

Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Gerd Upper
aus Bruchsal

Referent : Prof. Dr. Michael Türk
Korreferent : Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki
Tag der mündlichen Prüfung : 27. April 2009

Gerd Upper
Grünwinkler Str. 57
76287 Rheinstetten
Tel.: 017696044706
E-Mail: upper.gerd@gmx.de

Erklärung

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Dissertation bis auf die dort angegebene Hilfe selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer und eigenen Veröffentlichungen unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde.

Karlsruhe, 28.10.2009

1	Einleitung.....	1
2	Stand des Wissens.....	3
3	Thermodynamische Grundlagen.....	6
3.1	Überkritische Fluide	6
3.2	Asymmetrische Mischungen.....	8
3.3	Berechnung von Phasengleichgewichten	12
3.3.1	Kubische Zustandsgleichungen	15
3.3.2	Ansatz von Kumar und Johnston.....	19
3.3.3	Ansatz von Méndez-Santiago und Teja.....	22
4	Material und Methoden.....	25
4.1	Verwendete Gase	25
4.1.1	Kohlendioxid.....	25
4.1.2	Wasserstoff.....	25
4.1.3	Helium.....	26
4.2	Untersuchte Metallkomplexe	26
4.2.1	Pt(COD)Me ₂	26
4.2.2	Cu(thd) ₂	28
4.2.3	AuCl(PPh ₃).....	29
4.3	Verwendete Trägermaterialien.....	31
4.3.1	Mesoporöse Silica-Phasen.....	32
4.3.2	Strukturkörper	34
4.4	Analytische Grundlagen.....	35
4.4.1	Stickstoff-Physisorption	35
4.4.2	Thermische Analyse	38
4.4.3	Atomemissionsspektroskopie	40
4.4.4	Röntgenpulverdiffraktometrie	41

4.4.5	Transmissionselektronenmikroskopie	43
4.5	Einführung in die metallorganische Abscheidung	45
5	Versuchsapparaturen und Versuchsdurchführung.....	48
5.1	Versuchsapparaturen.....	48
5.2	Messung der Dreiphasenlinie.....	50
5.3	Messung der Gleichgewichtslöslichkeit.....	53
5.4	Abscheideexperimente	55
6	Ergebnisse und Diskussion	57
6.1	Modellierung des Phasenverhaltens von Metallkomplexen in CO ₂ bzw. He	57
6.1.1	He / CO ₂ System	57
6.1.2	Metallkomplex in CO ₂ bzw. He	59
6.1.3	„Kumar & Johnston“ und „Méndez-Santiago und Teja“	68
6.2	Abscheideexperimente.....	72
6.2.1	Imprägnierung	73
6.2.2	Reaktivabscheidung.....	82
6.2.3	Abscheidung von Goldpartikel.....	98
7	Zusammenfassung	102
8	Literaturverzeichnis	106
Anhang		123
A	Fehlerbetrachtung	123
B	Messwerte.....	124
C	Bestimmung der Reinstoffdaten.....	130
D	Modellierung.....	132
E	DSC-Analysen	136
F	Ergebnisse der Abscheideexperimente.....	139
G	Adsorptionsmessungen von Pt(COD)Me ₂	142
H	Kalibrierung	145

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	m^2 / g	spezifische Oberfläche
a_m	m^2	Platzbedarf eines Adsorptionsmoleküls
$a(T)$	-	Temperaturfunktion im Attraktionsterm der kub. Zustandsgleichung
a, b, c	m^3 / mol	Parameter der kubischen Zustandsgleichung
d	nm	Netzebenenabstand
d_p	nm	Porendurchmesser
d_F	nm	Fensterdurchmesser
d_{Pt}	nm	Durchmesser eines Platinatoms
C	-	Konstante
D	cm^2 / s	Diffusionskoeffizient
E	-	Verstärkungsfaktor / Abscheidegrad
E_1	J	energetisch niedrigerer Zustand
E_2	J	energetisch höherer Zustand
F	-	Zahl der Freiheitsgrade eines Systems
f_i	Pa	Fugazität der Komponente i
G	-	Gasphase bzw. überkritische Phase
H_{ij}	-	Henrykonstante
h	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} / \text{s}$	Plancksche Wirkungsquantum
Δh_m	J / g	Schmelzenthalpie
K	-	Anzahl an Komponenten eines Systems
L	-	Flüssigphase
k_{ij}	-	binäre Wechselwirkungsparameter
M	g / mol	molare Masse
M_j	-	Anzahl der Gruppen j (Gruppenbeitragsmethode)

m_0	g	Ruhemasse des Elektrons
m	g	Masse
N_A	-	Avogadro Konstante
N_r	-	Anzahl der Ringe im Molekül (Gruppenbeitragsmethode)
N_k	-	Anzahl der Atome k (Gruppenbeitragsmethode)
n	mol	Stoffmenge
p	Pa	Druck
P	-	Anzahl der Phasen in einem System
Δp_{ck}	-	Beitrag erster Ordnung (Gruppenbeitragsmethode)
Δp_{cj}	-	Beitrag zweiter Ordnung (Gruppenbeitragsmethode)
R	J / (mol · K)	universelle Gaskonstante
r_p	nm	Porenradius
T	K	Temperatur
T_b	K	Normalsiedetemperatur
t	nm	die adsorbierte Dicke des Mehrschichtfilms
Δt_{ck}	-	Beitrag erster Ordnung (Gruppenbeitragsmethode)
Δt_{cj}	-	Beitrag zweiter Ordnung (Gruppenbeitragsmethode)
U	V	elektrisches Potential
V	m^3 bzw. m^3 / mol	Volumen bzw. molares Volumen
\bar{v}_i	m^3 / mol	partielles molares Volumen der Komponente i
\bar{V}	m^3 / mol	molares Volumen der Mischung
v	m/s	Geschwindigkeit
V^E	cm^3 / mol	Exzessvolumen
w	m/s	Vakuumllichtgeschwindigkeit
X	g / g	Beladung
x_i	-	Molenbruch der Komponente i in der flüssigen Phase

