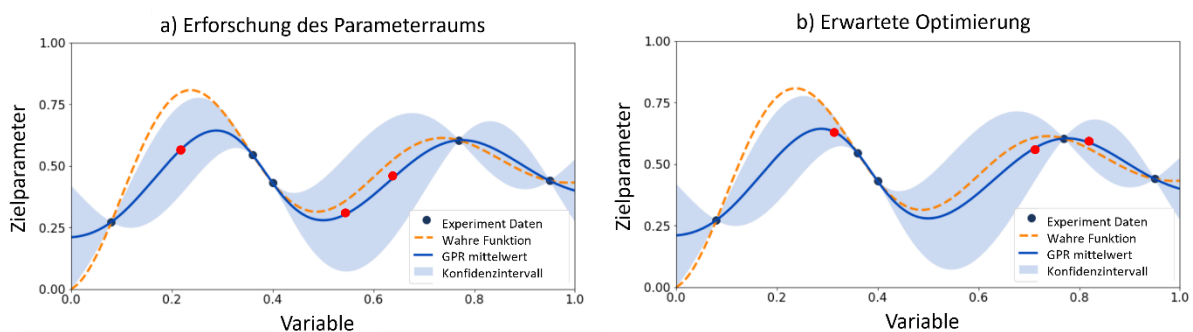


**Abbildung 6** Vereinfachte Darstellung der Gausschen Prozess Regression einer einzelnen Variable. Die wahre Funktion (orange) wird durch Wissen aus Experimenten (blaue Punkte) über GPR (blaue Linie) angenähert. Unbekannte Bereiche des Parameterraums werden über das Konfidenzintervall dargestellt.<sup>55</sup>

An der Optimierung eines Zielparameters über Variation einer einzelnen Variable wird im Folgenden (Abbildung 6 und Abbildung 7) diskutiert, wie neue Experimente für die

jeweiligen Experimentrunden im Detail vorgeschlagen werden. Für die Erforschung des Parameterraums spielt hier das Konfidenzintervall eine entscheidende Rolle, in diesem Bereich wird die wahre Funktion mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% erwartet. Über den Python Code lässt sich definieren wie neue Experimente vorgeschlagen werden. (Abbildung 7).

Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten von denen hier zwei vorgestellt werden: Einerseits die Erforschung des Parameterraums über Experimente, zu welchen noch wenig Informationen vorliegen, über die Minimierung des Konfidenzintervalls (Abbildung 7 a)). Andererseits können Experimente vorgeschlagen werden, für welche eine Optimierung des Zielparameters erwartet wird (für die schon viele Informationen vorliegen). Anders formuliert werden Maxima der Zielvariable angestrebt. Diese Methode ist besonders dann anwendbar, wenn schon eine breite Datenbank an Experimenten vorliegt. Rote Punkte stellen in der Grafik neue vorgeschlagene Experimente vor, welche auf den bereits erfolgten Experimenten in blau basieren.



**Abbildung 7 Vereinfachte Darstellung von drei neuen vorgeschlagenen Experimenten über a) Minimierung des Konfidenzintervalls oder b) Maximierung des Zielparameters.**

Nach Eingabe der Experimentergebnisse beschreibt das Modell schließlich den Parameterraum über die aus den Experimenten gewonnen Erkenntnisse. Zur Validierung der Experimente werden allgemeine Methoden der Statistik verwendet. Es wird auf die Darstellung der Shapley-Werte zurückgegriffen, welche einen Zusammenhang zwischen dem Einfluss einzelner Parameter auf das Endergebnis eines Experiments herstellen. Dafür werden eine festgelegte Anzahl Experimente simuliert und der Einfluss der jeweiligen Variablen auf den Zielparameter über das erstellte Modell dargestellt.

Als zweite Methode der Validierung wird in dieser Arbeit der Mittelwert des erwarteten Zielparameters, sowie die Standardabweichung der Haupt-Einflussparameter dargestellt. Hier werden die Mittelwerte der erwarteten Zielparameter aus allen Experimenten mit der jeweiligen Standardabweichung (ebenfalls aus der Simulation von allen möglichen Experimenten) dargestellt. Diese grafische Veranschaulichung lässt sich sowohl für einzelne Parameter als auch Kombinationen von zwei oder mehr Parametern erstellen und hilft Einflüsse von z.B. Konzentration oder Masseprozent zwischen einzelnen Parametern zu veranschaulichen.

## 2 Experimentaltteil

### 2.1 Epoxidmethode

Zunächst werden die Synthesen nach der Epoxidmethode erläutert:<sup>34</sup>

#### 2.1.1 Standardsynthese Indiumoxid-Aerogel

Für einen Ansatz Indiumoxid-Aerogel werden 10 mL einer 0,25 M Lösung von Indiumchlorid in Ethanol in einem 100 mL Gefäß unter Rühren bei RT vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2,5 mL entionisiertem Wasser unter weiterem Rühren über 5 min. Die schnelle Zugabe von 5 mL Propylenoxid führt innerhalb von etwa 20 Minuten zur vollständigen Gelierung. Die Proben werden dann über Nacht zur Reifung stehen gelassen und die Solvogele am folgenden Tag nach einer beliebigen Trocknungsmethode (siehe Abschnitt 2.6) aufgearbeitet.

#### 2.1.2 Synthese von reinen Indiumoxid-Aerogel Monolithen

Für die Herstellung von Indiumoxid Gelmonolithen wird der Wassergehalt während der Synthese drastisch reduziert, sowie die Indiumionenkonzentration erhöht. Es wird 1 mL einer 0,5 M Lösung von Indiumchlorid in Ethanol in einem 5 mL Gefäß ohne verengte Öffnung unter Rühren bei RT vorgelegt. Das Gefäß an sich trägt die Rolle, die Monolithe zur Trocknung zerstörungsfrei aus dem Reaktionsgefäß entnehmen zu können. Anschließend erfolgt die Zugabe von 80 µL entionisiertem Wasser und weiterem Rühren über 5 min. Die Zugabe von 0,5 mL Propylenoxid führt innerhalb von 2 h zur vollständigen Gelierung. Die Proben werden dann über Nacht reifen gelassen und am folgenden Tag nach der Trocknungsmethode, wie beschrieben in Abschnitt 2.6.2, aufgearbeitet.

#### 2.1.3 Synthese von 10 m% Pt beladenen Indiumoxidgelen

Im Folgenden wird die Synthese beschrieben, welche zur Charakterisierung und Methanol-Dampfreformierungs Katalyse der Platin beladenen Gele verwendet wurde. Es werden 10 mL einer 0,25 M Lösung von Indiumchlorid in Ethanol in einem 100 mL Gefäß unter Rühren bei RT vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2,5 mL entionisiertem

Wasser und weiterem Rühren über 5 min. Die Zugabe von 5 mL Propylenoxid führt innerhalb von etwa 20 Minuten zur vollständigen Gelierung. Zwei Minuten nach Zugabe des Epoxids werden während des Gelierungsvorgangs 0,889 mL einer 0,2 M Lösung von Hexachloroplatinat hinzugegeben. Eine Minute später erfolgt die Zugabe von 2 mL einer frisch hergestellten 0,053 M Lösung von  $\text{NaBH}_4$  in entionisiertem Wasser, was zur Reduktion des Platinpräkursors führt.

#### **2.1.4 Synthese von 10 m% Pd beladenen Indiumoxidgelen**

Diese Synthese wurde zur Charakterisierung von Material und Katalyseverhalten der Palladium beladenen Indiumoxid-Aerogele verwendet.

Es werden 10 mL einer 0,25 M Lösung von Indiumchlorid in Ethanol in einem 100 mL Gefäß unter Rühren bei RT vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 3,8 mL entionisiertem Wasser und weiterem Rühren über 5 min. Die Zugabe von 5 mL Propylenoxid führt innerhalb von etwa 20 Minuten zur vollständigen Gelierung. 15 Minuten nach Zugabe des Epoxids werden während des Gelierungsvorgangs 1,63 mL einer 0,2 M Lösung von Palladium(II)chlorid hinzugegeben. Eine Minute später erfolgt die Zugabe von 2 mL einer frisch angesetzten 0,053 M Lösung von  $\text{NaBH}_4$  in entionisiertem Wasser, was zur Reduktion des Palladiumpräkursors führt.

## **2.2 Wässrige Synthese**

### **2.2.1 Wässriges Indiumhydroxid Sol**

Es werden 1,21 g Indiumnitrat decahydrat in 10 mL 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , (aq) bei RT aufgelöst bis eine klare Lösung entsteht. Nach 5 Minuten werden 3 mL 2 M Ammoniak (aq) unter starkem Rühren in 200  $\mu\text{L}$  Schritten hinzugegeben. Dabei wird zwischen jeder Zugabe an Base gewartet, bis sich ein temporär gebildeter Niederschlag wieder löst. Nach Abschluss der Basenzugabe zeigt sich eine transparente, leicht streuende kolloidale Lösung von Indiumhydroxid, welche für die Gelierungsversuche verwendet wird.

## 2.3 Maschinelles Lernen

### 2.3.1 Optimierung nach Gelvolumen

Es werden 240,465 mg Indiumnitrat Decahydrat mit Stabilisator in  $(5 - V_{\text{Nichtlösungsmittel}} - V_{\text{Base}} - V_{\text{zusätzliche Base}} - V_{\text{Salz}})$  mL 0,1 M Salpetersäure bei Raumtemperatur unter Rühren in einem 5 mL Gefäß aufgelöst. Die Gesamtlösungsmittelvolumen beträgt 5 mL und setzt sich aus den Volumina von Nichtlösungsmittel, Salzlösung, Base und zusätzlicher Base zusammen. Zur Bildung eines kolloidalen Sols werden 1,25 mL 1 M (2,5 eq) Ammoniak hinzugegeben und die Lösung über 10 Minuten weiter gerührt. Anschließend werden die Destabilisatoren in der folgenden Reihenfolge angewendet bzw. hinzugegeben:

- Temperatur (Rühren im Wasserbad für 5 Minuten)
- Nichtlösungsmittel (schnelle Zugabe über Pipette)
- Salzlösung (schnelle Zugabe der sat. Salzlösung über eine Pipette)
- Zusätzliche Base (schnelle Zugabe über eine Pipette)

Die Zugabe der letzten drei Destabilisatoren erfolgt in Abständen von jeweils einer Minute. Nach Durchmischung der Reaktanden wird das Rührkreuz entfernt und die Gelierungslösung für zwei Stunden ruhen gelassen. Zu diesem Zeitpunkt wird das Gelvolumen in Prozent per Augenmaß gemessen und notiert. Dazu wird als Vergleichswert das Gelvolumen mit einem Probengefäß mit Markierungen in 10 % Abständen abgeglichen.

## 2.4 Temperaturbehandlung

Für die ATR-FT-IR Untersuchungen wurden die getrockneten Gele in einer TGA-DSC mit einer Rampe von 5 K/min auf 300 °C erhitzt. Die erhaltenen Gele wurden daraufhin weiter über Infrarotspektroskopie untersucht.

Für die Untersuchungen der Morphologie wurden die getrockneten Gele in einem Laborofen für 3 h auf 400 °C erhitzt. Für Aussagen über die Langzeitstabilität wurden die Proben anschließend über 24 h auf 300 °C isotherm gehalten, um die Reaktortemperatur zu simulieren. Parallel wurden TGA-DSC der Proben bis 600 °C gemessen.



## 2.5 Trägermaterialien

### 2.5.1 Silica mit Makroporen durch Emulsionstemplat

Für die Silica Synthese nach *Santamaria* et al. werden in 13,627 mL entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur 681 mg Pluronic L121 aufgelöst.<sup>56</sup> Anschließend werden mit einer Geschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde 13,627 mL Decan unter starkem Rühren zugetropft, wodurch sich eine stabile Emulsion ausbildet. Anschließend wird unter weiterem Rühren der Silicapräkursor Natriumsilicat zugegeben. Daraufhin erfolgt die Zugabe von 4,9 mL konzentrierter Salzsäure als Gelierungsmittel. Nach 30 min Rühren wird die gesamte Lösung in einen Autoklav überführt, wo diese in einem Ofen bei 100 °C über 24 h reagiert und aushärtet. Nach Erkalten des Autoklavs wird die Masse zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann entionisiertem Wasser gewaschen. Zur Trocknung werden die Proben in einem Röhrenofen über 5 h bei 550 °C kalziniert, wodurch die letzten organischen Reste der Emulsion entfernt werden.<sup>56,57</sup>

### 2.5.2 Synthese von Polystyrolmikrosphären

Die Polystyrol (PS) Mikrosphären werden nach dem Protokoll von Wang und Mitarbeitern synthetisiert.<sup>58</sup> Es werden 1,44 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) K-30 bei RT in 78,56 mL Ethanol in einem Dreihalskolben gelöst. Anschließend wird die Lösung unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt. Simultan wird über ein Septum Stickstoff in die Lösung eingeleitet. Parallel wird in einem Becherglas 0,3 mg AIBN in 14,7 mg Styrol im Eisbad unter Zuhilfenahme von Ultraschall gelöst. Diese Lösung wird ebenfalls mit Stickstoff versetzt. Nach 30 min wird die AIBN-Styrol-Lösung mittels einer Spritze zum Start der Polymerisationsreaktion in den Dreihalskolben überführt und die Reaktionslösung bei 70 °C für 24 h gerührt. Die Stickstoffzufuhr wird nach 4 h Reaktionszeit ausgeschaltet. Die erhaltenen Polystyrol Mikrosphären werden per Zentrifugation abgetrennt (4500 rpm, 5 min) und dreimal mit Wasser gewaschen.

### 2.5.3 Silica mit Makroporen durch Polystyroltemplat JK 019

Zu 16,7 mL entionisiertem Wasser werden unter Rühren bei RT 3,125 g Polystyrol Mikrosphären zugegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe von 4,9 mL Natriumsilicat

sowie 7,2 mL konzentrierter HCl. Die Aufarbeitung im Autoklav, sowie der Kalzination erfolgte dann analog zur Vorschrift in Abschnitt 2.5.1.

#### **2.5.4 Zinkoxid Sol**

Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift, die in der Dissertation von Albrecht Benad beschrieben ist.<sup>59</sup> Hierzu werden in einem Erlenmeyerkolben bei 78 °C 4,4 g Zinkacetat-Dihydrat in 200 ml Ethanol aufgelöst. Ist das Zinkacetat vollständig gelöst, wird die Lösung auf 55 °C abgekühlt. Simultan werden 0,42 g NaOH in 30 ml Ethanol gelöst, um eine 0,35 M Lösung herzustellen. Das Mischen der beiden Lösungen führt zur Ausbildung eines kolloidalen ZnO-Sols welches über mehrere Tage stabil ist.

#### **2.5.5 Pd/ZnO Aggregate**

Es werden 581 µL einer 0,2 M PdCl<sub>2</sub> Lösung in Ethanol zu 0,5 mL des Zinkoxid Kolloids (siehe 2.5.4) gegeben. Nach einer halben Minute Rühren zur Homogenisierung werden im Überschuss 4,7 mL Ameisensäure als Reduktionsmittel hinzugegeben. Diese Lösung wird innerhalb von 20 min auf 100 mg Silicaträger, welcher in einer Petrischale auf einer Heizplatte auf 250 °C erhitzt wird, für eine Beladung mit 10 m% aufgetropft.

### **2.6 Trocknungsmethoden**

#### **2.6.1 Überkritische Trocknung aus reinem CO<sub>2</sub>**

Die Gele werden nach der *Tewari*<sup>49</sup> Methode in der Reaktionslösung über einen Verlauf von drei Tagen sechsmal mit Ethanol ausgetauscht. Dazu wird jeweils die bestehende Lösung abpipettiert und anschließend ein fünffacher Überschuss an Ethanol hinzugegeben. Die Solvogele werden schließlich in Fritten überführt und in einen Autoklav eingesetzt. Bei einer Temperatur von 10 °C einem Flaschendruck von etwa 50 bar erfolgt ein weiterer Lösungsmittelaustausch von Ethanol zu flüssigem CO<sub>2</sub>. Die Proben werden darauffolgend auf 37 °C erhitzt, wodurch der Druck im Autoklav auf etwa 80 bar eingestellt werden kann. Das Kohlendioxid befindet sich jetzt im superkritischen Zustand. Im Folgenden wird das Auslassventil des Autoklavs geöffnet und der Druck über den

Verlauf von 2 h auf Umgebungsdruck reduziert. Die getrockneten Proben werden anschließend dem Autoklav entnommen, ausgewogen und charakterisiert.

### **2.6.2 Überkritische Trocknung aus CO<sub>2</sub>- Ethanolgemisch**

Diese Trocknung erfolgt nach der Methodik von *van Bommel* et al.<sup>50</sup> Die Gelierungslösung wird über einen Verlauf von drei Tagen sechsmal mit Ethanol ausgetauscht. Dazu wird jeweils die bestehende Lösung abpipettiert und anschließend ein fünffacher Überschuss an Ethanol hinzugegeben. Die Solvogele werden in Fritten überführt und in einen Autoklav eingesetzt. Bei dieser Methodik wird über eine CO<sub>2</sub> Pumpe direkt nach Einlassen des Kohlendioxids in den Autoklav, welcher auf 50 °C temperiert ist, ein Druck von 110 bar erzeugt. Dies überführt das System in ein überkritisches Zwei-Komponenten System aus Ethanol und Kohlendioxid. Der Lösungsmittelaustausch zu reinem CO<sub>2</sub> erfolgt nun im superkritischen Zustand, über den Verlauf von einer bis zwei Stunden. Nun kann ebenfalls das Auslassventil geöffnet und der Druck über den Verlauf von 2 h auf Umgebungsdruck reduziert werden. Die getrockneten Proben werden anschließend dem Autoklav entnommen, ausgewogen und charakterisiert.

### **2.6.3 Gefriertrocknung**

Zur Gefriertrocknung wird die Gelierungslösung, analog zum Austausch mit Ethanol, mit tert-Butanol ausgetauscht. Um eine vorzeitige Erstarrung von tert-Butanol bei Umgebungsbedingungen zu verhindern, werden die Proben in diesem Zeitraum in einem Wasserbad bei 35 °C gelagert. Zur eigentlichen Trocknung wird überschüssiges tert-Butanol entfernt und die Probe in flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wird diese in einen Gefriertrockner überführt, wo unter Bedingungen von -80 °C und 10<sup>-4</sup> bar festes tert-Butanol aus den Poren des Gels sublimiert und in einer Kühlfalle aufgefangen wird.

### **2.6.4 Trocknung unter Atmosphärendruck**

Die gelierten Proben werden über den Verlauf von drei Tagen sechsmal mit Ethanol und anschließend über die gleiche Zeit und Häufigkeit mit Aceton (jeweils einem fünffachen Überschuss) ausgetauscht. Die anschließende Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in einem Laborabzug über den Verlauf von 24 h.

### 2.6.5 Trocknung unter Atmosphärendruck mit NOVEC 7000

Die Verwendung des Lösungsmittels Methoxyheptafluoropropan basiert auf dem Patent von *Aerogel Technologies*.<sup>47</sup> Hierfür werden die gelierten Proben über den Verlauf von drei Tagen zunächst sechsmal mit Ethanol und anschließend je einem fünffachen Überschuss an NOVEC 7000 ausgetauscht. Für Rückgewinnungsversuche werden die Lösungsmittelrückstände mit Mischungen von NOVEC 7000 gesammelt und gelagert. Die anschließende Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in einem Laborabzug über den Verlauf von 24 h.

### 2.7 Aktivierung der Aerogelkatalysatoren und MSR Katalyse

Details zu den experimentellen Bedingungen der Aktivierung und Katalysemessungen sind in Abschnitt 5.9 zu finden. Die Aktivität AK des Katalysators wird über die produzierte Wasserstoffmenge nach folgender Gleichung berechnet:

$$AK = \frac{n_{H_2,ist} \cdot \frac{\dot{V}_{H_2,ist}}{\dot{V}_{H_2,max}}}{n_{Edelmetall}}$$

$$\text{mit } \dot{V} = \frac{dV}{dt}$$

Der Methanolumsatz U und die Selektivität S werden über die folgenden Gleichungen und über den Kohlenstoffanteil berechnet.

$$U = \frac{\sum n_{COx}}{n_{Methanol}}$$

$$S_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{\sum n_{COx}}$$

## 3 Ergebnisse und Diskussion

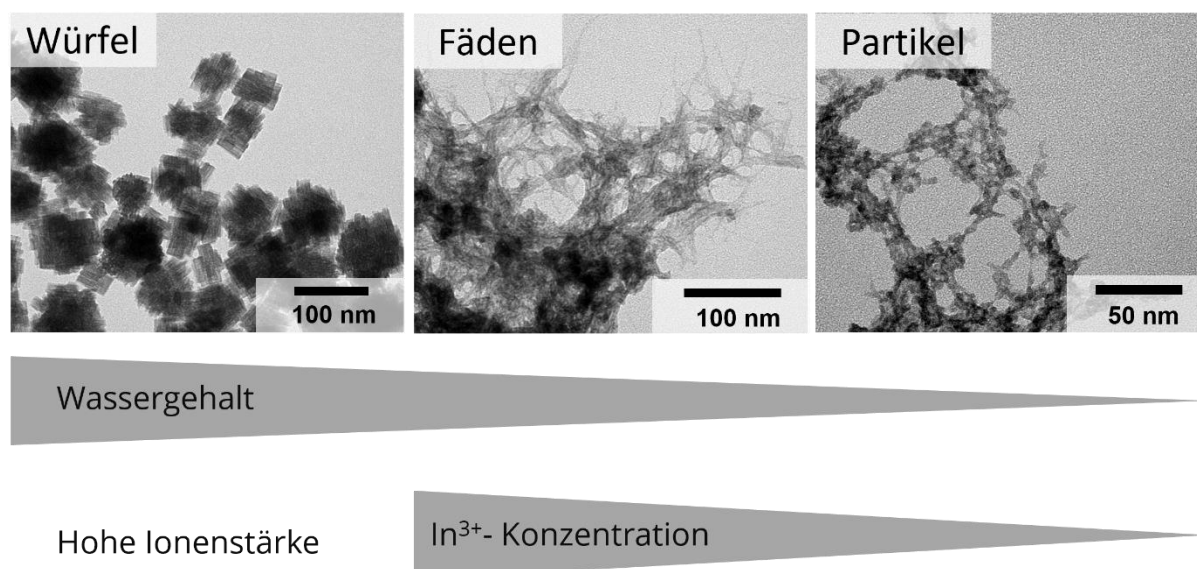
Die Ergebnisse der Arbeit sind gemäß der chronologischen Abfolge einer typischen Probenpräparation untergliedert in Gelsynthese, Trocknung, Probenbehandlung und Katalyse dargestellt. Beginnend mit dem synthetischen Teil erfolgt die Charakterisierung der Materialien ausgehend von der Epoxidmethode und wässrigen Synthese mit der folgenden Diskussion der Einführung von porösem Silica als Trägermaterial. Anschließend folgt der Vergleich unterschiedlicher Trocknungsmethoden des Katalysatormaterials  $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3$ . Daraufhin werden die Untersuchungen zum Temperaturverhalten der Aerogele untersucht und abschließend die Materialänderungen in den Vorbehandlungsschritten und der Katalyse der Methanol-Dampfreformierung diskutiert.

### 3.1 Rückblick auf die eigene Masterarbeit

An dieser Stelle soll kurz der Stand des Projekts nach Abschluss der Masterarbeit des Autors zum Thema „Morphologiekontrolle von Edelmetall beladenen Indiumoxid-Aerogelen“ erläutert werden. Auf diesen Ergebnissen wurde die vorliegende Arbeit aufgebaut und stellt den Grundstein für die folgenden Kapitel.

#### 3.1.1 Synthesen über Epoxidmethode

Die Synthese von Aerogelen nach der Epoxid-assistierten Gelierung wurde in der Masterarbeit durch Einparametervariation ausgearbeitet. In der Publikation von *Gash et al.* wurden Indiumoxidaerogele in einem ersten Screening als potentielle Kandidaten für die Epoxidmethode eingestuft, was durch diese Arbeit bestätigt und ausgearbeitet werden konnte.<sup>34</sup> Die drei dargestellten Gelmorphologien (Abbildung 8) wurden auf die Würfel-, Fäden- und Partikelmorphologie getauft, wobei letztere das für Aerogele typische Netzwerk aus miteinander verknüpften Nanopartikeln aufweist. In den Syntheseparametern ist hauptsächlich der Wassergehalt der Gelierungslösung sowie die Indiumpräkursoren-Konzentration von entscheidender Bedeutung.



**Abbildung 8** Es wurden reine Indiumoxid-Aerogele hergestellt, welche je nach Wassergehalt und Präkursorenkonzentration in unterschiedlichen Morphologien entstehen.

Die spezifischen Oberflächen nehmen von der Würfel- zur Faden- zur Partikelmorphologie zu und verhalten sich umgekehrt proportional zur Stegbreite. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass eine kleinere Stegbreite ein größeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis erzeugt.

**Tabelle 1** Vergleich der Kennwerte der reinen Indiumoxid-Aerogele in unterschiedlichen Morphologien.

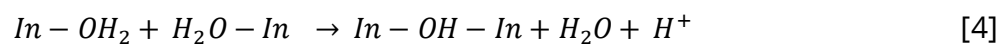
Morphologie	Würfel	Faden	Partikel
<b>Stegbreite</b>	10-80 nm	3-5 nm	3-5 nm
<b>Spezifische Oberfläche</b>	97 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	267 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	323 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<b>Masseverlust bei 400 °C</b>	20 %	25 %	25 %

Zudem konnten Synthesen für mit 20 m% Palladium und Platin beladenen Indiumoxidaerogele entwickelt werden, welche in ersten Vorversuchen durch den Kooperationspartner an der TU Chemnitz als potenzielle Katalysatoren für die Methanol-Dampfreformierung getestet werden konnten. Eine vollständige Charakterisierung dieser

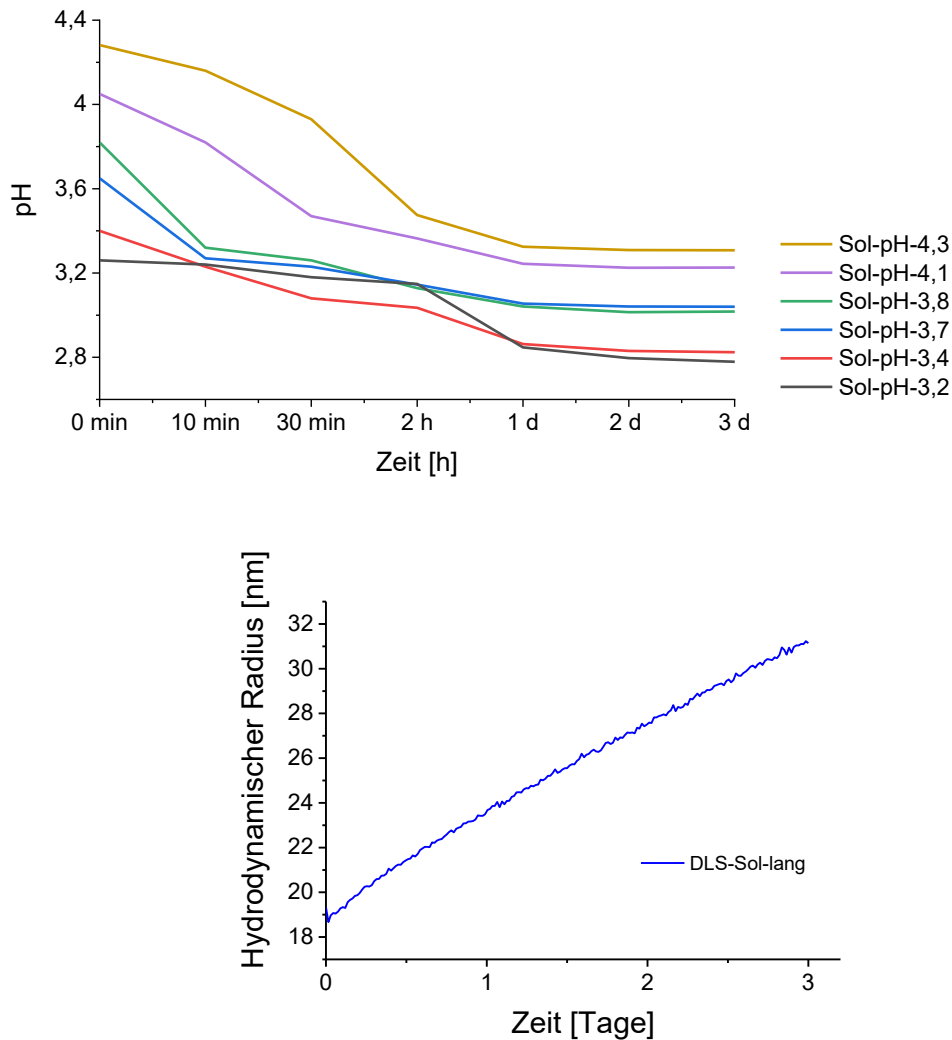
Materialien mit 10 m% Beladung an Palladium und Platin kann in den Abschnitten 3.7.1 und 3.7.2 eingesehen werden. Dies beinhaltet die Kalzination, Reduktion und Einsatz der Proben als Katalysatormaterialien.

### 3.1.2 Ansätze in der wässrigen Synthese

Parallel fand dazu die Entwicklung einer wässrigen Synthese statt, welche aus dem Verhalten von wässrigen Indiumsalzlösungen, analog zu Aluminium- und Galliumionen, entwickelt wurde.<sup>60-62</sup> Diese zeigen amphoterer Verhalten, lassen sich also im Basischen und Sauren lösen, während sich im neutralen Bereich ein Gel ausbildet. Wird eine wässrige Lösung aus einem Bereich von pH=1 neutralisiert findet sich ein Bereich, in dem vor der Fällung eine kolloidale Lösung von Indiumhydroxid-Nanopartikeln ausbildet. Es konnte über DLS-Messungen in Kombination mit Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden, dass das Partikelwachstum in einem Bereich von 3-3,5 mit steigendem pH-Wert zunimmt. Ebenfalls konnte ein Partikelwachstum über mehrere Tage beobachtet werden, welches von einem abnehmenden pH-Wert begleitet wird (Abbildung 9). Diese Beobachtungen werden durch die Hypothese unterstützt, dass eine Kondensation der Indium-Wasser-Komplexe unter dem Ausstoß von Wasser und Protonen hin zu Indiumhydroxid nach folgender Reaktionsgleichung (1) stattfindet:



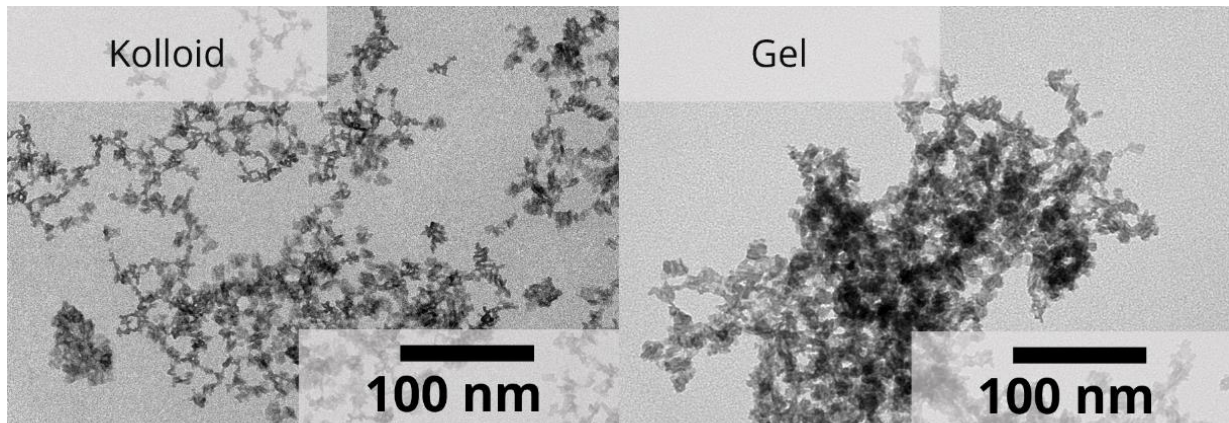
Über Folgekondensationen wachsen diese Komplexe an und bilden schließlich hydroxidische Kolloide, welche als Grundlage für wässrige Gelierungsreaktionen verwendet werden.



**Abbildung 9** Der pH Wert der wässrigen Indiumnitratlösungen nimmt im betrachteten pH- Bereich von 3,2 bis 4,2 über einen zeitlichen Verlauf von drei Tagen ab. Gleichzeitig lässt sich die Zunahme des hydrodynamischen Radius der prominentesten Partikelspezies beobachten.

Im Gegensatz zu den Gelen aus der Epoxidmethode zeigen diese Proben in Pulver-XRD Messungen schwache Reflexe von Indiumhydroxid  $\text{In}(\text{OH})_3$  und Indiumoxyhydroxid  $\text{InOOH}$ . Durch einfache Basenzugabe destabilisierte Gele weisen Stegbreiten auf, welche im Größenbereich der hydroxidischen Kolloide liegt. Diese Beobachtung ist in Abbildung 10 am Beispiel von TEM-Aufnahmen eines kolloidalen Sols und daraus entstandenen Gels sichtbar.



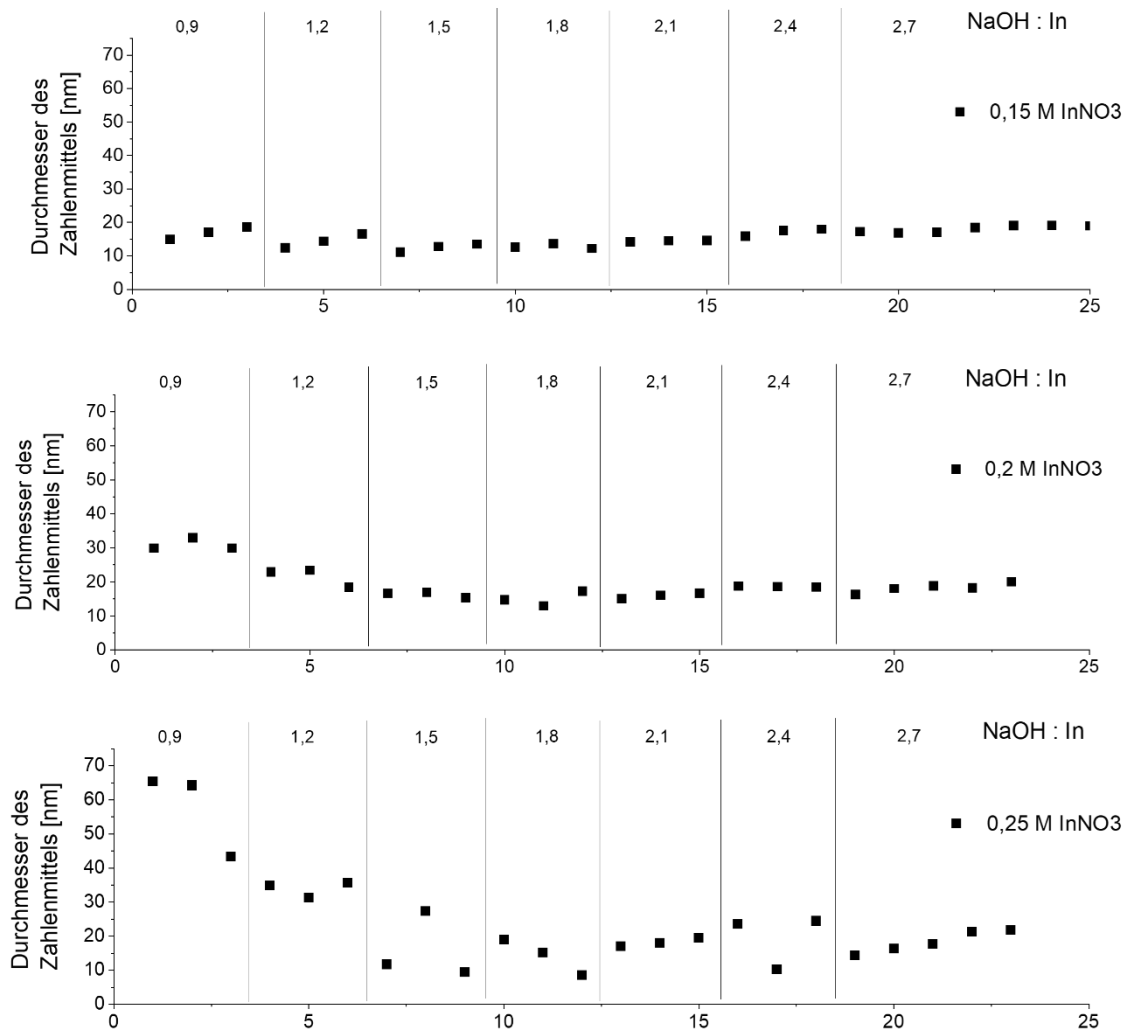


**Abbildung 10** Präparierte Proben eines kolloidalen Sols (links) aus Indiumhydroxidpartikeln und ein über Basenzugabe hergestelltes Gel aus diesen (rechts).

### 3.2 Fortsetzung der wässrigen Synthese

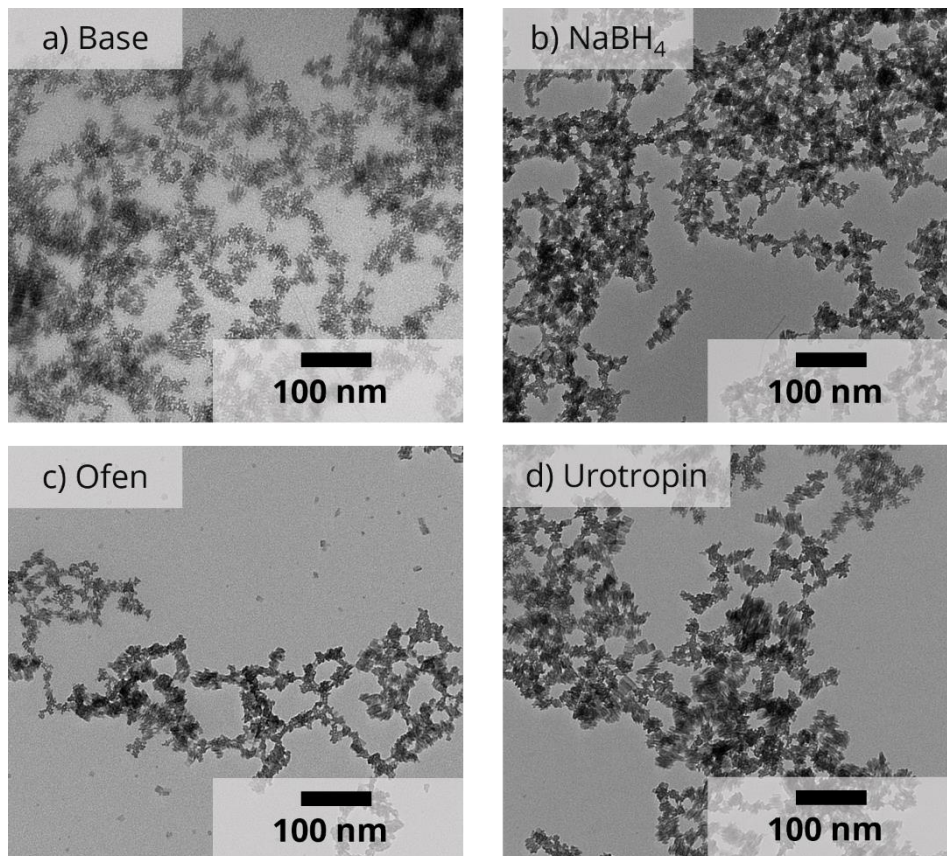
Die wässrige Synthese zielt auf die kontrollierte Destabilisierung von Nanopartikeln, welche auf unterschiedlichste Systeme wie Halbleiternanopartikel, oxidische Nanopartikel, metallische Nanopartikel oder Polymere anwendbar ist.

Zunächst wurde die Indiumnitratkonzentration eines Sols festgelegt, welches für die Gelierungsversuche verwendet werden soll. Dafür wurden Indiumnitratlösungen der Konzentrationen 0,15 und 0,2 sowie 0,25 mol L<sup>-1</sup> mit Natronlauge titriert. In Abbildung 11 sind die durch DLS bestimmten Partikeldurchmesser der kolloidalen Sole dargestellt. Bezogen auf den Konzentrationsbereich sind die Lösungen durch eine Mindestkonzentration von Partikeln für die Gelierung nach unten und Löslichkeitsbedingungen nach oben eingeschränkt. Für die 0,25 molare Lösung von Indiumnitrat zeigt sich bei kleinen OH:In Verhältnissen die Einstellung von undefinierten größeren Aggregaten. Mit abnehmender Indium-Konzentration nimmt die Homogenität der Partikel zu, sowie die Größe ab. Aus diesem Grund werden für weitere Versuche Sole mit niedrigen Indiumkonzentrationen gewählt um unabhängig vom pH-Wert eine homogene Partikelgröße zu gewährleisten.



**Abbildung 11** Darstellung der über DLS bestimmten Partikeldurchmesser in Abhängigkeit vom pH Wert für Indiumnitrat-Konzentrationen von 0,15 und 0,2 sowie 0,25 mol L<sup>-1</sup>.

In Vorversuchen konnte das Kolloid über Parameter wie die Temperatur, Ionenstärke, pH-Wert, Zugabe von Nichtlösungsmitteln realisiert werden. TEM-Aufnahmen eines Auszugs dieser Gele sind in Abbildung 12 dargestellt. Sichtbar sind hier die homogenen Stegbreiten der Gele von 10 bis 20 nm unabhängig von der Destabilisierungsmethode. Zudem stimmen die sichtbaren Stegbreiten in den TEM-Aufnahmen mit den über DLS bestimmten Partikeldurchmessern überein.



**Abbildung 12** Destabilisierung des wässrigen Kolloids durch a) Basenzugabe b) NaBH<sub>4</sub> Zugabe c) Temperaturerhöhung und d) Zugabe von Urotropin und Heizen im Ofen auf 90 °C.

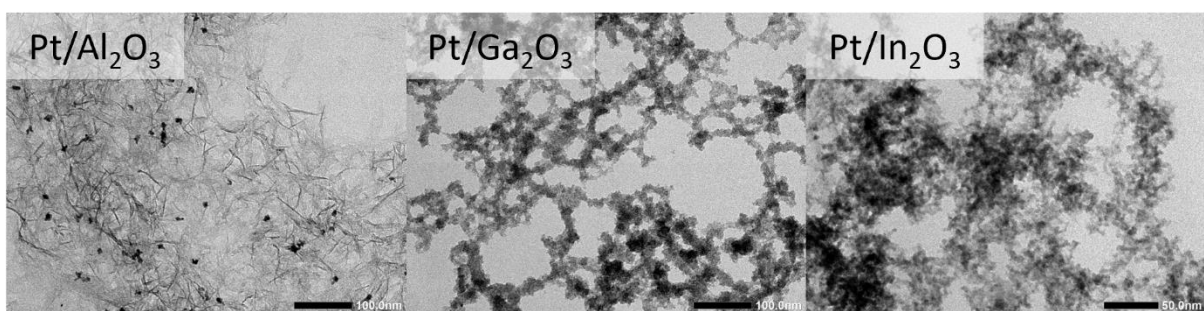
Aufgrund der Vielfalt der Einflussparameter wurde die Entscheidung getroffen die Experimentplanung über die EDBO Methodik durchzuführen. Diese Ergebnisse sind im folgenden Kapitel beschrieben.

### 3.3 Wässrige Synthese und Experimentplanung über Maschinelles Lernen

Wegen der großen Anzahl an Parametern, welche die Gelierung aus dem wässrigen Kolloid bestimmt, wird im Folgenden Kapitel ein neuer Ansatz der Experimentplanung erläutert.

#### 3.3.1 Erste Erfahrung mit Experimentdesign durch Bayesianische Optimierung

Im folgenden Abschnitt werden Ergebnisse der von mir betreuten Masterarbeit von Fabien Thibaud zum Thema „Optimierung von oxidischen Katalysatorträgern durch Methoden von Maschinellen Lernen“ (im Original engl. „*Machine-learning-assisted optimization of metal oxide aerogel catalyst supports*“) gezeigt. Im Gegensatz zur Einparameter-Optimierung werden hier konstant Syntheseparameter geändert und über statistische Methoden der Bayesianischen Optimierung ausgewertet. Neue Experimente wurden hier nur nach der erwarteten Maximierung des Zielparameters der spezifischen Oberfläche vorgeschlagen. In dieser Masterarbeit wurden die drei Systeme Indiumhydroxid, Galliumhydroxid und Aluminiumhydroxid untersucht. Als Vertreter der Elemente der 3. Hauptgruppe des Periodensystems sind diese drei Systeme aufgrund des ähnlichen Verhaltens der Salze in wässrigen Lösungen zum Vergleich gut geeignet und demonstrieren die Vielseitigkeit der Synthese.



**Abbildung 13** Platinbeladung auf den drei oxidischen Gelen von links nach rechts, Aluminiumoxid, Galliumoxid und Indiumoxid am Ende der Optimierung.

Abschließend wurden die Gelsynthesen für eine Beladung über Kogelierung mit Platin abgestimmt (Abbildung 13). Für diese drei Proben kann ein offenporiges Gelnetzwerk

beobachtet werden, welches sich aus nanoskaligen Gelsträngen zusammensetzt. Die Beladung mit Platin konnte hier über STEM-EDX Messungen nachgewiesen werden.

### **3.3.2 Beobachtungen und Schlussfolgerungen aus der ersten Anwendung von EDBO**

Zur erfolgreichen Fortführung dieser Art der Experimentplanung werden hier Beobachtungen notiert und Lösungen für die nächste Optimierung (Abschnitt 3.3.3) vorgeschlagen:

Die oben beschriebene Optimierung wurde, beginnend mit zufällig vorgeschlagenen Experimenten, bis zum Schluss nach dem Prinzip der Maximierung des Zielparameters der spezifischen Oberfläche durchgeführt. Ohne eine breite Datenbank an vorhandenen Experimenten, kann das Modell jedoch nur wenig Zusammenhänge über den gesamten Parameterraum liefern, da nur ausgehend von zufällig generierten Startexperimenten nach Maximierungsmöglichkeiten gesucht wird. Somit beeinflusst die erste Runde an Experimenten stark den Verlauf der weiteren Optimierung und es bedingt ebenfalls, dass im weiteren Verlauf Experimente vorgeschlagen werden, welche sich nur minimal in der Kombination der Parameter unterscheiden.

Zur Lösung dieses Problems wird die folgende Optimierung nach maximaler Varianz aller Parameter, also der größtmöglichen Erforschung des Parameterraums vorgeschlagen. So werden zunächst Experimente generiert, welche als Datenbank für das Training des Modells dienen. Im allerletzten Schritt kann dann auf die Maximierung des Zielparameters zurückgegriffen werden.

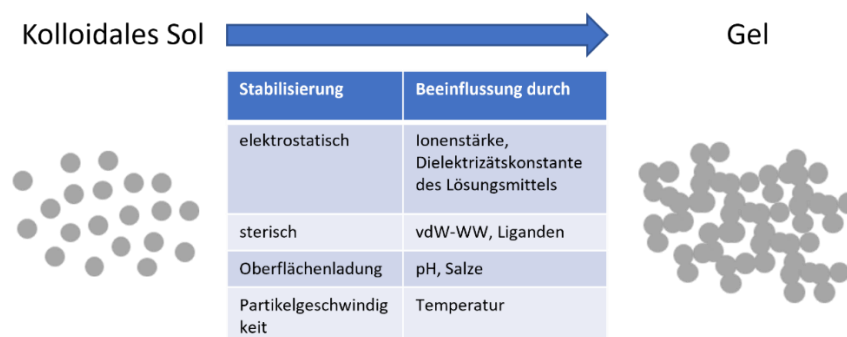
Da der Zielparameter der spezifischen Oberfläche erst nach erfolgreicher Synthese, Lösungsmittelaustausch und der Trocknung bestimmt werden kann, ist dieser Zielparameter recht fehleranfällig. Zur Reduzierung der Unsicherheit des eigentlichen Zielparameters wurde nach weiteren Zielparametern gesucht. Da eine große spezifische Oberfläche mit einem porösen und voluminösen Gel einhergeht, wurde entschieden das nach der Synthese entstehende Gelvolumen als Zielparameter festzulegen. Dies ermöglicht eine schnellere iterative Experimentdurchführung und einfache Notierung von Experimenten, bei welchen überhaupt keine Gelierung erfolgte. Nachteil dieses Parameters ist die ungenaue Bestimmungsmethodik sowie die inhärente Normierung

von 0 % bis 100 % Gelvolumen der Reaktionslösung. Aus diesem Grund wurde beschlossen eine zweistufige Optimierung durchzuführen: zuerst nach dem Gelierungsvolumen und nach Eliminierung der geringsten Einflussparameter eine zweite Runde zur Maximierung der spezifischen Oberfläche bei deutlich reduziertem Parameterraum und damit weniger benötigten Experimenten.

Ebenso konnten Fortschritte in der Codierung des Parameterraums erzielt werden. Dies beinhaltet die vollständige Eliminierung von unmöglichen Kombinationen (z.B. Zugabevolumina der Reaktanden, welche das vorgegebene Gesamtvolumen überschreiten) als auch die Einführung der Normierung der Parameter von -1 bis 1. Ohne diese Normierung wurden Parameter im Modell alleine nach ihrem Zahlenwert gewichtet, unabhängig davon ob es sich um ein Volumen in mL oder eine Masse in mg handelte. Ebenfalls wird dadurch die Genauigkeit der Gewichtung von Parametern erhöht, die sich in anderen Größenordnungen befinden z.B. 0 mL bis 5 mL und 20  $\mu$ L bis 400  $\mu$ L.

### 3.3.3 Optimierung nach Gelvolumen der Solvocele

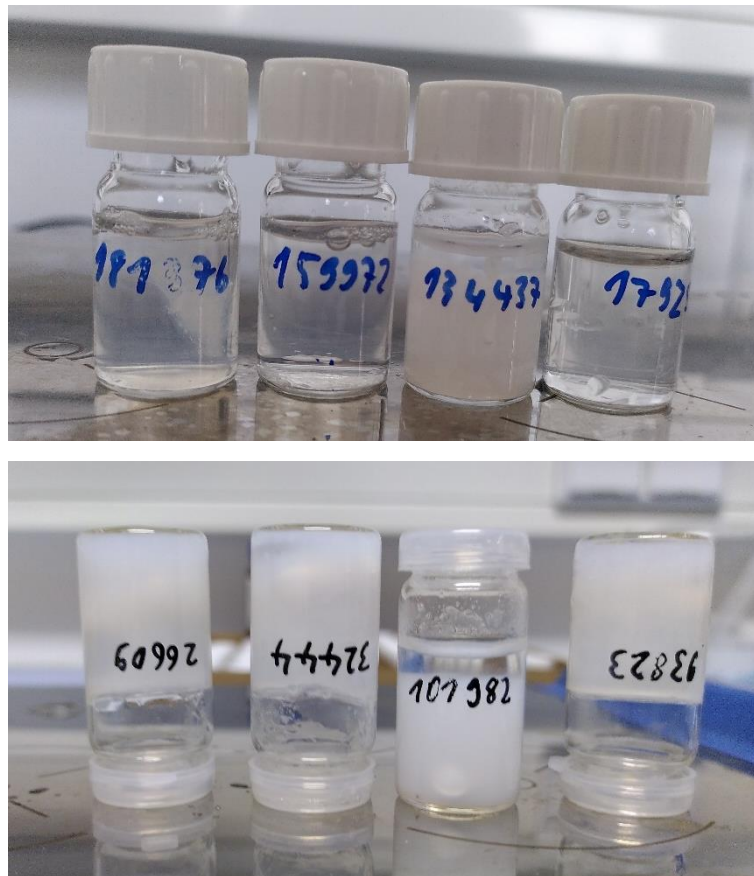
Grundlage für die Experimentplanung stellt der Parameterraum dar (Tabelle 2). Dieser wurde auf Grundlage von Einflussparametern auf die Stabilität von Nanopartikeln in Lösung entwickelt. Dazu gehören: die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, sterische Stabilisatoren, Partikelgeschwindigkeit, elektrische Ladungsstabilisierung und Oberflächenladung, welche stark vom pH Wert beeinflusst wird.<sup>63-65</sup>



**Abbildung 14 Übersicht der Einflussparameter auf die Gelierung des wässrigen Indiumhydroxid Sols.**

Zur Demonstration der Methodik wurden mit Absicht eine große Anzahl an Einflussparametern gewählt, welche in den Parameterraum eingefügt wurden. Diese werden im Folgenden diskutiert und anschließend ein Vorschlag für den Parameterraum

der zweite Runde der Optimierung präsentiert. Ein Foto von typischen Gelierungsversuchen ist in Abbildung 15 gezeigt. Die Gele zeigen die weißliche Trübung von Indiumhydroxid und je nach den gewählten Konditionen der Erforschung des Parameterraums (oben) keine oder nur teilweise Gelierung. Experimente, die über die Maximierung des Gelvolumens vorgeschlagen werden, konnten als Monolithe dargestellt werden; sichtbar an 100 % Gelvolumen und der Stabilität.



**Abbildung 15** Gelierungsversuche nach der Maschinen-gestützten Optimierung nach einigen Durchläufen zeigt die Entwicklung von ungeliierten Proben (oben) hin zu monolithischen Gelen (unten).

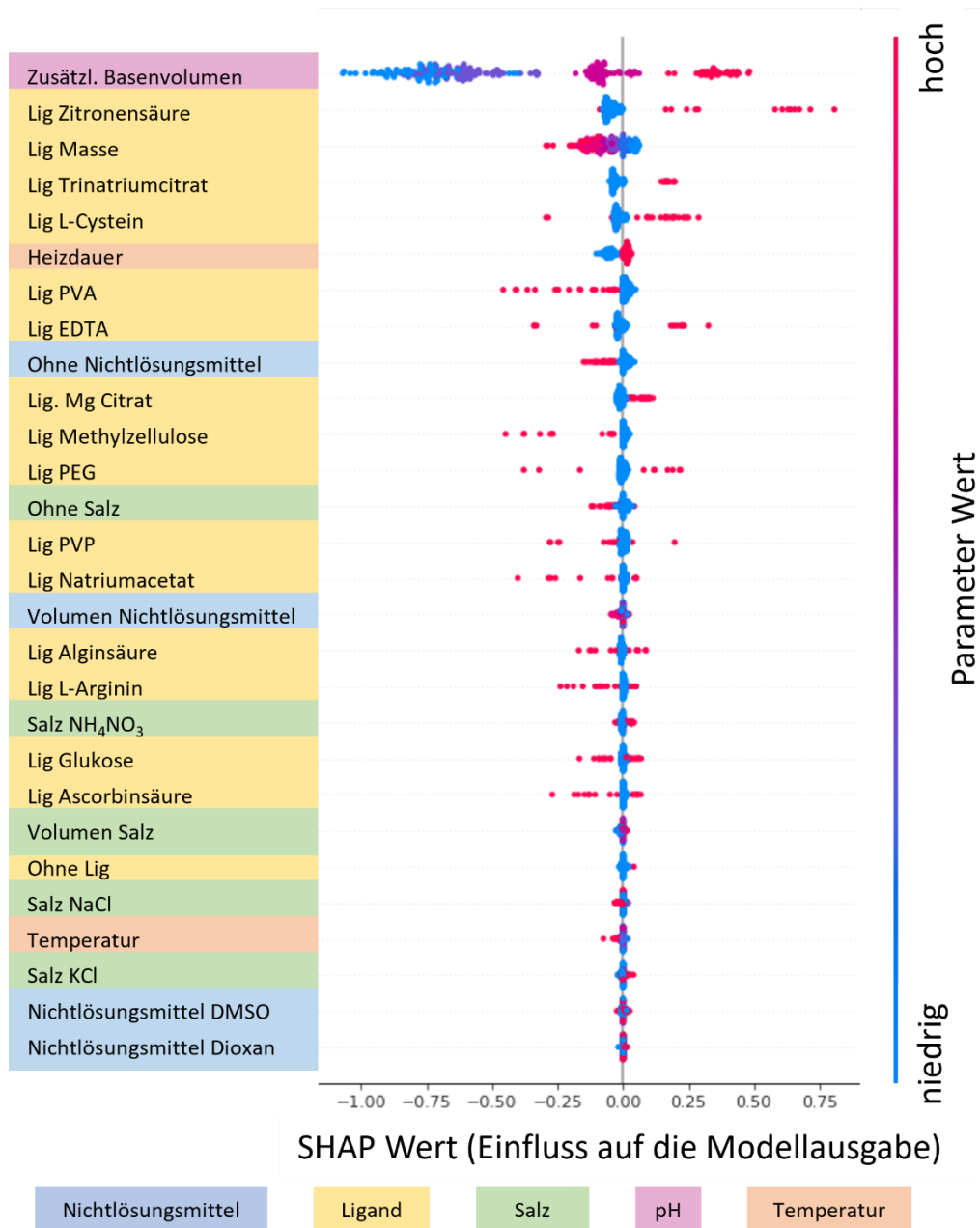
**Tabelle 2** tabellarische Übersicht des Parameterraums, die gezeigten Parameter werden im Rahmen der vorgegebenen Synthese variiert um den Einfluss von diesen auf das Gelvolumen zu untersuchen.

PARAMETER	BESCHREIBUNG	QUANTITÄT
<b>TEMPERATUR</b>	Heizdauer im Wasserbad/Ofen/Eisbad 30 oder 90 min	0 °C; 25 °C; 60 °C; 90 °C
<b>SALZ</b>	Keine Zugabe, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat	0; 5 µL; 10 µL; 50 µL; 100 µL einer gesättigten Salzlösung
<b>NICHTLÖSUNGSMITTEL</b>	Keine Zugabe, DMSO, Dioxan	0; 100 µL; 200 µL; 300 µL; 400 µL; 500 µL; 600 µL
<b>LIGAND</b>	Keine Zugabe, L-Arginin, L-Cystein, Trinatriumcitrat, EDTA, Zitronensäure, Magnesiumcitrat, PVP, PVA, Methylcellulose, Natriumacetat, Ascorbinsäure, Alginsäure, PEG, Glukose	0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35 m% bezogen auf die Einwaage an Indiumnitrat
<b>GELIERUNGSDAUER</b>	Nach zwei Stunden wird das Gelvolumen gemessen	
<b>GESAMTANZAHL EXPERIMENTE</b>	<b>316200</b>	



Die Experimentplanung über den Maschinen gestützten Algorithmus erfolgte in Chargen, wobei nach jeder erfolgten Experimentserie Ergebnisse ins Modell gefüttert und darauf basierend neue Experimentevorgeschlagen werden. Wie in Abschnitt 1.4 erläutert, erfolgt zur Validierung zunächst eine Übersicht über die *Shapley*-Werte in Abbildung 16. Die Darstellung spiegelt die errechneten Beiträge einzelner Parameter aus 250 simulierten Experimenten wider. Es lassen sich folgende Zusammenhänge zwischen dem Parameterwert und Einfluss auf die Zielgröße finden:

- Es liegt ein klarer Zusammenhang zwischen Parameter und Zielgröße vor, sichtbar durch einen hohen Parameterwert und eindeutig positivem oder negativen *Shapley*-Wert (Zusätzliches Basenvolumen, Zitronensäure, Massenkonzentration Ligand, Trinatriumcitrat, Heizdauer, PVA)

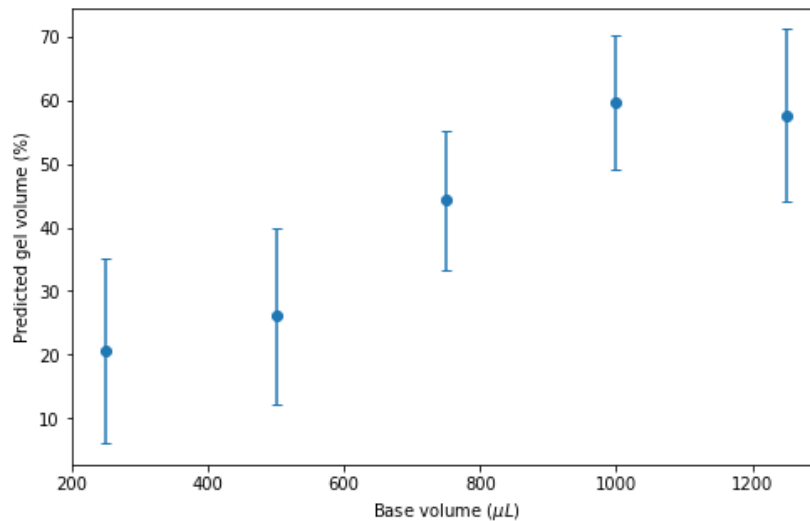


**Abbildung 16** Shapley-Werte für alle angewendeten Parameter. Diese Abbildung zeigt die vorhergesagte Auswirkung der jeweiligen Parameter über 1000 simulierte Experimente. Eine rote Färbung bedeutet einen hohen Parameterwert z.B. großes zugegebenes Volumen, ein blauer einen niedrigen. Für Punkte die rechts neben der Achse liegen wird eine positive Auswirkung auf das Ergebnis, hier das Gelvolumen vorhergesagt.

- Hohe Parameterwerte in rot wirken sich positiv und negativ auf das Gelierungsvolumen aus. Für diese Parameter sind entweder der Parameterraum

ungeeignet (zu hohe Konzentration von Polymeren PEG, PVP, Alginsäure, Methylzellulose) oder es kann kein klarer Zusammenhang gefunden werden.

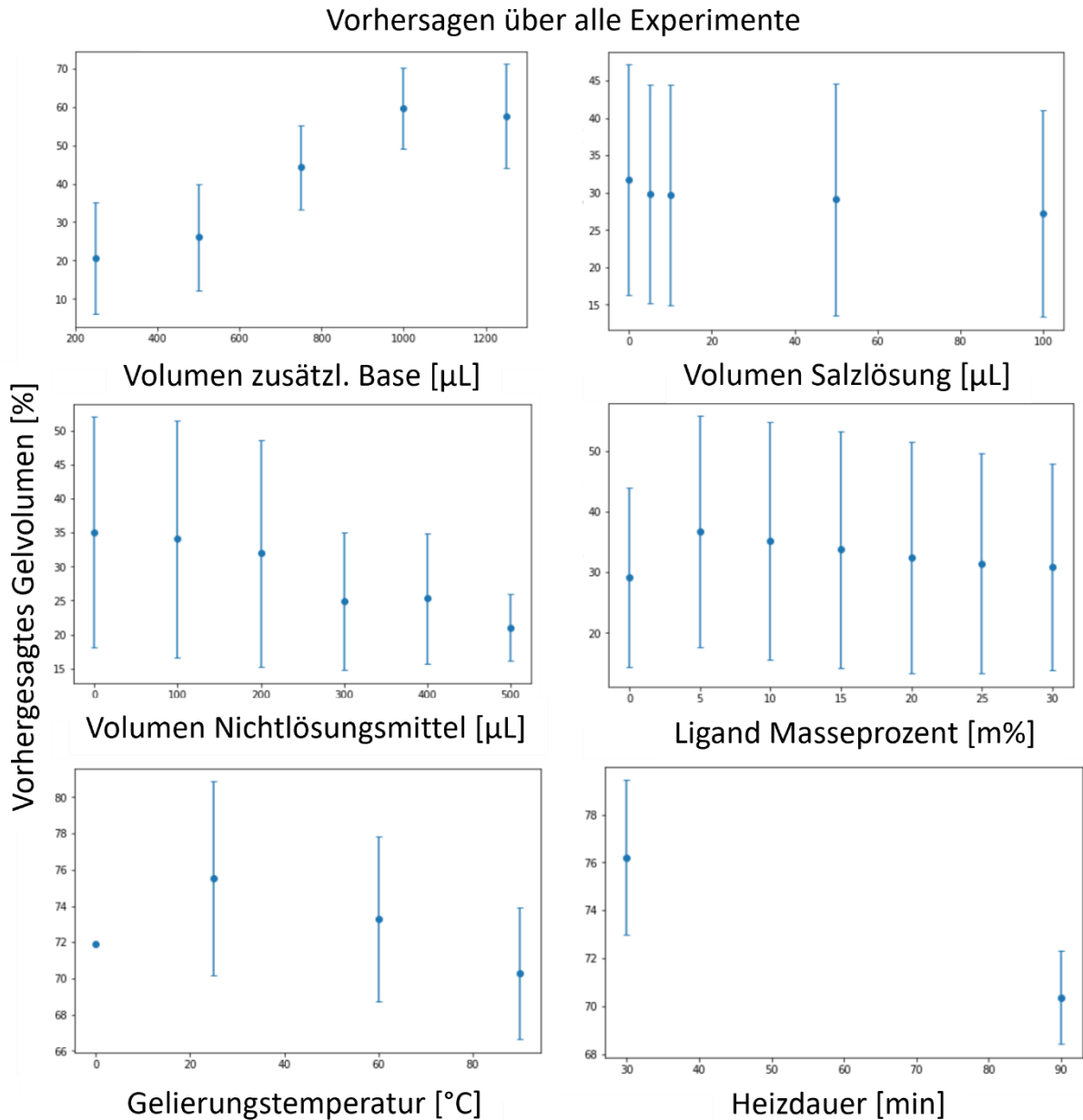
- Hohe und niedrige Parameterwerte führen weder zu einem negativen, noch positiven Beitrag zum Zielparameter Gelierungsvolumen (alle Nichtlösungsmittel, sowie die Salze).



**Abbildung 17 vorhergesagte Auswirkung des zusätzlichen Basenvolumens auf das entstehende Gelvolumen.**

Aus der Darstellung des vorhergesagten Gelvolumens in Abhängigkeit des zugegebenen Basenvolumens (Abbildung 17) wird mit zunehmender Basenmenge ein ansteigendes Gelvolumen impliziert. Gleichzeitig wird hier deutlich, dass der Parameterraum auf größere Basenvolumina erweitert werden muss, um größere Basenmengen widerzuspiegeln. Über die entwickelte Synthesevorschrift dieser Optimierung ist ein größeres Basenvolumen nicht ohne Veränderung der anderen Rahmenbedingungen möglich. Daher wird für eine folgende Optimierung dieser Parameter erweitert.

In Abbildung 18 ist die analoge Darstellung der einzelnen Hauptparameter der Salzlösung, des Nichtlösungsmittels, der Temperatur und der Ligandmasse gezeigt.



**Abbildung 18** Darstellung der Einflüsse von zusätzlichem Basenvolumen, Temperatur, Salzkonzentration, Nichtlösungsmittel und Liganden auf das erwartete Gelvolumen über alle Gelierungsexperimente.

Die Zugabe von Salzlösung während der Gelierung zeigt keinen klaren Trend. Es ist eine große Standardabweichung festzustellen, welche auf einen geringen Einfluss der Salze im Vergleich mit den anderen Gelierungsparametern hindeutet. Aus diesem Grund wurden alle Salze, mit Ausnahme von Ammoniumsulfat, für die zweite Optimierungsrunde als Parameter gestrichen (siehe Tabelle 3). Der sichtbare Einfluss von diesem Salz in den Shapley-Werten wird vermutlich durch die gleichzeitige Wirkung auf den pH Wert

induziert. Durch die Neutralisationsreaktion der Kolloidbildung liegt in der Gelierungslösung schon Salz vor, was das die hydroxidischen Nanopartikel vermutlich zum Teil stabilisiert, sodass die Zugabe von weiterem Salz sich wenig auf das System auswirkt.

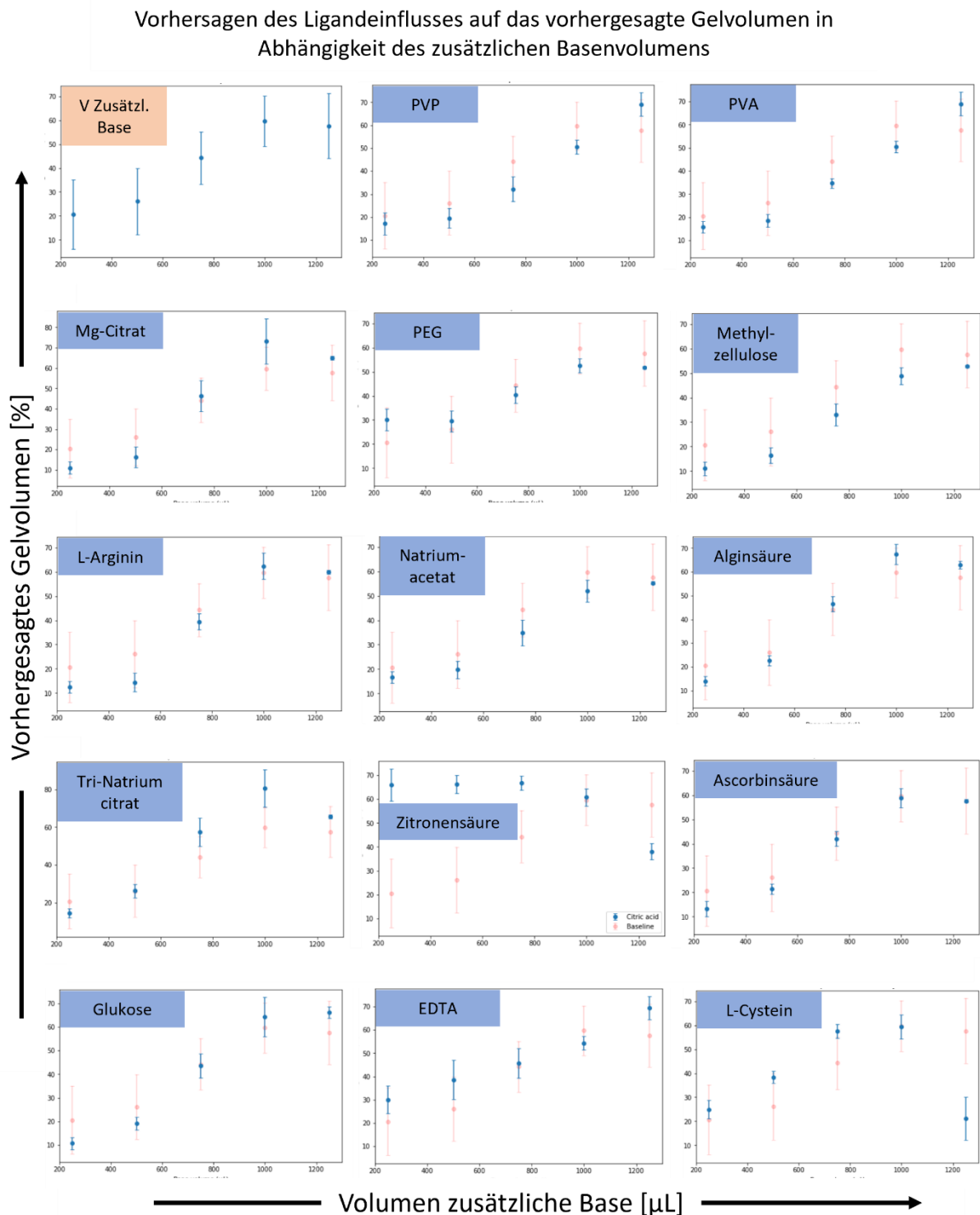
Für die eingesetzte Ligandmasse in Gewichtsprozent bezogen auf den Indiumpräkursor ist ebenfalls eine große Standardabweichung ersichtlich, welche einen abnehmenden Einfluss auf das Gelvolumen mit steigender Konzentration zeigt. Daraus wurde gefolgert, die Ligandmasse zu reduzieren.

Für steigende Temperaturen zeigt sich ein abnehmender Trend des Gelvolumens. Dieser lässt sich auch während der Synthese in Form einer Schrumpfung der hergestellten Gele bei höheren Temperaturen beobachten. Dies erklärt auch die Abnahme des vorhergesagten Gelvolumens über eine längere Heizdauer. Bei höheren Temperaturen schrumpfen die Gele in der Gelierungslösung während bei RT keine Änderung über die Gelierungszeit erkennbar ist. Dieser Einfluss der höheren Temperaturen zeigt sich somit über alle Experimente in der Zeitabhängigkeit als negativ.

Das Basenvolumen zeigt nach der Darstellung der Shapley-Werte den stärksten Einfluss auf das Gelvolumen gefolgt von den Parametern, die hier Liganden genannt wurden. In Abbildung 19 sind daher die Einflüsse der Liganden in Kombination mit dem Basenvolumen dargestellt. Der Einfluss des Basenvolumens (links oben) ist in den restlichen Diagrammen in orange festgehalten, wobei der kombinierte Einfluss zusammen mit dem Basenvolumen in blau dargestellt ist.

Zur besseren Übersichtlichkeit werden hier wie bei den Shapley-Werten drei Szenarien durchgespielt:

- Der Einfluss des Liganden in Kombination mit der Base wirkt sich negativ auf das Gelvolumen aus. Die blauen Punkte liegen unterhalb der orangenen. Dieser Fall ist sichtbar für PVP, PVA, Methylzellulose und Natriumacetat. Diese Liganden werden für die zweite Optimierungsrunde eliminiert.
- Es besteht kein Unterschied zwischen An- und Abwesenheit des Liganden, also die orangenen und blauen Punkte decken sich ab. Sichtbar ist dies für L-Arginin und Ascorbinsäure. Diese Liganden werden ebenfalls für die zweite Optimierungsrunde eliminiert.



**Abbildung 19** Einfluss aller angewendeten Liganden in Kombination mit dem zusätzlichen Basenvolumen auf das vorhergesagte Gelvolumen aller möglichen Experimente.

- Die Anwesenheit des Liganden trägt über den Gesamt- oder Teilbereich des Basenvolumens positiv zum Gelvolumen bei. Sichtbar ist dies für Trinatriumcitrat,

Magnesiumcitrat, EDTA, Zitronensäure, PEG und L-Cystein. Auffällig ist der starke Einfluss der Citrate, vermutlich ebenfalls bedingt durch die Aktivität als pH Puffer, bzw. Säure, je nach Kationenbesetzung. Diese Reaktanden werden für die zweite Runde der Optimierung beibehalten.

Die Erkenntnisse über den Parameterraum sind tabellarisch zusammengefasst und in Tabelle 3 aufgelistet. Mit den Experimenten zur zweiten Optimierungsrunde nach der spezifischen Oberfläche wurde begonnen, jedoch kann mit der momentanen Anzahl an Experimenten keine Aussage über die Gele getroffen werden.

Analog zur ersten Runde wurde hier mit Experimenten einer maximalen Varianz des Parameterraums begonnen, welche dann final mit der Maximierung der spezifischen Oberfläche abgeschlossen werden.

**Tabelle 3 vorgeschlagener eingeschränkter Parameterraum aus den Erkenntnissen der ersten Maschinen-gestützten Optimierung**

PARAMETER	BESCHREIBUNG	QUANTITÄT
<b>TEMPERATUR</b>	Über die komplette Gelierungsdauer	0 °C; 25 °C; 60 °C
<b>SALZ</b>	Keine Zugabe, Ammoniumsulfat	0; 5 µL; 10 µL; 50 µL; 100 mL einer gesättigten Salzlösung
<b>NICHTLÖSUNGSMITTEL</b>	-	-
<b>LIGAND</b>	Keine Zugabe, Trinatriumcitrat, EDTA, Zitronensäure, Magnesiumcitrat, PEG, L-Cystein	0; 0,5; 1; 2; 5; 10; 15 m% bezogen auf die Einwaage an Indiumnitrat
<b>GELIERUNGSDAUER</b>	Nach zwei Stunden wird das Gelvolumen gemessen und anschließend das Lösungsmittel getauscht und die Gele zur Messung der SSA getrocknet	
<b>GESAMTANZAHL EXPERIMENTE</b>	<b>5040</b>	



### 3.4 Inerte Trägermaterialien

Das Konzept von Indiumoxid als Trägermaterial für die aktiven Katalysatorkomponenten wird dadurch beeinträchtigt, dass Indium ein kostenintensives Element ist. Übliche Trägermaterialien sollten im Idealfall folgende Bedingungen erfüllen: sie sollten günstig sein und den Reaktionsbedingungen standhalten ohne die Notwendigkeit, dass eine Beteiligung an der Katalyse erfolgen muss. Ein solches inertes Material, welches alle genannten Punkte erfüllt ist Siliziumoxid. Als temperatur- und redoxstabile Komponente wäre es ein geeigneter Kandidat als Trägermaterial für die Methanol-Dampfreformierung. Ebenfalls lässt sich Silica als poröser Feststoff herstellen, was eine große spezifische Oberfläche und somit eine hohe Katalysatoraktivität begünstigt.

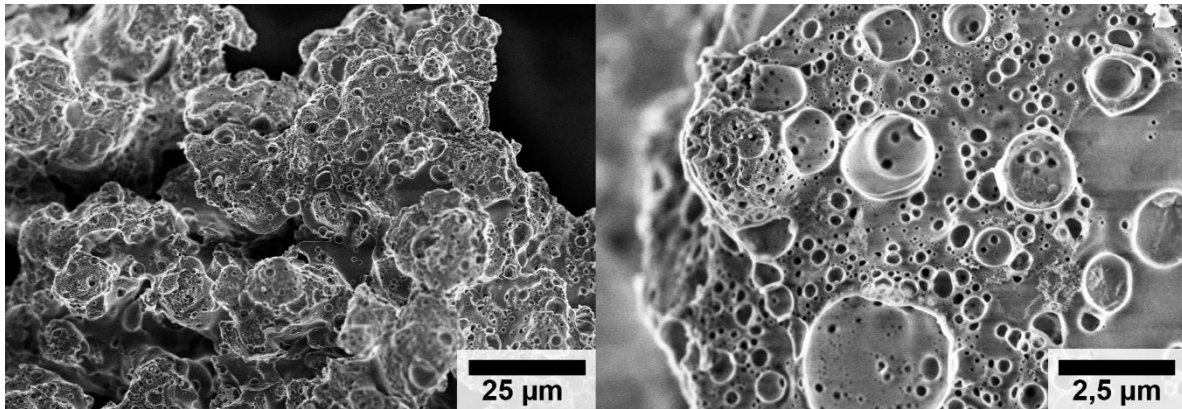
Im Vergleich zur randomisierten Anordnung von Nanopartikeln als Aerogel, entstand der Gedanke, gezielt Makroporen in diesem Trägermaterial zu erzeugen, welche eine Konvektion in den Poren begünstigt und einen höheren Stoffaustausch garantieren soll. Auf das Trägermaterial Silica soll dann im letzten Schritt ein Gemisch aus Zn und Palladium homogen aufgetragen werden, was als aktive Komponente (Katalysator) der Methanol-Dampfreformierung wirkt. Das System von ZnPd wurde hier aufgegriffen, da die ersten Experimente mit ZnPd/ZnO Aerogelen eine hervorragende Selektivität in der MSR zeigten, jedoch eine mangelnde Temperaturstabilität unter den Reaktorbedingungen aufwiesen, welche die Aktivität der Probe reduzierte.<sup>30</sup> Die Kombination aus einem temperaturstabilen Trägermaterial, sowie einer hochselektiven Komponente soll hier die Lösung sein.

#### 3.4.1 Silica Träger

Als Template zur Einführung von Makroporen im Trägermaterial wurde einerseits eine Emulsion, andererseits Polystyrolmikropartikel eingesetzt.

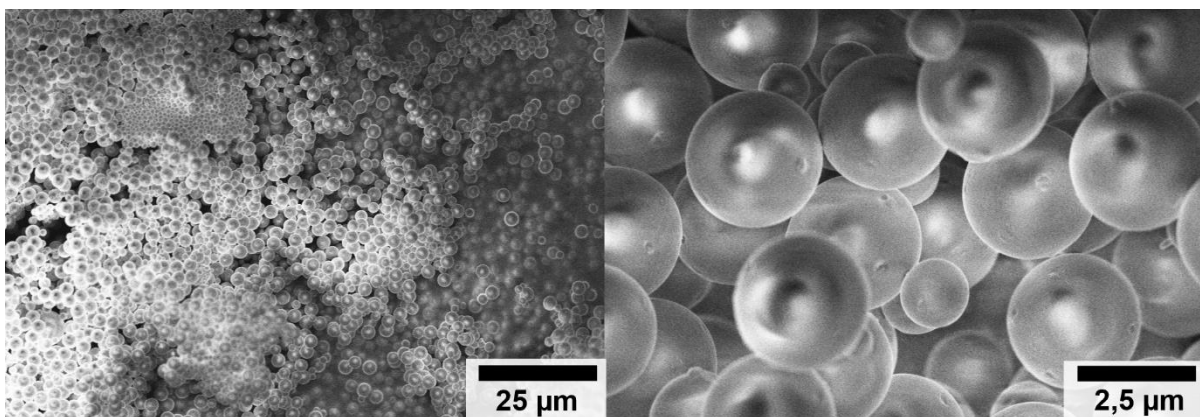
Die Stabilität der Emulsion kann über die Viskosität und Trübung außerhalb des Autoklavs beobachtet werden. Jedoch gibt es keine Hinweise darauf, wie sich die einzelnen suspendierten Tröpfchen unter hydrothermalen Bedingungen, also erhöhter Temperatur und Druck verhalten. In Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen erscheint das

Silica als von unterschiedlich großen Makroporen durchdrungener Feststoff mit einer ansonsten glatten Oberfläche (Abbildung 20). Die Einführung von größeren Poren durch eine Emulsion als Templat und die Pyrolyse von organischen Resten ist damit also gelungen, jedoch besteht wenig Kontrolle über die Größe der einzelnen Tröpfchen, welche später die Porengrößen bestimmen sollen.