\tilde{Y}	mol / mol	molare Beladung
y_i	-	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
Z	-	Realgasfaktor
z_i	-	Molenbruch der Komponente i in der fluiden Phase

Griechische Buchstaben

λ	nm	Wellenlänge
ρ	mol / m ³	Dichte
ω	-	azentrischer Faktor
$\lambda(T)$	-	temperaturabhängige Funktion
μ_i	J / mol	chemisches Potential der Komponente i
φ_i	-	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
κ_T	Pa ⁻¹	Isotherme Kompressibilität
γ	N / m	Oberflächenspannung
η	g / (cm · s)	dynamische Viskosität
ν	Hz	Frequenz
θ	-	Einfallswinkel

Tiefgestellte Indices

0	reiner Stoff
Ber	berechneter Wert
c	kritische Größen
eff	effektiv
Gem	gemessener Wert aus der Literatur
GGW	Gleichgewicht
i, j, k	Komponente i, j, k

K	gesamt
m	Schmelzpunkt
mol	Mol
mono	monomolekular
n	Ableitung nach einem Molenbruch
r	reduzierte Größe
s	Sättigungszustand
Solid	Feststoff
TP	Tripelpunkt

Hochgestellte Indices

α, β, P	Phasenbezeichnung
G, V	Gasphase, überkritische Phase
L	flüssige Phase
S	feste Phase

Abkürzungen

AARD	Average Absolute Relative Deviation
AES	Atomemissionsspektroskopie
CP	Critical Point
EoS	Equation of State
LCEP	Lower Critical End Point
PGSS	Particles from Gas Saturated Solutions
PR-EoS	Peng-Robinson-EoS
RESS	Rapid Expansion of Supercritical Solutions
RKS-EoS	Redlich-Kwong-Soave-EoS

SFRD	Supercritical Fluid Reactive Deposition
SLG-Linie	Solid-Liquid-Gas (Dreiphasenlinie)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TP	am Tripelpunkt
UCEP	Upper Critical End Point

1 Einleitung

Ein Nano-Verbundwerkstoff ist gekennzeichnet als ein Material, das eine Struktur aufweist, in der mindestens eine der Komponenten in ihrer Länge, Breite oder Dicke sich im Nanometerbereich (1 – 100 nm) befindet. Zu den Nano-Verbundwerkstoffen zählen z.B. polykristalline Stoffe mit nanoskaligen Kristalliten, Granulate oder poröse Stoffe mit einer Körnung im Nanometerbereich oder Metallcluster fein verteilt innerhalb einer porösen Matrix (eingelagerte Metall-Nanopartikel). Letztere gewannen in jüngster Zeit vermehrt an Aufmerksamkeit. Die Eigenschaften von eingelagerten Metall-Nanopartikel stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit deren spezifischen Morphologie (Größe und Form) und elektrischen Eigenschaften innerhalb der Matrix [1]. Eine größenabhängige Eigenschaft von Metallpartikeln ist z.B. deren Schmelzpunkt. Abbildung 1.1 zeigt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Partikelgröße am Beispiel von Gold-Partikeln [2]. Unterhalb eines Partikeldurchmessers von 6 nm ist eine deutliche Abnahme des Schmelzpunktes zu erkennen.

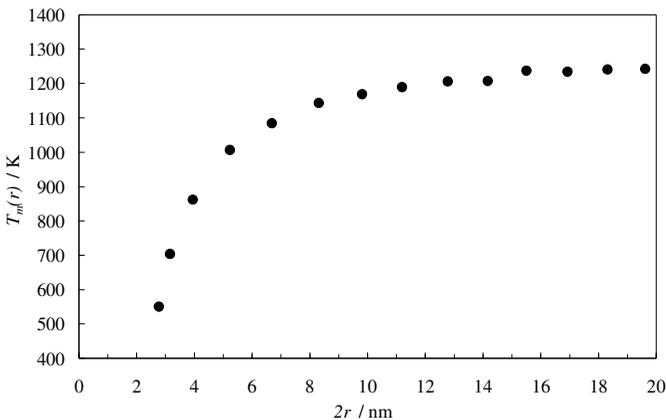


Abbildung 1.1: Abhängigkeit der Schmelztemperatur $T_m(r)$ von der Größe der Gold-Nanopartikel eingelagert in amorphem Kohlenstoff aus [2].

Eine der wichtigsten Anwendungen von Metall-Nanopartikeln ist die heterogene Katalyse. Katalysatoren spielen im Herstellungsprozess bei über 90 % aller Chemie- und Pharmaprodukte eine wesentliche Rolle [3]. Katalysatoren finden Verwendung bei der Erdölverarbeitung (ca. 20%), in der chemischen Industrie (40%) sowie bei der nachgeschalteten Emissionskontrolle (40%). Bekanntestes Beispiel ist der Automobilkatalysator zur Reduktion der

Abgasemission (Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide) zu Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff. Im Bereich der chemischen Industrie wäre zum Beispiel ohne die Mitwirkung von Katalysatoren die Entstehung der meisten Kunststoffe undenkbar [4]. Bei heterogen katalysierten Prozessen spielen sich die entscheidenden Vorgänge an der Oberfläche des Festkörpers ab. Zumindest ein Reaktionspartner reagiert aus einem adsorbierten Zustand, der andere kann aus der Gasphase kommen (Eley-Rideal-Mechanismus) oder ebenfalls an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sein (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) [5]. Die Festkörperoberfläche bestimmt somit wesentlich die Leistungsmerkmale eines Katalysators, wie Aktivität, Selektivität oder Deaktivierungsverhalten. Prozessinnovationen in der chemischen Industrie beruhen daher im Wesentlichen auf der Entwicklung oder Optimierung von Katalysatoren.