**Abbildung 20** REM Aufnahmen einer Silicaprobe hergestellt über ein Emulsionstemplat.

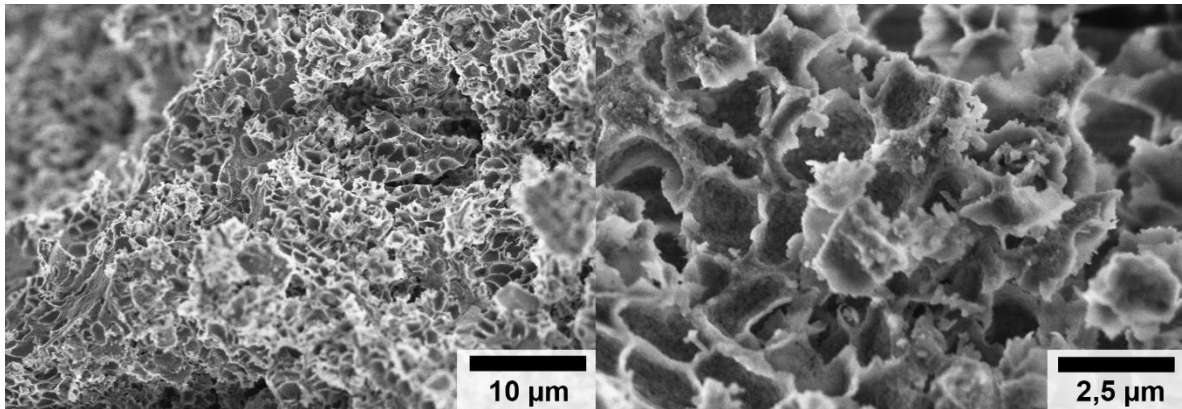
Daraus folgte der Gedanke ein festes Templat für die Poren zu benutzen, um eine homogene Probe mit kontrollierten Makroporen zu erzeugen. Diese wurden in Form von Polystyrol Mikrosphären zuerst synthetisiert und anschließend der hydrothermalen Synthese hinzugefügt. Die entstandenen Polystyrol Mikrosphären sind in Abbildung 21 dargestellt. Sie treten in zwei verschiedenen Größen auf, wobei hauptsächlich die Spezies mit einem Durchmesser von 2,78 µm überwiegt.



**Abbildung 21** Polystyrolkugeln als Template für Makroporen.

Das im erhärteten Gel zurückbleibende Polymer kann wie der Kohlenwasserstoff der Emulsion über eine fünfstündige Pyrolyse bei 550 °C aus dem Gelnetzwerk entfernt

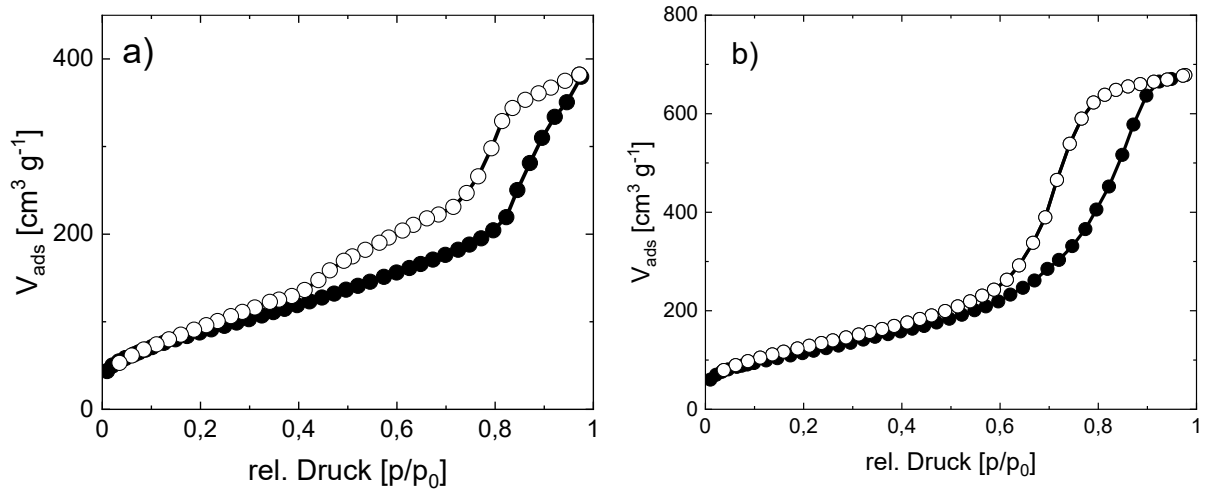
werden. Aufgrund der chemischen Stabilität von Polystyrol wird davon ausgegangen, dass keine Reaktion mit den anderen Edukten stattgefunden hat. Das kalzinierte Silica zeigt nach der Synthese in Anwesenheit der Polystyrolkugeln (Abbildung 22) eine deutlich porösere Struktur als die Probe über das Emulsionstemplat. Die Makroporen weisen zudem eine größere Homogenität der Porenform und des Porendurchmessers auf. Dies weist auf die hohe Stabilität der PS Kugeln unter Reaktionsbedingungen hin. Ebenfalls wird aus den Elektronenmikroskopaufnahmen deutlich, dass die Polymerreste über die Pyrolyse erfolgreich entfernt werden konnten.



**Abbildung 22** REM Aufnahme der Silica Probe mit Polystyroltemplat nach einer Pyrolyse bei 550 °C über 5 h.

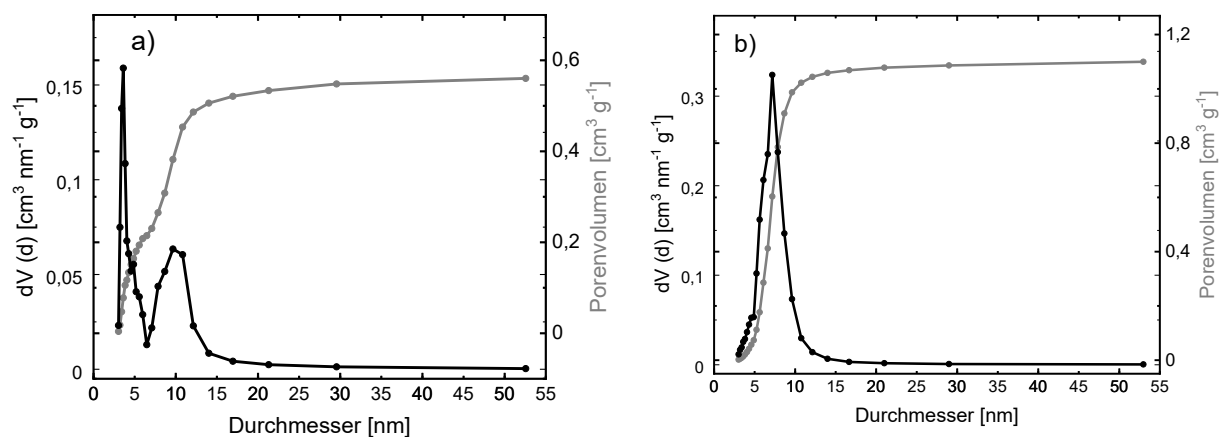
Im Vergleich zur Probe, in der über eine Emulsion Makroporen eingeführt wurden, zeigt sich eine rauere Oberfläche, die eine typische Gelstruktur aufweist, was sich auch in den  $N_2$ -Physisorptionsmessungen widerspiegelt.

Bei beiden Proben, am deutlichsten in Abbildung 23 b), zeigt sich eine Typ IV Sorptionsisotherme. Zuerst erfolgt die Ausbildung einer  $N_2$ -Monolage, und bei höheren relativen Drücken findet schließlich die Füllung der Poren mit Stickstoff statt. Ebenfalls ist eine Hysterese der Sorptionsisothermen zu erkennen. Das in den Poren kondensierte Gas verlässt das Netzwerk bei der Desorption erst unter der Aufwendung von erniedrigtem Druck im Vergleich zur Adsorption, ein typisches Merkmal von oxidischen Gelen. Die spezifischen Oberflächen der Proben liegen zwischen  $300$  und  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , was auf Temperaturstabilität nach dem Kalzinieren und die mechanische Stabilität des Materials nach der im Ofen stattfindenden Trocknung hinweist.



**Abbildung 23** Stickstoffphysisorptionsisothermen der Silicaproben mit a) Emulsionstemplat  $SSA = 330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und b) Polystyroltemplat  $SSA = 418 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

In den Porengrößenverteilungen der beiden Proben (Abbildung 24) werden Mikro- und Makroporen nicht wiedergegeben, daher können in dieser Ansicht nur Aussagen zu Mesoporen mit einem Durchmesser von 2 – 50 nm gemacht werden. In beiden Proben ist die Anwesenheit von kleinen Mesoporen zu sehen, wobei beim Emulsionstemplat zwei Porengrößenmaxima um 4 nm und 10 nm erkennbar sind.

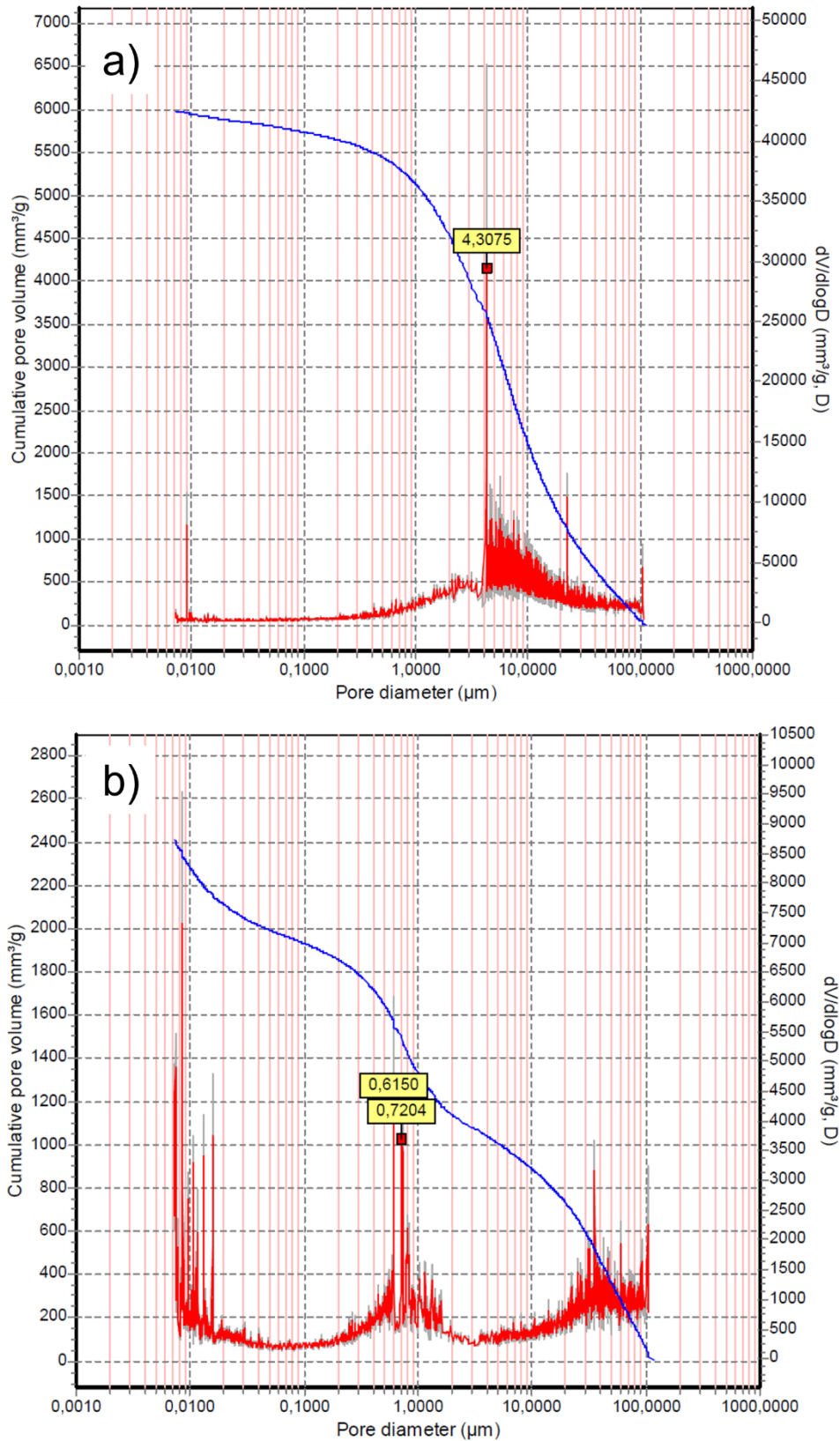


**Abbildung 24** Porengrößenverteilungen der kalzinierten Silicaproben hergestellt über a) Emulsionstemplat und b) Polystyroltemplat.

Bei der PS-Vorlage zeigt sich hauptsächlich eine Porengröße mit einem Durchmesser um 8 nm. Insgesamt weist die Probe mit PS-Templat ein größeres kumulatives Porenvolumen

auf, was auf eine höhere Porosität schließen lässt. Für eine detaillierte Diskussion von Porengrößenverteilungen und spezifischen Oberflächen soll hier auf Abschnitt 3.5 verwiesen werden.

Zur Überprüfung der Anwesenheit von Makroporen wurde eine Quecksilber Porosimetrie Messung durchgeführt. Bei dieser Messtechnik wird unter hohem Druck flüssiges Quecksilber in das kompaktierte poröse Material gepumpt. Die schwache Benetzungsfähigkeit von Quecksilber mit den meisten Materialien führt zu einem Zusammenhang der Porenfüllung mit dem flüssigen Metall in Abhängigkeit des äußeren angewendeten Drucks. Unter steigendem Druck kann Quecksilber in immer kleinere Poren des Materials eindringen, wodurch sich über das eingedrungene Volumen an Quecksilber und dem herrschenden Druck analog zur Physisorption von Gasen Porengrößenverteilungen erstellen lassen (Abbildung 25). Auf der x-Achse ist hier in einer logarithmischen Skala der Porendurchmesser (engl. *pore diameter*) aufgetragen, auf der linken y-Achse das kumulative Porenvolumen (engl. *cumulative pore volume*, blaue Kurve) und auf der rechten y-Achse die Änderung an zugegebenem Quecksilber je Porengröße (rote Kurve). Die Messung verläuft chronologisch beginnend mit der Füllung von großen zu immer kleiner werdenden Poren. Von der rechten Seite beginnend werden zunächst Interpartikel Hohlräume gefüllt, die trotz einer Kompaktierung des Materials bei pulverförmigen Proben schwer zu umgehen sind. Schwierig gestaltet sich dadurch die Diskussion, ab welchem Durchmesser es schließlich zur Füllung der dem Material inhärenten Poren kommt. Ausschlaggebend für die Anwesenheit einer bestimmten Porenspezies wäre ein steiler Anstieg des kumulativen Porenvolumens, welcher zu einem signifikanten Ausschlag der roten Kurve führt. Dies ist insbesondere für die PS Templat Probe für einen Bereich um  $0,7\ \mu\text{m}$  Porendurchmesser zu beobachten (Abbildung 25 b). Die Einführung der Poren durch weitgehend monodisperse Mikrosphären führt hier zur Anwesenheit von Poren in einem engen Größenbereich im Gegensatz zu den Poren, die über eine Emulsion eingebracht werden. Die eingeschränkte Kontrolle der Emulsionsbläschen während der Hydrothermalsynthese wirkt sich also auch auf die Porengrößenverteilung aus. Diese Beobachtungen über die Porengröße lassen sich ebenfalls so in den REM Aufnahmen (Abbildung 20 und Abbildung 22) wiederfinden.



**Abbildung 25** Ergebnisse der Quecksilber Porosimetrie der Silicaprobe mit a) Emulsionstemplat und b) Polystyroltemplat als Darstellung von CPV und Änderung des Quecksilbervolumens gegen den Porendurchmesser.

Abschließend werden Poren bis zu einem Durchmesser von 10 nm wiedergegeben. In diesem Größenbereich stellt die Gasadsorption eine exaktere Messtechnik dar, jedoch kann qualitativ über die Zunahme des CPV in Abbildung 25 b) eine erhöhte Anwesenheit von Mesoporen verzeichnet werden. Aussagen über das totale Porenvolumen bzw. die Porosität sind mittels dieser Methode wenig aussagekräftig, da Zwischenkornvolumina, also das Volumen zwischen den Gelaggregaten des Pulvers, ebenfalls erfasst werden.

### **3.4.2 Beladung der Trägermaterialien**

Nach Fertigstellung der Trägermaterialien wird sich nun der Beladung durch Zink und Palladium gewidmet. Im Gegensatz zur Epoxidmethode, einer Form der Kogelierung, erfolgt die Beladung hier nach der Trägermaterialsynthese in Form einer Imprägnierung. Für die Katalyse ist insbesondere die räumliche Nähe zwischen den Elementen Zink und Palladium wichtig, da diese durch eine reduktive Vorbehandlung eine intermetallische Phase ausbilden sollen. Eine Betropfung mit Salzlösungen wurde aufgrund der mangelnden räumlichen Kontrolle deshalb nicht in Betracht gezogen.

Weiterhin ist es möglich direkt die intermetallische Phase von ZnPd Nanopartikeln zu synthetisieren. Vorversuche der Imprägnierung mit solchen Partikeln, die von Nicolas Köwitsch an der TU Chemnitz hergestellt wurden, gestalteten sich als schwierig, da die Aufbringung dieser Partikel mit Luftkontakt und Wasserkontakt auf Silica verbunden ist, wodurch während des Imprägnierprozesses aufgrund von Oxidation keine Stabilität der empfindlichen Nanopartikel gewährleistet werden kann.

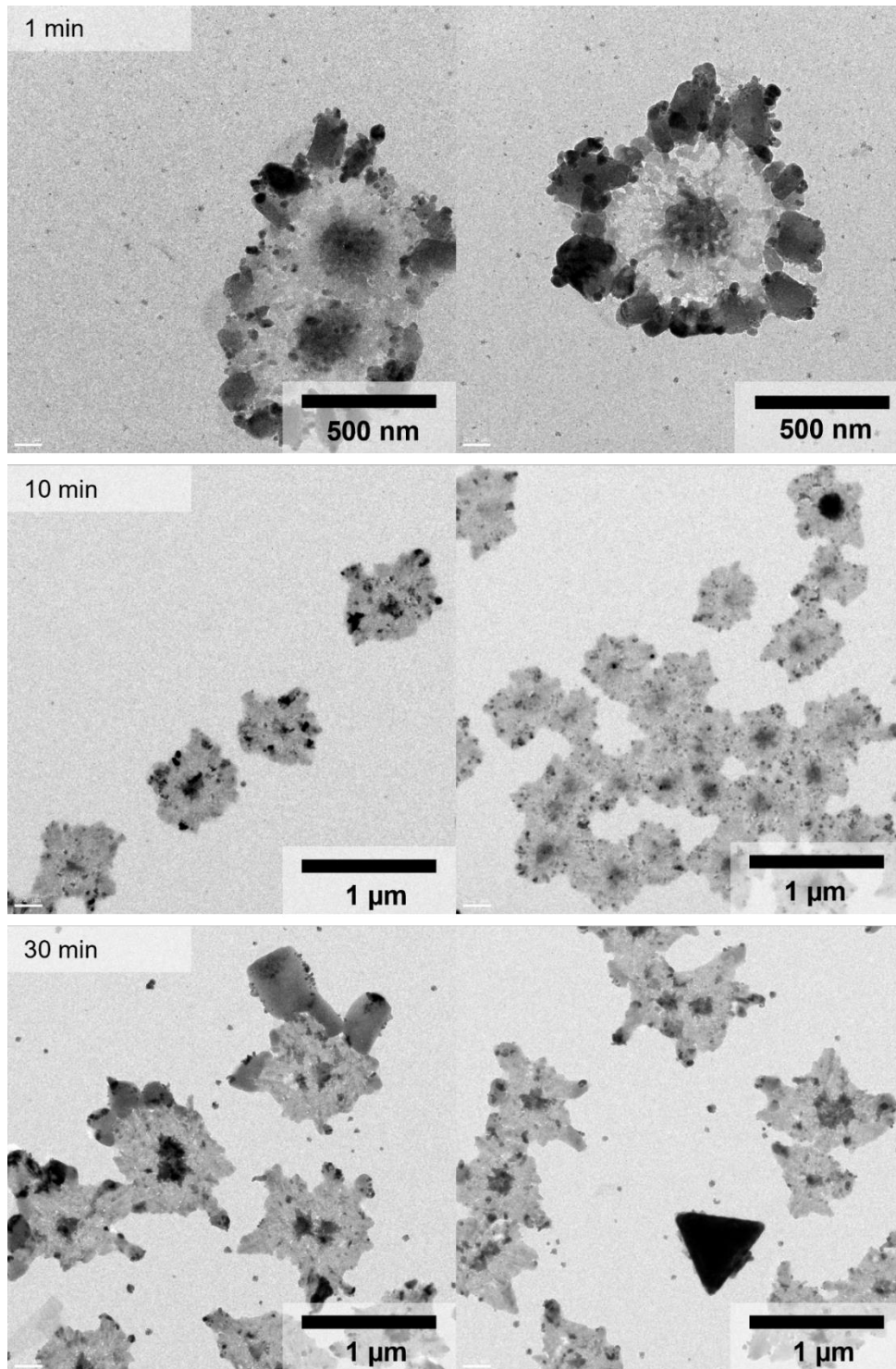
Der Gedanke, über Nanopartikel die räumliche Nähe der beiden Elemente zu erreichen, entstand aus der vorhandenen Expertise in der Sol-Gel Chemie. Auf der einen Seite können gezielt Zinkoxid Sole hergestellt und Palladium Nanopartikel über eine Reduktion erzeugt werden. Die unterschiedlichen Oxidationsstufen stellen hier kein Problem dar, da durch die reduktive Vorbehandlung eine intermetallische Phase erzeugt werden kann, solange Zink und Palladium in Kontakt stehen.

Die Ausbildung von Partikelaggregaten unterschiedlicher Partikelspezies wird durch zwei Faktoren begünstigt. Einerseits kann eine unterschiedliche Partikelgröße zu inelastischen Stößen der Partikel führen, sodass kleinere Partikel an Größeren haften bleiben

Andererseits können kleinere Partikel Wechselwirkungen zwischen größeren Partikeln durch Erniedrigung des osmotischen Drucks beeinflussen (engl. *depletion force*) und diese zur Kollision und Aggregatbildung bringen.

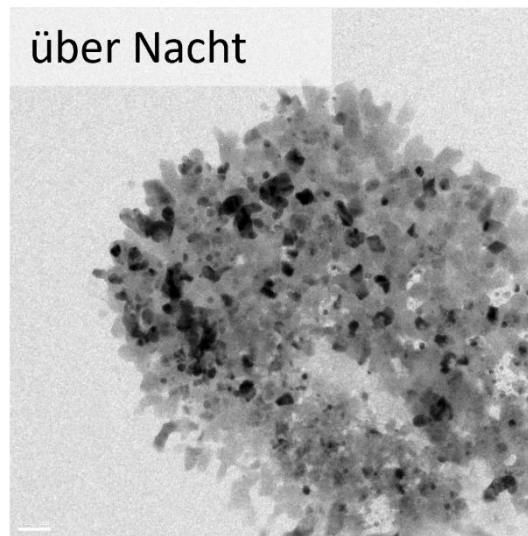
Als Nanopartikel-Sol wurde ein von Albrecht Benad entwickeltes Protokoll für ein Zinkoxidsol mit Partikelgrößen um 5 nm benutzt.<sup>59</sup> Für die Herstellung der Palladiumpartikel wurden in Vorversuchen unterschiedliche Reduktionsmittel, wie Natriumborhydrid, Ascorbinsäure, Formsäure, Glucose, Oxalsäure und Wasserstoffperoxid eingesetzt. Zur Synthese wurde dem Zinkoxidsol eine Palladiumsalzlösung zugegeben, welche anschließend durch die Zugabe eines der obigen Reduktionsmittel zur Partikelbildung gebracht wurde. Die unterschiedliche Natur der Reduktionsmittel führte in den meisten Fällen entweder zu keiner Reaktion oder zu einer unerwünschten Gelbildung von z.B. reinen Palladiumgelen durch Natriumborhydrid oder zur Gelierung von Zinkoxid-Gelen, durch Oxalsäure und Wasserstoffperoxid. Bei der Anwesenheit von Formsäure bildeten sich definierte Partikelaggregate aus, welche reproduzierbar hergestellt werden konnten. TEM Aufnahmen dieser Aggregate sind in Abbildung 26 dargestellt. Eine Zuordnung zu den Elementen ist in TEM Aufnahmen nicht ohne Weiteres möglich, jedoch kann der Kontrast Hinweise auf unterschiedliche Elemente geben. Eine höhere Atommasse begünstigt die Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl, es dringt ein kleinerer Teil der Elektronen durch die Probe und erzeugt so eine dunklere Färbung auf dem Detektor. Die abgebildeten Aggregate sind von einem dunklen Mittelpunkt gekennzeichnet, welcher von einem helleren Material umschlossen wird, welche von dunkleren Partikeln durchdrungen sind. Es wird vermutet, dass ein größerer Palladiumpartikel von einer größeren Anzahl an Zinkoxidnanopartikeln umgeben wird, welche wiederum größere Palladiumpartikel beinhalten. Es erfolgte die Präparation von Proben dieser Mischungen in Abhängigkeit der Zeit, um festzustellen, ob diese Aggregate stabil sind oder ein zeitliches Wachstum stattfindet. Über den Zeitraum von 30 min lassen sich ähnliche Aggregate auf den unter dem Elektronenmikroskop (Abbildung 26) wiederfinden mit einer Zunahme von vermutlich größer werdenden Palladiumnanopartikeln in unterschiedlichen Morphologien.





**Abbildung 26** TEM Aufnahmen der ZnO/Pd Aggregate 1, 10 und 30 min nach Zugabe des Palladiumpräkursors und des Reduktionsmittels.

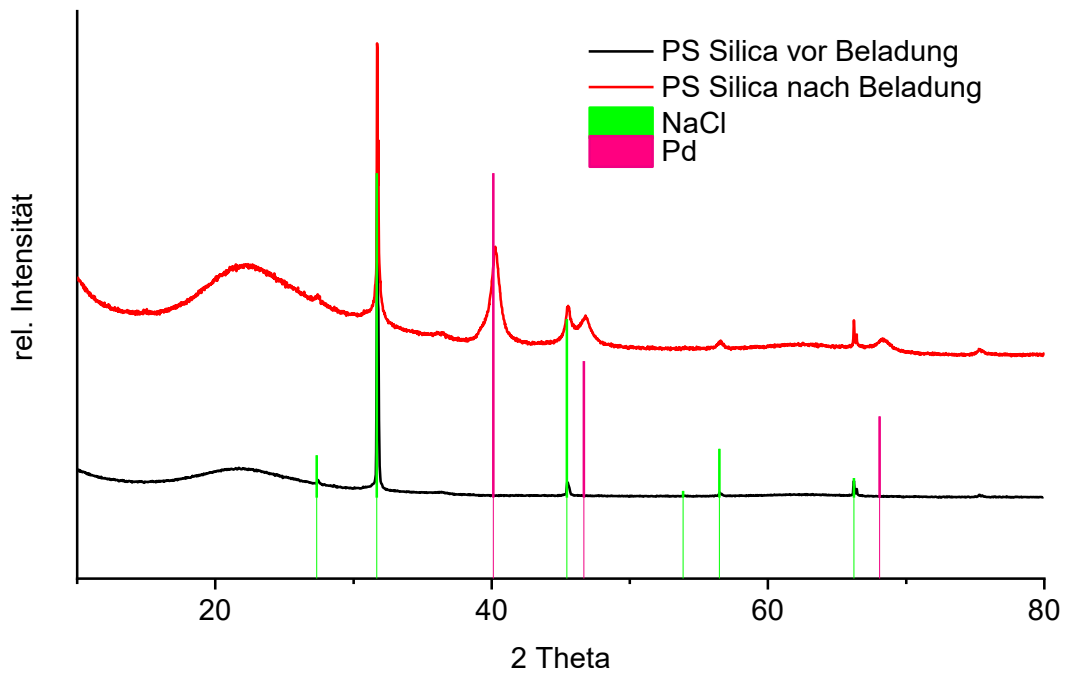
Nach 12 h (Abbildung 27) bilden sich jedoch größere Aggregate aus Partikelmischungen aus. Eine Betropfung des Silica Trägers wird damit auf einen Zeitraum von innerhalb 30 min nach der Reduktion festgelegt.



**Abbildung 27 ZnO/Pd Aggregate 12 h nach Zugabe des Palladiumsalzes und Reduktionsmittels zum Zinkoxid Sol.**

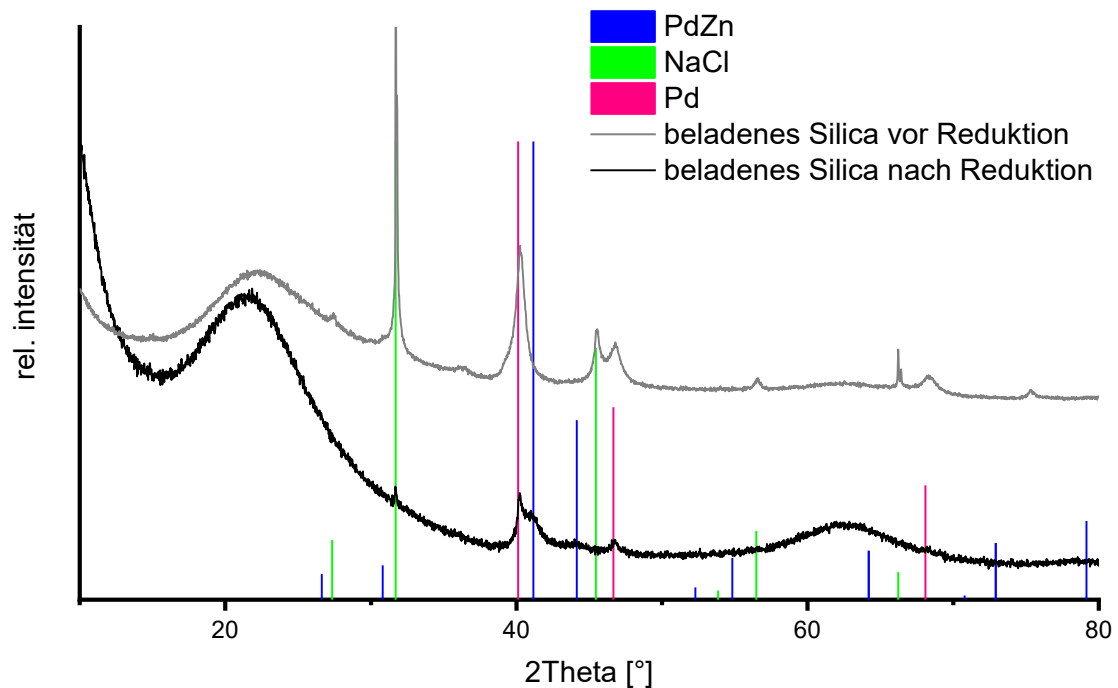
Zur Beladung der Silica-Träger werden diese im Abzug in einer Petrischale auf einer Heizplatte auf 250 °C erhitzt und die Lösung mit den Partikelaggregaten tropfenweise innerhalb von 20 min auf dem Träger verteilt. Dadurch verdampft das Lösungsmittel und die Aggregate verbleiben auf dem Trägermaterial. Das Silica nimmt durch diesen Prozess von einer rein weißen Farbe ausgehend eine dunklere Färbung an. Es wird eine Beladung von 10 m% des Trägers angestrebt.

In PXRD Messungen Abbildung 28 zeigt sich im reinen Trägermaterial ein amorphes Signal, in Form einer abnehmenden Intensität von kleinen nach größeren Streuwinkeln, welches Silica zugeordnet werden kann. Weitere sichtbare Reflexe können aus der Synthese verbliebenem Natriumchlorid zugeordnet werden, welches durch die Waschschriffe nicht entfernt wurde. Der beladene Träger weist zudem verbreiterte Reflexe von Palladium auf bei 2 Theta Winkeln 40 °, 46 ° und 68 °. Signale von Zinkoxid können nicht detektiert werden, da diese vermutlich aufgrund ihrer kleinen Partikelgröße einer starken Signalverbreiterung unterliegen und im amorphen Signal der Silicaprobe untergehen.



**Abbildung 28** Silica mit PS Templat vor und nach der Beladung durch die ZnO/Pd Aggregate.

Nach der Beladung des Silicaträgers mit den Aggregaten, wird die Probe einer Reduktion im Wasserstoffstrom bei 400 °C unterzogen. In PXRD Messungen (Abbildung 29) erscheint weiterhin ein amorphes Signal des Silicaträgermaterials. Reflexe von Natriumchlorid sind in dieser Probe deutlich abgesenkt, was auf Herunterwaschen von der Probe im Wasserstoffstrom hinweisen kann. Bei der Reduktion entstehender Wasserdampf könnte Reste von Natriumchlorid aus der Probe entfernen und somit die Probe im Gasstrom waschen. Der Reflex von Palladium bei 40 ° 2 Theta zeigt eine verringerte Signalintensität, bei gleichzeitiger Anwesenheit eines schwachen Reflexes der intermetallischen Phase ZnPd bei 41 ° 2 Theta. Daraus wird die Hypothese abgeleitet, dass ein Teil des metallischen Palladiums in die intermetallische Phase ZnPd umgewandelt wird. Genauere Erkenntnisse könnten XPS Messungen über die Bindungszustände der betrachteten Elemente auf der Oberfläche oder STEM-EDX Messungen über die örtlich aufgelöste Elementverteilung liefern.

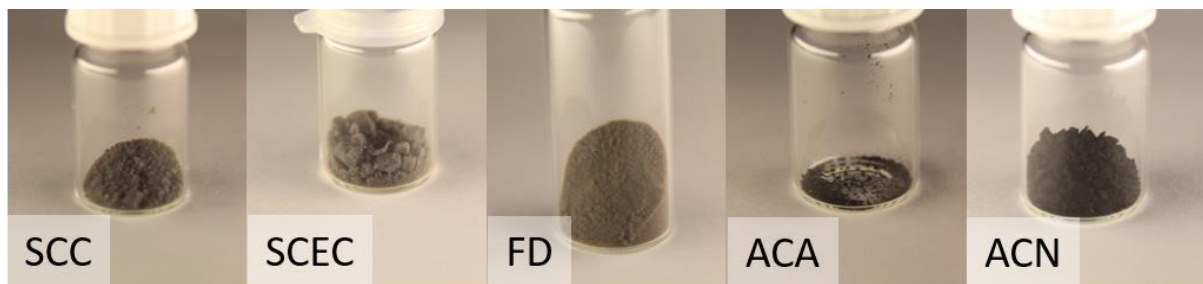


**Abbildung 29** Pulver XRD Messungen der beladenen Silicaträger über PS Templat. Die graue Kurve zeigt die Probe vor, die schwarze Kurve nach der Reduktion im Wasserstoffstrom. Die Behandlung mit  $H_2$  zeigt die Bildung von intermetallischem ZnPd.

Es wurden Silica Trägermaterialien mit Oberflächen von  $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  über ein Emulsionstemplat und  $418 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  über ein Polystyroltemplat synthetisiert. Es konnte demonstriert werden, dass über Aggregate aus nanopartikulärem Zinkoxid und Palladium diese Träger beladen werden können und über eine anschließende Reduktion in eine intermetallische ZnPd Phase umgewandelt werden können.

### 3.5 Trocknungsmethoden

Die Abschnitte zu den Trocknungsmethoden geben im Kern die Aussagen der Veröffentlichung in englischer Sprache, zu dem gleichen Thema wieder.<sup>66</sup> Zu Beginn wird zunächst eine Übersicht der makroskopischen Erscheinung der erhaltenen 10 m% Platin beladenen Indiumoxid Aerogele in Abbildung 30 gezeigt. Die nassen Gelmonolithe aus der Synthese unterliegen einer Belastung durch Schrumpfung bzw. Quellung während des Lösungsmittelaustauschs und haben die makroskopische Morphologie von leichten Pulvern. Reines Indiumhydroxid ist weiß, wobei die Platinbeladung eine dunkelgraue Färbung erzeugt. Die ACA-Methode ergibt als einzige Trocknungstechnik stark geschrumpfte, dichte Partikel, die einen dunkleren Farbton haben als die anderen Proben, was auf eine höhere Konzentration von Platin Nanopartikeln pro Volumen der getrockneten Gele schließen lässt. Dieser Effekt ist auch bei den ACN-Aerogelen zu beobachten, die eine leichte makroskopische Schrumpfung während des Trocknens erfahren, aber ihre Porosität und Oberfläche beibehalten, wie später in Stickstoffphysisorptionsexperimenten gesehen werden kann.



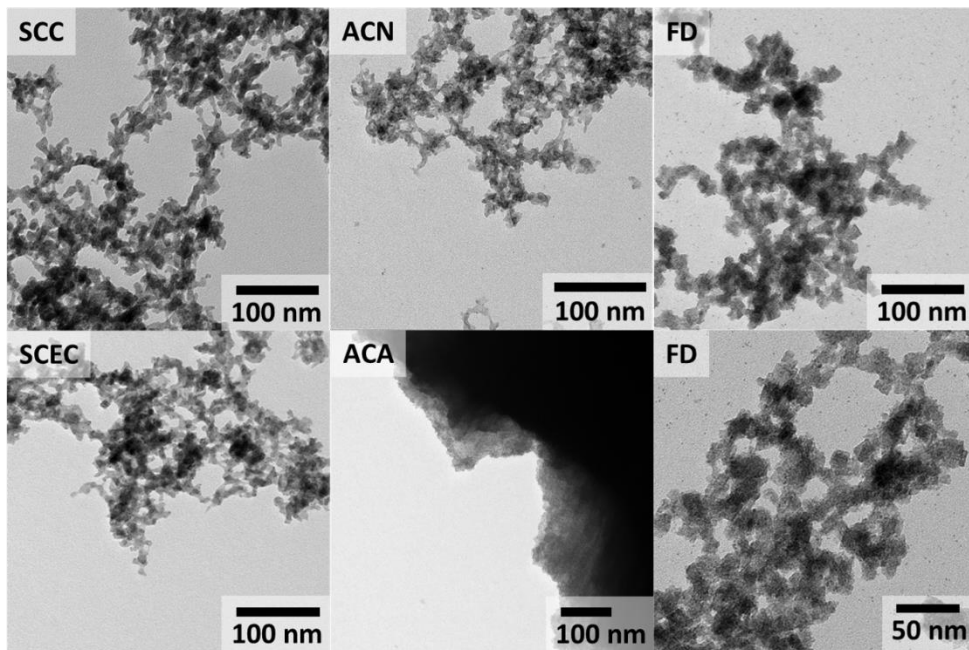
**Abbildung 30** Foto der erhaltenen getrockneten Gele nach den jeweiligen Trocknungsmethoden. SCC Superkritisches CO<sub>2</sub>, SCEC Superkritisches CO<sub>2</sub> Ethanol Gemisch, FD Gefriertrocknung, ACA Umgebungsbedingungen aus Aceton, ACN Umgebungsbedingungen aus NOVEC 7000.

Um einen Überblick über die erhaltenen getrockneten Gele zu geben, sind Bilder in, sowie die Hauptparameter der verwendeten Trocknungsmethoden in Tabelle 4 dargestellt.

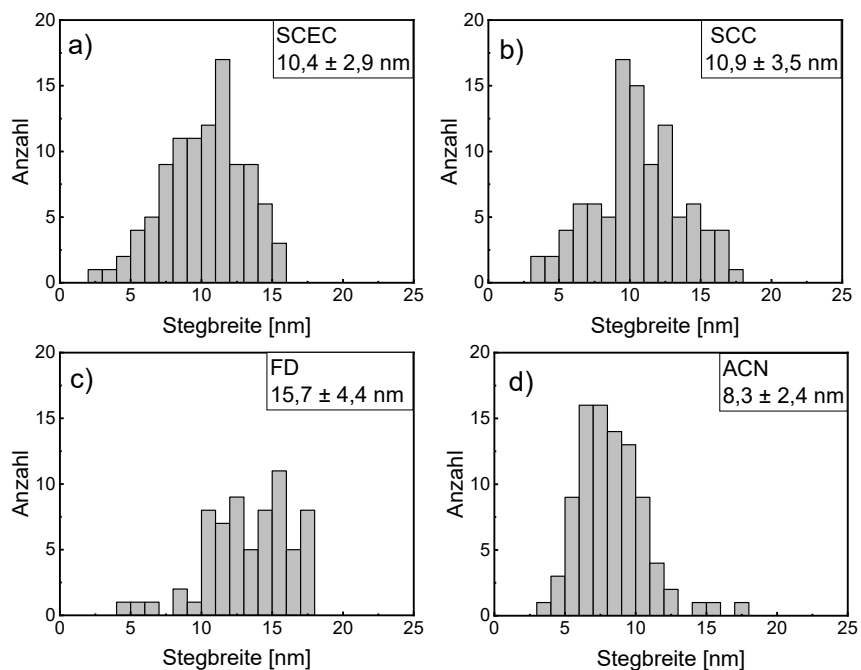
**Tabelle 4** Hauptparameter der Trocknungsmethoden und Erklärung zu den verwendeten Kürzeln.