Mit abnehmender Partikelgröße steigt das Verhältnis von „an der Oberfläche“ zu „im Inneren“ befindlichen Atomen. Dadurch steigt die katalytische Aktivität des Partikels, da die Oberflächenatome die reaktiven Zentren für katalytische Elementarprozesse sind. Innerhalb der Oberflächenatome lassen sich noch solche, die an Ecken und Kanten sitzen, von solchen, die in einer Fläche sitzen, unterscheiden. Die erstgenannten sind naturgemäß reaktiver. Da deren Anteil mit abnehmender Teilchengröße steigt, ist dies ein weiterer Grund für die hohe Reaktivität von sehr kleinen Partikeln [6]. Allerdings ist die Verringerung der Teilchengröße häufig mit einem starken Verlust der Stabilität der Partikel verknüpft. Wenn die spezifische Oberfläche sehr groß wird, liefert die Oberflächenenergie einen signifikanten Beitrag zur Gesamtenergie des Systems. Die Grenzflächenenergie kann verringert werden, wenn sich kleinere Teilchen zu größeren zusammenlagern, was zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche führt. „Nackte“, nicht in irgendeiner Weise stabilisierte Nanopartikel sind daher für alle praktischen Anwendungen unbrauchbar, da sie zu schnell wachsen [3]. Bei industriellen Prozessen werden Metallkatalysatoren grundsätzlich auf Trägermaterialien (z.B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid) abgeschieden. Hierzu wird meist der Träger mit der entsprechenden Metallsalzlösung imprägniert und anschließend das Salz zum Metall reduziert. Durch dieses Verfahren entsteht zwangsläufig eine breite, undefinierte Größenverteilung. Dies ist ungünstig, da größere Partikel eine geringere katalytische Aktivität aufweisen als die Kleineren. Daher besteht die Zielsetzung darin, möglichst einheitliche Nanopartikel zu erzeugen. Viele Methoden, Metall-Nanopartikel auf chemischem Wege zu synthetisieren, haben die Reduktion der entsprechenden Metallsalz-Lösung gemeinsam. Das verwendete Lösungsmittel und das Reduktionsmittel hängen von der Vorläuferverbindung (Präcursor) ab. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Metall-Nanopartikeln ist die thermische Zersetzung von metallorganischen Verbindungen. Diese Methode ist jedoch in ihrer Anwendungsbreite stark eingeschränkt und besitzt nicht so eine große Bedeutung als die Salzreduktion [6]. Die Reaktivabscheidung von Metallkomplexen aus überkritischen Fluiden könnte eine Möglichkeit zur Herstellung von Katalysatoren darstellen. Bei der sogenannten Supercritical Fluid Reactive Deposition (SFRD) wird ein Metallkomplex in einem überkritischen Fluid

gelöst, welches in das Trägermaterial diffundiert. Dort adsorbiert der Metallkomplex und wird anschließend unter Freisetzung seiner organischen Reste reduziert. Dieser Prozess könnte aufgrund der guten Löslichkeit und der guten Transporteigenschaften von Metallkomplexen in überkritischen Fluiden sowie den milden Reaktionsbedingungen vorteilhaft gegenüber konventionellen Herstellungsmethoden wie z.B. der Nasschemischen oder der Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) sein. Weiterhin eignet sich das SFRD-Verfahren zur Abscheidung eines Metalls in einem porösen Träger aufgrund der guten Transporteigenschaften von überkritischen Fluiden [7].

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand darin, die experimentellen und theoretischen Voraussetzungen für eine Evaluierung des SFRD-Verfahrens hinsichtlich der Eignung als neue Methode zur Herstellung von Katalysatoren zu schaffen.

2 Stand des Wissens

Überkritische Fluide sind als Alternative zu klassischen organischen, oft wenig umweltfreundlichen Lösungsmitteln von großem Interesse. Sie zeichnen sich durch flüssigkeitsähnliche Dichten und Lösungsvermögen bei gasähnlicher Viskosität und damit hohen Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten aus. Diese Eigenschaften können durch Änderung des Druckes und der Temperatur des überkritischen Fluids gezielt eingestellt werden. Es gibt eine Vielzahl von Prozessen, die sich diese Eigenschaften von überkritischen Fluiden zu nutze machen [8-17] wie z.B. bei der Extraktion von pharmazeutischen Wirkstoffen, bei chemischen Reaktionen, bei der Chromatographie, bei der Trocknung von Materialien und bei der Synthese von nanoskaligen Materialien [7,18-22].

Zunehmendes Interesse findet in jüngerer Zeit auch der Einsatz von überkritischen Fluiden als Reaktionsmedium zur Herstellung von Metallen, Halbleitern, Nitraten, Oxiden, etc. in der Größenordnung von einigen Mikrometern bis hin zu wenigen Nanometern [23]. Dabei orientiert man sich an der klassischen Lösungsmittelchemie und ersetzt das herkömmliche organische Lösungsmittel durch ein überkritisches Fluid: (i) Hydrothermale Reaktionen in überkritischem Wasser mit einem zweistufigen Prozess: Hydrolyse und Dehydrierung von Metallnitraten und organometallischen Vorläufer [11,24], (ii) thermale Zersetzung von organometallischen Vorläufern [13], (iii) Redoxreaktionen von Metallsalzen oder organometallischen Vorläufern [7], (iv) Sol-Gel Reaktionen [25]. Die Größe, Morphologie, Struktur und Zusammensetzung der bei diesen chemischen Reaktionen entstehenden Partikel kann durch spezifisch gewählte Betriebsparameter wie Löslichkeit der Edukte im überkritischen Fluid, Druck, Temperatur, Eduktkonzentration, Reaktortechnologie, Verweilzeit im Reaktor und Additiven eingestellt werden. Zahlreiche submikrone und nanoskalige anorganische Partikel werden durch die hydrothermale Reaktion in überkritischem Wasser oder durch die thermale Abscheidung in unterschiedlichen überkritischen Fluiden wie CO₂, Etha-

nol, NH_3 , etc. hergestellt. Die Partikelgröße lagen zwischen 3 nm bis zu 1 μm [24-62]. Adschiri et al. untersuchte die Hydrolyse von Metallsalzen zu kristalline, hydroxidische oder oxidische Metallpartikel in überkritischem Wasser. Die Synthese erfolgte bei Temperaturen zwischen 673 und 763 K und bei Drücken zwischen 30 – 40 MPa. Die Verweilzeit betrug 2 min. Die dabei entstandenen Partikel hatten eine Größe von 10 nm bis hin zu 1 μm [26,27]. Die Hydrolyse von Metallacetaten in nahkritischem bzw. überkritischem Wasser zu oxidischen Metallpartikeln wurde von Poliakoff et al. untersucht. Die Herstellung erfolgte bei Temperaturen zwischen 473 und 673 K und bei einem Druck von 25 MPa. Die dabei entstandenen Partikel bewegten sich im Größenbereich von 3 – 105 nm [24,28,63]. Kontinuierliche Abscheidung von Metall, Metallnitriden und Metalloxiden in einer Mischung aus überkritischem CO_2 / Ethanol und NH_3 / Methanol oder einer Mischung aus diesen Mischungen wurden von Cansell et al. durchgeführt. Die Herstellung der Partikel erfolgte bei Temperaturen zwischen 443 und 563 K und bei Drücken zwischen 16 – 19 MPa [29,64]. Aus thermodynamischer Sicht ist die Herstellung von einzelnen, nicht agglomerierten Nanopartikel nur dann möglich, wenn die Nanopartikel durch eine elektrostatische Schicht bzw. einer sterischen Barriere vor der Agglomeration geschützt sind [31-33,65-68]. Ziegler et al. stellte Kupfernanopartikel in der Größenordnung von 3- 15 nm her, welche durch Alkanthiol Liganden in überkritischem Wasser stabilisiert wurden [65]. Adschiri et al. synthetisierte Siliziumpartikel (1.5 – 4 nm) und Germaniumpartikel (2 – 70 nm) in überkritischem Hexan und Oktanol, wobei das Oktanol als Schutzligand fungierte [31,66]. Shah et al. gelang es Silber-, Iridium-, und Platinnanopartikel in Größenordnungen von 2 – 12 nm herzustellen, in dem die Nanopartikel durch Perfluorocanthiol stabilisiert wurden [18]. McLeod et al. sprühten eine Mischung aus gelöstem Metallvorläufer und CO_2 in eine Mischung aus Reduktionsmittel, bestehend aus einem Fluorcaronthiol und CO_2 . Dabei diente das Fluorcaronthiol als Stabilisierungsmittel für die Nanopartikel. Die somit hergestellten Palladium- und Silberpartikel hatten eine Größenordnung von 5 – 15 nm [33]. Anstelle von stabilisierenden Liganden können Nanopartikel auch in einer Mikroemulsion aus Wasser in CO_2 hergestellt werden [68,70-83]. Charakterisierend für diese Art der Mikroemulsion sind in CO_2 durch Tenside stabilisierte Wassertröpfchen. Die Wassertröpfchen haben eine Größe von wenigen Nanometer und dienen einerseits als Trägerlösung, in der das Metallsalz und das Reduktionsmittel gelöst sind und andererseits als Nanoreaktor, in denen die Metall-Nanopartikel wachsen können. Mit dieser Methode wurden Silber- (5 – 15 nm) [70-73], Kupfer- (5 – 15 nm) [71], Palladium- [74], Silberhalogenid- (3 – 10 nm) [73,75], Cadmiumsulfid- (1 – 2 nm) [76,77] Zinksulfid- (1.6 nm) [77] und Kupfersulfidpartikel (4 – 6 nm) [78] hergestellt. Eine weitere Möglichkeit das Aufagglomerieren von Nanopartikel zu verhindern besteht darin, die Partikel direkt in Wirtsträger wie Polymermatrizen, Zeolithe oder porösen SiO_2 -Verbindungen herzustellen [68,69]. Die so in Wirtsträgern hergestellten bzw. eingelagerten Metall-Nanopartikel werden vorwiegend als Katalysatoren für chemische Reaktionen verwendet [84]. Zu diesem Zweck eignen sich vor allem Materialien als Wirtsträger, welche

eine sehr hohe spezifische Oberfläche aufweisen [85-87]. In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten der Herstellung von solchen Metallpartikel/Wirtsträger-Verbindungen beschrieben: (i) Imprägnierung [88], (ii) Abscheidung bzw. Ausfällung [88], (iii) Co-Fällung [88], sonochemische Reduktion [89], (iv) chemische Dampfimprägnierung [90], (v) Sol-Gel-Prozess [91,93], (vi) Mikroemulsionen mit organisch stabilisierenden Zusatzstoffen [94]. Das erste Mal wurde 1995 der erfolgreiche Einsatz von überkritischen Fluiden zur Herstellung von Platinnanopartikel/Polymer-Verbindungen durch Watkins und McCarthy [7] berichtet. Dabei wurde Polymethyl-Penten (PMP) und Polytetrafluorethylen (PTFE) in überkritischem CO_2 bei 353 K und 15.5 MPa mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ imprägniert. Anschließend wurde $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ durch Zugabe von Wasserstoff bzw. durch thermische Zersetzung in elementares Platin reduziert. Die Größe der eingelagerten Platinnanopartikel betrug 15 – 100 nm. Diese Vorgehensweise von Watkins et al. zur Abscheidung von Metallpartikel in überkritischem CO_2 wurde neben Platin [95,96] auf weitere Metalle wie Palladium [95,96], Gold [95,97], Rhodium [95], Kobalt [98], Nickel [98,99] und Kupfer [99-102] durch Reduktion des gewünschten Metallvorläufers mit Wasserstoff oder Alkohol ausgeweitet. Diese Methode der Metallabscheidung wurde von Watkins et al. als „chemical fluid deposition“ (CFD) bezeichnet. Durch diesen erfolgreichen Einsatz von überkritischen Fluiden bei der Herstellung von höchst reinen Metall-Nanopartikel bzw. Metallfilmen wurden neben PMP und PTFE noch weitere Trägermaterialien wie MWCNT^1 , Al_2O_3 , SiO_2 , etc. mit verschiedenen Metallvorläufern imprägniert [17,19,103-114]. Ye et al. [104,105] gelang es mit der CFD-Methode hoch disperse Palladium- (5 – 10 nm), Rhodium- (3 – 5 nm) und Rutheniumnanopartikel (1 nm) auf funktionalisierte MWCNTs durch Reduktion des entsprechenden Metallvorläufers mit Wasserstoff in überkritischem CO_2 herzustellen. Weiterhin wurde festgestellt, dass es mit der CFD-Methode möglich ist, sowohl hoch disperse Nanopartikel wie auch Metallfilme gleichzeitig auf poröse Monolithe abzuschneiden [106,107].