	<b>SCC</b>	<b>SCEC</b>	<b>FD</b>	<b>ACA</b>	<b>ACN</b>
<b>Trocknungsmethode</b>	Superkritisches CO <sub>2</sub>	Superkritisches Gemisch aus EtOH/CO <sub>2</sub>	Gefriertrocknung	Trocknung unter Standardbedingungen-Aceton	Trocknung unter Standardbedingungen-NOVEC
<b>Anzahl LM Austausch</b>	EtOH (6) CO <sub>2</sub> (6-7)	EtOH (6) Sc-CO <sub>2</sub> /EtOH (6-7)	EtOH (6) t-BuOH (6)	EtOH (6) Acetone (6)	EtOH (6) NOVEC (6)
<b>Trocknungs LM</b>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /EtOH	t-BuOH	Acetone	NOVEC
<b>Temperatur</b>	37 °C	60 °C	-80 °C	25 °C	25 °C
<b>Druck</b>	80 bar	110 bar	10 <sup>-4</sup> bar	1,012 bar	1,012 bar
<b>Trocknungsdauer</b>	24 h	2 h	24 h	48 h	48 h

Diese makroskopischen Beobachtungen spiegeln sich auch in den TEM-Aufnahmen und den gemessenen Stegbreiten wider (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32). Der sichtbarste Effekt der Trocknungsmethode auf die Morphologie ist bei der Trocknung unter Umgebungsbedingungen von Aceton zu beobachten. Der Porenkollaps aufgrund der Kapillarkräfte des Lösungsmittels auf die Gelmatrix führt zu einer dichten Morphologie, bei der die ursprüngliche Gelstruktur der nassen Gele nicht mehr zu sehen ist. Die signifikante Schrumpfung wirkt sich auch stark auf die SSA und das Gesamtporenvolumen (TPV) aus. Messungen der Stegbreite der Gelstränge über TEM-Bilder liefern Ergebnisse von einem Durchmesser von 10 nm für das SCC, SCEC und das ACN-Gel bis zu 16 nm für das gefriergetrocknete Gel (siehe Abbildung 32).



**Abbildung 31** TEM-Aufnahmen der Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gele in Abhängigkeit von der Trocknungsmethode. Für eine bessere Sichtbarkeit der losgelösten Nanopartikel wurde für das gefriergetrocknete Gel eine höhere Auflösung hinzugefügt.



**Abbildung 32** Stegbreiten der getrockneten Gele nach den Trocknungen über a) superkritisches CO<sub>2</sub> Ethanol Gemisch b) superkritisches CO<sub>2</sub> c) Gefriertrocknung und d) Umgebungsbedingungen aus NOVEC 7000.

Das Xerogel aus Aceton (ACA) erweist sich als so dicht, dass keine Stegbreite mehr für einzelne Gelstränge bestimmt werden kann.

Obwohl die Trocknungsmethode nicht das Gelnetzwerk selbst angreift, sondern nur zur Lösungsmittelentfernung beitragen soll, zeigen sich unterschiedliche Stegbreiten. Es wird vermutet, dass tert-Butanol auf die Umstrukturierung des Gelnetzwerks bei den gefriergetrockneten Gelen (FD) beiträgt. Beim Lösungsmittelaustausch gegen Wasser, der auch versucht wurde, wurde eine Auflösung des Gelnetzwerks beobachtet. Die Gelstruktur der hydroxidischen Solvogele löst sich in einem reinen wässrigen System auf und hinterlässt eine kolloidale Lösung. Als amphotere Verbindung ist Indiumhydroxid stark von der pH-Chemie geprägt, löslich im stark sauren und basischen Bereich und stabil unter neutralen Bedingungen. Wird der pH-Wert in der reinwässrigen Lösung nicht weiter kontrolliert, führt es nicht zu einer vollständigen Auflösung des Gelnetzwerks, sondern die Aufhebung der Verbindung der Teilchen, die das Gelnetzwerk bilden, wobei eine kolloidale Lösung übrigbleibt, die nicht weiter verarbeitet werden kann.

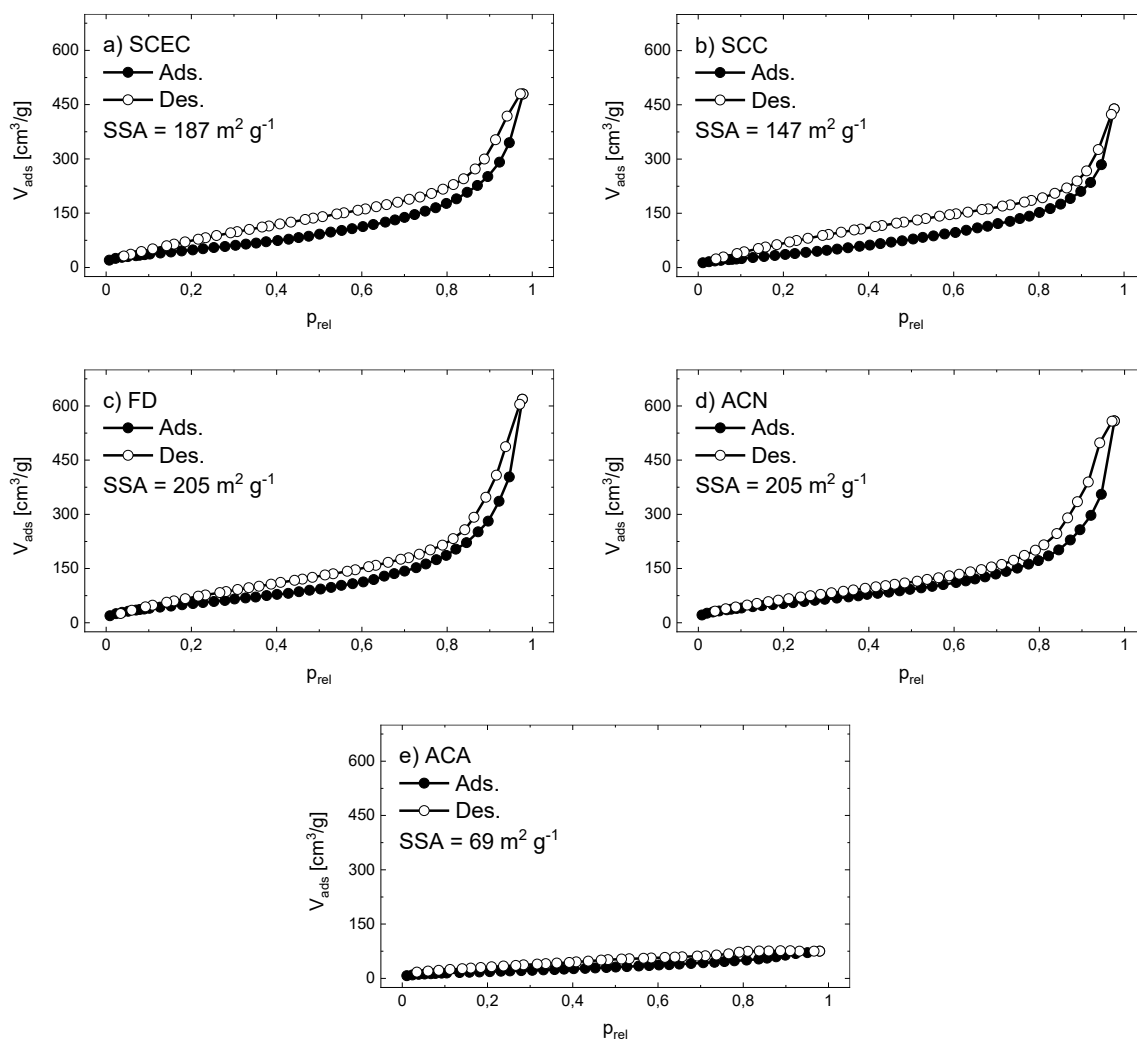
Ein weiterer Grund für die Veränderung der Stegbreite bei der Gefriertrocknung kann die Bildung kleiner Eiskristalle sein, die sich im Inneren des Gelnetzwerks bilden. Es wird vermutet, dass diese zur Vereinigung von zwei oder mehr Gelsträngen und folglich einer größeren Stegbreite, sowie der Einführung größerer Poren führen kann. Letztere sind auch in der Porengrößenverteilung sichtbar.

Um die qualitative Beschreibung der verschiedenen getrockneten Aerogele zu konkretisieren, wurden  $N_2$ -Physisorptionsuntersuchungen durchgeführt. Obwohl die Menge des adsorbierten Stickstoffs unterschiedlich hoch ist, unterscheiden sich die Gele nur wenig voneinander, was den Typ der Sorptionsisotherme betrifft. Bei allen Isothermen handelt es sich um Typ II Isothermen mit vorliegender Hysterese, was auf ein makro- und mesoporöses Material hinweist. Die Sorptionsisothermen sind in Abbildung 33 dargestellt, eine Übersicht über die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsanalyse ist in Tabelle 5 zu finden. Die Proben über Gefriertrocknung (FD) und Trocknung über NOVEC (ACN) weisen die größten spezifischen Oberflächen auf gefolgt von den superkritisch getrockneten Aerogelen (SCC und SCEC). Die Trocknung über Verdampfung von Aceton liefert unter Umgebungsbedingungen eine geringere spezifische Oberfläche.



**Tabelle 5** Übersicht der Ergebnisse der Stickstoffphysorption der Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aerogele in Abhängigkeit der Trocknungsmethode

Trocknungsprozess	SCC	SCEC	FD	ACA	ACN
SSA in m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	147	187	205	69	205
TPV in cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,68	0,7	0,96	0,11	0,86
Stegbreite in nm	11	11	16	n/a	9
Isothermentyp	II	II	II	n/a	II



**Abbildung 33** Sorptionsisothermen der unterschiedlich getrockneten Aerogele. Die ausgefüllten Punkte spiegeln den Adsorptions, die nicht ausgefüllten Punkte den Desorptionsast wider. In der Legende ist jeweils die Trocknungsmethode, sowie die zugehörige SSA zu finden.

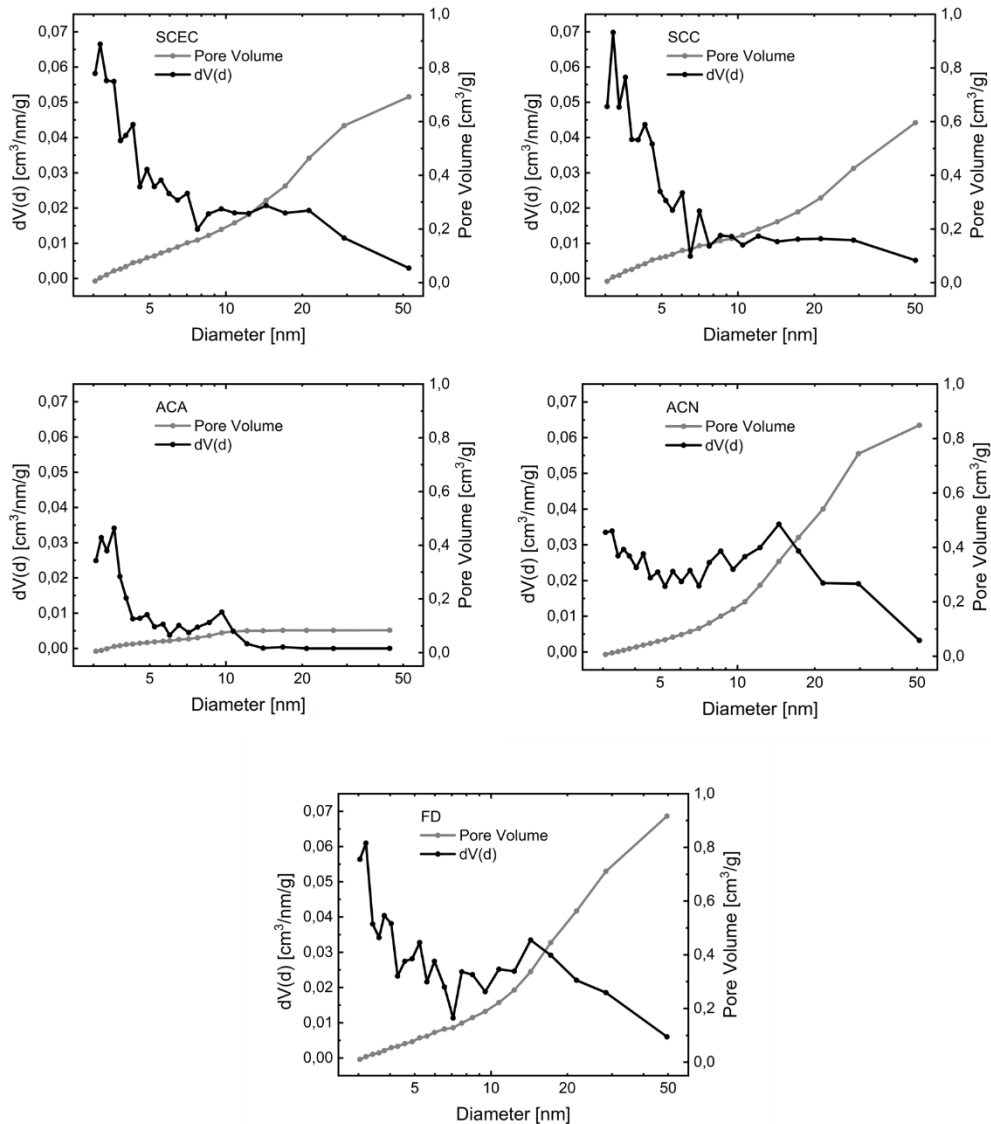
Diese sind durch eine zunächst große Aufnahme von Stickstoff gekennzeichnet, die abnimmt, wenn sich eine Monolage ausgebildet hat. Bei hohen Relativdrücken steigt die Aufnahme wieder an, was eine Füllung der Poren widerspiegelt. Die Desorption zeigt eine Hysterese, die durch die Kondensation von Stickstoff in Mesoporen entsteht.

Schließlich treffen der Adsorptions- und der Desorptionsast der Isothermen bei niedrigen relativen Drücken wieder aufeinander. Für rein mesoporöse Systeme sollte die Desorption bei einem relativen Druck zwischen 0,4 und 0,5 wieder auf den Adsorptionsast treffen.<sup>67</sup> Die Abweichung von diesem Verhalten hier könnte durch eine zu kurze Gleichgewichtseinstellung an den einzelnen Messpunkten bedingt sein. Die größten spezifischen Oberflächen konnten für die mit ACN, SCEC und FD getrockneten Gele gemessen werden. Die Parameter der linearisierten BET Gleichung und große Korrelationskoeffizienten  $R^2$  (siehe Tabelle 6) bestätigen auch, dass die spezifische Oberfläche in einem linearen Bereich der BET-Gleichung bestimmt wurde.

**Tabelle 6** Parameter der linearisierten BET Gleichung.

<b>Trocknung</b>	<b>Steigung</b>	<b>Achsen- abschnitt</b>	<b>R<sup>2</sup> Korr. Koeff.</b>	<b>C- Konstante</b>	<b>SSA</b>
<b>SCC</b>	22.410	1.280e+00	0.994742	18.512	147 m <sup>2</sup> /g
<b>SCEC</b>	18.061	5.960e-01	0.999040	31.305	187 m <sup>2</sup> /g
<b>ACA</b>	48.993	1.154e+00	0.999808	43.457	69 m <sup>2</sup> /g
<b>ACN</b>	16.468	5.168e-01	0.999385	32.862	205 m <sup>2</sup> /g
<b>FD</b>	16.411	5.841e-01	0.999256	29.096	205 m <sup>2</sup> /g

Die Porengrößenverteilungen werden aus dem Desorptionsast von hohen bis mittleren Relativdrücken bestimmt Abbildung 34. Da das Modell der BET-Analyse für die Stickstoff Adsorptionsexperimente nur Aussagen über Mesoporen treffen kann, sind die Ergebnisse für die Porengrößenanalyse von Poren mit einem Durchmesser von 2-50 nm dargestellt.



**Abbildung 34 Porengrößenverteilungen der Gele in Abhängigkeit von der Trocknungsmethode (wie indiziert in der jeweiligen Diagrammlegende).**

Die Porengrößenverteilung zeigt vergleichbare Verteilungen für die ACN-, SCEC und FD-Technik. Sie ist gekennzeichnet durch eine breite Verteilung von Poren, mit einer steilen Zunahme des kumulativen Porenvolumens (CPV) bei größeren Mesoporen. Diese sind stärker im CPV vertreten, da bei gleicher Anzahl größerer Poren das CPV stärker ansteigt als bei einer gleichen Anzahl kleinerer Mesoporen. Der Porenkollaps bei der ACA-Methode führt insgesamt zu weniger Poren (niedrigeres CPV und TPV), sowie zu kleineren Poren. Dies kann auf die Schrumpfung des Gel-Netzwerks zurückgeführt werden, was eine

Verschiebung zu kleineren Poren bewirkt. Insbesondere große Mesoporen tragen für diese Probe kaum mehr zum kumulativen Porenvolumen bei.

Mikroporen können bei niedrigem relativem Druck in einem Bereich analysiert werden, in dem das Analysengerät den Druck nicht gut genug auflöst. Ein Indiz für das Vorhandensein von Mikroporen kann eine vergleichsweise große Aufnahme von Stickstoff am ersten Messpunkt bei niedrigem Relativdruck sein. Allerdings deutet die generell geringe Aufnahme von Stickstoff am ersten Messpunkt (Tabelle 7) für die Proben nicht auf das ausgeprägte Vorhandensein von Mikroporen hin.

**Tabelle 7** Vergleich der adsorbierten Volumina von Stickstoff am ersten Messpunkt der Stickstoffphysisorptionsmessung.

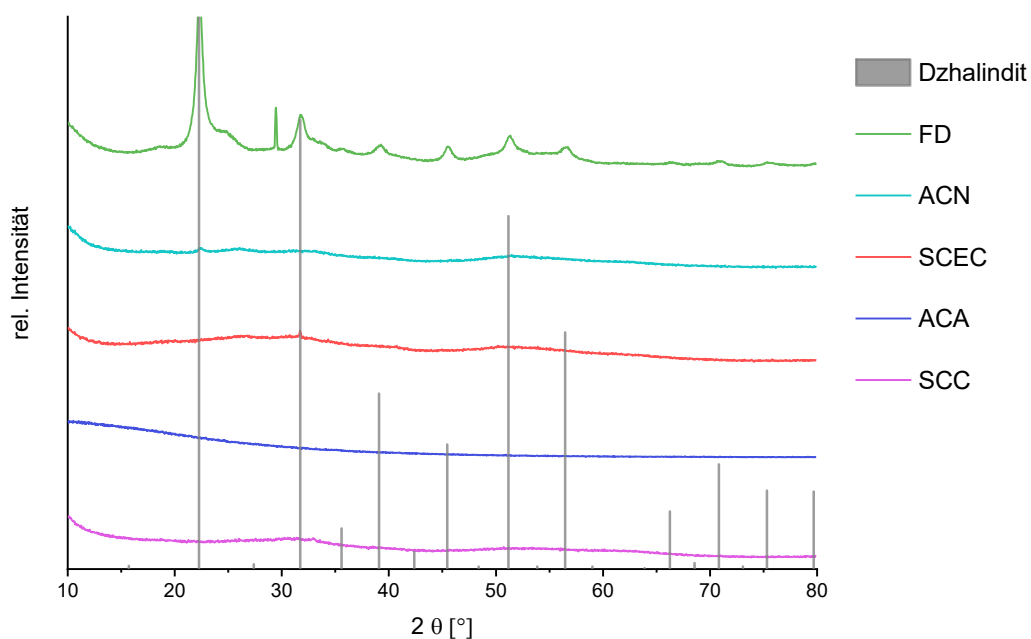
<b>Trocknung</b>	<b>Relativdruck des ersten Messpunkts</b>	<b>Adsorbiertes Volumen N<sub>2</sub> des ersten Messpunkts</b>
<b>SCC</b>	0,01113	13,0 cm <sup>3</sup> /g
<b>SCEC</b>	0,00788	20,1 cm <sup>3</sup> /g
<b>ACA</b>	0,01111	7,4 cm <sup>3</sup> /g
<b>ACN</b>	0,00883	21,6 cm <sup>3</sup> /g
<b>FD</b>	0,00932	19,3 cm <sup>3</sup> /g

Makroporen werden ebenfalls nicht in den Ergebnissen des BET-Modells repräsentiert. Bei einem rein mesoporösen System sollte jedoch die Stickstoffaufnahme bei hohem Relativdruck abnehmen und schließlich zum höchsten Punkt der Messung hin abflachen. Dann sind alle Poren gefüllt und es kann kein Stickstoff mehr von dem Gelnetzwerk aufgenommen werden. Der Charakter der Isotherme vom Typ II der Adsorptionsisothermen deutet auf das Vorhandensein von Makroporen hin. Bei allen Proben, außer bei der ACA Methode kann eine kontinuierliche Aufnahme von Stickstoff bis zum höchsten Messpunkt beobachtet werden, was bedeutet, dass größere Poren in diesem Bereich noch gefüllt werden. Dies führt zu dem Schluss, dass die verglichenen getrockneten Gelsysteme überwiegend aus Meso- und Makroporen bestehen, mit Ausnahme der ACA-Methode. Hier wird bei hohem relativem Druck eine geringere Aufnahme von Stickstoff beobachtet. Bei diesem Trocknungsverfahren scheint der

Porenkollaps sowohl die Mesoporen (Verkleinerung) und Makroporen (Abwesenheit) zu betreffen.

Das totale Porenvolumen zeigt analoge Trends wie die spezifischen Oberflächen (siehe Tabelle 5). Der Wert ergibt sich aus dem Messpunkt mit dem höchsten relativen Druck, bei dem angenommen wird, dass alle Poren mit Stickstoff gefüllt sind. Das niedrigste Porenvolumen ist der ACA-Methode zuzuschreiben, erklärbar durch die starke Schrumpfung des Gels sowie durch den Porenkollaps. Die sichtbare Schrumpfung des Gels bei der ACN-Methode führt dagegen nicht zu einem niedrigeren TPV. Daraus wird gefolgert, dass die Poren meist noch intakt sind und auch bei der Trocknung unter Umgebungsbedingungen nicht kollabieren.

Alle Proben zeigen in Pulver-XRD-Messungen hauptsächlich ein amorphes Signal das durch eine Abnahme der Streuungsintensität von kleinen zu größeren Streuwinkeln charakterisiert ist (Abbildung 35).



**Abbildung 35 Pulverröntgendiffraktogramme der unbehandelten Gelproben nach der jeweiligen Trocknungsmethode.**

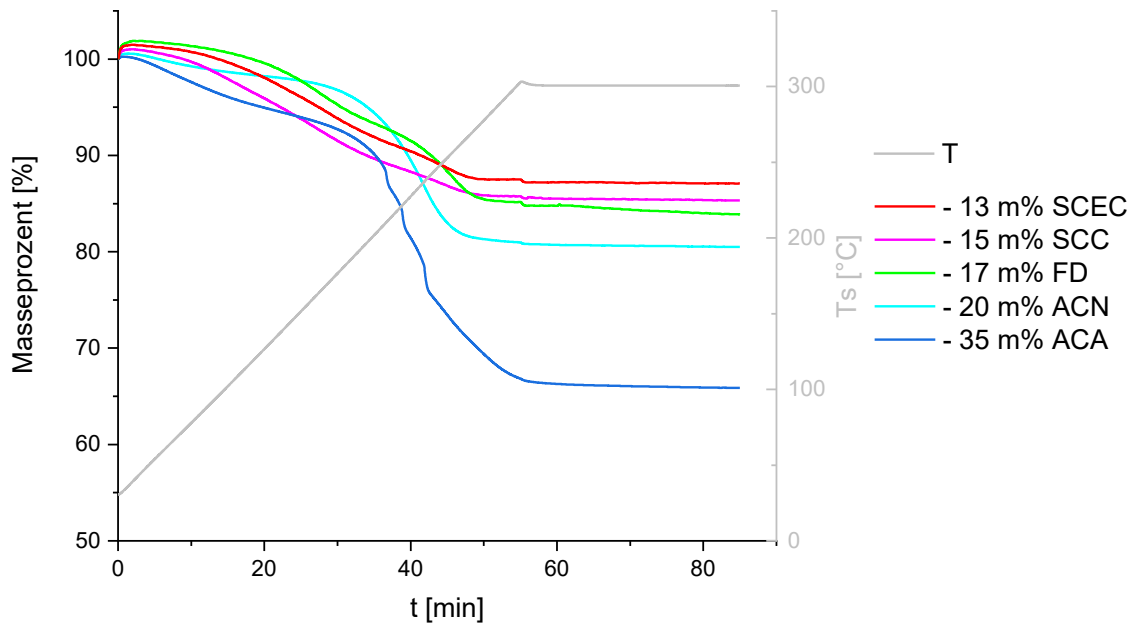
Die gefriergetrocknete Probe zeigt als einzige Reflexe von Indiumhydroxid (Dzhahindit). Das Vorhandensein der Reflexe nach der Gefrierdrying kann möglicherweise durch Kristallisationsprozesse des amorphen Hydroxids unter den stark gekühlten

Trocknungsbedingungen erklärt werden. Die Morphologie der FD-Probe zeigt ebenfalls eine kantigere Strukturierung der Gelverzweigungen, verglichen mit den anderen Methoden. Auch ist bei dieser Probe auf den TEM-Bildern zu erkennen, dass sich neben dem Gelnetzwerk auch lose Partikel befinden. Aufgrund der Größe ist es wahrscheinlich, dass es sich um Platinpartikel handelt, die durch das Gefriertrocknungsverfahren beeinträchtigt und vom Rest des Netzwerks getrennt sind. Eine durch tert-Butanol verursachte Auflösung sollte mit bloßem Auge sichtbar sein, da sich das überschüssige Lösungsmittel während des Lösungsmittelaustauschs durch die Anwesenheit von Pt Nanopartikeln schwarz färben sollte. Dies ist also vermutlich eine Auswirkung des Trocknens der Proben unter extremeren Bedingungen als bei den anderen Trocknungsverfahren.

Die Reflexe von Platin zeigen sich nicht in den Pulverdiffraktogrammen, da die Partikel eine Größe von nur wenigen Nanometern besitzen und sich die erwarteten verbreiterten Reflexe in der Hintergrundstreuung des amorphen Signals verlieren.

Thermogravimetrische Messungen bis 300 °C (Abbildung 36) wurden durchgeführt um Rückstände aus den Trocknungsmethoden in den Aerogelen zu charakterisieren. Diese zeigen einen Masseverlust von 13 m% bis 20 m% für die meisten Proben ausgenommen einem 35 m% Masseverlust für das ACA-Gel. Unter der Annahme, dass der Heizprozess mit reinem Indiumhydroxid ( $MW = 165 \text{ g mol}^{-1}$ ) beginnt und in reinem Indiumoxid ( $MW = 277 \text{ g mol}^{-1}$ ) endet, ist ein theoretischer Gewichtsverlust von 16 % zu erwarten. Hierbei werden zwei Einheiten Indiumhydroxid  $\text{In}(\text{OH})_3$  zu einer Einheit Indiumoxid  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

$$\text{Masseverlust} = \frac{(165,84 \cdot 2) - 277,64}{165,84 \cdot 2} = 0,1629 \approx 16,3 \text{ w\%}$$



**Abbildung 36 Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der unbehandelten Gelproben nach der jeweiligen Trocknung. Links der getrickelten Linie findet eine dynamische Messung von RT bis 300 °C statt, rechts der gestrichelten Linie ist die Messung Isotherm bei 300 °C.**

Die Trocknungstechnik SCEC, bei der die höchste Temperatur während der Trocknung angewendet wird, zeigt den geringsten Masseverlust während der TGA; es wird vermutet, dass die vergleichsweise hohe Trocknungstemperatur ausreicht, Wasser aus dem Hydroxid zu verdrängen. Der größte Massenverlust kann der ACA-Methode zugeordnet werden. Während der Trocknung bei Umgebungsbedingungen wird Aceton wahrscheinlich in den Poren eingeschlossen und kann das System nur unter Anwendung höherer Temperaturen wie hier in der Thermogravimetrie verlassen.

Für die Anwendung der Aerogele als Katalysatoren bedeuten die Ergebnisse der Trocknungsexperimente, dass sowohl superkritische Trocknung, Gefriertrocknung als auch die Trocknung unter Umgebungsdruck geeignet sind Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aerogele mit großen spezifischen Oberflächen um 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> darzustellen. Für die Gefriertrocknung wird festgestellt, dass es vermutlich zu einer Ablösung der Platin-Nanopartikel bedingt durch die Trocknungsmethode kommt, was eine exakte Beladung erschwert. Die Trocknung unter Umgebungsbedingungen hat das größte Potenzial was die Skalierbarkeit angeht, da sie nicht an Autoklaventechnik oder Vakuumgeräte gebunden ist.

Die vollständige Charakterisierung der Aktivierung der Aerogele für die Katalyse, einschließlich der Kalzinierung zur Bildung von reinem Indiumoxid, der Reduktion zur Bildung von intermetallischen Phasen auf dem Aerogelnetzwerk, sowie hochauflösende TEM-Aufnahmen der Gele zwischen diesen Bearbeitungsschritten sind in Abschnitt 3.7 zu finden.

### **3.6 Temperaturverhalten der Oberfläche und Morphologie**

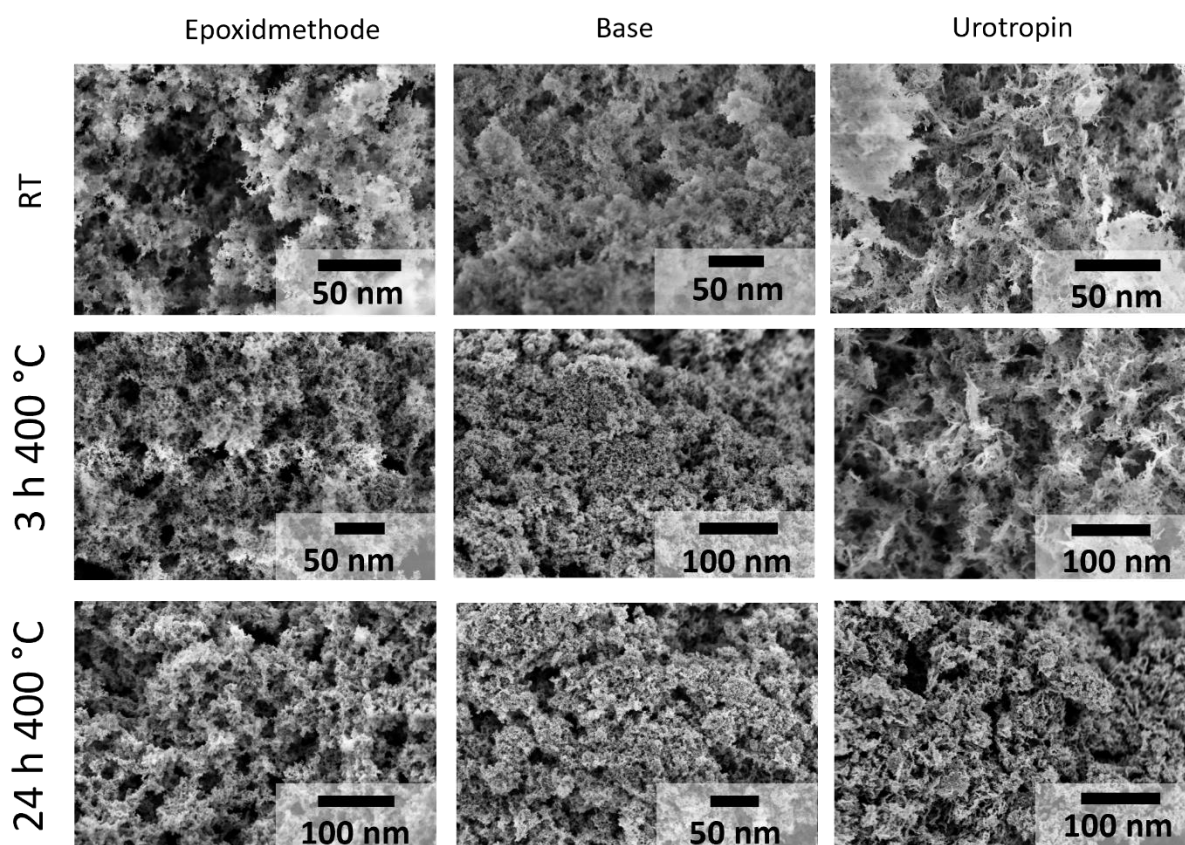
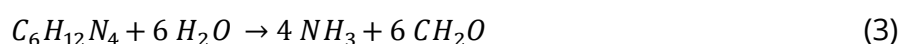
In den meisten Veröffentlichungen über die Epoxidmethode werden Gele in diesem Stadium oft als Metalloxidgele bezeichnet. Diese Behauptung kann durch XRD-Messungen nicht nachgewiesen werden. Bei Anwesenheit von Wasser, das für die Hydrolyse des Epoxids erforderlich ist, ist die Bildung von Hydroxiden sehr viel wahrscheinlicher. Rein oxidische Gele können auch in der Literatur dann nur durch Kalzinieren der getrockneten Gele und Austreiben von Wasser gebildet werden.<sup>68,69</sup> In den folgenden Abschnitten wird das Temperaturverhalten von unterschiedlichen reinen Indiumoxid-Aerogelen bezüglich Kristallinität, Oberfläche und Morphologie diskutiert. Verglichen werden die Synthesen über die Epoxidmethode so wie die pH-induzierte Gelierung aus dem wässrigen Kolloid. Dafür wurde zum einen eine Basenzugabe und zum anderen die Erhöhung des pH-Werts durch Temperatur induzierte Hydrolyse von Urotropin angewendet. Um die Aktivierung der Proben zu simulieren, werden diese zunächst über 3 Stunden auf 400 °C erhitzt und anschließend über 24 Stunden bei 300 °C gehalten. Der letzte Schritt der Temperaturbehandlung entspricht der langen Dauer der Proben im Reaktor während der Methanol-Dampfreformierung bei dieser Temperatur. Nach jedem Schritt dieser Temperaturbehandlungen werden die Proben charakterisiert und im Folgenden diskutiert. Um Missverständnisse zu vermeiden, soll hier noch mal klargestellt werden dass die Proben, welche mit 300 °C benannt sind, ebenfalls die Temperaturbehandlung bei 400 °C erhalten haben.

#### **3.6.1 Stegbreitenvergrößerung über die Temperatur**

In Abbildung 37 ist eine Übersicht von REM-Aufnahmen der Proben und der Temperaturbehandlung, sortiert nach Syntheseroute dargestellt. Alle gezeigten Gele



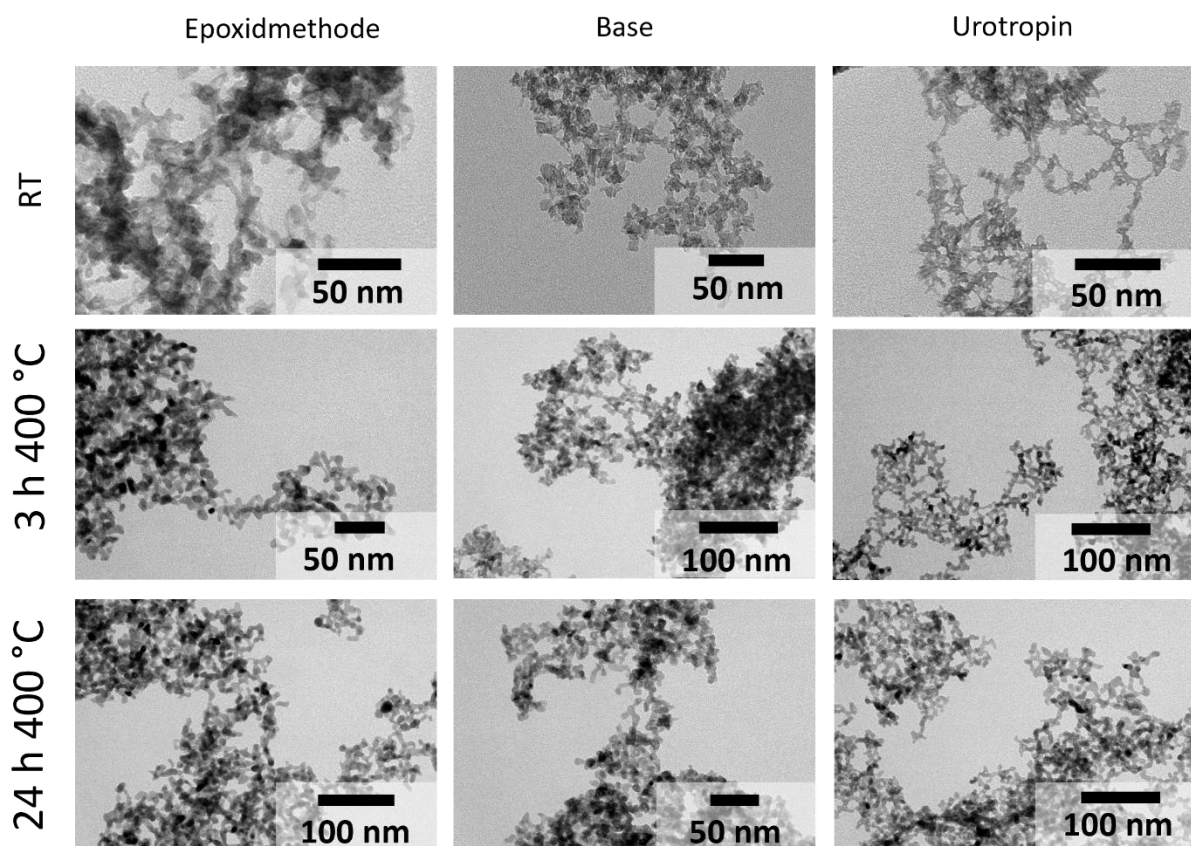
weisen die für Aerogele typische offene poröse Netzwerkstruktur auf. Mit steigender Temperatur zeigt sich bei allen Gelen ein kompakteres Gesamtbild, die Netzwerkstruktur wird jedoch nicht verloren. Das über Urotropin hergestellte Aerogel weist als einziges eine schichtartige, flockenhafte Struktur auf. Diese ist auch nach der Kalzinierung noch deutlich sichtbar und lässt vermuten dass die Anwesenheit von Formaldehyd als Hydrolyseprodukt (siehe Gleichung (3)) von Urotropin zu dieser speziellen Morphologie führt. Das Ammoniumion als Verursacher dieser Morphologie wird ausgeschlossen, da Gelierungsexperimente mittels Ammoniak nicht diese flockenartige Morphologie liefern.



**Abbildung 37** Vergleich der Morphologie von Gelproben nach der Epoxidmethode, der wässrigen Synthese über Basen und Urotropin induzierte Gelierung in Abhängigkeit von der Temperatur.

In den TEM-Aufnahmen ist die analoge Übersicht zu den REM-Aufnahmen der gleichen Proben zu sehen. Das über die Epoxid Methode hergestellte Aerogel zeigt bei RT eine typische aus miteinander vernetzten Partikeln bestehende Gelstruktur, welche von Meso-

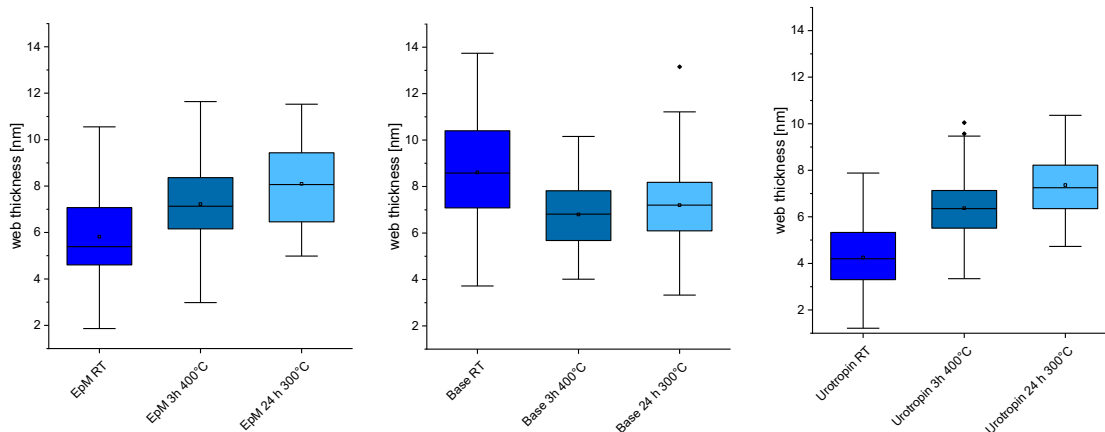
und Makroporen durchzogen ist. Ebenso lassen sich bei den Gelen aus dem wässrigen Sol verknüpfte Partikel erkennen, welche ein offenes Netzwerk bilden. Diese Primärpartikel jedoch zeigen eine große Inhomogenität bezüglich der Stegbreite sowie der einzelnen Partikelform. Die flockenartige Morphologie über die Urotropin induzierte Gelierung ist in den TEM Aufnahmen nicht deutlich zu erkennen, da in der Transmission die räumliche Beschaffenheit nicht klar zu erkennen ist. Nach dem ersten Kalzinierungsschritt sind für alle Proben abgerundetere, gleichförmigere Gelstränge zu erkennen.