¹ Multi-walled carbon nanotube

3 Thermodynamische Grundlagen

3.1 Überkritische Fluide

Der Begriff „überkritisches Fluid“ wird laut Definition auf Fluide angewandt, wenn deren kritische Temperatur unterhalb der Betriebstemperatur und deren kritischer Druck gleichzeitig unterhalb des Betriebsdrucks eines Prozesses liegen [9].

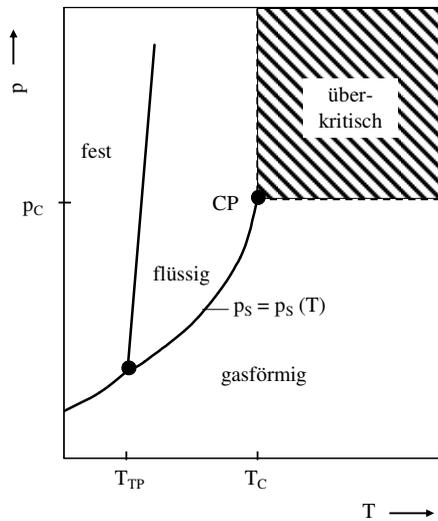


Abbildung 3.1: Schematisches p - T -Diagramm für einen reinen Stoff aus [115].

Abbildung 3.1 stellt vereinfacht das Zustandsdiagramm für einen reinen Stoff dar. Entlang der Kurve $p_s = p_s(T)$ stehen bei einem reinen Stoff die flüssige und gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht. Bei einem Druck von $p < p_c$ und einer Temperatur $T < T_c$ ist der Stoff oberhalb der Dampfdruckkurve flüssig und unterhalb der Dampfdruckkurve gasförmig. Ein weiterer ausgezeichnete Punkt ist der Tripelpunkt. Hier befinden sich alle drei Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig miteinander im Gleichgewicht. Das überkritische Zustandsgebiet beginnt am sogenannten kritischen Punkt (CP), dieser beendet die Dampfdruckkurve. Der Begriff „überkritisch“ stellt den einphasigen, homogenen Zustandsbereich oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Reinstoffes dar. In diesem Bereich besitzt der Stoff nur einen Aggregatzustand.

Tabelle 3.1: Thermophysikalische Eigenschaften überkritischer Fluide [116].

	Gas 0.1 MPa, 288 – 303 K	Überkritisches Fluid	Flüssigkeit 288 – 303 K
$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	60 – 200	200 – 500	600 – 1600
$D / \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	0.1 – 0.4	$0.7 \cdot 10^{-3}$	$(0.2 - 2) \cdot 10^{-5}$
$\eta / \text{g}\cdot(\text{cm}\cdot\text{s})^{-1}$	$(1 - 3) \cdot 10^{-4}$	$(1 - 3) \cdot 10^{-4}$	$(0.2 - 3) \cdot 10^{-2}$

Dabei liegen die physikochemischen Eigenschaften im überkritischen Zustand zwischen denen von Gasen und Flüssigkeiten (vgl. Tabelle 3.1). Das für technische Anwendungen interessante Zustandsgebiet erstreckt sich über den Bereich zwischen $1 < T/T_c < 1.2$ und $1 < \rho/\rho_c < 3$. In diesem Bereich genügen schon kleine Änderungen in der Temperatur bzw. am Druck, um zu flüssigkeitsähnlichen Dichten zu gelangen (s. Abbildung 3.2).

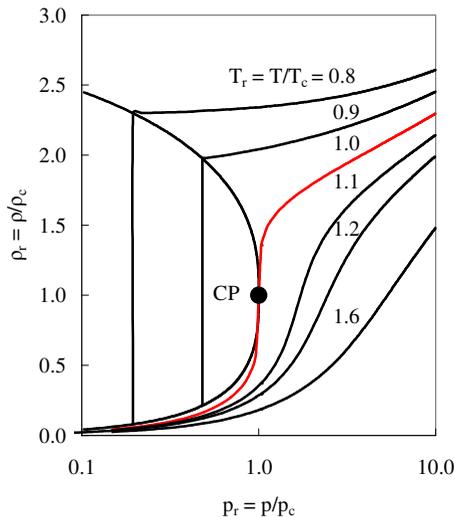


Abbildung 3.2: Schematisches Dichte-Druck Diagramm für einen reinen Stoff aus [116].

Vergleicht man die physikochemischen Eigenschaften von flüssigen Lösungsmitteln mit denen von überkritischen Fluiden, so zeichnen sich letztere durch eine niedrigere dynami-

schen Viskosität, höhere Diffusionskoeffizienten und damit letztendlich mit besseren Stofftransporteigenschaften aus. Die nicht vorhandene Oberflächenspannung bei überkritischen Fluiden erlaubt nicht nur eine bessere Penetration und Benetzung von Poren als flüssige Lösungsmittel, sondern verhindert auch den Zerfall der Porenstruktur. Letzteres kann vor allem bei organischen- und Silica-Aerogele bei der Verwendung von flüssigen Lösungsmitteln eintreten [84].

3.2 Asymmetrische Mischungen

Reine Fluide oder auch Fluidmischungen zeichnen sich im überkritischen Zustandsgebiet aufgrund ihrer flüssigkeitsähnlichen Dichte durch ein vergleichsweise gutes Lösungsvermögen für schwerflüchtige Stoffe aus. Mischungen aus überkritischen Fluiden, wie z.B. CO_2 und schwerflüchtigen organischen Stoffen, z.B. Benzoesäure ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$), werden oft als sogenannte „asymmetrische Mischungen“ bezeichnet [117]. In der Regel unterscheiden sich die einzelnen Komponenten dieser Mischung stark in der Form und Größe der Moleküle. Weiterhin liegt die kritische Temperatur des überkritischen Fluids (Komponente 1) $T_{c,1}$ deutlich unterhalb der Temperatur des schwer flüchtigen Feststoffes (Komponente 2) am Tripelpunkt $T_{TP,2}$. Abbildung 3.3 zeigt schematisch ein Phasendiagramm für eine asymmetrische Mischung.

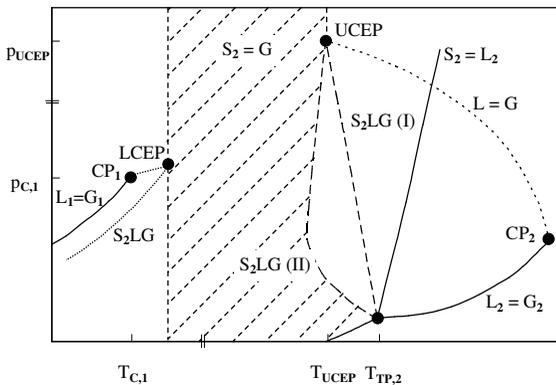


Abbildung 3.3: Schematisches p - T -Diagramm für eine asymmetrische Mischung aus [115].

In Abbildung 3.3 sind die Dampfdruckkurven des Fluids (1) ($L_1=G_1$) und der schwerflüchtigen Substanz (2) ($L_2=G_2$), so wie dessen Sublimations- und Schmelzdruckkurve als durchgezogene Linie eingezeichnet. Charakteristisch für asymmetrische Mischungen ist die unterbrochene kritische Linie. Die Dreiphasenlinie (S_2LG) verläuft vom Tripelpunkt der

schwer flüchtigen Substanz bis zum oberen kritischen Endpunkt UCEP (**Upper Critical End Point**). Der UCEP und der untere kritische Endpunkt, LCEP, (**Lower Critical End Point**) stellen die Schnittpunkte der kritischen Linie mit den jeweiligen Dreiphasenlinien dar [115]. Da im Bereich des unteren kritischen Endpunktes die Löslichkeit des organischen Feststoffes in der Gasphase deutlich geringer ist als in der Nähe des oberen kritischen Endpunktes ist dieser für technische Prozesse von untergeordneter Bedeutung. Bei dem Verlauf der S_2LG -Linie werden zwei Typen unterschieden. Bei $S_2LG(I)$ ist eine konstante Abnahme der Schmelztemperatur mit dem Druck zu erkennen. Die $S_2LG(II)$ -Linie weist ein Minimum der Schmelztemperatur bei einem bestimmten Druck auf. Der Verlauf der S_2LG -Linie wird von zwei gegensätzlichen Einflüssen auf die Schmelztemperatur bestimmt. Aus der Löslichkeit des überkritischen Fluids in der Schmelze der schwer flüchtigen Substanz resultiert einerseits eine Schmelzpunkterniedrigung im niederen Druckbereich. Auf der anderen Seite bewirkt eine Steigerung des statischen Drucks in der Regel eine Erhöhung der Schmelztemperatur, wenn die Schmelze mit Gas abgesättigt ist, was für die Krümmung der S_2LG -Linie verantwortlich ist [118]. Aus Abbildung 3.3 werden die Zustandsgebiete für zwei verschiedene Verfahren zur Mikronisierung organischer Substanzen erkennbar. Rechts von der Dreiphasenlinie und unterhalb der kritischen Linie befindet sich der Zustand, bei dem der PGSS-Prozess (**P**articles from **G**as **S**aturated **S**olutions) durchgeführt wird. Bei diesem Prozess wird eine unter hohem Druck stehende und mit Gas gesättigte Schmelze über eine Düse auf Umgebungsdruck entspannt, wo dann Keimbildung einsetzt. Wie man aus der SLG-Linie erkennt, tritt unter hohen Gasdrücken eine je nach System mehr oder weniger ausgeprägte Schmelzpunkterniedrigung ein, was zum Schmelzen der schwer flüchtigen organischen Substanz ausgenutzt wird. Links von der Dreiphasenlinie und oberhalb der kritischen Temperatur vom Lösungsmittel ist das Zustandsgebiet für das RESS- (**R**apid **E**xpansion of **S**upercritical **S**olutions) und das SFRD (**S**upercritical **F**luid **R**eactive **D**eposition)-Verfahren. Beim RESS-Prozess wird bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und hohen Drücken (ca. 323 K und 30 MPa) der schwer flüchtige Stoff in einem überkritischen Lösungsmittel gelöst und anschließend über eine Düse auf Umgebungsdruck entspannt. Im Freistrahle kommt es dann aufgrund der extrem hohen Übersättigung zur Keimbildung und anschließendem Keimwachstum [115, 119].

Binäre Fluidmischungen können nach einem Vorschlag von Konynenburg und Scott prinzipiell in sechs Typenklassen eingeteilt werden. Grundlage für die Zuordnung zu einer dieser Typenklassen sind dabei die Verläufe der kritischen Linien und das Auftreten von Dreiphasengleichgewichten, die von Konynenburg und Scott mit der van-der-Waals Zustandsgleichung berechnet wurden [120]. Abbildung 3.4 stellt die sechs Typenklassen in einer p-T-Projektion dar. Bei Systemen vom Typ I, deren Komponenten ähnliche Moleküle haben, wird das Zweiphasengebiet von Dampf und Flüssigkeit (VL) durch eine durchgängige kritische Linie begrenzt und es treten keine Mischungslücken auf. Die kritische Linie verbindet die kritischen Punkte ausgehend vom kritischen Punkt der reinen Komponente 1 bis zum

kritischen Punkt der reinen Komponente 2. Im Bereich oberhalb der kritischen Linie existiert nur eine überkritische Phase. Bei Typ II tritt eine flüssig-flüssig Entmischung bei tiefen Temperaturen auf. Die Dreiphasenlinie (VLL) endet in einem kritischen Endpunkt, wo die beiden flüssigen Phasen in Anwesenheit einer Gasphase gleichzeitig den kritischen Zustand erreichen. Es kann sowohl eine steil ansteigende kritische Linie der beiden Flüssigphasen (LL) als auch eine kritische Linie für das dampf-flüssig Gleichgewicht beobachtet werden.