**Abbildung 38** Übersicht der Morphologie der TEM Bilder, sortiert nach Syntheseroute und Temperaturbehandlung.

Mit zunehmender Dauer der Kalzinierung weisen die Gelstränge eine immer runder werdende Morphologie auf, welche von einer Vergrößerung der Stegbreiten begleitet wird (siehe Abbildung 38). Diese wurden vermessen und sind in Abbildung 39 wiedergegeben. Zuerst fällt auf dass die unbehandelten Gelproben unterschiedliche Stegbreiten aufweisen. Diese nehmen in der Reihenfolge Urotropin, Epoxid und Basen

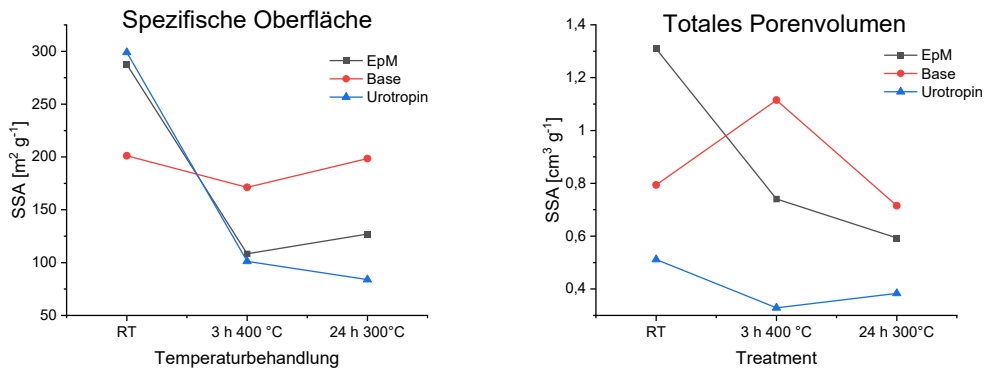
induzierte Gelierung zu. Die ersten beiden Proben weisen nach jedem Kalzinierungsschritt eine Vergrößerung der Stegbreiten von anfangs 5 – 6 nm hin zu 8 nm auf. Die Probe über die Basen induzierte Gelierung unterliegt als einzige einer Verkleinerung der Stegbreiten nach dem ersten Kalzinierungsschritt. Die Primärpartikel, welche das Netzwerk bilden, zeigen eine in sich poröse Struktur welche vermutlich durch die Kalzinierung kompaktiert wird.



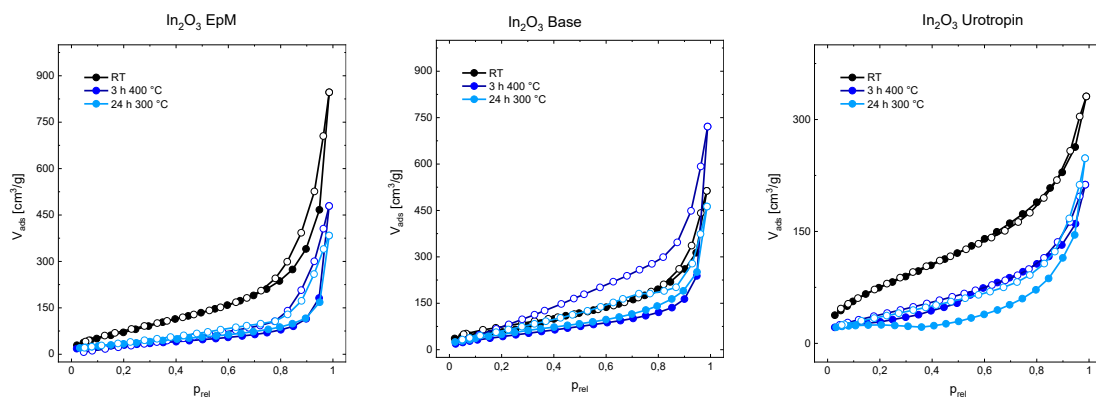
**Abbildung 39 Stegbreiten der Gelproben in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung von links nach rechts: Epoxidmethode, Basen induziertes Gel, Urotropin induziertes Gel.**

Die spezifischen Oberflächen der Aerogele zeigen nach der Temperaturbehandlung mit Ausnahme des basisch induzierten Gels einen Trend zur Verkleinerung. Eine Übersicht der spezifischen Oberflächen und der Gesamtporenvolumina ist in Abbildung 40 dargestellt. Da eine Vergrößerung der Stegbreite das Oberfläche zu Volumenverhältnis verringert, muss daraus auch folgen, dass bei gleicher Probenmasse die Oberfläche geringer wird. Das basisch induzierte Gel weist eine konstante spezifische Oberfläche um  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf. Die Verkleinerung der Stegbreite bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  scheint die Kompaktierung dieser Probe hinsichtlich der spezifischen Oberfläche zu kompensieren. Für das totale Porenvolumen zeigt sich ein ähnlich abnehmender Trend mit zunehmender Kalzinierungsdauer. Das Gel über die Epoxidmethode weist mit  $1,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  das größte, die über Urotropin hergestellte Probe mit  $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  das geringste TPV auf. Erneut zeigt als Ausnahme das basisch induzierte Gel eine Zunahme des totalen Porenvolumens unter Erhitzung bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es wird hier nochmal darauf hingewiesen, dass sich das Gesamt

Porenvolumen, welches über die BET-Methode bestimmt wird, sich auf Mesoporen bezieht. Eine Temperatur induzierte Einführung von Mesoporen kann hier also zu einem unverhältnismäßig großen Ausschlag des TPV führen. Dabei werden Mikro oder Makroporen nicht in die Betrachtung der Gesamtporosität miteinbezogen.

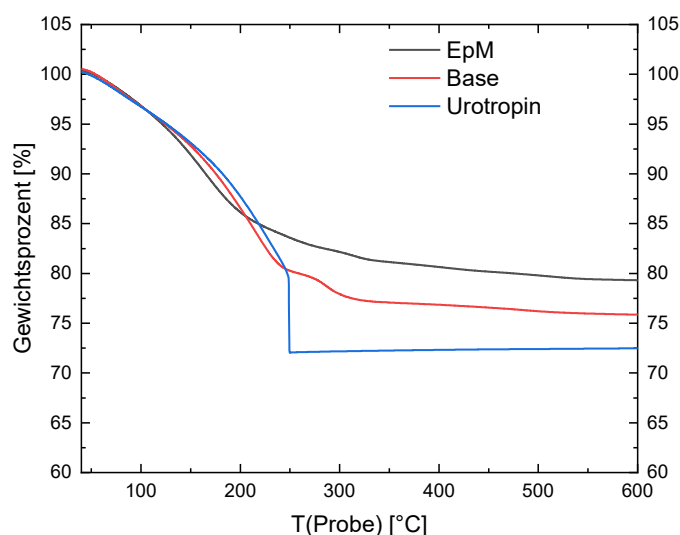


**Abbildung 40** Übersicht der spezifischen Oberflächen und dem totalen Porenvolumen der reinen Indiumoxid-Aerogelproben in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung.



**Abbildung 41** Stickstoffphysisorptionsisothermen der unterschiedlich hergestellten Indiumoxid-Aerogele.

Die Sorptionsisotherme der Aerogele in Abbildung 41 lassen sich einer Typ 2 Isotherme zuordnen bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Hystereseschleife bei höheren relativen Drücken. Die Typ 2 Isotherme ist typisch für makroporöse Materialien, während eine Hysterese auf Mesoporen hinweist. Die Abwesenheit der Hysterese für die Urotropin Probe deutet auf ein vorrangig makroporöses Netzwerk hin.

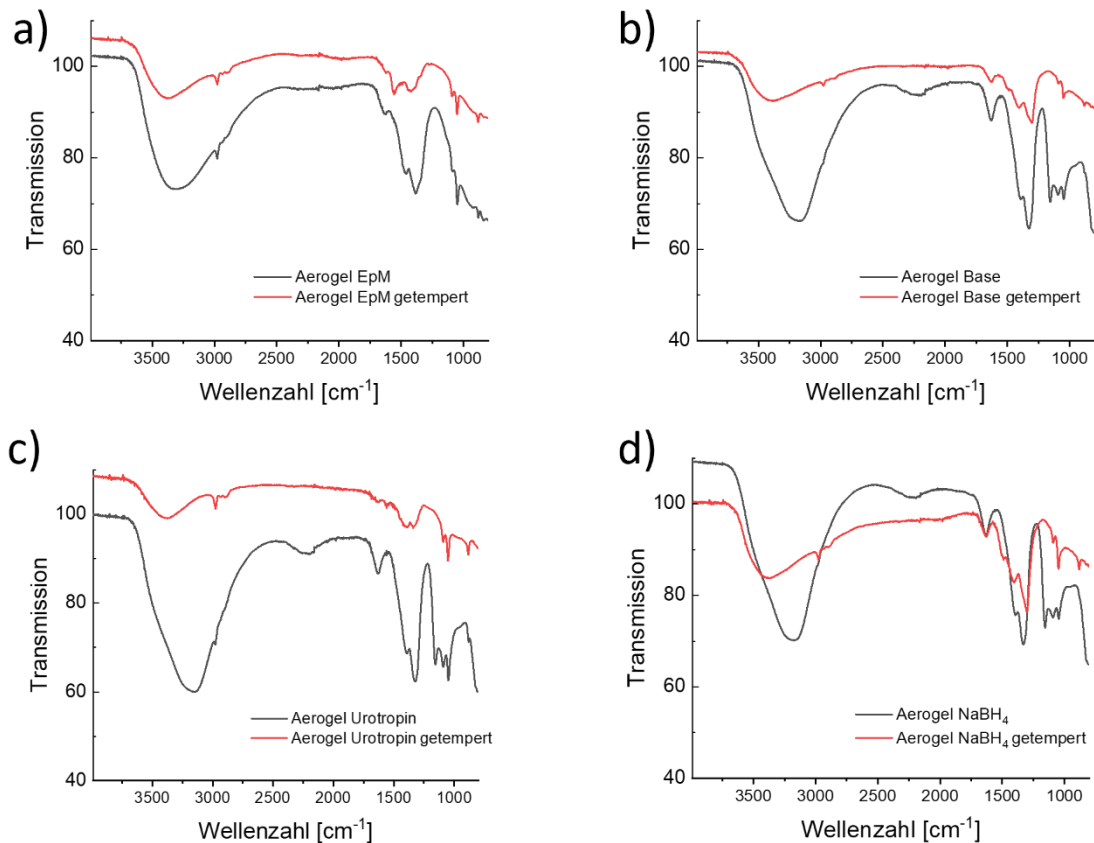


**Abbildung 42 Gewichtsverlust der reinen Indiumoxid-Aerogel Proben in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Messung von RT bis 600 °C.**

Die TGA-Messungen der drei reinen Indiumoxid-Aerogele sind in Abbildung 42 wiedergegeben. Über den Temperaturverlauf von 25 °C bis 250 °C zeigt sich ein ähnlicher Masseverlust für alle drei Proben. Der geringste Massenverlust wird für die Epoxidmethode mit 21 m% verzeichnet. Hervor sticht ein schlagartiger Masseverlust der Urotropin Probe um 250 °C. Da sich in diesem Temperaturbereich die Zersetzungstemperatur von Urotropin befindet wird vermutet, dass es im TGA-Ofen zu einer Zersetzung dieser Substanz kommt.

### 3.6.2 ATR-FT-IR Untersuchungen

Um unter anderem die Anwesenheit von Urotropin im Gelnetzwerk nachzuweisen, wurden ebenfalls IR-Messungen der Temperatur behandelten Gele durchgeführt. Dazu werden die unbehandelten Proben mit den getemperten Proben verglichen, um über die gemessenen Schwingungen Rückschlüsse auf die Gelstruktur und mögliche anwesende Verunreinigungen aus der Synthese zu erhalten. Die Messungen sind in Abbildung 43 dargestellt. Detaillierte Zuordnung der Schwingungsbanden sind im Anhang unter Abschnitt 7.1 zu finden.



**Abbildung 43** ATR-FT-IR Messungen der unbehandelten (schwarz) und getemperten Proben (rot) nach der a) Epoxidmethode sowie der Destabilisierung über b) Ammoniak c) Urotropin und d) Natriumborhydrid.

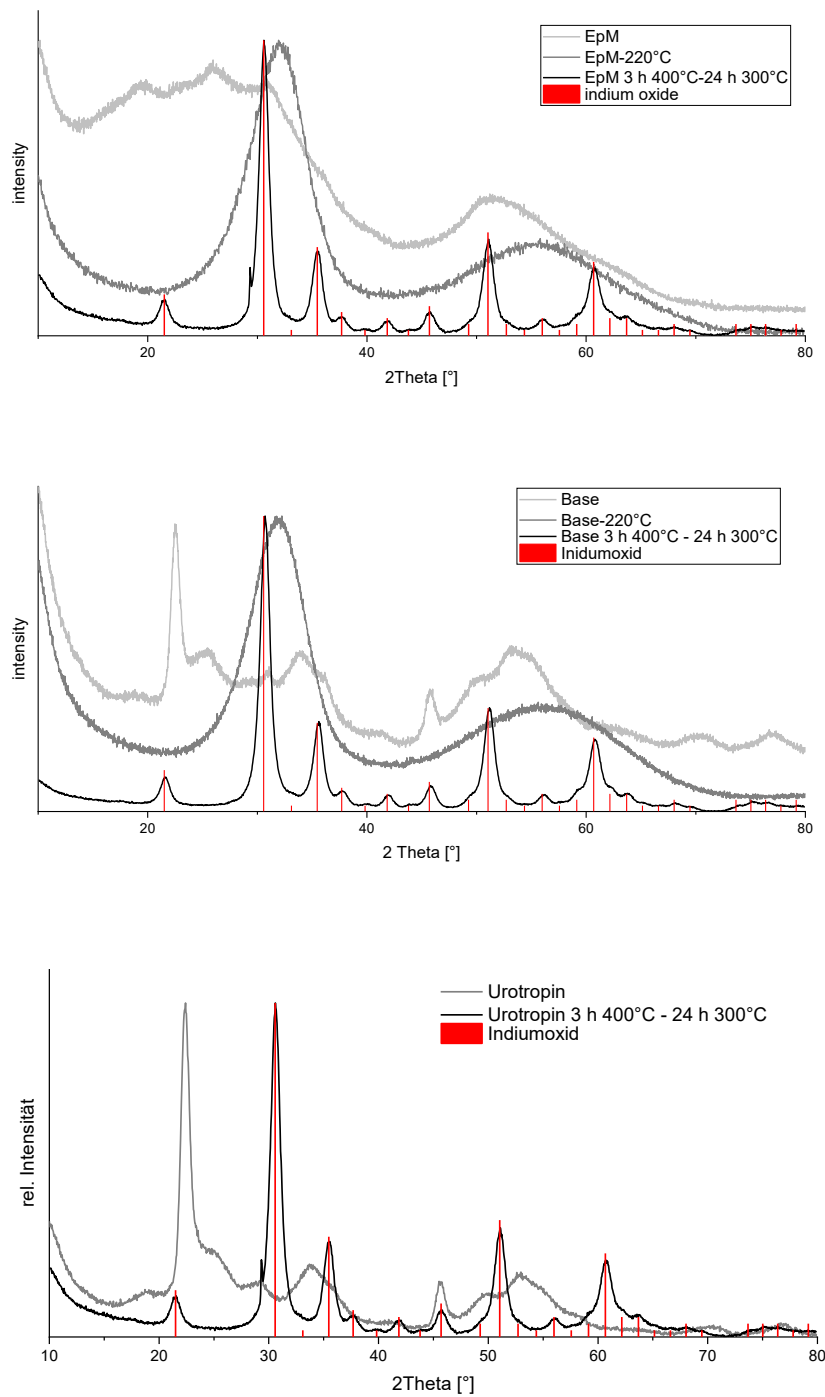
Zunächst werden Beobachtungen diskutiert, welche auf alle Gelproben zutreffen. Es zeigt sich für alle unbehandelten Proben eine signifikante Absorption um  $3200\text{ cm}^{-1}$ , welche auf die OH-Valenzschwingung von Wasser zurückzuführen ist. Durch die Entfernung von Wasser von der Geloberfläche und aus dem Festkörper erscheint dieser Peak bei den getemperten Proben deutlich abgeschwächt. Ebenfalls lässt sich die Schwingung bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  der Scheren-Deformationsschwingung und die bei  $2190\text{ cm}^{-1}$  einer Kombinationsschwingung von Wasser zuordnen. Für diese beiden Schwingungen lässt sich jeweils eine Abnahme bzw. gänzlich Verschwinden mit der Temperaturbehandlung beobachten. Für die unbehandelten Proben lassen sich die drei Schwingungsbanden bei  $1047\text{ cm}^{-1}$ ,  $1091\text{ cm}^{-1}$  sowie  $1156\text{ cm}^{-1}$  der In-O-H Deformationsschwingung zuordnen, was die Anwesenheit von hydroxidischen Indiumspezies in den unbehandelten Aerogelen

nach der Trocknung bestätigt. Für die kalzinierten Proben zeigen sich Schwingungen bei 805 und 880  $\text{cm}^{-1}$ , welche sich Indiumoxid zuordnen lassen. Die Bande bei 2980  $\text{cm}^{-1}$  erscheint Gerätebedingt und stellt keine molekülspezifische Schwingung dar.

Es finden sich keine Rückschlüsse von Reaktanden, welche nach dem Trocknungsprozess noch im Gel anwesend sind. Da die Thermogravimetriemessung auf die Anwesenheit von Urotropin hinweist, wird jedoch vermutet, dass die Möglichkeit des Einschlusses von Reaktanden in unzugänglichen Poren besteht. Diese lassen sich dann jedoch durch eine geeignete Kalzination entfernen.

### 3.6.3 Kristallinität der getemperten Proben

Die Pulverröntgendiffraktogramme der unbehandelten und getemperten reinen Indiumoxid-Aerogele sind in Abbildung 44 dargestellt. Alle Gele zeigen bei Raumtemperatur ein unterliegendes amorphes Signal, welches von kleinen nach großen Streuwinkeln abnimmt. Bei den unbehandelten Proben sind zudem stark verbreiterte Schwache Reflexe zum Beispiel bei 22°, 59°, 34° und 45°  $2\theta$  zu sehen. Diese können nicht zweifelsfrei einer hydroxydischen oder oxidischen Indium Spezies zugeordnet werden. Der signalstärkste Reflex bei 22°  $2\theta$  findet sich auch in Indiumhydroxid Referenzen wieder, allerdings kann sonst keiner der weiteren Reflexe zugeordnet werden. Die unbehandelten Proben zeigen eine geringe Kristallinität. Anwesende, stark verbreiterte, Reflexe deuten auf das Vorhandensein von kleinen Kristalliten hin. Bei 220 °C zeigen die Probe vorrangig ein amorphes Signal begleitet von 2 breiten Reflexen, welche auch zum Untergrund gehören können. Die Temperaturbehandlung bei 400 °C und im Anschluss 300 °C führt schließlich zur Ausbildung der kubischen Indiumoxid-Phase. In Übereinstimmung mit der Literatur findet die Umwandlung vom Hydroxid zum Oxid in einem Temperaturbereich ab 300 °C statt.<sup>70,71</sup> Insgesamt hat sich die Kristallinität der Proben durch die Temperaturbehandlung erhöht was auch am geringeren amorphen Streusignal zu erkennen ist. Die Reflexe des Oxids zeigen weiterhin eine Verbreiterung, was auf eine geringe Kristallitgröße hinweist. Damit kann die Beobachtung der Materialstabilität aus der Morphologie Betrachtung gestützt und hier nochmals die Nanoskaligkeit des Materials unterstrichen werden.



**Abbildung 44** Pulver XRD Messungen der Gelproben bei RT (grau) sowie Temperaturbehandlung bei 220 °C (dunkelgrau) und nach der simulierten Aktivierung bei 400 °C und 300 °C (schwarz).



### 3.7 Ergebnisse in der Katalyse der Methanol-Dampfreformierung

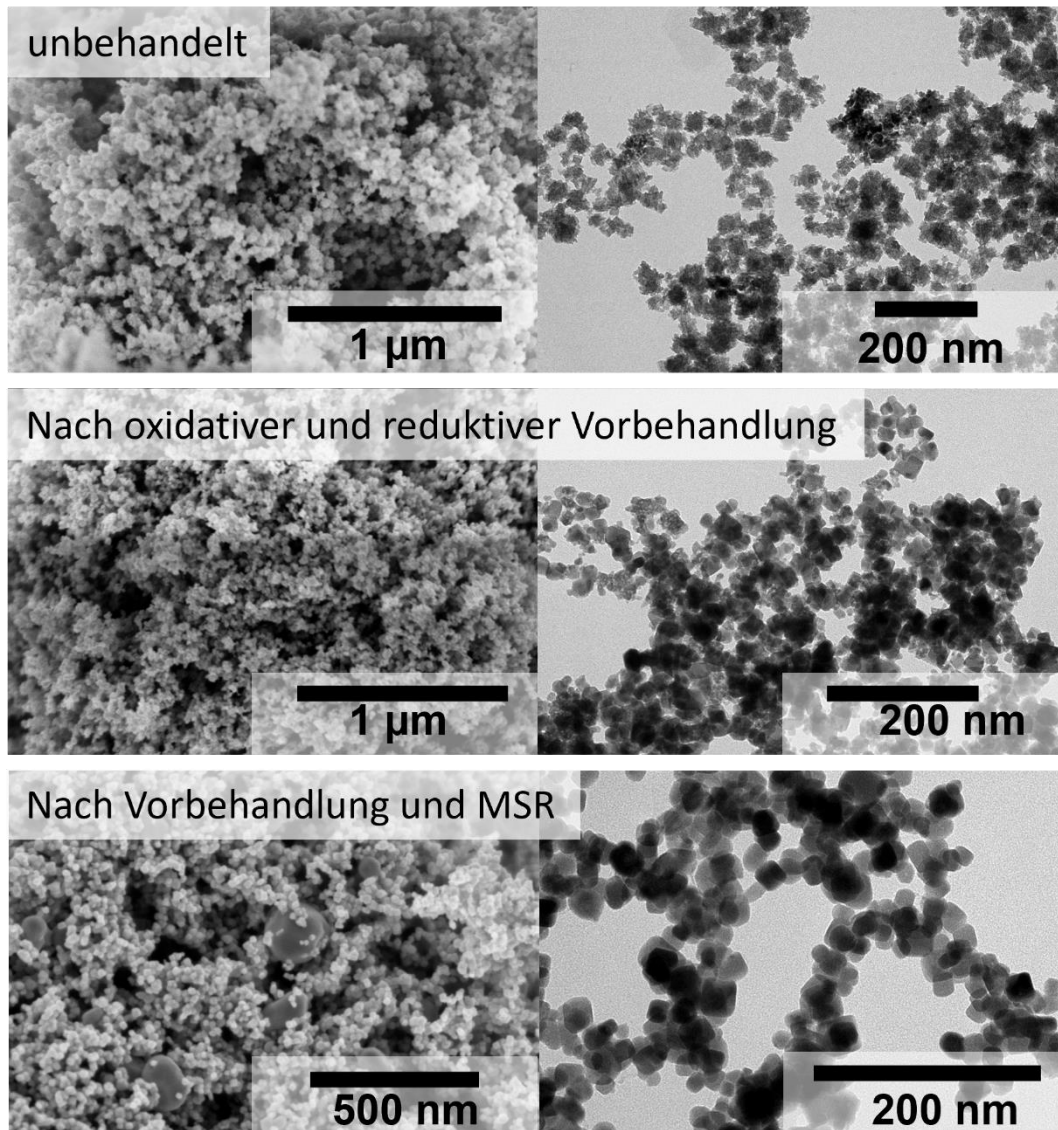
Nachdem die Aerogele erfolgreich synthetisiert und charakterisiert wurden steht nun final der Einsatz als Katalysator in der Methanol-Dampfreformierung an. Vor den Messungen im Reaktor werden die Proben an der TU Chemnitz zunächst oxidativ, dann reduktiv vorbehandelt, bevor schließlich das Katalyseverhalten in der Methanol-Dampfreformierung untersucht wird. Das Katalysatormaterial wird hierfür, wie in den Abschnitten 2.1.3 und 2.1.4 erläutert, hergestellt. Es werden zunächst die Ergebnisse für das System 10 m% Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, anschließend 10 m% Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und final für Proben mit abnehmender Beladung an Platin (5 m%, 2 m% und 1 m%) auf Indiumoxid diskutiert. Eine detaillierte Diskussion des Katalyseverhaltens und zusammenhängender Experimente ist ebenfalls in der Dissertation von Nicolas Köwitsch, sowie daraus hervorgegangenen Publikationen, zu finden.<sup>72-74</sup>

#### 3.7.1 Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die mit Palladium beladenen Indiumoxidproben zeigen die Würfelmorphologie (vgl. Abschnitt 3.1) . Aus der Trocknung heraus, zeigt sich eine Gelstruktur, welche aus mehrkantigen Partikeln von Indiumhydroxid um Durchmesser von 20 nm besteht. In TEM Aufnahmen (Abbildung 45) ist aufgrund der hohen Massezahlen der Atomsorten Indium und Palladium kein Materialkontrast zu erkennen.

Die Gelstruktur weist über das gesamte Material eine Homogenität, welche die unkomplizierte und effektive Methodik der Synthese und des Prozesses der Kogelierung unterstreicht. Nach den Schritten der Kalzination und Reduktion ist eine Vergrößerung der Stegbreiten zu erkennen, was auf Sinterprozesse innerhalb der Gelmatrix hinweist. Dieses Kristallitwachstum wird weiter unter MSR Bedingungen vorangetrieben, bis sich die Stegbreiten verdoppeln. Stegbreitenvergrößerungen deuten zwar auf Bewegungen innerhalb des Materials hin, dabei wird jedoch die Netzwerkstruktur nicht vollständig zerstört, wie in REM Aufnahmen (Abbildung 45) zu sehen ist. Hier lässt sich weiterhin eine mesoporöse Struktur beobachten, welche von Makroporen durchzogen ist. Die Dynamik innerhalb des Materials erlaubt die Ausbildung von intermetallischen Phasen, welche zur Selektivität beitragen, bei gleichzeitigem Erhalt eines Teils der spezifischen Oberfläche

und ohne dass ein massiver Festkörper erreicht wird. Gleichzeitig eröffnet sich damit auch die Temperaturstabilität und eine Resistenz der Aktivierungs- und Katalysebedingungen, welche für jedes Katalysatormaterial eine Prerequisite darstellen.



**Abbildung 45** REM-Aufnahmen (links) sowie TEM-Aufnahmen (rechts) der Palladium beladenen Indiumoxidproben unbehandelt, nach der Aktivierung und nach der Katalyse.

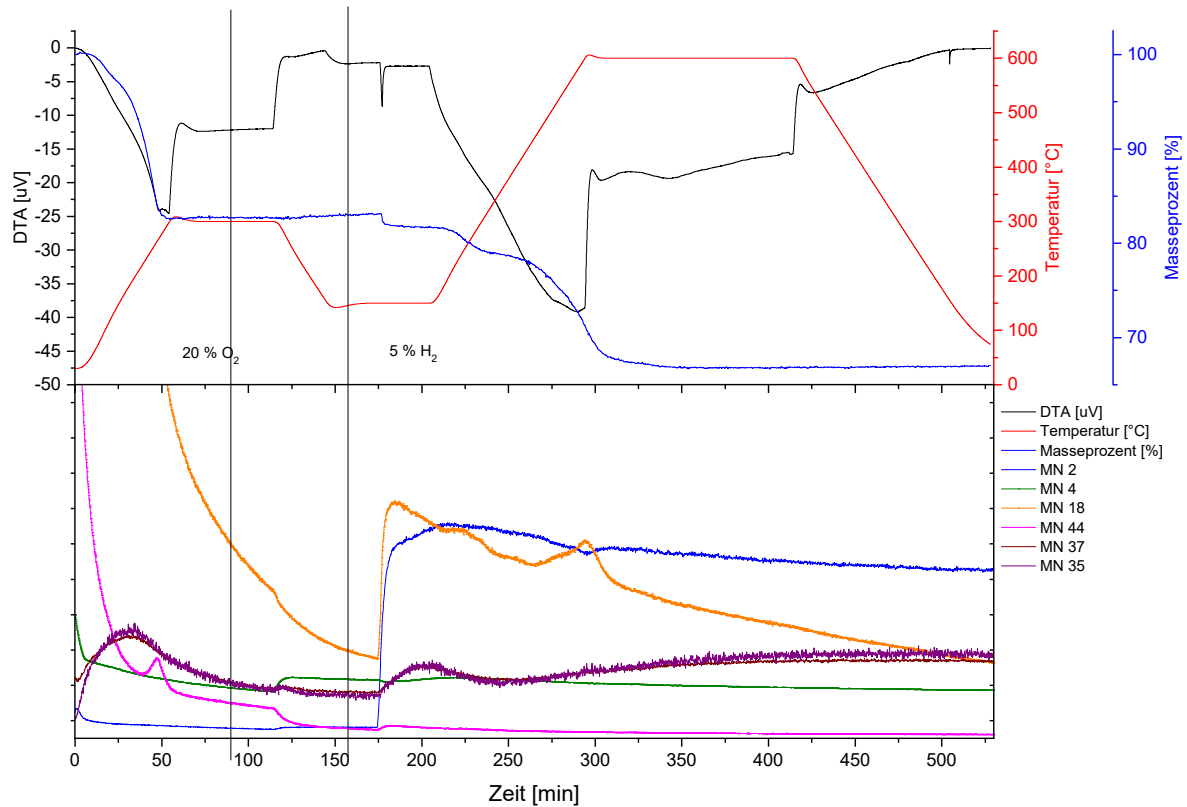
Die Oberflächen nach den jeweiligen Behandlungsschritten sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Die Oberfläche der Gele reduziert sich knapp um die Hälfte, was auf Sinterprozesse und Kristallitwachstum des Oxids und der intermetallischen Phase zurückzuführen ist.

**Tabelle 8**      **Oberflächen der mit Palladium beladenen Indiumoxid-Aerogele nach den jeweiligen Behandlungsschritten**

<b>10 m% Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SSA in m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>
<i>unbehandelt</i>	82
<i>Ox. und red. Vorbehandlung</i>	57

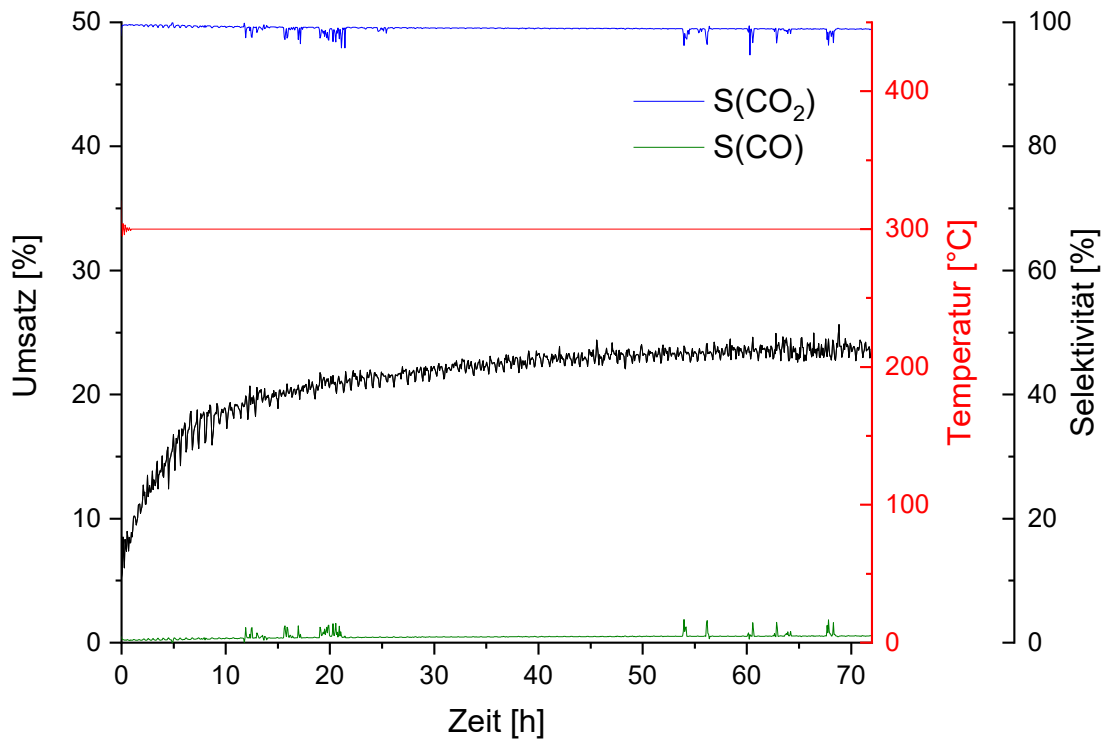
In Abbildung 46 ist eine Übersicht über den Kalzinationsschritt, sowie eine Vollreduktion gegeben. Im oberen Teil der Grafik ist der Verlauf von Temperatur, Gewichtsprozent, DTA Signal dargestellt, während im unteren Teil der Grafik Signale aus der gekoppelten Massenspektrometrie zu sehen sind. Im ersten Schritt wird die Probe bei 300 °C unter Anwesenheit von Sauerstoff ausgeheizt, was zu einem Masseverlust von 18 m% führt. Dieser lässt sich zum einen durch den Ausstoß von Wasser aus dem Kristallgitter erklären, wobei sich Indiumhydroxid in Indiumoxid umwandelt und zum anderen durch die Entfernung von organischen und Salzresten aus der Synthese, welche von der Geloberfläche entfernt werden. Diese Hypothese wird durch die MS Signale von Wasser (Massezahl 18), CO<sub>2</sub> (Massezahl 44) als auch durch die Anwesenheit von Chlorid (Massezahl 35), das über den Präkursor Palladiumchlorid in die Gelmatrix gelangt, bekräftigt. Es zeigt sich hiermit also, dass Reste aus der Synthese, welche noch nicht durch Lösungsmittelaustausch entfernt wurden, nahezu vollständig über die Vorbehandlung entfernt werden können.

Im zweiten Schritt, der Reduktion im Wasserstoffstrom, zeigt sich ein stufenweise auftretender Masseverlust bis 600 °C, welcher von MS Signalen der Massezahl 18 begleitet wird. Die Reduktion von Palladiumoxid zu metallischem Palladium, sowie die Bildung der intermetallischen Phase über die Reduktion von Indiumoxid zu InPd Komponenten bringt die Formation von Wasser und damit die Entfernung von Sauerstoff aus der Gelmatrix mit sich. Vermehrtes Auftreten von Wasser im Abgasstrom der Reduktion gilt damit als Indikator für ablaufende Reduktionsprozesse. Über gezieltes Ansteuern unterschiedlicher Reduktionstemperaturen können so die intermetallischen Phasen InPd und In<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> angesteuert werden.



**Abbildung 46 DTA/TG-MS der mit Palladium beladenen Indiumoxidaerogel Proben während der Kalzination unter Sauerstoff und der Reduktion im Wasserstoffstrom.**

Durch die reduktive Atmosphäre unter den Bedingungen der Methanol-Dampfreformierung kann während der Katalyse über die Temperatur analog die intermetallische Phase bedingt kontrolliert werden. Mit steigender Temperatur steigt im Wasserstoffstrom das Reduktionspotential, und es bilden sich zunehmend Indium reichere Phasen aus, was durch eine häufigere Reduktion von Indium aus dem Oxid zum Metall erklärt werden kann.



**Abbildung 47** Isotherme Katalyse der Methanol-Dampfreformierung bei 300 °C, gezeigt sind hier die Selektivität zu CO<sub>2</sub> und CO, als auch die Temperatur und der Umsatz des Eduktstroms.

Eine isotherme Katalysenmessung bei 300 °C ist in Abbildung 47 dargestellt. Verglichen wird hier der Umsatz der Probe, die Selektivität zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, als auch die Temperatur in Abhängigkeit der Zeit. Ins Augenmerk fällt ein Anstieg des Umsatzes von beginnend 8 % auf 22 % nach einer Dauer von 70 h des Katalysators im Reaktor. Dieser kann zu einem Teil daran liegen, dass über den in der Reaktion vorliegenden Wasserdampf Chloride von Palladium haltigen Oberflächen herausgewaschen werden. Ein weiterer Faktor kann die Dynamik des Materials an sich darstellen. So konnten über 18-O Isotopen markierte Edukte nachgewiesen werden, dass Gittersauerstoff des Oxids an der Reaktion beteiligt ist und das Oxid, als auch die intermetallischen Phasen InPd und In<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> in einem Gleichgewicht stehen. Dieses kann durch die Temperatur in Kombination mit dem chemischen Potential der Gasphase beeinflusst werden. Die steigende Konversionsrate der Reaktion zeigt, dass die Aktivität des Katalysators in der Reaktion durch Verlust von Oberfläche und Stegbreitenwachstum

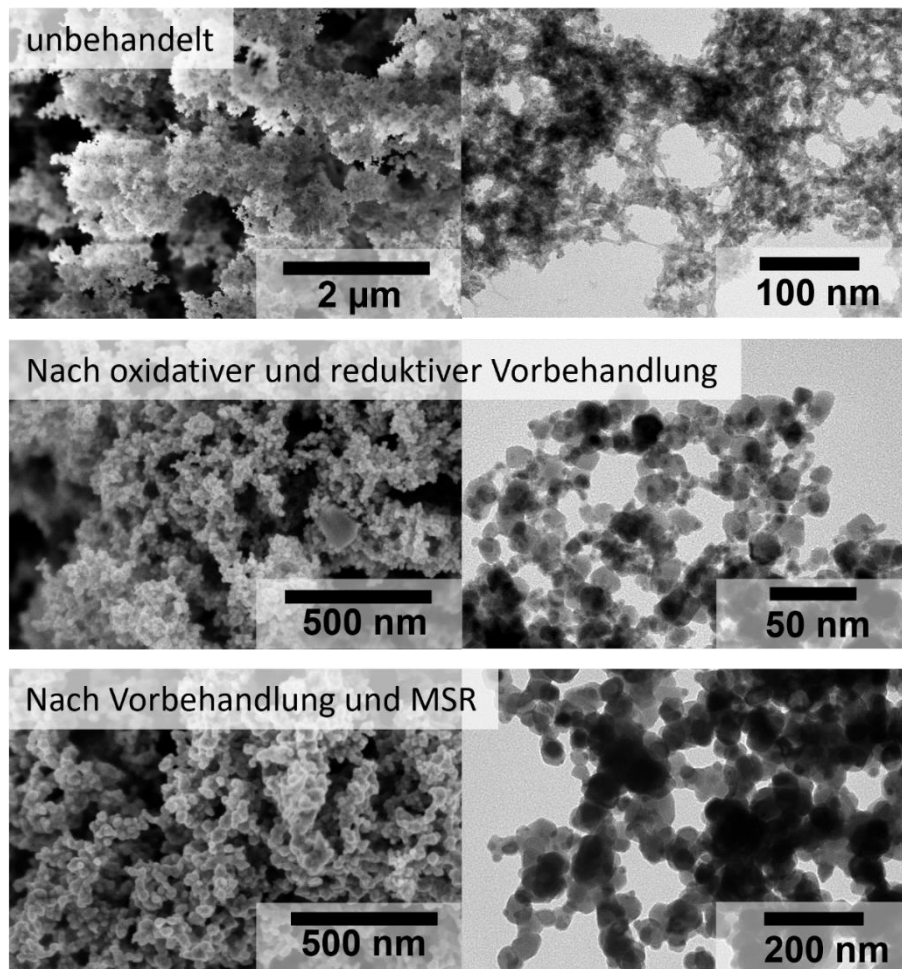
wenig beeinflusst wird. Es wird vermutet, dass die große Grenzfläche zwischen dem Oxid und der intermetallischen Komponente einen großen Beitrag zur Aktivität als auch Selektivität des Katalysatormaterials bringt. Beide Komponenten sind an der Katalyse der MSR-Reaktion beteiligt und können durch die große Kontaktfläche Synergien in der MSR-Katalyse ausbilden.

### 3.7.2 Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Neben der Palladiumbeladung wurden ebenfalls mit 10 m% Platin beladene Indiumoxid-Aerogele synthetisiert. Eine Übersicht der Aerogele vor und nach der Aktivierung und dem Einsatz in der Katalyse ist in Abbildung 48 dargestellt. Die unbehandelten beladenen Aerogele zeigen ohne weitere Behandlungsschritte die Partikelmorphologie (vgl. Abschnitt 3.1). Nach der Kalzination und Reduktion vergrößern sich die Stegbreite der Gele von wenigen Nanometern auf 5 bis 20 nm. Ebenfalls ist eine Zunahme der Stegbreiten auf 50 bis 100 nm nach längerer Dauer im MSR Reaktor festzustellen. Diese Beobachtungen werden von einem Einbruch der anfänglich bei 145 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> liegenden SSA auf 32 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> begleitet. Es lässt sich unter Temperatureinwirkung und der Anwesenheit der Reaktanden Wasser und Methanol also eine kontinuierliche Stegbreitenvergrößerung und damit einhergehende Abnahme der SSA beobachten. Dieser Effekt fällt unter der Anwesenheit von Reaktanden stärker aus als nur durch die Temperatur bedingt (vgl. Abschnitt 3.6.1).