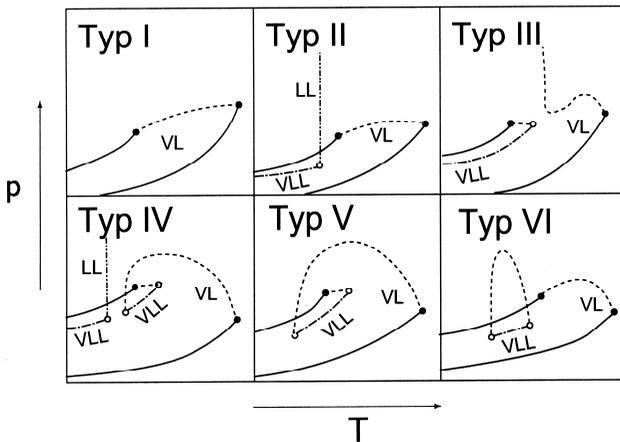


Abbildung 3.4: Prinzipieller Verlauf der Phasendiagramme binärer Systeme nach Konynenburg und Scott aus [120].

Phasendiagramme vom Typ III, IV und V besitzen keine durchgehende kritische Linie und weisen wie Typ II flüssig-flüssig Entmischungen auf. Einen Sonderfall stellt Typ VI mit zwei durchgängigen kritischen Linien dar. Im Gegensatz zu den Typen I bis V kann Typ VI nicht mit einer van-der-Waals-Zustandsgleichung berechnet werden. Dieser Typ von Phasendiagrammen tritt nur in Systemen mit starker Assoziation (i.d.R. Wasserstoffbrückenbindungen) auf [121]. Asymmetrische Mischungen können als eine spezielle Form vom Typ III betrachtet werden, bei dem die kritische Linie nicht durchgehend ist.

Für die Auslegung technischer Prozesse mit überkritischen Fluiden ist nicht nur das Phasenverhalten der jeweiligen Stoffe, sondern auch die Löslichkeit der schwerflüchtigen Feststoffkomponente im Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung. Für manche Stoffsysteme wie z.B. Benzoesäure in CO_2 existieren viele Datensätze zur Löslichkeit von verschiedenen Autoren [122-124]. Abbildung 3.5, rechts, zeigt den Verlauf des Gleichgewichtsmolenbruches $y_s(p, T)$ von Benzoesäure in überkritischem CO_2 bei 308.15 K und 338.15 K. Links ist das p, T -Diagramm des Systems CO_2 /Benzoesäure dargestellt.

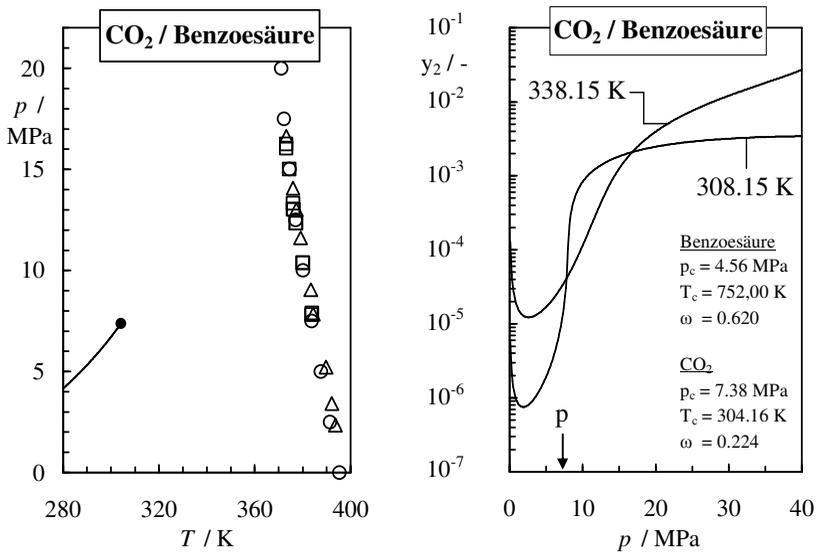


Abbildung 3.5: (links) p, T -Diagramm von CO_2 /Benzoesäure mit den Grenzen des technisch interessierenden Bereiches; (rechts) mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung berechneter Gleichgewichtsmolenbruch von CO_2 /Benzoesäure für zwei verschiedene Temperaturen \circ [125], \square [126], \triangle [127].

Die in der Abbildung 3.5, rechts, eingezeichnete Isotherme bei 308.15 K stellt für den RESS- und den SFRD-Prozess die untere Grenze des technisch interessierenden Bereiches dar. Die 308.15 K Isotherme liegt knapp oberhalb der kritischen Temperatur von reinem CO_2 . In dem Temperaturbereich zwischen 308.15 K und 373.15 K und bis zu Drücken von 20 MPa (s. Abbildung 3.5, links) befindet sich feste Benzoesäure im Gleichgewicht mit dem überkritischen CO_2 . Für die Isotherme bei 308.15 K erkennt man den steilen Anstieg in der Nähe des kritischen Druckes, in diesem Bereich nimmt der Gleichgewichtsmolenbruch, ähnlich wie die Dichte des reinen Lösungsmittels, um fast den Faktor 100 zu [115]. Für Drücke oberhalb vom 2.5 -fachen des kritischen Druckes des reinen Lösungsmittels bewirkt eine weitere Druckerhöhung keine wesentliche Erhöhung der Gleichgewichtslöslichkeit, weil sich die Dichte in diesem Bereich relativ wenig mit dem Druck ändert (s. Abbildung 3.2). Mit steigender Temperatur nimmt die Druckabhängigkeit der Löslichkeit ab, wie beim Vergleich der beiden Isothermen in Abbildung 3.5, rechts, zu erkennen ist. Knapp oberhalb des kritischen Druckes von CO_2 befindet sich der retrograde Bereich. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte des Fluids ab. Gleichzeitig nimmt aber der Sublimationsdruck der schwerflüchtigen Substanz zu. Die Abnahme der Fluidichte ist aber stärker als die Zunahme des Sublimationsdruckes der schwerflüchtigen Substanz. Daher nimmt in diesem Be-

reich der Gleichgewichtsmolenbruch mit steigender Temperatur ab [128,129]. Weil hohe Löslichkeiten in technischen Prozessen erwünscht sind, ist der retrograde Bereich bei der Festlegung der Betriebsbedingungen zu beachten.