**Tabelle 9** spezifische Oberflächen des unbehandelten Gels, nach den Vorbehandlungen und nach der Katalyse

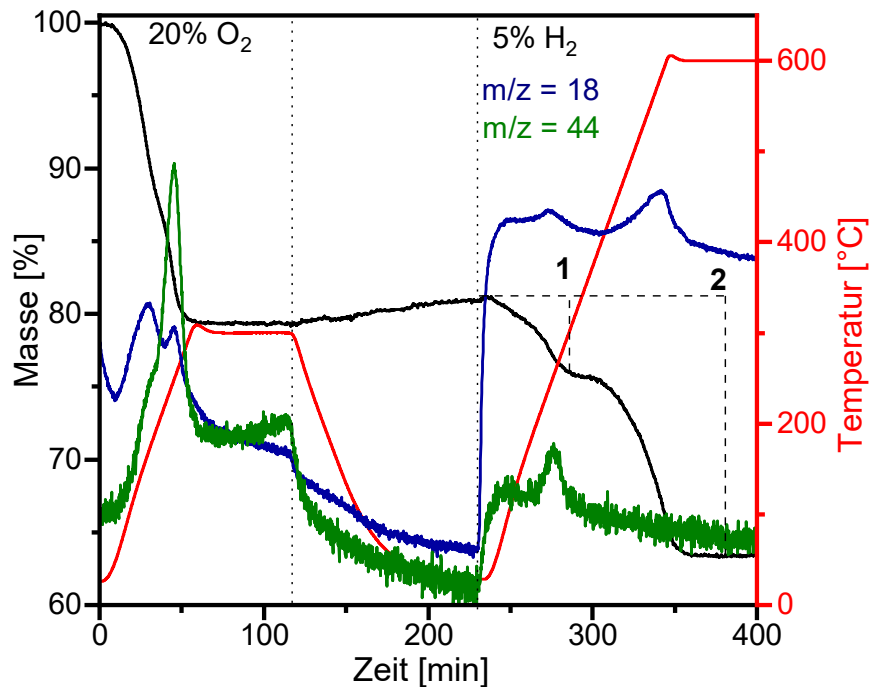
10 m% Pt/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SSA in m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>unbehandelt</i>	145
<i>ox. und red. Vorbehandlung</i>	58
<i>Nach MSR</i>	32



**Abbildung 48** REM Aufnahmen (links) sowie TEM Aufnahmen (rechts) der mit Platin beladenen Indiumoxidproben unbehandelt, nach der Aktivierung und nach der Katalyse.

In Abbildung 49 ist die oxidative Vorbehandlung unter 20 % Sauerstoff und die reduktive Vorbehandlung unter 5 % Wasserstoff in Stickstoff der Aerogele gezeigt. Während der Kalzination lässt sich über das MS-Signal von Wasser mit  $m/z=18$  und  $\text{CO}_2$  mit  $m/z=44$  der Ausstoß von Wasser und Entfernung letzter organischer Reste aus dem Gelnetzwerk beobachten. Die Reduktion wird hier über den vollen Temperaturbereich von RT bis 600 °C durchgeführt, um Reduktionsschritte zu ermitteln. Es lassen sich über das MS-Signal von Wasser im Abgasstrom zwei Reduktionsschritte ab 200 °C und 400 °C feststellen. Zur Überprüfung, welche intermetallische Phase entstanden ist, werden die Gele bei 240 °C, 300 °C sowie 340 °C reduziert. Mit steigender Temperatur lassen sich intermetallische Phasen mit steigender Indiumkonzentration herstellen. Letzteres wird

bei 600 °C selbst reduziert, was zur Vermeidung der vollständigen Zerstörung des Gelnetzwerks nicht durchgeführt wird.



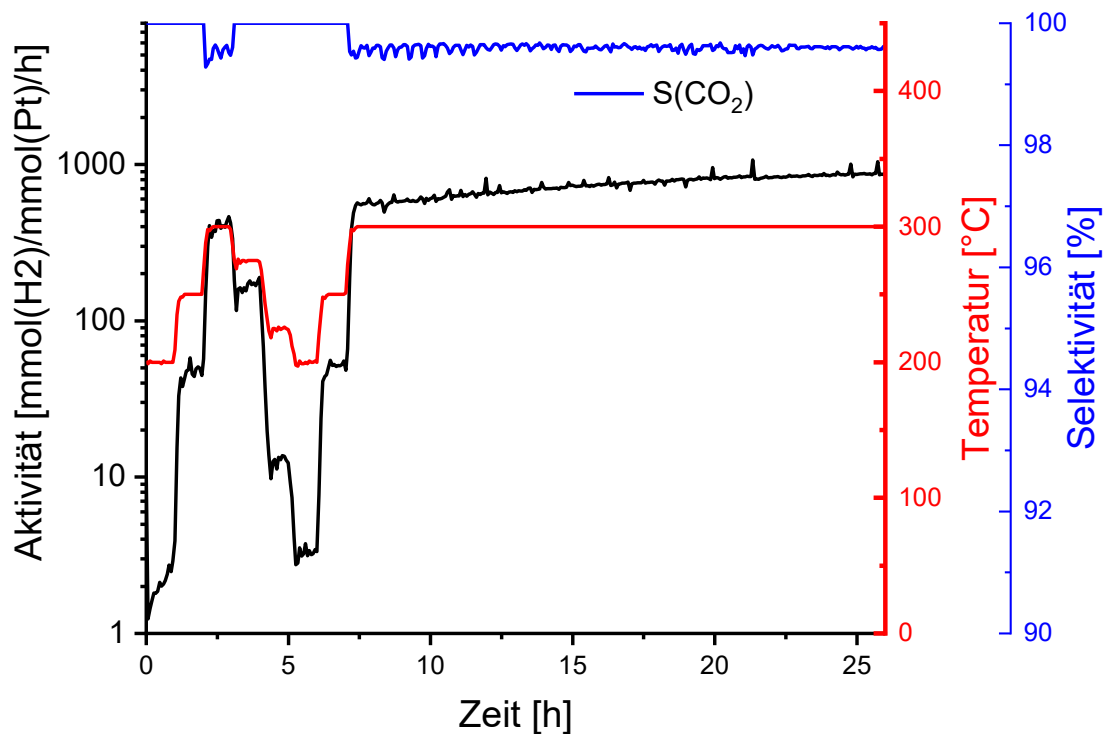
**Abbildung 49** Kalzination und reduktive Vorbehandlung der mit Platin beladenen Indiumoxid-Aerogele, zunächst im Sauerstoffstrom bei 300°C und anschließend unter der Anwesenheit von Wasserstoff über einen Temperaturgradienten bis 600°C. Die Peaks von entstehendem Wasser lassen auf zwei Reduktionsschritte beginnend bei 200°C und 400 °C schließen.

Bei einer Reduktionstemperatur von 240 °C wird ein Gemisch aus  $\text{In}_2\text{Pt}$  und  $\text{In}_3\text{Pt}_2$  erzeugt, bei einer Temperatur von 300 °C vorrangig  $\text{In}_2\text{Pt}$  und bei einer Temperatur von 340 °C ein Gemisch aus  $\text{In}_2\text{Pt}$  und  $\text{In}_7\text{Pt}_3$ . Für die Katalyseuntersuchungen wird für eine möglichst große Phasenreinheit die Reduktion bei 300 °C durchgeführt.

Die Katalysagemessung (Abbildung 50) wird analog zum System  $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$  über die Aktivität (Schwarz) und Selektivität (Blau) des Katalysators bei der vorliegenden Temperatur (Rot) wiedergegeben. Mit Beginn des isothermen Messabschnitts ab 8 h liegt eine Selektivität von 99,5 % vor, welche einen bis dahin in diesem Temperaturregime unerreichten Wert darstellt. Begleitet wird dies von einer Aktivität von beginnend  $800 \text{ mmol}(\text{H}_2) \text{ mmol}(\text{Pt})^{-1} \text{ h}^{-1}$



<sup>1</sup>, welche über einen Verlauf von 20 h auf einen Wert von nahezu 1000 mmol(H<sub>2</sub>)/mmol(Pt)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> ansteigt.



**Abbildung 50** Dynamische MSR-Katalyse der mit 10 m% Platin beladenen Indiumoxid-Aerogele. Gezeigt ist die Selektivität in blau, Aktivität in schwarz und Temperatur in rot. Ab 8 Stunden verläuft die Messung isotherm bei 300 °C.

Die gemessene CO<sub>2</sub> Selektivität von *Iwasa* et al. von 98,3 % wird mit diesen Proben noch übertroffen; die Materialeigenschaften der Katalysatoren können als Aerogel erhalten bleiben. Die zum bulk-Material um einen Faktor von 10<sup>5</sup> erhöhte Aktivität lässt sich jedoch nicht nur durch die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche erklären, welche in etwa einer Vergrößerung um den Faktor 50 entsprechen sollte. Ein weiterer Grund für die erhöhte Aktivität könnte in der nanoskaligen Natur von Indiumoxid und der intermetallischen Phase im Aerogel liegen. Das dynamische Redox-System der intermetallischen Phase und des Oxids profitiert durch die Beteiligung beider Komponenten an der Reaktion von der hohen Kontaktfläche zwischen diesen und trägt somit zu einer weiteren Erhöhung der Aktivität mit bei.

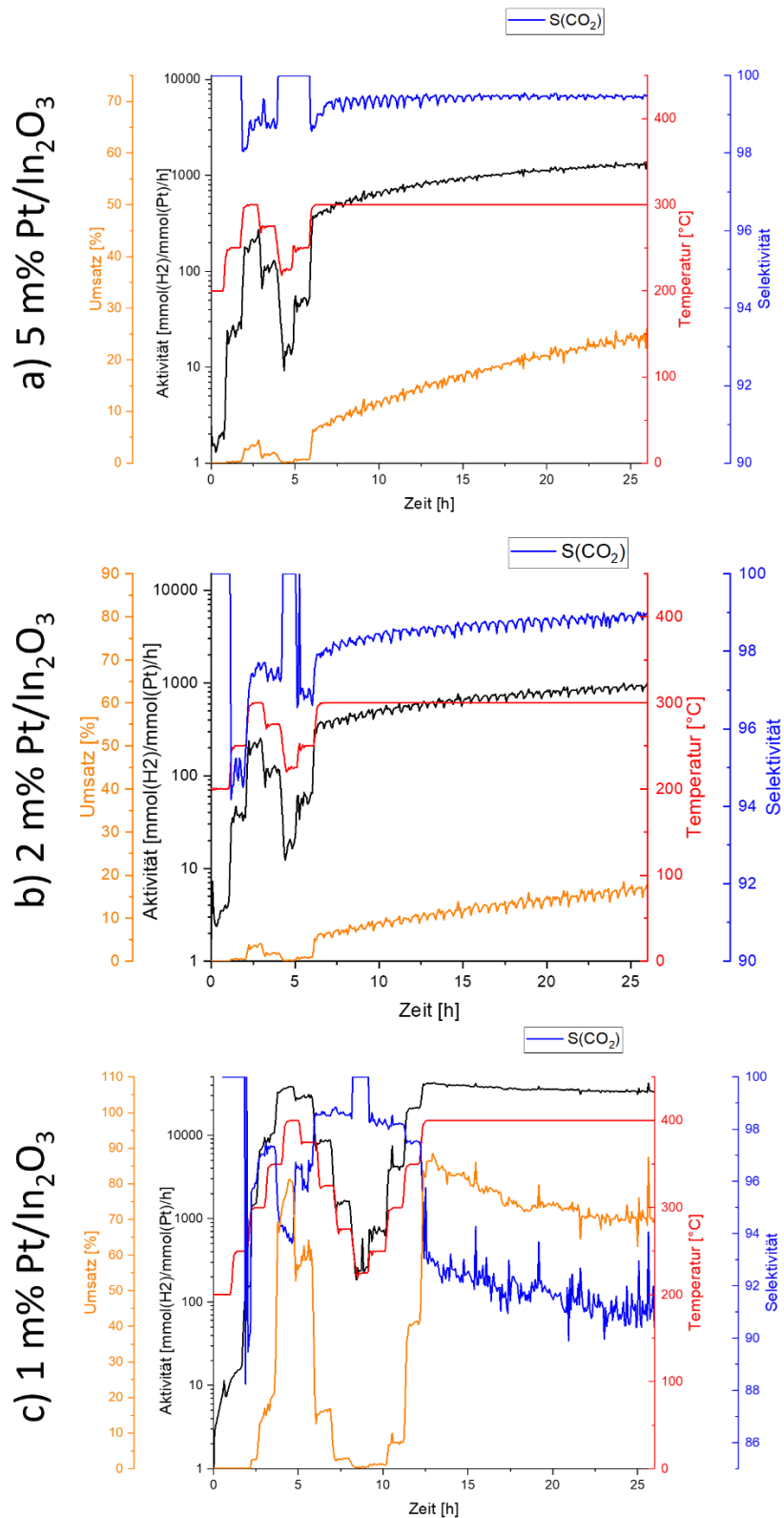
### 3.7.3 Beladungsreihe Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Zur wirtschaftlichen Betrachtung des aktivsten Katalysatorsystems InPt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde eine Beladungsreihe (siehe Abbildung 51) angefertigt um zu ermitteln, mit welcher minimalen Beladung an Platin eine stabile Katalyse der Methanol-Dampfrefomierung möglich ist. Es wurden mit Platin beladene Indiumoxidaerogele mit 5 m%, 2 m%, 1 m% sowie 0,5 m% hergestellt. Aufmakroskopischer und Nanoebene unterscheiden sich diese Gele nicht von den in Abschnitt 3.7.2 diskutierten Gelen. Mit sinkender Platinbeladung nimmt das Aerogel zunehmend die weißliche Färbung von reinem Indiumhydroxid an. Die Proben zeigen ebenfalls die makroskopische Morphologie von Pulvern.



**Abbildung 51** Beladungsreihe der mit Platin beladenen Indiumoxid-Aerogele mit einer abnehmenden Platinkonzentration von 5 m%, 2 m%, 1 m% und 0,5 m% von links nach rechts.

Diese Aerogele wurden analog zu den 10 m% Platin beladenen Indiumoxid-Aerogelen bei 300 °C unter 20 % Sauerstoffstrom kalziniert und anschließend im Wasserstoffstrom bis zu einer Temperatur von 300 °C reduziert, bevor sie in der MSR-Katalyse eingesetzt wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 52 dargestellt.



**Abbildung 52** Messungen von Selektivität und Aktivität der Proben der Beladungsreihe a) 5m% Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 300 °C b) 2m% Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 300 °C und c) 1m% Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 400°C.

Mit abnehmender Platinbeladung zeigt sich ein Abfallen der CO<sub>2</sub>-Selektivität. Diese sinkt von 99,5 % für 5 m% Pt auf 99 % für 2 m% Pt und schließlich 91 % für 1 m% Pt-beladung. Für die Messung in Abbildung 52 c) soll hervorgehoben werden, dass diese bei 400 °C nicht wie die anderen Messungen bei 300 °C erfolgte. Ebenfalls lässt sich beobachten, dass mit sinkender Platinbeladung ein weniger stabiles Katalyseverhalten zu beobachten ist. Es treten zunächst periodische Schwankungen und bei einer Beladung von 1 m% Platin unregelmäßige Schwankungen auf. Dies kann auf die Dynamik des Pt-In Systems, die mögliche Ablagerung von Verunreinigungen oder schlicht die mit reinem Indiumoxid zunehmend erwartbare Umsetzung des Methanols über die Reaktion der Methanolzersetzung erklärt werden. Dadurch, dass die mit 1 m% Platin beladene Probe nicht mit Graphit verdünnt wurde ist dementsprechend der Umsatz und damit auch die Aktivität höher als für die anderen verdünnten Aerogele. Bei dieser Temperatur stellt Indiumoxid nach der Literatur auch ohne Beladung durch ein Metall einen aktiven und mäßig selektiven MSR Katalysator mit einer CO<sub>2</sub> Selektivität von 95 % dar.<sup>75</sup> Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bis zu einer Beladung von 2 m% Platin auf Indiumoxid ein stabiles Katalyseverhalten beobachtet werden kann. Dies bringt eine Einsparung von 8 m% Platin im Gegensatz zu der Veröffentlichung des Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems<sup>74</sup> Im Gegenzug muss dafür eine leicht reduzierte CO<sub>2</sub> Selektivität in Kauf genommen werden.

## Zusammenfassung und Ausblick

Welchen Beitrag können Aerogele in der Katalyse leisten? Diese der vorliegenden Arbeit zugrunde liegende Frage soll ausgehend von der Synthese, der Einführung von Trägermaterialien, über die Schritte der Trocknung, Aktivierung und Katalyse beantwortet werden.

Über die Epoxidmethode und die wässrige Synthese konnten Edelmetall beladene und reine Indiumoxid-Aerogele mit Stegbreiten um 5 nm und Oberflächen bis zu  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  hergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass über die neu entwickelte wässrige Syntheseroute reine Indiumoxid Aerogele mit vergleichbaren Eigenschaften zur Epoxid-assistierten Gelierung erzeugt werden können. Mittels der pH-Chemie wässriger Indiumkomplexe konnten über Basenzugabe oder die temperaturaktivierte Zersetzung von Urotropin Gele erzeugt werden.

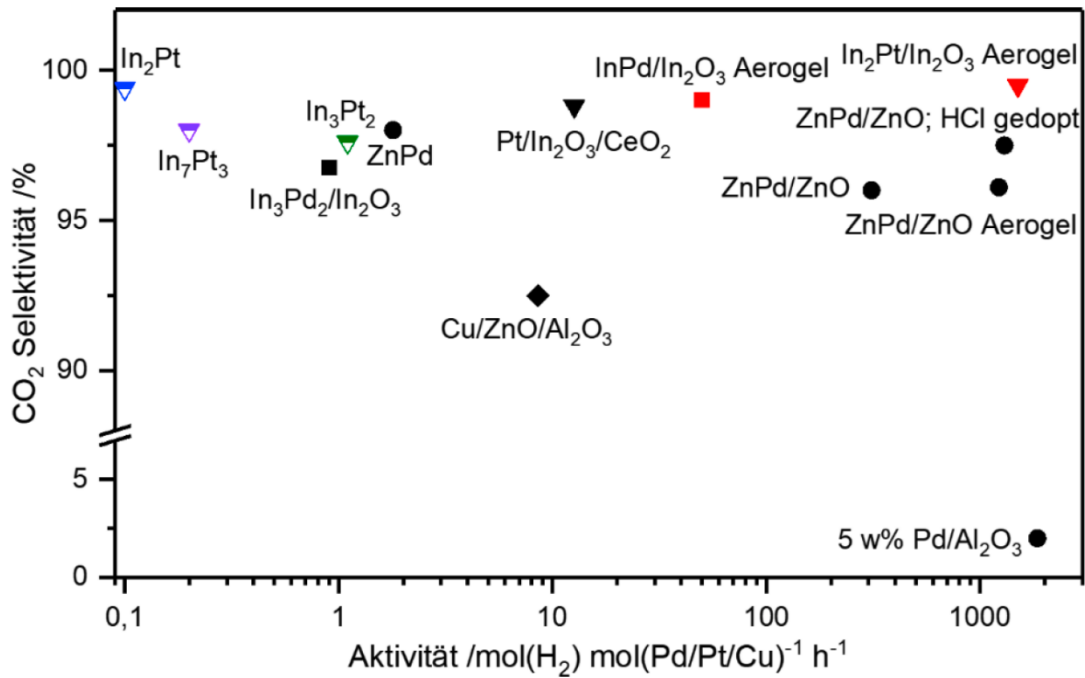
Für die wässrige Syntheseroute wurde eine neue Art der Experimentplanung über das Prinzip des Experimentdesigns mittels Bayesianischer Optimierung angewendet werden. Dadurch wurde das Verständnis von Einflussparametern wie Salzen, Temperatur, Nichtlösungsmitteln und Stabilisatoren weiter gefördert. Ebenso konnten Einblicke in diese noch jüngere Methodik der Experimentplanung gewonnen werden. Diese Art der Experimentplanung erlaubt den Einblick in Experimente mit komplexen Parameterräumen, welche durch die klassische Einparameteroptimierung nicht in dieser Einfachheit zugänglich wären. Die Durchführung der zweiten Runde der EDBO, der Optimierung der spezifischen Oberfläche nach Einkürzung der Parameter, steht in naher Zukunft an. Diese Methodik der Experimentplanung lässt sich zudem auf andere Experimente mit anderen Zielparametern anwenden und kann bei geeignetem Experimentdesign, wenn vorhanden, Ergebnisse aus der Literatur mit einbeziehen.

Die Einführung von Trägermaterialien wurde in dieser Arbeit am Beispiel von meso- und makroporösem Silica gezeigt. Zur Beladung wurden auch hier neue Wege in der Methode über Aggregate aus Zinkoxid und Palladium Nanopartikeln eingeschlagen. Weiterhin haben Trägermaterialien ebenfalls das Potenzial den finalen Katalysatorpreis zu senken und die Temperaturstabilität bei gleichzeitigem Erhalten von spezifischen Oberflächen von bis zu  $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  weiter zu erhöhen.

Über die Versuche von verschiedenen Trocknungsmethoden konnte gezeigt werden, dass die Trocknung über Verdampfung bei Umgebungsbedingungen mit der klassischen superkritischen Trocknung konkurrieren kann. Für eine Katalysatorentwicklung bedeutet dies eine verbesserte Wirtschaftlichkeit, sowie eine größere Skalierbarkeit im Trocknungsschritt, welcher ansonsten durch Autoklaventechnik begrenzt ist. Da die Möglichkeiten der Trocknung jedoch im Zusammenhang mit dem Material des Gels und der Stabilität dessen befinden, kann daraus kein universeller Schluss für andere Gelsysteme gezogen werden.

In der Temperaturbehandlung, Aktivierung und Katalyse der Aerogele durchlaufen diese Veränderungen der Netzwerkstruktur in Form von Stegbreitenvergrößerung begleitet von einer Abnahme der spezifischen Oberfläche. Die Nanoskaligkeit der betrachteten Aerogele bleibt dabei jedoch erhalten und es konnte gezeigt werden, dass die fragilen Aerogele Reaktorbedingungen standhalten können und nicht zum massiven Festkörper kollabieren.

Im Vergleich mit dem kommerziellen Katalysator  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  und anderen untersuchten gemischten intermetallischen oxidischen Systemen zeigten die Systeme  $\text{InPd/In}_2\text{O}_3$  und  $\text{InPt/In}_2\text{O}_3$   $\text{CO}_2$  Selektivitäten von jeweils 97% und 99,5 % bei gleichzeitig hoher Aktivität in der Katalyse. In Abbildung 53 ist eine Übersicht von unterschiedlichen Katalysatoren der Methanol-Dampfreformierung dargestellt. Das System  $\text{InPt/In}_2\text{O}_3$  demonstriert die bisher jemals höchste gemessene Selektivität bei gleichzeitig hoher Aktivität des Katalysators in der Methanol-Dampfreformierung zum Stand dieser Arbeit. Ermöglicht wird dies durch die Verknüpfung der intrinsischen Material- mit den Aerogeleigenschaften. Das Zusammenspiel einer großen Oberfläche und der Nanoskaligkeit ermöglicht eine große Querschnittsfläche der intermetallischen Phase mit dem Oxid.



**Abbildung 53** Aktivitäts- und Selektivitätsvergleich von verschiedenen gemischten intermetallischen und oxidischen Katalysatoren und dem kommerziellen  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysator. In Rot sind hier die Aerogele dieser Arbeit eingetragen. Abbildung reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Dr. Nicolas Köwitsch.<sup>72</sup>

Für die Zukunft bleibt aus, das Prinzip dieser Arbeit auf weitere Systeme wie z.B.  $\text{Cu}/\text{ZrO}$  auszuweiten. Vorstellbar wären auch völlig andere heterogene Gasphasenreaktionen, wie katalytische Oxidationen, oder die Dampfreformierung anderer Reaktanden als Methanol. Ebenso wären weitere Experimente zur Skalierung in Bezug auf die Synthese und den Einsatz in größeren Reaktoren interessant. Ungeklärt wäre hier z.B. die Frage, ob sich Aerogele problemlos in großen Mengen sicher und über Zeiträume von Monaten bzw. Jahren einsetzen lassen.

Abschließend bleibt zu hoffen, dass mit dieser Arbeit ein kleiner Beitrag für die Entwicklung nachhaltiger Technologien geliefert werden konnte, welche in naher oder ferner Zukunft zum Einsatz kommen werden.

## 4 Quellen

- (1) Kistler, S. S. Coherent Expanded Aerogels. *Nature* **1931**, 127, 741. <https://doi.org/10.5254/1.3539386>.
- (2) Ziegler, C.; Wolf, A.; Liu, W.; Herrmann, A.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. Modern Inorganic Aerogels. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, 56 (43), 13200–13221. <https://doi.org/10.1002/anie.201611552>.
- (3) Soleimani Dorcheh, a.; Abbasi, M. H. Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization. *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, 199 (1), 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>.
- (4) Idumah, C. I.; Ezika, A. C.; Okpechi, V. U. Emerging Trends in Polymer Aerogel Nanoarchitectures, Surfaces, Interfaces and Applications. *Surfaces and Interfaces* **2021**, 25, 101258. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101258>.
- (5) Job, N.; Théry, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J. N.; Béguin, F.; Pirard, J. P. Carbon Aerogels, Cryogels and Xerogels: Influence of the Drying Method on the Textural Properties of Porous Carbon Materials. *Carbon N. Y.* **2005**, 43 (12), 2481–2494. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2005.04.031>.
- (6) Georgi, M.; Klemmed, B.; Benad, A.; Eychmüller, A. A Versatile Ethanolic Approach to Metal Aerogels (Pt, Pd, Au, Ag, Cu and Co). *Mater. Chem. Front.* **2019**, 3 (8), 1586–1592. <https://doi.org/10.1039/c9qm00193j>.
- (7) Aerogels, A. Aerogels as Subsea Pipeline Insulation <https://www.aerogel.com/industries/subsea/>. (aufgerufen am 03.01.2023)
- (8) NASA. NASA Stardust Program [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/stardust/mission/index-aerogel-rd.html](https://www.nasa.gov/mission_pages/stardust/mission/index-aerogel-rd.html). (aufgerufen am 03.01.2023)
- (9) Fesmire, J. E. Aerogel Insulation Systems for Space Launch Applications. *Cryogenics (Guildf)*. **2006**, 46 (2–3), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2005.11.007>.
- (10) Cai, B.; Wen, D.; Liu, W.; Herrmann, A. K.; Benad, A.; Eychmüller, A. Function-Led Design of Aerogels: Self-Assembly of Alloyed PdNi Hollow Nanospheres for Efficient Electrocatalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54 (44), 13101–13105. <https://doi.org/10.1002/anie.201505307>.



- 
- (11) Mariana, M.; H.P.S., A. K.; Yahya, E. B.; Olaiya, N. G.; Alfatah, T.; Suriani, A. B.; Mohamed, A. Recent Trends and Future Prospects of Nanostructured Aerogels in Water Treatment Applications. *J. Water Process Eng.* **2022**, *45*, 102481. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102481>.
- (12) Maleki, H.; Durães, L.; García-González, C. A.; del Gaudio, P.; Portugal, A.; Mahmoudi, M. Synthesis and Biomedical Applications of Aerogels: Possibilities and Challenges. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *236*, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.011>.
- (13) Palo, D. R.; Dagle, R. A.; Holladay, J. D. Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (10), 3992–4021. <https://doi.org/10.1021/cr050198b>.
- (14) Araya, S. S.; Liso, V.; Cui, X.; Li, N.; Zhu, J.; Sahlin, S. L.; Jensen, S. H.; Nielsen, M. P.; Kær, S. K. A Review of the Methanol Economy: The Fuel Cell Route. *Energies* **2020**, *13* (3). <https://doi.org/10.3390/en13030596>.
- (15) Ausfelder, F.; Drake, F.-D.; Erlach, B.; Fishedick, M.; Henning, H.-M.; Kost, C.; Münch, W.; Pittel, K.; Rehtanz, C.; Sauer, J.; Schätzler, K.; Stephanos, C.; Themann, M.; Umbach, E.; Wagemann, K.; Wagner, H.-J.; Wagner, U. “Sektorkopplung” - Untersuchungen Und Überlegungen Zur Entwicklung Eines Integrierten Energiesystems; 2017.
- (16) Wulf, C.; Linßen, J.; Zapp, P. Review of Power-to-Gas Projects in Europe. *Energy Procedia* **2018**, *155*, 367–378. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.041>.
- (17) Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. K. S. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy: Second Edition. *Angew. Chem. Int. ed.* **2005**, *44*, 2636–2639. <https://doi.org/10.1002/9783527627806>.
- (18) Sá, S.; Silva, H.; Brandão, L.; Sousa, J. M.; Mendes, A. Catalysts for Methanol Steam Reforming-A Review. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99* (1–2), 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.015>.
- (19) Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy and Fuels* **2005**, *19* (5), 2098–2106. <https://doi.org/10.1021/ef0500538>.
- (20) Iulianelli, A.; Liguori, S.; Wilcox, J.; Basile, A. Advances on Methane Steam Reforming to Produce Hydrogen through Membrane Reactors Technology: A Review. *Catal.*

- Rev. - Sci. Eng.* **2016**, *58* (1), 1–35. <https://doi.org/10.1080/01614940.2015.1099882>.
- (21) Breen, J. P.; Ross, J. R. H. Methanol Reforming for Fuel-Cell Applications: Development of Zirconia-Containing Cu-Zn-Al Catalysts. *Catal. Today* **1999**, *51*, 521–533.
- (22) Lorenz, H.; Rameshan, C.; Bielz, T.; Memmel, N.; Stadlmayr, W.; Mayr, L.; Zhao, Q.; Soisuwan, S.; Klötzer, B.; Penner, S. From Oxide-Supported Palladium to Intermetallic Palladium Phases: Consequences for Methanol Steam Reforming. *ChemCatChem* **2013**, *5* (6), 1273–1285. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200712>.
- (23) Behrens, M.; Brennecke, D.; Girgsdies, F.; Kißner, S.; Trunschke, A.; Nasrudin, N.; Zakaria, S.; Idris, N. F.; Hamid, S. B. A.; Kniep, B.; Fischer, R.; Busser, W.; Muhler, M.; Schlögl, R. Understanding the Complexity of a Catalyst Synthesis: Co-Precipitation of Mixed Cu,Zn,Al Hydroxycarbonate Precursors for Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Investigated by Titration Experiments. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *392* (1–2), 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.031>.
- (24) Twigg, M. V.; Spencer, M. S. Deactivation of Copper Metal Catalysts for Methanol Decomposition, Methanol Steam Reforming and Methanol Synthesis. *Top. Catal.* **2003**, *22* (3–4), 191–203. <https://doi.org/10.1023/A:1023567718303>.
- (25) Iwasa, N.; Mayanagi, T.; Ogawa, N.; Sakata, K.; Takezawa, N. New Catalytic Functions of Pd-Zn, Pd-Ga, Pd-In, Pt-Zn, Pt-Ga and Pt-In Alloys in the Conversions of Methanol. *Catal. Letters* **1998**, *54* (3), 119–123. <https://doi.org/10.1023/A:1019056728333>.
- (26) Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 199–218. <https://doi.org/10.1021/cr960401q>.
- (27) Choi, J.; Suh, D. J. Catalytic Applications of Aerogels. *Catal. Surv. from Asia* **2007**, *11* (3), 123–133. <https://doi.org/10.1007/s10563-007-9024-2>.
- (28) Penner, S.; Armbrüster, M. Formation of Intermetallic Compounds by Reactive Metal-Support Interaction: A Frequently Encountered Phenomenon in Catalysis. *ChemCatChem* **2015**, *7* (3), 374–392. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402635>.
- (29) Neumann, M.; Teschner, D.; Knop-Gericke, A.; Reschetilowski, W.; Armbrüster, M. Controlled Synthesis and Catalytic Properties of Supported In-Pd Intermetallic Compounds. *J. Catal.* **2016**, *340*, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.05.006>.

- 
- (30) Ziegler, C.; Klosz, S.; Borchardt, L.; Oschatz, M.; Kaskel, S.; Friedrich, M.; Kriegel, R.; Keilhauer, T.; Armbrüster, M.; Eychmüller, A. ZnPd/ZnO Aerogels as Potential Catalytic Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (7), 1014–1020. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503000>.
- (31) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The Evolution of “Sol-Gel” Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Mater. Horizons* **2016**, *3* (2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- (32) Achouri, I. E.; Abatzoglou, N.; Fauteux-Lefebvre, C.; Braidy, N. Diesel Steam Reforming: Comparison of Two Nickel Aluminate Catalysts Prepared by Wet-Impregnation and Co-Precipitation. *Catal. Today* **2013**, *207*, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.017>.
- (33) Ivanovskaya, M. I.; Ovodok, E. A.; Kotsikau, D. A. Sol-Gel Synthesis and Features of the Structure of Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites. *Glas. Phys. Chem.* **2011**, *37* (5), 560–567. <https://doi.org/10.1134/S1087659611050051>.
- (34) Gash, A. E.; Tillotson, T. M.; Satcher Jr, J. H.; Hrubesh, L. W.; Simpson, R. L. New Sol-Gel Synthetic Route to Transition and Main-Group Metal Oxide Aerogels Using Inorganic Salt Precursors. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, *285* (1–3), 22–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6).
- (35) Liu, D.; Men, Y.; Wang, J.; Kolb, G.; Liu, X.; Wang, Y.; Sun, Q. Highly Active and Durable Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in Methanol Steam Reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (47), 21990–21999. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.184>.
- (36) Liu, X.; Men, Y.; Wang, J.; He, R.; Wang, Y. Remarkable Support Effect on the Reactivity of Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO<sub>x</sub> Catalysts for Methanol Steam Reforming. *J. Power Sources* **2017**, *364*, 341–350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.043>.
- (37) Men, Y.; Kolb, G.; Zapf, R.; O’Connell, M.; Ziogas, A. Methanol Steam Reforming over Bimetallic Pd-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in a Microstructured Reactor. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *380* (1–2), 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.004>.
- (38) Romanovskaya, V.; Ivanovskaya, M.; Bogdanov, P. Study of Sensing Properties of Pt- and Au-Loaded In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics. *Sensors Actuators, B Chem.* **1999**, *56* (1), 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00018-0).
- (39) Eggenhuisen, T. M.; De Jongh, P. E.; De Jong, K. P. Fundamentals of Melt Infiltration

- for Supported Catalyst Preparation. The Case of Co/SiO<sub>2</sub> Fischer Tropsch Catalysts. *AIChE Annu. Meet. Conf. Proc.* **2010**, 18318–18325. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.052>.(41).
- (40) Oneill, B. J.; Jackson, D. H. K.; Lee, J.; Canlas, C.; Stair, P. C.; Marshall, C. L.; Elam, J. W.; Kuech, T. F.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. Catalyst Design with Atomic Layer Deposition. *ACS Catal.* **2015**, 5 (3), 1804–1825. <https://doi.org/10.1021/cs501862h>.
- (41) Lu, J.; Elam, J. W.; Stair, P. C. Synthesis and Stabilization of Supported Metal Catalysts by Atomic Layer Deposition. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (8), 1806–1815. <https://doi.org/10.1021/ar300229c>.
- (42) Patrick, W. A. Silica Gel and Process of Making Same. US 1297724. <https://doi.org/10.1145/178951.178972>.
- (43) Smith, D. M.; Stein, D.; Anderson, J. M.; Ackerman, W. Preparation of Low-Density Xerogels at Ambient Pressure. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, 186, 104–112. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00040-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00040-2).
- (44) Bryans, T. R.; Brawner, V. L.; Quitevis, E. L. Microstructure and Porosity of Silica Xerogel Monoliths Prepared by the Fast Sol-Gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 17 (3), 211–217. <https://doi.org/10.1023/A:1008711921746>.
- (45) Smith, D. M.; Scherer, G. W.; Anderson, J. M. Shrinkage during Drying of Silica Gel. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, 188 (3), 191–206. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00187-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00187-5).
- (46) Maleki, H.; Durães, L.; Portugal, A. An Overview on Silica Aerogels Synthesis and Different Mechanical Reinforcing Strategies. *J. Non. Cryst. Solids* **2014**, 385, 55–74. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017>.
- (47) Steiner III, S. A.; Griffin, J. S.; Nelson, R. T. Aerogel Materials and Methods for Their Production. US 2021/0317283 A1, 2021.
- (48) Sivaraman, D.; Zhao, S.; Iswar, S.; Lattuada, M.; Malfait, W. J. Aerogel Spring-Back Correlates with Strain Recovery: Effect of Silica Concentration and Aging. *Adv. Eng. Mater.* **2021**, 23 (10), 1–12. <https://doi.org/10.1002/adem.202100376>.
- (49) Tewari, P. H.; Hunt, A. J.; Lofftus, K. D. Ambient-Temperature Supercritical Drying of Transparent Silica Aerogels. *Mater. Lett.* **1985**, 3 (9–10), 363–367. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(85\)90077-1](https://doi.org/10.1016/0167-577X(85)90077-1).

- (50) van Bommel, M. J.; de Haan, A. B. Drying of Silica Aerogel with Supercritical Carbon Dioxide. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, *186*, 78–82. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00072-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00072-0).
- (51) Steiner, S. A.; Griffin, J. S.; Wunsch, B. H.; Schneider, J. N. Systems and Methods for Producing Aerogel Materials. US 2020/0377685 A1, 2020.
- (52) Ruiz, F.; Clavier, J.-Y. Method for Continuous Aerogel Production. US 11,542,169 B2, 2023.
- (53) Leardi, R. Experimental Design in Chemistry: A Tutorial. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *652* (1–2), 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>.
- (54) Shields, B. J.; Stevens, J.; Li, J.; Parasram, M.; Damani, F.; Martinez Alvarado, J. I.; Janey, J. M.; Adams, R. P.; Doyle, A. G. Bayesian Reaction Optimization as a Tool for Chemical Synthesis. *Nature* **2021**, *590* (June 2020), 89. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03213-y>.
- (55) CERN Beispiel Plots zur Bayesianischen Optimierung <https://cds.cern.ch/record/2702355/plots#0>. (aufgerufen am 19.12.2022)
- (56) Santamaría, E.; Maestro, A.; Porras, M.; Gutiérrez, J. M.; González, C. Preparation of Structured Meso-Macroporous Silica Materials: Influence of Composition Variables on Material Characteristics. *J. Porous Mater.* **2014**, *21* (3), 263–274. <https://doi.org/10.1007/s10934-013-9771-6>.
- (57) Kim, J. M.; Stucky, G. D. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Silica Materials Using Sodium Silicate and Amphiphilic Block Copolymers. *Chem. Commun.* **2000**, No. 13, 1159–1160. <https://doi.org/10.1039/b002362k>.
- (58) Wang, D.; Yu, B.; Cong, H. L.; Wang, Y. Z.; Wu, Q.; Wang, J. L. Synthesis of Monodisperse Polystyrene Microspheres by Seeding Polymerization. *Integr. Ferroelectr.* **2013**, *147* (1), 41–46. <https://doi.org/10.1080/10584587.2013.790287>.
- (59) Benad, A. Entwicklung Und Optimierung von Nanopartikelkompositmaterialien, TU Dresden, 2018.
- (60) Bradley, S. M.; Kydd, R. A.; Yamdagni, R. Comparison of the Hydrolyses of Gallium(III) and Aluminium(III) Solutions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1990**, 2653–2656.
- (61) Susan M. Bradley, Ronald A. Kydd, and R. Y. Detection of a New Polymeric Species

- Formed through the Hydrolysis of Gallium(w) Salt Solutions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 43 (4), 413–417.
- (62) Bradley, S. M.; Kydd, R. a.; Yamdagni, R. Study of the Hydrolysis of Combined Al<sup>3+</sup> and Ga<sup>3+</sup> Aqueous Solutions. *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28 (9), 746–750.
- (63) Matter, F.; Luna, A. L.; Niederberger, M. From Colloidal Dispersions to Aerogels: How to Master Nanoparticle Gelation. *Nano Today* **2020**, 30, 100827. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100827>.
- (64) Boström, M.; Deniz, V.; Franks, G. V.; Ninham, B. W. Extended DLVO Theory: Electrostatic and Non-Electrostatic Forces in Oxide Suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123–126 (SPEC. ISS.), 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.001>.
- (65) Suh, D. J.; Park, T. J. Sol-Gel Strategies for Pore Size Control of High-Surface-Area Transition-Metal Oxide Aerogels. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (2), 509–513. <https://doi.org/10.1021/cm950407g>.
- (66) Thoni, L.; Metzkwon, N.; Eychmüller, A. Influence of Drying Technique on Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aerogels for Methanol Steam Reforming. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2022**. <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05978-8>.
- (67) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87 (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (68) Chervin, C. N.; Clapsaddle, B. J.; Chiu, H. W.; Gash, A. E.; Satcher, J. H.; Kauzlarich, S. M. Aerogel Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia by a Non-Alkoxide Sol–Gel Route. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (13), 3345–3351. <https://doi.org/10.1021/cm0503679>.
- (69) Baumann, T. F.; Gash, A. E.; Chinn, S. C.; Sawvel, A. M.; Maxwell, R. S.; Satcher, J. H. Synthesis of High-Surface-Area Alumina Aerogels without the Use of Alkoxide Precursors. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (2), 395–401. <https://doi.org/10.1021/cm048800m>.
- (70) Seetha, M.; Bharathi, S.; Dhayal Raj, A.; Mangalaraj, D.; Nataraj, D. Optical Investigations on Indium Oxide Nano-Particles Prepared through Precipitation Method. *Mater. Charact.* **2009**, 60 (12), 1578–1582.

- <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.09.009>.
- (71) Sato, T. Preparation and Thermal Decomposition of Indium Hydroxide. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *82*, 775–782.
- (72) Köwitsch, N. F. Untersuchung Der Systeme In-Pd Und In-Pt Als Katalysatormaterialien Für Die Methanol-Dampfreformierung, Technische Universität Chemnitz, 2021.
- (73) Köwitsch, N.; Thoni, L.; Klemmed, B.; Benad, A.; Paciok, P.; Heggen, M.; Köwitsch, I.; Mehring, M.; Eychmüller, A.; Armbrüster, M. Proving a Paradigm in Methanol Steam Reforming: Catalytically Highly Selective  $\text{In}_x\text{Pd}_y/\text{In}_2\text{O}_3$  Interfaces. *ACS Catal.* **2021**, *11* (1), 304–312. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04073>.
- (74) Köwitsch, N.; Thoni, L.; Klemmed, B.; Benad, A.; Paciok, P.; Heggen, M.; Eychmüller, A.; Armbrüster, M.; Armbruster, M.; Köwitsch, N.; Thoni, L.; Klemmed, B.; Benad, A.; Paciok, P.; Heggen, M.; Eychmüller, A. Unprecedented Catalytic Activity and Selectivity in Methanol Steam Reforming by Reactive Transformation of Intermetallic In-Pt Compounds. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (18), 9809–9817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02260>.
- (75) Lorenz, H.; Jochum, W.; Klötzer, B.; Stöger-Pollach, M.; Schwarz, S.; Pfaller, K.; Penner, S. Novel Methanol Steam Reforming Activity and Selectivity of Pure  $\text{In}_2\text{O}_3$ . *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *347* (1), 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.028>.
- (76) Wu, H. B.; Chan, M. N.; Chan, C. K. FTIR Characterization of Polymorphic Transformation of Ammonium Nitrate. *Aerosol Sci. Technol.* **2007**, *41* (6), 581–588. <https://doi.org/10.1080/02786820701272038>.
- (77) Théorêt, A.; Sandorfy, C. INFRARED SPECTRA AND CRYSTALLINE PHASE TRANSITIONS OF AMMONIUM NITRATE. *Can. J. Chem.* **1964**, *42* (1), 57–62. <https://doi.org/10.1139/v64-009>.
- (78) Majeed Khan, M. A.; Khan, W.; Ahamed, M.; Alsalhi, M. S.; Ahmed, T. Crystallite Structural, Electrical and Luminescent Characteristics of Thin Films of  $\text{In}_2\text{O}_3$  Nanocubes Synthesized by Spray Pyrolysis. *Electron. Mater. Lett.* **2013**, *9* (1), 53–57. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2088-9>.
- (79) Ivanovskaya, M. I.; Ovodok, E. A.; Kotsikau, D. A. Sol-Gel Synthesis and Features of

- the Structure of Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites. *Glas. Phys. Chem.* **2011**, 37 (5), 560–567. <https://doi.org/10.1134/S1087659611050051>.
- (80) Greenwood, N. N.; Prince, D. J.; Straughan, B. P. The Vibrational Spectra and Structure of Indium(III) Chloride, Bromide, and Iodide. *J. Chem. Soc.* **1968**, 1694–1696.
- (81) Knop, O.; S, C. T.; Adhikesavalu, D.; Jenkins, A.; Vincent, B.; Jenkins, J. A. Crystal Chemistry of Complex Indium(III) and Other M(III) Halides, with a Discussion of M-Cl Bond Lengths in Complex M(III) Chlorides and of the Structures of and Hydrogen Bonding in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[InCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)], KCl<sub>n</sub>Cl<sub>6-n</sub>·n H<sub>2</sub>O, (MeNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[InCl<sub>6</sub>], and (Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>[I. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1527–1555.
- (82) Panneerdoss, J.; Jeyakumar, J.; Ramalingam, S.; Jothibas, M. Preparation, Characterization, Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and Visible) Investigation, Optical and Physico Chemical Property Analysis on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films. *J. Theor. Comput. Sci.* **2015**, 2 (2). <https://doi.org/10.4172/2376-130X.1000120>.
- (83) Pirali, O.; Boudon, V.; Carrasco, N.; Dartois, E. Rotationally Resolved IR Spectroscopy of Hexamethylenetetramine (HMT) C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>H<sub>12</sub>. *Astron. Astrophys.* **2014**, 561, A109. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201322660>.
- (84) Harvey, K. B.; McQuaker, N. R. Infrared and Raman Spectra of Potassium and Sodium Borohydride. *Can. J. Chem.* **1971**, 49 (20), 3272–3281. <https://doi.org/10.1139/v71-545>.
- (85) Botasini, S.; Méndez, E. On the Purity Assessment of Solid Sodium Borohydride. *J. Power Sources* **2012**, 197, 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.055>.



## 5 Geräte und Parameter

### 5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Strukturaufklärung der unterschiedlichen Morphologien der Aerogele wird ein REM der Firma REM HITACHI *SU8020* verwendet. Die Beschleunigungsspannung variiert je nach besputterter (über Gold-Palladium-Target) Probe zwischen 1 und 2 kV. Die EDX-Analysen werden mittels eines gekoppelten Detektors von OXFORD ausgeführt. Des Weiteren werden zur Anfertigung der *high-angle* BSE-Aufnahmen der ungesputterten Proben mit 2kV Beschleunigungsspannung verwendet. In allen Fällen wird das Material auf den REM-Trägern fixierte Kohlenstoff-Pads vorsichtig aufgetragen und der Überschuss unter Druckluft entfernt.

### 5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Proben werden mit Aceton versetzt und im Ultraschall dispergiert. Die entstehende Suspension wird auf Formvar beschichtete TEM-Grids aufgetragen. Die gezeigten Abbildungen werden mittels TEM des Herstellers ZEISS und des Typs *LIBRA 120* bzw. *LIBRA 200* (120 bzw. 200 kV Beschleunigungsspannung) angefertigt.

### 5.3 Dynamische Lichtstreuung

Zur Beobachtung des Partikelwachstums wird eine DLS von MALVERN INSTRUMENTS der Serie NANO-ZS genutzt. Die Lösungen werden dazu in eine Quarzglas-Emissionsküvette überführt. Es wird im 173°-Rückstreuwinkel mittels eines 633 nm Helium-Neon-Laser gemessen. Die Daten werden mittels *ZETASIZER SOFTWARE* Version 7.03 bearbeitet. Als Brechungsindex wird der von Dünnschicht Indiumoxidfilmen verwendet.

### 5.4 Physisorption

Die Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Sorptionsisothermen der Aerogele werden am Gerät NOVA 3000e durchgeführt. Vor der Messung werden die Proben bei 110 °C für 3 h unter Vakuum aktiviert um die Oberfläche von adsorbierten Molekülen zu befreien. Die Auswertung der erhaltenen

Messdaten wurde mit der Software NOVWIN durchgeführt. Die Messungen werden mit Stickstoff als Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von 77,35 K durchgeführt, wobei 22 Messpunkte in der Adsorption und 20 Messpunkte in der Desorption angefahren werden. Der Messbereich reicht von den Relativdrücken 0,002 bis 0,95. Jeder Messpunkt wird mit einer Drucktoleranz von 0,05 und einer Einstellung des Gleichgewichts von 300 s gemessen.

## 5.5 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Proben werden hinsichtlich ihrer Kristallinität und kristallinen Phasen mit dem BRUKER *D2 Phaser* untersucht. Die Proben werden mittels Cu-K $\alpha$ -Quelle ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ , 300 W) bestrahlt. Für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis werden die auf einem Siliziumwafer aufgetragen Materialien (über Acetonsuspension) 2 bis 4 s pro Schritt (0,04 oder 0,02° 2 $\theta$ ) über einen Bereich von 15° bis 80° 2 $\theta$  belichtet.

Die erhaltenen XRD-Rohdaten werden im Programm *WINXPOW 1.06* von STOE&CIE ausgewertet. Dazu wird die integrierte ICCD Datenbank genutzt.

## 5.6 Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse

Zur Ermittlung des Temperaturverhaltens der hergestellten Aerogele dient das System *TGA/DSC 1 STARe* von METTLER TOLEDO. Es wird eine Rampe von 2 bis 5 K min<sup>-1</sup> eingestellt und von Raumtemperatur bis zur gewünschten Endtemperatur gemessen. Gegebenenfalls schließt sich ein isotherme Messung an, bei der die Probe auf der konstanten Endtemperatur gehalten wird.

## 5.7 ICP-OES

Die Materialien für die Katalyse werden hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung *via* einer ICP-OES von *Echelle*, ausgerüstet mit einem CCD Detektor (Messbereich von 167 bis 785 nm) und radialen Plasma, untersucht. Dazu werden die Materialien in 1 bis 3 % Königswasser, verdünnt mit entionisiertem Wasser, gelöst.

## 5.8 Quecksilber Porosimetrie

Die Proben werden am Institut für Holzchemie der TU Dresden in Tharandt bei Raumtemperatur in einem Druckbereich von 0,25 bis 200 MPa in Intervallen von 5 Pascal für die Füllung und 8 Pascal für die Leerung der Proben vermessen. Es wird ein Gerät *Pascal 140* der Firma POROTEC verwendet. Für Quecksilber werden ein Kontaktwinkel von 140 °, Oberflächenspannung von 0,48 N m<sup>-1</sup> und eine Dichte von 13,5401 g cm<sup>-3</sup> benutzt.

## 5.9 Aktivierung der Aerogelkatalysatoren und Katalyse

Die Aerogele werden an der TU Chemnitz mittels DTA-TG (Netzsch, STA 449 F3 Jupiter) hinsichtlich ihres Verhaltens in oxidativer und reduktiver Atmosphäre untersucht. Zur Analyse des Wärmestroms ablaufender Prozesse wird die Probentiegeltemperatur gegenüber einem Leertiegel über ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement bestimmt. Der Massedrift ist geringer 5 µg/h, bei 10 mL/min Gasfluss und die Untergrundschwankungen geringer als 3 µg, bei statischer Atmosphäre. Die erhaltenen Ergebnisse werden mittels Korrekturmessung untergrundbereinigt. Die eingewogene Masse beträgt zwischen 10 – 20 mg Aerogel. Bei geringer Dichte des Materials wird dieses in einem Achatmörser komprimiert, sodass der Tiegel nicht über 50 % gefüllt ist. Zur Evaluation von Prozessen, die zur Masseänderung beitragen, wird ein Massenspektrometer (Pfeiffer, Omnistar GSD 301 O3) mit der Apparatur verbunden.

Die Ermittlung von Reduktionsprogrammen zur gezielten Darstellung von intermetallischen Verbindungen erfolgt anhand ermittelter Wendepunkte im Massenverlauf während der Reduktion und den Maxima im Verlauf der Massezahl 18. Die katalytische Aktivität wird in einem Strömungsrohrreaktorsystem (*PID Eng&Tech MicroActivity*) untersucht. Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der Aerogele in der Methanoldampf-Reformierung werden 50 mg des zu untersuchenden Aerogels mit 200 mg Graphit (99,9 %, *Chempur*) vermischt und in einem Edelstahlfestbettreaktor mit Silicabeschichtung und Innendurchmesser von 7,9 mm eingefüllt. Das Festbett befindet sich auf Quarzwolle mittig im Reaktorrohr über einem hohlen Quarzglasröhrchen. Zusätzlich ist der Reaktor mit Aluminium ummantelt und ein Leervolumen ist dem Festbett vorgeschaltet. Um ein Kondensieren von Flüssigkeiten zu vermeiden, wird das

Leitungssystem auf 120 °C aufgeheizt. Um organische Rückstände zu entfernen, wird die Probe zunächst kalziniert und anschließend partiell reduziert. Im Anschluss erfolgt die Untersuchung der katalytischen Aktivität mit einem Eduktstrom von 0,0325 ml min<sup>-1</sup> (50 mol% deionisiertes Wasser und Methanol (*Sigma Aldrich*, ≥ 99,9 %)), welcher bei 150 °C verdampft und mit einem Gasstrom aus 39,9 ml min<sup>-1</sup> Stickstoff als Trägergas und 4 ml min<sup>-1</sup> Helium als Kalibriergas vermischt wird. Der Produktstrom wird anschließend mittels einer Kühlfalle und einer Nafion® Membran von Wasser und Methanol befreit und die Gase in einem *Varian CP4900 MicroGC* analysiert. Die verwendeten dynamischen Temperaturprogramme befinden sich im Anhang. Vor weiteren Untersuchungen wird der Graphitanteil mittels 100 µm Sieb reduziert.

Vor jedem Experiment wird die Dichtigkeit des Reaktors über einen Drucktest überprüft, um eine Veränderung der Gaszusammensetzung durch Undichtigkeiten auszuschließen.

## 6 Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	puriss, p.a.	Honeywell
Alginsäure, Natriumsalz		-	Alfa Aesar
Polymannuronsäure			
Ameisensäure /Formsäure	HCOOH		Sigma Aldrich/ Merck
Ammoniak, konz.	NH <sub>4</sub> OH	28-30 %	Sigma Aldrich /Merck
Ammoniumsulfat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>99 %	Sigma Aldrich /Merck
L-Arginin	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	>99 %	abcr
Ascorbinsäure	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	99,5 %	Gruessing
Azo-bis(isobutylnitril)	AIBN, C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	98 %	Sigma Aldrich /Merck
L-Cystein	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	97 %	Sigma Aldrich /Merck
n-Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-	Sigma Aldrich
Dimethylsulfoxid DMSO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	99,5 %	Sigma Aldrich /Merck
Dioxan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99,5 %	AppliChem
Entionisiertes Wasser	H <sub>2</sub> O	Milli-Q	Rohrperle
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99%, 1% Petrolether	Berkel AHK
Ethylendiamintetraessig säure EDTA	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	99 %	Gruessing
Glukose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	99,5 %	Sigma Aldrich /Merck
Hexachloroplatinsäure	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	>99,9 %	Sigma Aldrich
Indiumchlorid	InCl <sub>3</sub>	99,999 %	Alfa Aesar
Kaliumchlorid	KCl	99,5 %	Gruessing
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	99,7 %	Air Liquide

Magnesiumcitrat	$\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	>95%	Sigma Aldrich /Merck
Methylcellulose		Viskosität 1500 cP	Sigma Aldrich /Merck
Natriumborhydrid	$\text{NaBH}_4$	99,99 %	Sigma Aldrich
Natriumacetat	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	99 %	Fisher Scientific
Natriumchlorid	$\text{NaCl}$	99,5 %	Fisher Scientific
Natriumhydroxid	$\text{NaOH}$	Grüssing	> 99%
Natriumsilikat	$\text{Na}_2\text{O}$ (10,6 %) und $\text{SiO}_2$ ( 26,5 %) aq		Sigma Aldrich
NOVEC 7000 (Methoxyheptafluoropropan)	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$	>99,5 %	3M
Palladiumchlorid	$\text{PdCl}_2$	99,999 %	Sigma Aldrich
Pluronic L 121/ TBP	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	-	Sigma Aldrich /Merck
Polyethylenglykol PEG	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$M = 8000 \text{ g mol}^{-1}$	Sigma Aldrich /Merck
Polyvinylalkohol PVA	$(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$	$M = 30000 \text{ g mol}^{-1}$	Sigma Aldrich /Merck
Polyvinylpyrrolidon PVP	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	$M = 10000 \text{ g mol}^{-1}$	Sigma Aldrich /Merck
Propylenoxid	$\text{PrO}$	>99 %	Sigma Aldrich
Salpetersäure, konz.	$\text{HNO}_3$	65 %	Sigma Aldrich/ Merck
Salzsäure, konzentriert	$\text{HCl}$	37 %	Sigma Aldrich/ Merck
Styrol	$\text{C}_8\text{H}_8$	-	Sigma Aldrich/ Merck
Trinatriumcitrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	99 %	Acros Organics
Urotropin	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	>99,5 %	Sigma Aldrich/ Merck

---

Zinkacetat Dihydrat	$\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	>99 %	Sigma Aldrich/ Merck
Zitronensäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99 %	Gruessing

---

## Danksagungen

Zuallererst möchte ich mich bei Professor Eychmüller für die Gelegenheit bedanken an diesem spannenden Thema frei und mit eigenen Ideen forschen zu können. Mein nächster großer Dank geht an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, ohne welche meine Promotion so nicht möglich gewesen wäre. Die Stiftung bot mir ebenfalls die Möglichkeit andere Stipendiaten auf Seminaren und Exkursionen zu treffen und die Promotion für ein Praktikum zu unterbrechen, was mir eine sehr angenehme Promotionszeit verschaffte. Für die gute Zusammenarbeit und die exzellenten Katalysemessungen möchte ich mich bei Professor Marc Armbrüster und insbesondere Nicolas Köwitsch bedanken. Euer Interesse an Aerogelen hat dieses Projekt erst möglich gemacht und den Aerogelen eine Krone aufgesetzt.

Danke auch an Juliane für die Betreuung in Abwesenheit von Professor Eychmüller und dein ständiges Interesse an diesem Projekt. Mein nächster Dank gilt meinen Studenten, die ich in der Zeit der Promotion betreuen konnte und die alle erstklassige Arbeit lieferten. Bedanken möchte ich mich bei Johannes Kresse für die Mitarbeit an den Trägermaterialien, Nadia Metzko bei den Trocknungsmethoden und Oliver Reinke bei der Unterstützung mit der Charakterisierung der Geloberflächen. Ein sehr großer Dank gilt auch Fabien Thibaud für die prima Masterarbeit zum Machine-Learning und der großartigen Unterstützung beim Code für dieses Projekt. Euch wünsche ich alles Beste für die Zukunft.

Für externe Messungen möchte ich mich bedanken: bei Rene Hübner für STEM-EDX Aufnahmen, Dr. Arndt Weiske für die Quecksilberporosimetrie, Dana Schwarz für Zetapotentialmessungen der Kolloide, Max und Johannes für REM Bilder und ebenfalls allen Kooperationspartnern der Kollegen in Chemnitz, dem Ernst-Ruschka Zentrum für Elektronenmikroskopie. Vielen Dank an dieser Stelle auch ans IPF Dresden insbesondere Petr Formanek für die TEM Einweisung und die Möglichkeit dort Aufnahmen zu machen. Danke an Maximilian Georgi für deine Kollegialität und die Hilfe beim Korrekturlesen. Ebenfalls möchte ich mich bei all meinen Kollegen für die großartige Zeit bedanken, die ich hier in der Gruppe bei im Labor, bei Mittagspausen oder auf Konferenzen mit euch haben konnte.



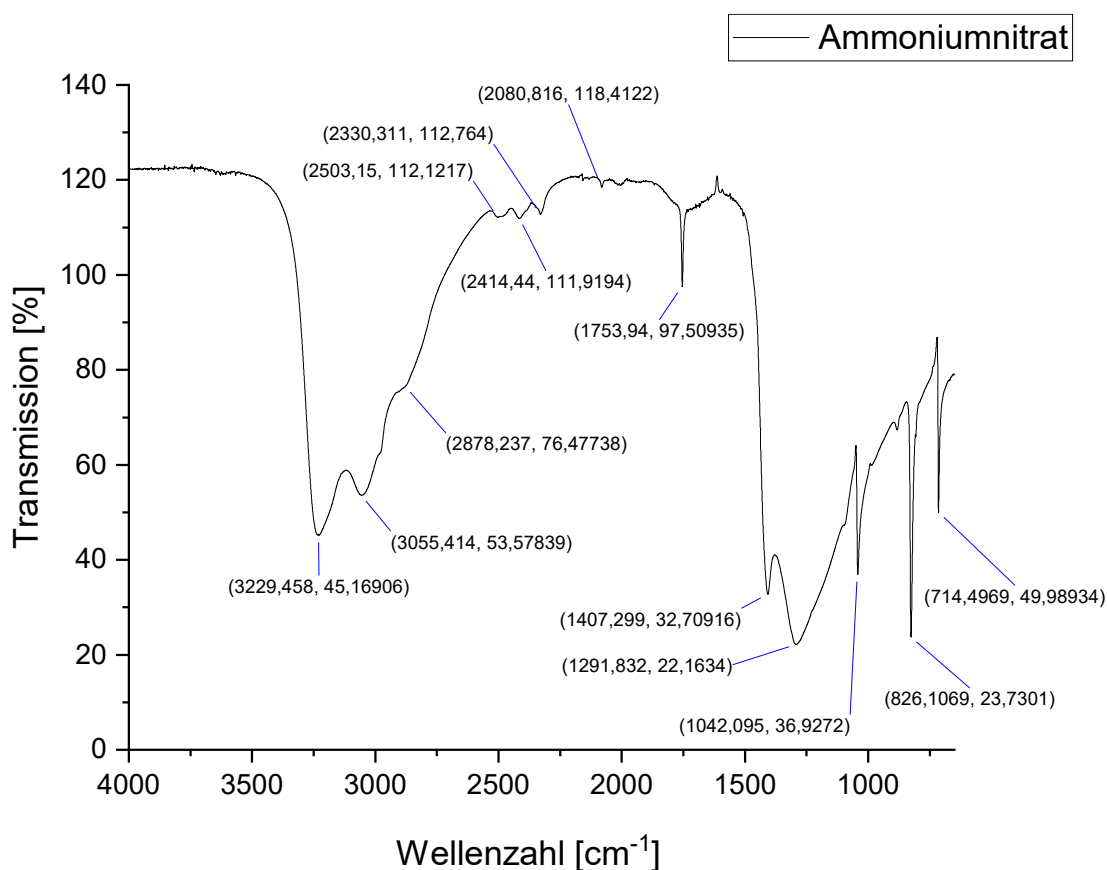
Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken insbesondere Mama, Papa, Tante Monika und Clara, Dominik und vor allem meiner Frau Daa; ihr habt mich immer bei all meinen Ideen und Plänen unterstützt und kräftig mitgefiebert. Eure Unterstützung und Rückhalt bedeuten mir viel und haben mir besonders in der Schlussphase sehr geholfen.

## 7 Anhang

### 7.1 IR Referenzspektren

Zum Abgleich mit den ausgewerteten FTIR Spektren werden hier die eigens dafür aufgenommenen Referenzspektren gezeigt.

#### 7.1.1 Ammoniumnitrat



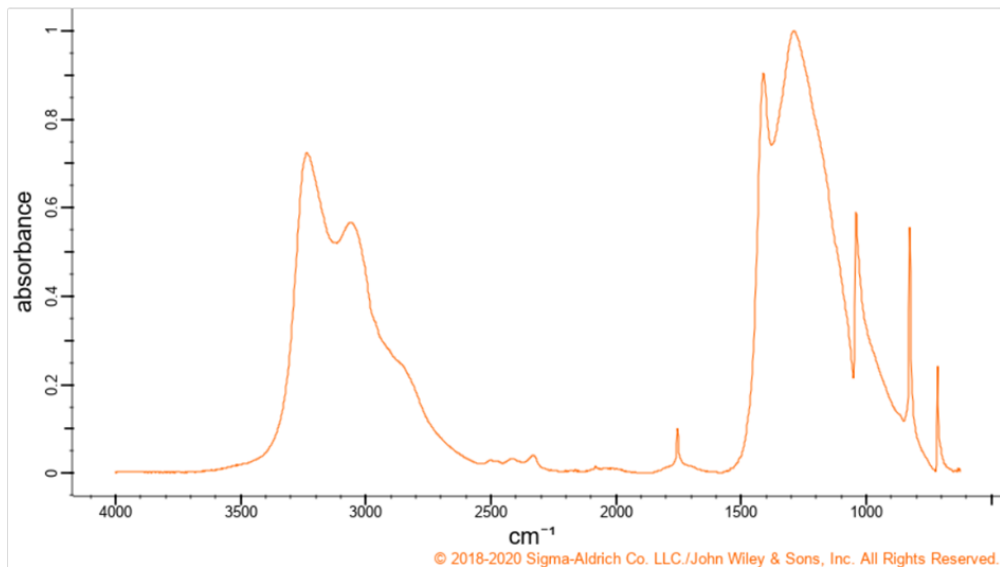
**Abbildung 54 FT-IR Schwingungsspektrum von Ammoniumnitrat**

Für  $\text{NH}_4^+$ :  $\nu_1'$  - totalsymmetrische Streckschwingung,  $\nu_2'$  - symmetrische Deformationschwingung,  $\nu_3'$  - asymmetrische Streckschwingung,  $\nu_4'$  - asymmetrische Deformationschwingung.

Für  $\text{NO}_3^-$ :  $\nu_1$  - totalsymmetrische Streckschwingung,  $\nu_2$  - out-of-plane Deformationsschwingung,  $\nu_3$  - asymmetrische Streckschwingung,  $\nu_4$  - in-plane Deformationsschwingung.

Das aufgenommene Spektrum deckt sich dem untenstehenden Literaturspektrum. Des Weiteren konnten alle Peaks bis auf einen den spezifischen Schwingungen zugeordnet werden. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Spektren und Peaklagen kann davon ausgegangen werden, dass das verwendete Ammoniumnitrat trotz Lagerung unter Umgebungsbedingungen eine hohe Reinheit und Qualität aufweist.<sup>76,77</sup>

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Mögliche Struktur / Schwingung	Ion
714,4969	$\nu_4$	$\text{NO}_3^-$
826,106	$\nu_2$	$\text{NO}_3^-$
1042,0959	$\nu_1$	$\text{NO}_3^-$
1291,832	$\nu_3, \nu_4'$ und $2\nu_4$	$\text{NO}_3^-$ und $\text{NH}_4^+$
1407,299		
1753,94	$\nu_1 + \nu_4$	$\text{NO}_3^-$
2080,816	$\nu_3 + \nu_4$ oder $2\nu_1$	$\text{NO}_3^-$
2330,311	-	-
2414,44	$2\nu_4 + \nu_1$	$\text{NO}_3^-$
2503,15	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$	$\text{NO}_3^-$
2878,237	$\nu_1', \nu_3', \nu_2' + \nu_4'$	$\text{NH}_4^+$
3055,414		
3229,458		



**Abbildung 55** Literaturspektrum **Ammoniumnitrat** (ATR-IR);  
**Quelle:**  
<https://spectrabase.com/spectrum/FH646EXA2c>

## 7.1.2 Indium (III) chlorid Monohydrat

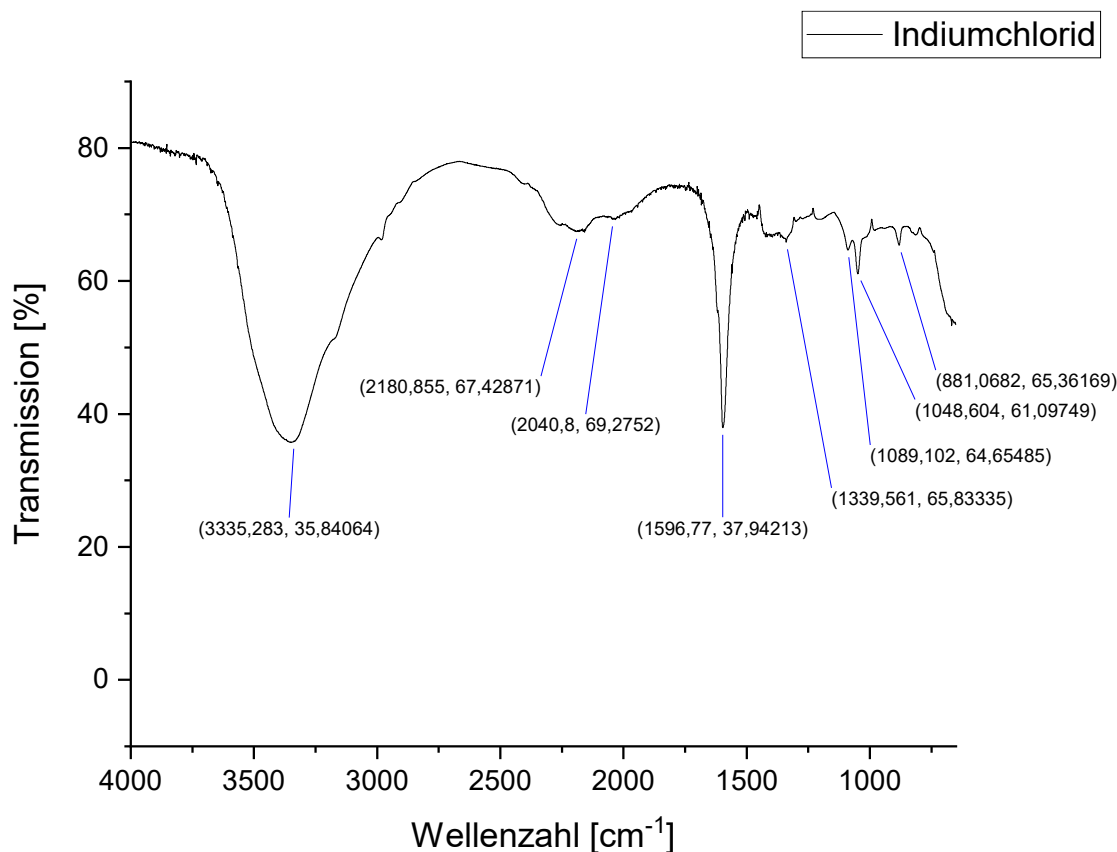
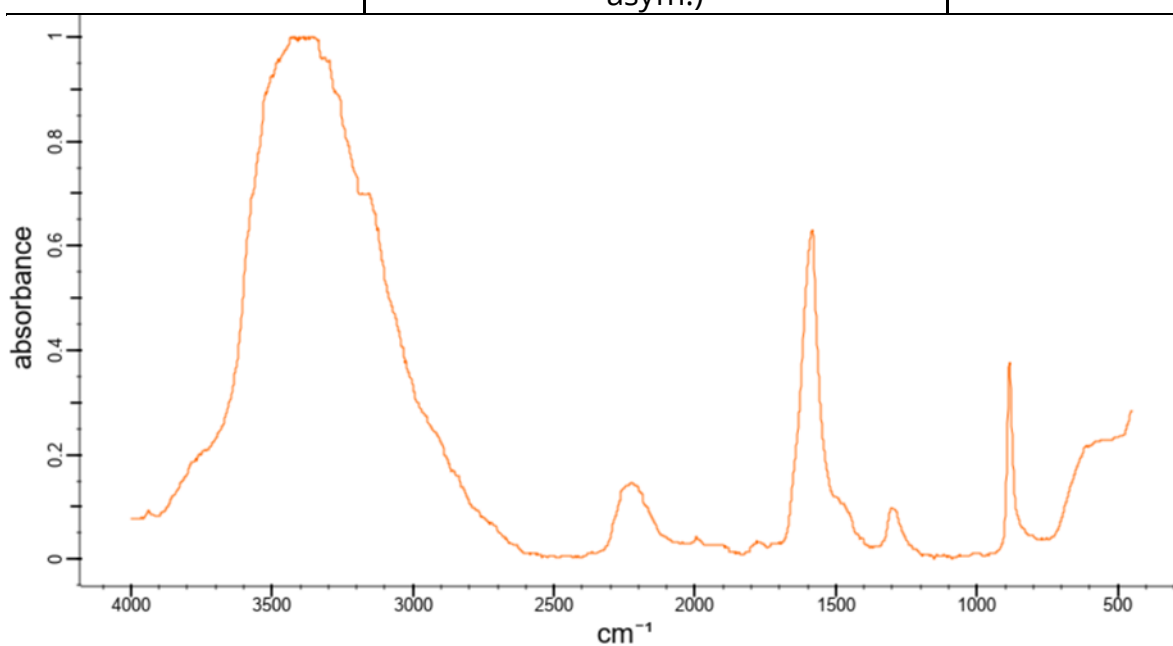


Abbildung 56 FT-IR Spektrum von Indiumchlorid

Das aufgenommene Spektrum gleicht sehr dem untenstehenden Literaturspektrum. Zudem konnten den meisten Peaks erfolgreich Schwingungen zugeordnet werden. Es werden vor allem die Schwingungsmodi des (Kristall-)Wassers beobachtet. Die Schwingungen von möglichem gebildeten Indiumoxid und Indiumhydroxids sind größtenteils bei deutlich geringeren Wellenzahlen sichtbar, die bei der Messung nicht mehr aufgenommen wurden.<sup>78-82</sup>

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Mögliche Struktur / Schwingung	Molekül
881,0682	In-O Schwingung	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1048,604	Evtl. totalsymmetrische Streckschwingung	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

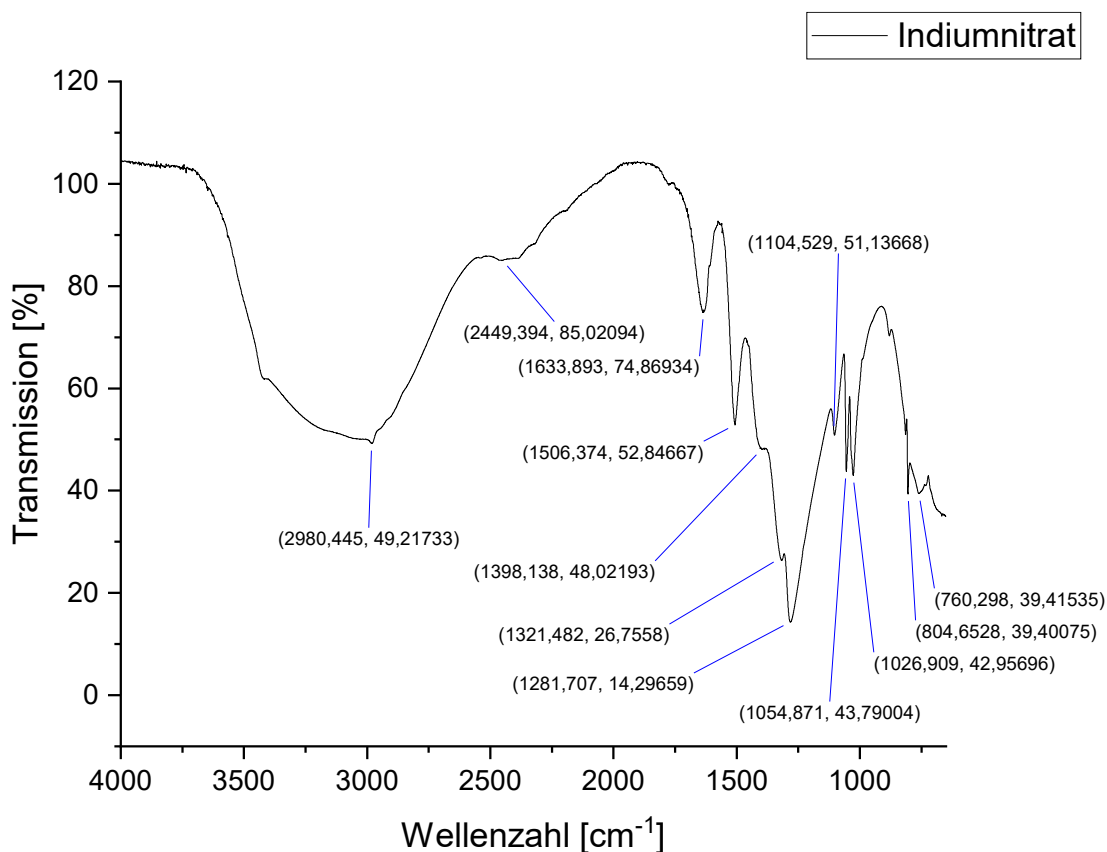
1089,102	In-O-H Deformationsschwingung	In(OH) <sub>3</sub>
1339,561	Valenzschwingung	NO <sub>x</sub> <sup>-</sup>
1596,77	Deformationsschwingung (relativ starke Wellenzahlabweichung)	H <sub>2</sub> O
2040,8	-	-
2180,855	Kombinationsbande	H <sub>2</sub> O
3335,283	O-H Streckschwingung (sym. + asym.)	H <sub>2</sub> O



© 1980, 1981-2020 John Wiley & Sons, Inc. All Rights Reserved.

**Abbildung 57** Literaturspektrum Indiumchlorid Monohydrat (Transmission ATR-IR);  
Quelle: <https://spectrabase.com/spectrum/C1k5i4sx8Ri>

## 7.1.3 Indiumnitrat hydrat



Es konnten keine Feststoffspektren in der Literatur gefunden werden, weshalb ein Vergleich mit einem Literaturspektrum an dieser Stelle entfällt und die Interpretation der Peaks deutlich erschwert wird. Eine Veröffentlichung, die sich mit der IR-Charakterisierung von  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  beschäftigt, konnte zwar ermittelt, aber aufgrund von Sperrungen nicht betrachtet werden. Folglich muss die Interpretation recht vage gehalten werden. Deutlich zu erkennen sind jedoch die Schwingungen des (Kristall-)Wassers und Schwingungen, die Indiumoxid zugeordnet werden könnten. Andere Schwingungen werden den Nitratschwingungen zugeordnet.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Mögliche Struktur / Schwingung	Molekül
760,298	In-O Schwingung	$\text{In}_2\text{O}_3$
804,6528	In-O Schwingung	$\text{In}_2\text{O}_3$

1026,909	-	-
1054,871	Evtl. totalsymmetrische Streckschwingung	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1104,529	-	-
1281,707	$\nu_3, 2\nu_4$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1321,482	Valenzschwingung	NO <sub>x</sub> <sup>-</sup>
1398,138	Valenzschwingung	NO <sub>x</sub> <sup>-</sup>
1506,374	-	-
1633,893	Deformationsschwingung	H <sub>2</sub> O
2449,394	-	-
2980,445	Streckschwingung	H <sub>2</sub> O



## 7.1.4 Urotropin

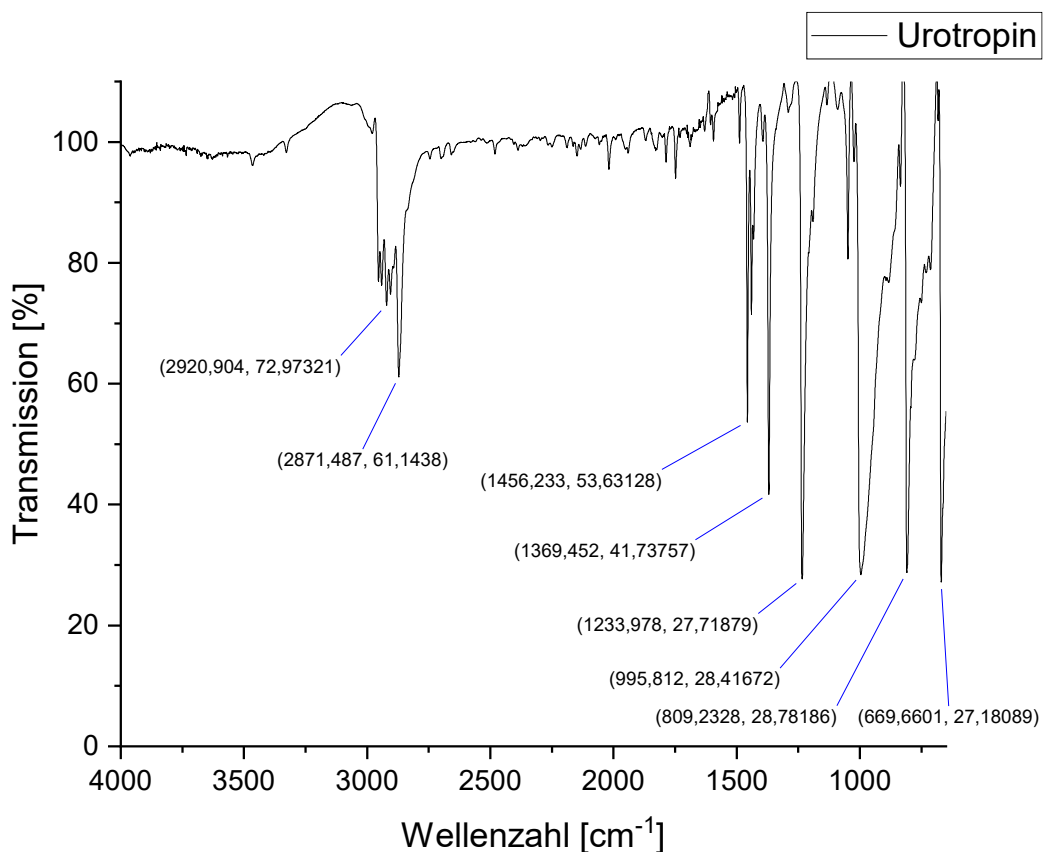
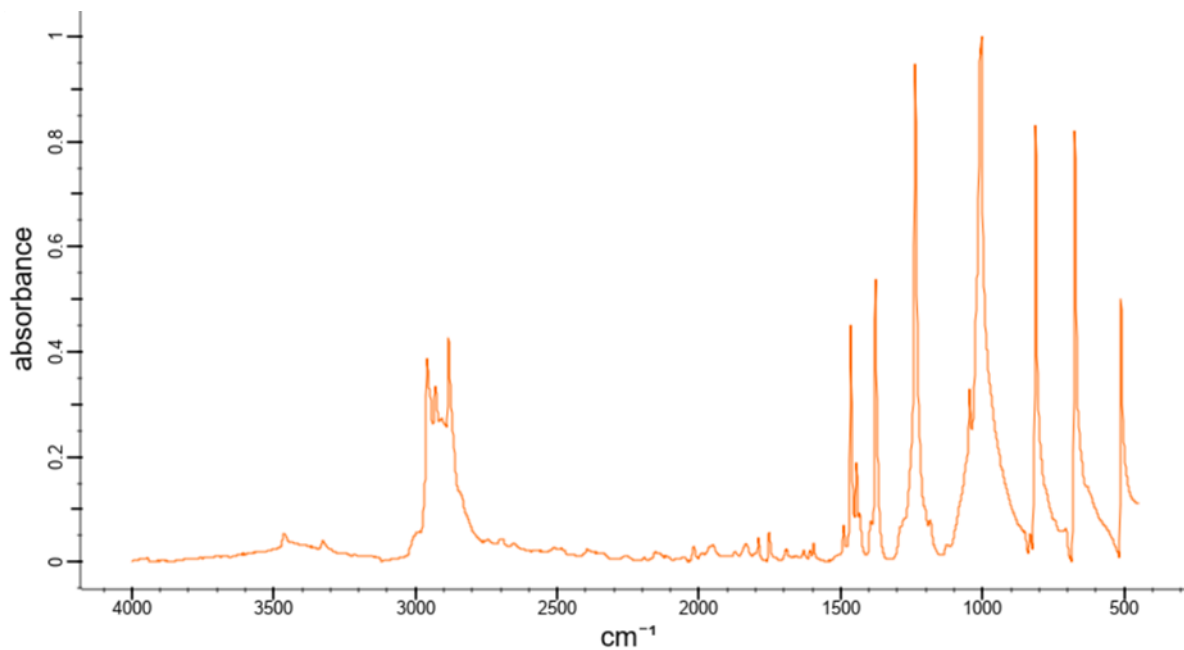


Abbildung 58 FT-IR Spektrum von Urotropin

$\nu_{21}$  und  $\nu_{22}$  - C-N-Valenzschwingung (symmetrisch und asymmetrisch),  $\nu_{20}$  - CH<sub>2</sub> Wagging,  $\nu_{19}$  - CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung (Scissoring),  $\nu_{17}$  und  $\nu_{18}$  - CH-Valenzschwingung (symmetrisch und asymmetrisch),  $\nu_{24}$  - Ringdeformationsschwingung,  $\nu_{23}$  - Schaukelschwingung (Rocking)

Beim Vergleich des aufgenommenen Spektrums mit dem untenstehenden sind kaum Unterschiede zu erkennen. Allen beobachteten Peaks kann eine Schwingung des Urotropins zugewiesen werden. Aufgrund der Abwesenheit weiterer Peaks kann auf eine hohe Reinheit des verwendeten Urotropins geschlossen werden. Abweichungen der beobachteten Wellenzahlen, von denen der Literatur sind vermutlich durch den unterschiedlichen Aggregatzustand des Urotropins (ATR-IR dementsprechend fest) während der Messung zu erklären. <sup>83</sup>

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Mögliche Struktur / Schwingung	Molekül
669,6601	$\nu_{24}$	Urotropin
809,2328	$\nu_{23}$	Urotropin
995,812	$\nu_{22}$	Urotropin
1233,978	$\nu_{21}$	Urotropin
1369,452	$\nu_{20}$	Urotropin
1456,233	$\nu_{19}$	Urotropin
2871,487	$\nu_{18}$	Urotropin
2920.904	$\nu_{17}$	Urotropin



© 1980, 1981-2020 John Wiley & Sons, Inc. All Rights Reserved.

Abbildung 59 Literaturspektrum Urotropin (Transmission FT-IR); Quelle: <https://spectrabase.com/spectrum/G1tIMW0TuJA>

## 7.1.5 Natriumborhydrid

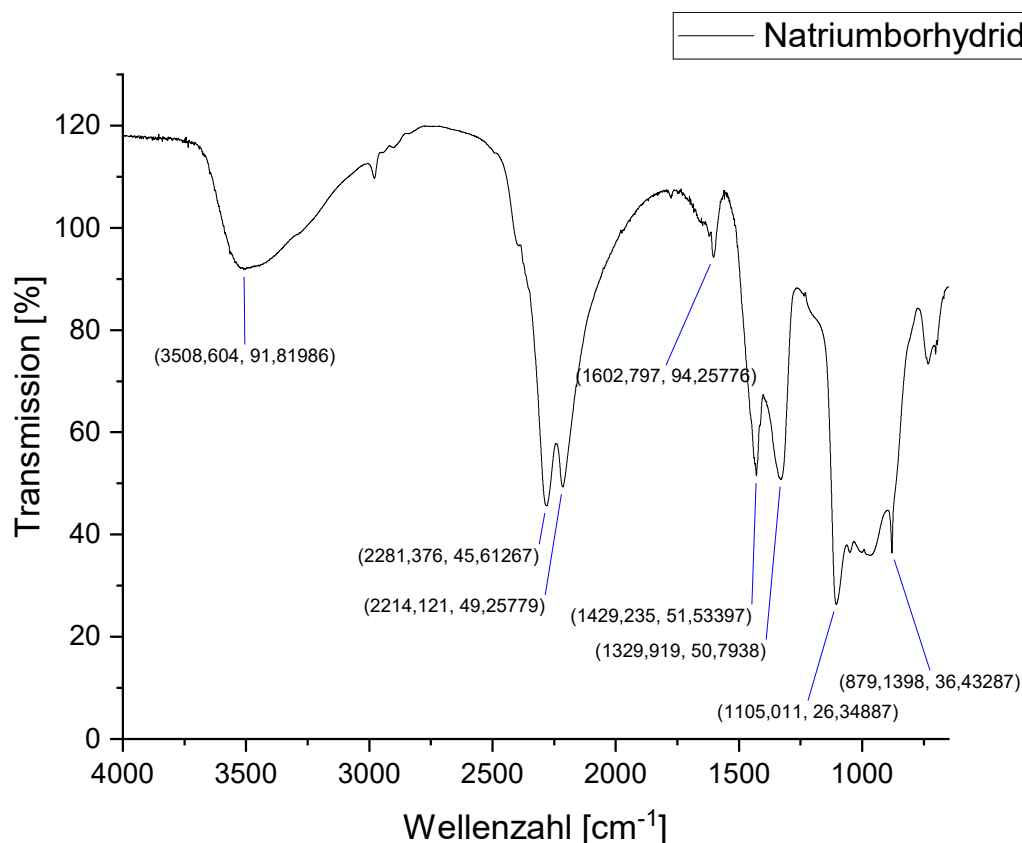
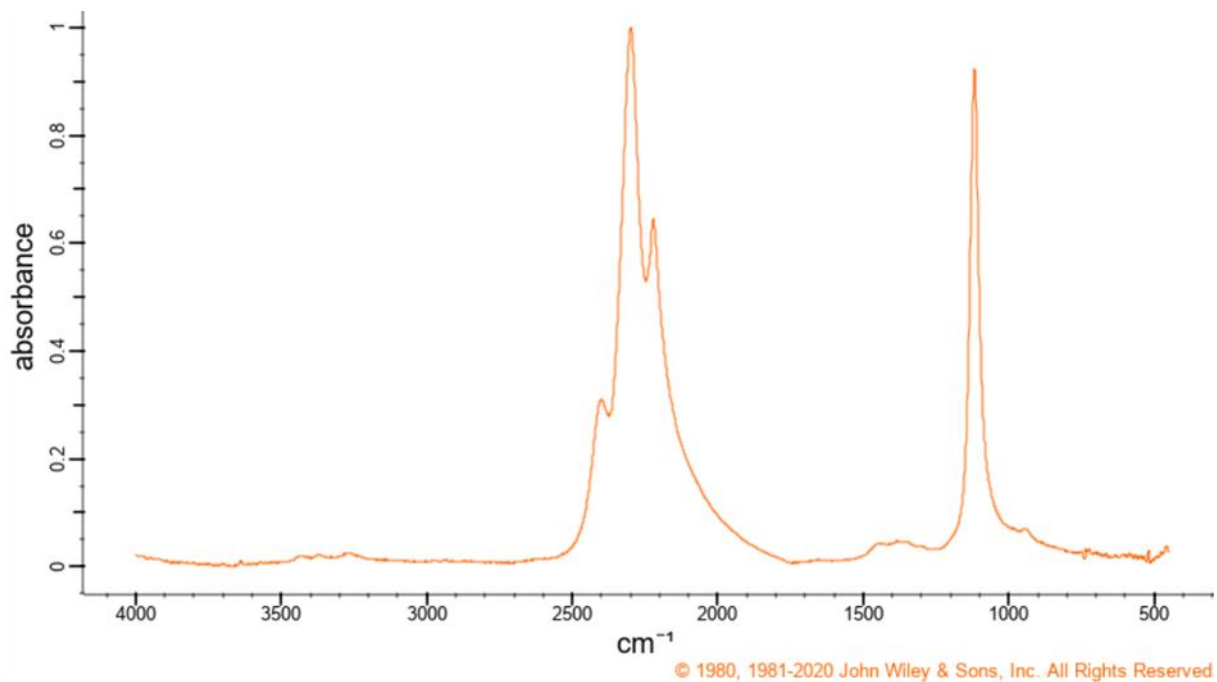


Abbildung 60 FT-IR Spektrum von Natriumborhydrid

Beim Vergleich mit dem untenstehenden Literaturspektrum mit dem aufgenommenen Spektrum sind viele Banden wiederzuerkennen. Es sind auch zusätzliche Banden zu beobachten, die sehr wahrscheinlich von Natriummetaborat, dem Hydrolyseprodukt von Natriumborhydrid stammen. Dies bedeutet, dass das Natriumborhydrid schon einer Umwandlung zu Metaborat unterliegt und durch die alterungsbedingte Reaktion nicht mehr vollständig rein vorliegt. Dieser Umstand wurde durch den Einsatz von hochkonzentrierten Borhydridlösungen umgangen, sodass das Borhydrid grundsätzlich im großen Überschuss vorliegt.<sup>84,85</sup>

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Mögliche Struktur / Schwingung	Molekül
879,1398	B-O Valenzschwingung	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1105,011	4 Scissoring und 1 Wagging kombiniert	$\text{BH}_4^-$
1329,919	B-O-H Deformationsschwingung	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1429,235	B-O-H Deformationsschwingung	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1602,797	Deformationsschwingung	$\text{H}_2\text{O}$
2214,121	Valenzschwingung	$\text{BH}_4^-$
2281,376	Valenzschwingung	$\text{BH}_4^-$
3508,604	Streckschwingung	$\text{H}_2\text{O}$



**Abbildung 61** Literaturspektrum Natriumborhydrid (Transmission IR); Quelle: <https://spectrabase.com/spectrum/5wjou5hrwsl>

## 7.2 Code für Experimentplanung über Maschinelles Lernen

### 7.2.1 Erstellen der Umgebung und Import von benötigten Python Paketen

```

from rdkit.Chem import AllChem, Draw
import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import itertools
from sklearn.preprocessing import StandardScaler
from sklearn.model_selection import train_test_split
import shap
from edbo.utils import Data
from edbo.bro import BO
from gpytorch.priors import GammaPrior
from edbo.pd_utils import to_torch, torch_to_numpy

```

### 7.2.2 Erstellen des Parameterraums

Zunächst werden alle Parameter für die Gelierungsexperimente festgelegt.

```

[]: [ StabilizerType = ['None', 'L-Arginine', 'Tri-Sodium Citrate', 'EDTA', 'Citric_
↵acid',
'Mg Citrate', 'PVP', 'Polyvinyl alcohol 72000', ↵
↵'Methylcellulose',
'Sodium acetate', 'Ascorbic acid', 'L-Cysteine', 'Alginate_
↵acid', 'PEG', 'Glucose']
StabilizerWeightPercentage = list(np.arange(0,35,5))
DestabilizationTemperature = [0, 25] + list(np.arange(60,100,30))
HeatingTimeMinutes = [30, 90]
NonSolventType = ['None', 'DMSO', 'Dioxane']
NonSolventVol = list(np.arange(0,600,100))
AdditionalBaseVol = list(np.arange(250,2750,250))
# BaseType = []
SaltType = ['None', 'NaCl', 'Ammonium sulfate', 'KCl']
SaltVolume = [0, 5, 10, 50, 100]
# Gelierungszeit = [2]
# Vermeidung unterschiedlicher Basen zur Vereinfachung

grouped = [StabilizerType, StabilizerWeightPercentage, ↵

```

```
↳ DestabilizationTemperature, HeatingTimeMinutes, NonSolventType,
↳ NonSolventVol, AdditionalBaseVol, SaltType, SaltVolume]
```

```
[ ]: domain_df = pd.DataFrame(list(itertools.product(*grouped)),
↳ columns=['StabilizerType', 'StabilizerWeight(%)',
↳ 'DestabilizationTemperature', 'HeatingTime(min)', 'NonSolventType',
↳ 'NonSolventVol(uL)', 'AdditionalBaseVol(uL)', 'SaltType', 'SaltVolume(uL)'])
```

Alle unmöglichen Kombinationen werden mit der folgenden Zelle aus dem Parameterraum entfernt.

```
[ ]: domain_df = domain_df.drop(domain_df[(domain_df['NonSolventType'] == 'None') &
↳
↳ (domain_df['NonSolventVol(uL)] != 0)].index)
domain_df = domain_df.drop(domain_df[(domain_df['NonSolventType'] != 'None') &
↳ (domain_df['NonSolventVol(uL)] == 0)].index)
domain_df = domain_df.drop(domain_df[(domain_df['StabilizerType'] == 'None') &
↳ (domain_df['StabilizerWeight(%)'] != 0)].index)
domain_df = domain_df.drop(domain_df[(domain_df['StabilizerType'] != 'None') &
↳ (domain_df['StabilizerWeight(%)'] == 0)].index)
domain_df = domain_df.drop(domain_df[(domain_df['SaltType'] == 'None') &
↳ (domain_df['SaltVolume(uL)] != 0)].index)
domain_df = domain_df.drop(domain_df[(domain_df['SaltType'] != 'None') &
↳ (domain_df['SaltVolume(uL)] == 0)].index)
domain_df
```

```
[ ]: # Beschränkung des Gesamtvolumens in der Form : V(Base) + V(zusätzliche
↳ Base) + V(Nichtlösungsmittel) + V(Salzlösung) <= 2.5 mL
# Es werden mindestens 2,5 mL HNO3 als Lösungsmittel für den Indiumoxidpräkursor festgelegt.
```

```
domain_df = domain_df.drop(domain_df.loc[domain_df.iloc[:, [-1,-3,-4]].
↳ sum(axis=1) + 1250 > 2500].index)
domain_df = domain_df.reset_index(drop=True)
```

Der resultierende Parameterraum kann in der unten stehenden Zelle begutachtet werden.

```
[ ]: domain_df
```

Über die folgende Zelle kann eine Excel Datei mit allen möglichen Parametern vor der One-ot Codierung erstellt werden. Dies ist eine nützlich Datei zum lokalen Speichern um Experimente zu identifizieren.

```
[ ]: local_df = domain_df.copy()
local_df['GelVolume(%)'] = np.nan
```

```
local_df.to_excel('ExperimentalDomain.xlsx')
```

Die numerischen Werte für die Parameter werden im Folgenden One-Hot codiert um EDBO auszuführen. Dies geschieht über die „get OHE“ Funktion.

```
[ ]: def get_OHE(dataframe):
```

```
    """
```

*Bezieht Daten aus dem Parameterraum, welche in nicht numerischem Format sind und gibt diese als One-Hot codierten Datensatz aus.*

```
    """
```

```
OHE_df = dataframe.copy()
```

```
for column_name in domain_df.columns:
```

```
if domain_df[column_name].dtype == 'object':
```

```
OHE_df = OHE_df.drop([column_name],axis=1)
```

```
OHE_df = OHE_df.join(pd.
```

```
↳get_dummies(domain_df[column_name],prefix=column_name))
```

```
return OHE_df
```

```
def get_preOHE(df):
```

```
indices = set()
```

```
for index in df.index:
```

```
indices.add(index)
```

```
return domain_df.loc[indices]
```

```
[ ]: OHE_domain_df = get_OHE(domain_df)
```

```
[ ]: OHE_domain_df
```

Schließlich wird der One-Hot-codierte Datensatz auf Werte von 0 bis 1 normalisiert, um die Leistung des zugrundeliegenden Machine-Learning Algorithmus' zu verbessern.

```
[ ]: def standardize_df(df):
```

```
scaler = StandardScaler()
```

```
data = df.copy()
```

```
3
```

```
out = scaler.fit_transform(data)
```

```
scaled_df = pd.DataFrame(data=out, columns=data.columns)
```

```
return scaled_df
```

```
def unstandardize_df(df):
```

```
indices = set()
```

```
for index in df.index:
```

```
indices.add(index)
```

```
return OHE_domain_df.loc[indices]
standardized_domain_df = standardize_df(OHE_domain_df)
standardized_domain_df
```

Initialisierung des Modells wird über die folgende Zelle generiert. Nur notwendig für den ersten Batch.

```
[ ]: model = BO(domain=standardized_domain_df,
acquisition_function='VarMax',
init_method='rand',
batch_size=8,
lengthscale_prior=[GammaPrior(3,1.0),2],
outputscale_prior=[GammaPrior(5,0.2),20],
noise_prior=[GammaPrior(1.5,0.1),5])
```

Der erste batch Experimente wird über die folgende Zelle generiert. Nur notwendig für den ersten Batch.

```
[ ]: model.init_sample()
```

### 7.2.3 Eintragen der Ergebnisse nach jedem Batch

In der folgenden Zelle wird eine Bibliothek von Experimentergebnissen angelegt, welche bisher durchgeführt wurden. Die Ergebnisse werden als Paar von "ExperimentID: Ergebnis"(ohne Anführungszeichen) eingetragen. Das Ergebnis wird als prozentuales Gelvolumen nach 2 h Gelierungszeit gemessen

```
[ ]: # Eingabe der Ergebnisse als ExperimentID: Ergebnis,
results = {44629: 25,
5284: 0,
139394: 40,
47630: 10,
108255: 0,
3636: 0,
229655: 10,
145202: 10,
94751: 100,
139188: 50,
```



139388: 50,  
273314: 60,  
50114: 60,  
206354: 70,  
27794: 100,  
295634: 100,  
27791: 100,  
295631: 60,  
94748: 100,  
94545: 100,  
161711: 50,  
117071: 50,  
184031: 60,  
27582: 100,  
94548: 100,  
94754: 100,  
94542: 100,  
27788: 100,  
295428: 80,  
27585: 100,  
5474: 80,  
95684: 95,  
27588: 100,  
93766: 100,  
27786: 100,  
26609: 100,  
32444: 100,  
101982: 80,  
93823: 100,  
27056: 75,  
0: 0,  
92070: 60,  
115785: 40,  
227437: 0,  
249678: 5,  
52: 80,  
92122: 30,  
181376: 0,

```
159972: 0,  
134437: 80,  
179257:0,  
270677: 90,  
248568: 60,  
71609: 80,  
271103: 10,  
136968: 0,  
159082: 80,  
230205: 80,  
290638: 0,  
185070: 0,  
245520: 30,  
71389: 100,  
3359: 70,  
89314: 80,  
134370: 0,  
67012: 80,  
274402: 50,  
159495: 0,  
51860: 90,  
69751: 5,  
208126: 0,  
245826: 75,  
313189: 5,  
272265: 50,  
315787: 70,  
66994: 20,  
200918: 5,  
74039: 75,  
296670: 0}  
[: len(results)  
[: def get_results_df(domain_df, results):
```

```
"""
```

*Die folgende Zelle erstellt einen Ergebnisbibliothek durch Kombination des Datensatzes und den Experimenten.*

```
"""
```

```

if 'results_df' in globals():
ans = str(input('A results dataframe already exists, do you want to
↳overwrite it? \n If so, type \'y\'', else type \'n\' or anything else.'))
if ans != 'y':
return('No changes were made.')
domain_df['GelVolume(%)'] = np.nan
results_df = None
results_df = domain_df.copy().dropna()
for index in results.keys():
if index in domain_df.index:
results_df = results_df.append(domain_df.loc[index],verify_integrity=True)
results_df.loc[index][-1] = results[index]
return results_df
[]: results_df = get_results_df(standardized_domain_df,results)
[]: unstandardize_df(results_df)

```

Für jegliche Batches, welche schon durchgeführte Experimente beinhalten wird die folgende Zelle benutzt um 8 neue Experimente zu generieren.

```

[]: standardized_domain_df = standardized_domain_df.drop(['GelVolume(%)'],axis=1)
[]: model = BO(domain=standardized_domain_df,
results=results_df,
acquisition_function='VarMax',
init_method='external',
batch_size=8,
lengthscale_prior=[GammaPrior(3,1.0),2],
outputscale_prior=[GammaPrior(5,0.2),20],
noise_prior=[GammaPrior(1.5,0.1),5])
[]: next_batch = model.run()
get_preOHE(next_batch)
[]: standardized_domain_df
[]: domain_df
[]: predictions_df = domain_df.copy()
predictions_df['Predicted Gel Volume (%)'] = model.obj.scaler.
↳unstandardize(model.model.predict(standardized_domain_df))
predictions_df.loc[(predictions_df['Predicted Gel Volume (%)'] > 95 ) &_

```

```
↳(predictions_df['AdditionalBaseVol(uL)'] == 250 ) ]
```

## 7.2.4 SHAPLEY Werte

Über die folgenden Zellen werden die SHAPLEY Werte grafisch dargestellt.

```
[ ]: X_train = results_df[results_df.columns[:-1]]
[ ]: X_test = pd.concat([standardize_df(OHE_domain_df),X_train]).
↳drop_duplicates(keep=False)
[ ]: explainer = shap.KernelExplainer(model.model.predict,X_train)
[ ]: %%capture
shap_values = explainer.shap_values(X_test.sample(250, random_state=1))
[ ]: shap.summary_plot(shap_values, X_test.sample(250,
↳random_state=1),max_display=30)
[ ]: %%capture
shap_values = explainer.shap_values(X_test.sample(250, random_state=6494))
[ ]: shap.summary_plot(shap_values, X_test.sample(250,
↳random_state=6494),max_display=30)
[ ]: %%capture
shap_values = explainer.shap_values(X_test.sample(250, random_state=3))
[ ]: shap.summary_plot(shap_values, X_test.sample(250, random_state=3),
↳max_display=30)
[ ]: model_df = unstandardize_df(X_test.copy())
model_df['y_pred'] = model.obj.scaler.unstandardize(model.model.predict(X_test))
```

## 7.2.5 Basen und Stabilisator Interaktionen

```
[ ]: # vorhergesagtes Gelvolumen al Funktion von zusätzlichem Basenvolumen über alle Experimente
df = model_df
```

```
# Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der vorhersagen als Funktion des Basenvolumens
```

```
bsl_X = df.groupby('AdditionalBaseVol(uL)').mean().index
bsl_y_mean = df.groupby('AdditionalBaseVol(uL)').mean()['y_pred']
bsl_y_std = df.groupby('AdditionalBaseVol(uL)').std()['y_pred']
```

```

# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
9
ax.errorbar(bsl_X, bsl_y_mean, bsl_y_std, linestyle='None', marker='o', capsizе_
↪ = 3)
ax.set_title('Predictions on all experiments')
ax.set_xlabel('Base volume ( $\mu$  L)')
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')

[ ]: # vorhergesagtes Gelvolumen als Funktion des zusätzlichen Basenvolumens für alle Experimente
↪
↪ mit Ztronensäure
# Filtern des Modells auf alle Experimente mit Zitronensäure
for stabilizer in StabilizerType:
filter_string = 'StabilizerType_' + stabilizer
df = model_df.loc[model_df[filter_string] == 1]

# Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der vorhersagen als Funktion des
Basenvolumens
X = df.groupby('AdditionalBaseVol(uL)').mean().index
y_mean = df.groupby('AdditionalBaseVol(uL)').mean()['y_pred']
y_std = df.groupby('AdditionalBaseVol(uL)').std()['y_pred']

# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsizе = 3, ↪
↪ label = stabilizer)
ax.errorbar(bsl_X, bsl_y_mean, bsl_y_std, linestyle='None', marker='o', ↪
↪ capsizе = 3, zorder=-10, alpha=0.2, color='red', label='Baseline')
ax.set_title('Predictions on experiments with ' + stabilizer)
ax.set_xlabel('Base volume ( $\mu$  L)')
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
ax.legend()

```

## 7.2.6 Basen und Salz Interaktionen

```
[ ]: # vorhergesagtes Gelvolumen in Abhängigkeit der Salzart
df = model_df
# Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Vorhersagen

bsl_X = df.groupby('SaltType').mean().index
bsl_y_mean = df.groupby('SaltType').mean()['y_pred']
bsl_y_std = df.groupby('SaltType').std()['y_pred']
# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(bsl_X, bsl_y_mean, bsl_y_std, linestyle='None', marker='o', capsize_
↳= 3)
ax.set_title('Predictions on all experiments')
ax.set_xlabel('SaltType')
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
```

## 7.2.7 Einfluss von Stabilisatorgewicht und Stabilisatorart

```
[ ]: # vorhergesagtes Gelvolumen als Funktion der Liganden
df = model_df
# Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Vorhersagen
bsl_X = df.groupby('StabilizerWeight(%)').mean().index
bsl_y_mean = df.groupby('StabilizerWeight(%)').mean()['y_pred']
bsl_y_std = df.groupby('StabilizerWeight(%)').std()['y_pred']
# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(bsl_X, bsl_y_mean, bsl_y_std, linestyle='None', marker='o', capsize_
↳= 3)
ax.set_title('Predictions on all experiments')
ax.set_xlabel('Stabilizer weight (%)')
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
```

```
[ ]: # vorhergesagtes Gelvolumen als Funktion des Ligandengewichts für unterschiedliche _
```

```

↳Ligandarten
# Filtern des Modells auf verschiedene Ligandarten
for stabilizer in StabilizerType:
    filter_string = 'StabilizerType_' + stabilizer
    df = model_df.loc[model_df[filter_string] == 1]
# Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Vorhersagen X =
df.groupby('StabilizerWeight(%)').mean().index
y_mean = df.groupby('StabilizerWeight(%)').mean()['y_pred']
y_std = df.groupby('StabilizerWeight(%)').std()['y_pred']
# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsized = 3,
↳label = stabilizer)
ax.errorbar(bsl_X, bsl_y_mean, bsl_y_std, linestyle='None', marker='o',
↳capsized = 3, zorder=-10, alpha=0.2, color='red', label='Baseline')
ax.set_title('Predictions on experiments with ' + stabilizer)
ax.set_xlabel('Stabilizer weight (%)')
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
ax.legend(loc = 'upper right')

```

## 7.2.8 Ohne Stabilisator, mit anderen Parameter Einflüssen

```

[:]: # vorhergesagtes Gelvolumen als Funktion der Heizdauer
parameters = ['AdditionalBaseVol(uL)', 'NonSolventVol(uL)']
df = model_df.loc[model_df['StabilizerType_None'] == 1]
# Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Vorhersagen
for parameter in parameters:
    X = df.groupby(parameter).mean().index
    y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
    y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
11
# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsized = 3)
ax.set_xlabel(parameter)
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')

```

```
[ ]: df = model_df.loc[(model_df['StabilizerType_None'] == 1) &
↳(model_df['AdditionalBaseVol(uL)'] > 1200)]
parameters = ['HeatingTime(min)', 'DestabilizationTemperature']
for parameter in parameters:
X = df.groupby(parameter).mean().index
y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsize = 3)
ax.set_xlabel(parameter)
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
```

### 7.2.9 Zitronensäure und andere Parameterinteraktionen

```
[ ]: # vorhergesagtes Gelvolumen als Funktion von Zitronensäure und anderen Parametern
```

```
parameters = ['AdditionalBaseVol(uL)']
df = model_df.loc[model_df['StabilizerType_Citric acid'] == 1]
# Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Vorhersagen
for parameter in parameters:
X = df.groupby(parameter).mean().index
y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
```

```
# Plots
```

```
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsize = 3)
ax.set_xlabel(parameter)
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
ax.set_title('Experiments with Citric acid')
```

```
[ ]: df = model_df.loc[(model_df['StabilizerType_Citric acid'] == 1) &
↳(model_df['AdditionalBaseVol(uL)'] < 1000)]
parameters = ['StabilizerWeight(%)', 'HeatingTime(min)', 'NonSolventVol(uL)',
↳'SaltVolume(uL)']
for parameter in parameters:
X = df.groupby(parameter).mean().index
```



```

y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
12
# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsize = 3)
ax.set_xlabel(parameter)
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
[: df = model_df.loc[(model_df['StabilizerType_Citric acid'] == 1) &
↳(model_df['AdditionalBaseVol(uL)'] < 1000) &
↳(model_df['StabilizerWeight(%)'] < 20) & (model_df['NonSolventVol(uL)'] >
↳100)]
parameters = ['HeatingTime(min)', 'SaltVolume(uL)', 'SaltType_KCl']
for parameter in parameters:
X = df.groupby(parameter).mean().index
y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsize = 3)
ax.set_xlabel(parameter)
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
[: df = model_df.loc[(model_df['StabilizerType_Citric acid'] == 1) &
↳(model_df['AdditionalBaseVol(uL)'] < 1000) &
↳(model_df['StabilizerWeight(%)'] < 20) & (model_df['NonSolventVol(uL)'] >
↳100) & (model_df['SaltType_KCl'] == 1)]
parameters = ['HeatingTime(min)', 'SaltVolume(uL)', 'NonSolventVol(uL)']
for parameter in parameters:
X = df.groupby(parameter).mean().index
y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
# Plots
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsize = 3)
ax.set_xlabel(parameter)
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')

```

## 7.2.10 Trinatriumcitrat und andere Parameterinteraktionen

```
[ ]: # vorhergesagtes Gelvolumen als Funktion von Trinatriumziträt
parameters = ['AdditionalBaseVol(uL)']
df = model_df.loc[model_df['StabilizerType_Tri-Sodium Citrate'] == 1]
# Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Vorhersagen
for parameter in parameters:
    X = df.groupby(parameter).mean().index
    13
    y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
    y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
    # Plots
    fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
    ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsize = 3)
    ax.set_xlabel(parameter)
    ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
    ax.set_title('Experiments with Tri-Sodium Acetate')
[ ]: df = model_df.loc[(model_df['StabilizerType_Tri-Sodium Citrate'] == 1) &
↪(model_df['AdditionalBaseVol(uL)'] == 1000)]
parameters = ['StabilizerWeight(%)', 'HeatingTime(min)', 'NonSolventVol(uL)',
↪'SaltVolume(uL)']
for parameter in parameters:
    X = df.groupby(parameter).mean().index
    y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
    y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
    # Plots
    fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
    ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsize = 3)
    ax.set_xlabel(parameter)
    ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
[ ]: df = model_df.loc[(model_df['StabilizerType_Tri-Sodium Citrate'] == 1) &
↪(model_df['AdditionalBaseVol(uL)'] == 1000) &
↪(model_df['StabilizerWeight(%)'] < 15) & (model_df['NonSolventVol(uL)'] > 0)]
parameters = ['HeatingTime(min)', 'SaltVolume(uL)']
for parameter in parameters:
    X = df.groupby(parameter).mean().index
    y_mean = df.groupby(parameter).mean()['y_pred']
    y_std = df.groupby(parameter).std()['y_pred']
# Plot results
```

```
fig, ax = plt.subplots(1,1,figsize=(8,5))
ax.errorbar(X, y_mean, y_std, linestyle='None', marker='o', capsize = 3)
ax.set_xlabel(parameter)
ax.set_ylabel('Predicted gel volume (%)')
```

### 7.3 EDBO Experiment Batches

Batch 1

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [ $\mu$ L] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [ $\mu$ L]	Salz	V Salz [ $\mu$ L]	V Gel [%]
44629	2,7	Citrate	25	60,11 625	90	90	Dioxane	500	500	NaCl	50	25
5284	2,94	L-Arginine	5	12,02 325	25	90	DMSO	300	500	NaCl	10	0
139394	2,5	Polyvinylalcohol 72000	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	40
47630	3,05	Citrate	30	72,13 95	90	30	DMSO	400	250	Ammonium sulfate	50	10
108255	2,94	Mg Citrate	25	60,11 625	0	30	Dioxane	300	500	NaCl	10	0
3636	2,85	None	0	0	90	90	Dioxane	300	500	Ammonium sulfate	100	0
229665	2,75	L-Cysteine	5	12,02 325	60	90	Dioxane	400	500	Ammonium sulfate	100	10
145202	2,95	Polyvinylalcohol 72000	15	36,06 975	0	30	DMSO	200	500	NaCl	100	10

## Batch 2

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [µL] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [µL]	Salz	V Salz [µL]	V Gel [%]
94751	2,5	Mg Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	Ammonium sulfate	50	100
139188	2,5	Polyvinyl alcohol I 72000	5	12,02 325	25	90	DMSO	200	1000	KCl	50	50
139388	2,5	Polyvinyl alcohol I 72000	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	NaCl	50	50
273314	2,5	PEG	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	60
50114	2,5	EDTA	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	60
206354	2,5	Ascorbic acid	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	70
27794	2,5	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	100
295634	2,79	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	750	NaCl	10	100

## Batch 3

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [ $\mu$ L] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [ $\mu$ L]	Salz	V Salz [ $\mu$ L]	V Gel [%]
27791	2,5	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	Ammonium sulfate	50	100
295631	2,5	Glucose	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	Ammonium sulfate	50	60
94748	2,5	Mg Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	NaCl	50	100
94545	2,5	Mg Citrate	5	12,02 325	25	90	DMSO	200	1000	Ammonium sulfate	50	100
94754	2,5	Mg Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	100
161711	2,5	Methylcellulose	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	Ammonium sulfate	50	50
117071	2,5	PVP	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	Ammonium sulfate	50	50
184031	2,5	Sodium acetate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	Ammonium sulfate	50	60

## Batch 4

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [µL] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [µL]	Salz	V Salz [µL]	V Gel [%]
27582	2,5	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	25	90	DMSO	200	1000	NaCl	50	100
94548	2,5	Mg Citrate	5	12,02 325	25	90	DMSO	200	1000	KCl	50	100
94754	2,5	Mg Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	100
94542	2,5	Mg Citrate	5	12,02 325	25	90	DMSO	200	1000	NaCl	50	100
27788	2,5	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	NaCl	50	100
295428	2,5	Glucose	5	12,02 325	25	90	DMSO	200	1000	KCl	50	80
27585	2,5	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	25	90	DMSO	200	1000	Ammonium sulfate	50	100
5474	2,5	L-Arginine	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	80

## Batch 5

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [µL] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [µL]	Salz	V Salz [µL]	V Gel [%]
95684	2,5	Mg Citrate	5	12,02 325	60	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	95
27588	2,5	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	25	90	DMSO	200	1000	KCl	50	100
93766	2,6	Mg Citrate	5	12,02 325	0	90	Dioxane	100	1000	NaCl	50	100
27786	2,545	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	25	90	Dioxane	200	1000	NaCl	5	100
26609	2,55	Tri-Sodium Citrate	5	12,02 325	0	90	DMSO	100	1000	KCl	100	100
32444	2,5	Tri-Sodium Citrate	10	24,04 65	60	90	Dioxane	200	1000	KCl	50	100
101982	2,5	Mg Citrate	15	36,06 975	25	90	DMSO	200	1000	NaCl	50	80
93823	2,54	Mg Citrate	5	12,02 325	0	90	Dioxane	200	1000	KCl	10	100



## Batch 6

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [µL] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [µL]	Salz	V Salz [µL]	V Gel [%]
270656	3	Alginate acid	30	72,13 68	90	30	None	0	750	None	0	75
0	3,5	None	0	0	0	30	None	0	250	None	0	0
92070	3,5	Citric acid	30	72,13 68	90	30	None	0	250	None	0	60
115785	3,5	PVP	5	12,02 28	0	90	None	0	250	None	0	40
227437	2,5	L-Cysteine	5	12,02 28	0	90	None	0	1250	None	0	0
249678	3	Alginate acid	5	12,02 28	0	30	Dioxane	500	250	None	0	5
52	2,5	None	0	0	0	30	None	0	1250	None	0	80
92122	2,5	Citric acid	30	72,13 68	90	30	None	0	1250	None	0	30

## Batch 7

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [µL] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [µL]	Salz	V Salz [µL]	V Gel [%]
181376	3	Methylcellulose	30	72,1368	90	30	None	0	750	None	0	0
159972	3,4	Methylcellulose	5	12,0228	0	30	None	0	250	KCl	100	0
134437	2,5	PVP	30	72,1368	0	90	None	0	1250	None	0	80
179257	3	Methylcellulose	30	72,1368	0	90	DMSO	500	250	None	0	0
270677	2,65	Alginic acid	30	72,1368	90	30	None	0	1000	Ammonium sulfate	100	90
248568	2,5	L-Cysteine	30	72,1368	90	30	DMSO	500	750	None	0	60
71609	2,5	Citric acid	5	12,0228	0	90	Dioxane	500	750	None	0	80
271103	3,4	Alginic acid	30	72,1368	90	90	None	0	250	Ammonium sulfate	100	10

Batch 8

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [µL] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [µL]	Salz	V Salz [µL]	V Gel [%]
136968	2,5	PVP	30	72,13 95	90	30	DMSO	500	750	None	0	0
159082	2,5	Polyvinyl alcohol 72000	30	72,13 95	90	30	None	0	1250	None	0	80
230205	2,9	L-Cysteine	5	12,02 325	90	90	None	0	750	NaCl	100	80
290638	3,25	PEG	30	72,13 95	0	90	None	0	500	None	0	0
185070	3,5	Sodium acetate	5	12,02 325	90	30	None	0	250	None	0	0
245520	3,5	L-Cysteine	30	72,13 95	0	30	None	0	250	None	0	30
71389	2,9	Citric acid	5	12,02 325	0	90	DMSO	500	250	KCl	100	100
3359	2,55	None	0	0	90	90	DMSO	100	1000	KCl	100	70

## Batch 9

EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [µL] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [µL]	Salz	V Salz [µL]	V Gel [%]
89314	2,9	Citric acid	30	72,13 68	0	30	None	0	750	Ammonium sulfate	100	80
134370	2,9	PVP	30	72,13 68	0	30	Dioxane	500	250	KCl	100	0
67012	2,5	EDTA	30	72,13 68	0	30	None	0	1250	None	0	80
274402	2,5	PEG	5	12,02 28	90	30	None	0	1250	None	0	50
159495	3,5	Polyvinyl alcohol I 72000	30	72,13 68	90	90	None	0	250	None	0	0
51860	2,75	EDTA	5	12,02 28	90	90	DMSO	500	500	None	0	90
69751	3,495	EDTA	30	72,13 68	90	30	None	0	250	NaCl	5	5
208126	3,3	Ascorbic acid	5	12,02 28	90	90	Dioxane	100	250	KCl	100	0

Batch 10

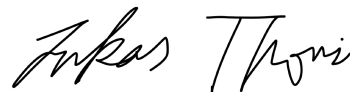
EXP ID	V In [mL]	Lig.	Lig m%	Lig [mg]	T [°C]	t Temp [min]	Nichtlösungsmittel	V [µL] Nichtlösungsmittel	Zusätzl Base [µL]	Salz	V Salz [µL]	V Gel [%]
245826	2,55	L-Cysteine	30	72,1 395	0	30	Dioxane	100	1000	Ammonium sulfate	100	75
313189	2,9	Glucose	30	72,1 395	0	90	DMSO	500	250	KCl	100	5
272265	2,9	PEG	5	12,0 2325	0	90	DMSO	500	250	Ammonium sulfate	100	50
315787	2,5	Glucose	30	72,1 395	90	90	None	0	1250	None	0	70
66994	2,9	EDTA	30	72,1 395	0	30	None	0	750	Ammonium sulfate	100	20
200918	2,9	Sodium acetate	30	72,1 395	0	30	None	0	750	KCl	100	5
74039	2,55	Citric acid	5	12,0 2325	90	90	DMSO	100	1000	KCl	100	75
296670	3,5	Glucose	5	12,0 2325	90	30	None	0	250	None	0	0

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2019 bis Februar 2023 an der Professur für Physikalische Chemie der Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Alexander Eychmüller und Dr. Juliane Simmchen angefertigt.

01.10.2023



---

Datum

Unterschrift