3.3 Berechnung von Phasengleichgewichten

Die Kenntnis von Phasengleichgewichten spielt allgemein bei der Auslegung von Trennverfahren, wie Absorption, Rektifikation, Extraktion oder Gasextraktion, eine bedeutende Rolle. Die Grundlage der Berechnung von Phasengleichgewichten in einem thermodynamischen System sind die Bedingungen für das thermische, mechanische und stoffliche Gleichgewicht. Betrachtet wird ein heterogenes System aus K Komponenten und P Phasen. Thermodynamisches Gleichgewicht herrscht dann, wenn die folgenden Gleichungen erfüllt sind, die sich aus den Bedingungen für das thermische, mechanische und stoffliche Gleichgewicht ergeben [133]:

thermisches Gleichgewicht:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(P)} \quad (3.1)$$

mechanisches Gleichgewicht:

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} = \dots = p^{(P)} \quad (3.2)$$

stoffliches Gleichgewicht:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^P, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (3.3)$$

Aus Gl. (3.3) folgt die Isofugazitätsbedingung:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (3.4)$$

Die chemischen Potentiale werden über die Zusammensetzung der jeweiligen Phasen bestimmt. So ist ein Gleichgewichtszustand vollständig durch Angabe von Druck, Temperatur und den Molenbrüchen aller Phasen gekennzeichnet. Innerhalb einer Phase gilt dabei die Schließbedingung:

$$\sum_{i=1}^K x_i^\alpha = 1 \quad (3.5)$$

Somit besitzt ein System aus K Komponenten und P Phasen im thermischen und mechanischen Gleichgewicht $P \cdot (K - 1) + 2$ unabhängiger unbekannter Variablen. Aufgrund der Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht nach Gl. (3.3) ergeben sich $(P - 1) \cdot K$ unabhängige Gleichungen. Durch Differenzbildung zwischen der Zahl der Unbe-

kannten und der Zahl der Gleichungen erhält man die als Gibbssche Phasenregel bekannte Formel für die Anzahl der Freiheitsgrade F eines Systems:

$$F = P(K - 1) + 2 - K(P - 1) = K + 2 - P \quad (3.6)$$

Die Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht aus Gl. (3.3) kann auch in Form der Isofugazitätsbedingung dargestellt werden. Die Fugazität eines Stoffes i in einer fluiden Phase ergibt sich zu [133,134]:

$$f_i = z_i \cdot \varphi_i \cdot p \quad (3.7)$$

mit:

z_i : Molenbruch der Komponente i in der fluiden Phase

φ_i : Fugazitätskoeffizient der Komponente i in der Mischung

Der Fugazitätskoeffizient wird berechnet über:

$$\varphi_i = \exp \int_0^p \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (3.8)$$

\bar{v}_i ist dabei das partielle molare Volumen der Komponente i in der Mischung [133].

Die Berechnung der partiellen molaren Volumina folgt nun über:

$$\bar{v}_i = \bar{V} - \sum_{k=1}^{K-1} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial z_k} \right)_{T,p,k \neq i} dz_k \quad (3.9)$$

mit:

\bar{V} : molares Volumen der Mischung

Das molare Volumen \bar{V} der Mischung lässt sich aus einer Zustandsgleichung $\bar{V}(p, T, z_1, z_2, \dots, z_{K-1})$ bestimmen, die gleichzeitig die G- und L-Phase beschreibt. z_1, z_2, \dots sind hierbei die Molenbrüche der einzelnen Komponenten. Zur Beschreibung von G- und L-Phase eignen sich besonders kubische Zustandsgleichungen, da sie gegenüber anderen Berechnungsmethoden leicht handhabbar sind und Gleichgewichtsdaten der hier relevanten Stoffsysteme relativ gut wiedergeben können [135]. Diese liegen aber meist in der druckexpliziten Form $p(T, \bar{V}, z_1, z_2, \dots, z_{K-1})$ vor. Gl. (3.8) wird daher zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten umgeformt zu [133]:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_{\bar{V}}^{\infty} \left(p - \frac{RT}{\bar{V}} \right) d\bar{V} - \frac{1}{RT} \int_{\bar{V}}^{\infty} \sum_{l=1}^{K-1} \left(\frac{\partial p}{\partial z_l} \right)_{T, \bar{V}, z_{j \neq l}} z_l d\bar{V} + Z - 1 - \ln Z \quad (3.10)$$

mit:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} \quad \text{Realgasfaktor} \quad (3.11)$$

Liegt die Zustandsgleichung in der Form $p(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$ vor, so wird aus Gl. (3.10):

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{k \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (3.12)$$

Die Fugazität einer festen Phase kann nicht durch eine kubische Zustandsgleichung beschrieben werden. Für die Berechnung von Phasengleichgewichten von asymmetrischen Mischungen wird die feste Phase i.d.R. als Reinstoff betrachtet. Die Fugazität eines reinen Feststoffs f_{i0}^S berechnet sich aus dem Gleichgewichtszustand zwischen fester und gasförmiger Phase [133]:

$$f_{i0}^S(p, T) = p_{si0}(T) \cdot \varphi_{si0}(T) \cdot \underbrace{\exp \int_{p_{si0}}^p \left(\frac{V_{i0}^S}{RT} \right) dp}_{\text{Poynting-Korrektur}} \quad (3.13)$$

mit:

$p_{si0}(T)$	Sublimationsdruck
$\varphi_{si0}(T)$	Fugazitätskoeffizient beim Sublimationsdruck
V_{i0}^S	molares Feststoffvolumen

Meist kann mit $\varphi_{si0}(T) \approx 1$ gerechnet werden [136]. Da jedoch oftmals keine zuverlässige Korrelationsgleichung für den Sublimationsdruck im betrachteten Temperaturbereich vorliegt und sich dessen Messung aufgrund kleiner Werte als schwierig erweist, wird häufig ein anderer Ansatz verwendet [116]. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Ansatz wird die Fugazität des reinen, festen Stoffes auf den hypothetischen Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit zurückgeführt. Die Ausführung des Rechenweges nach Prausnitz und Lichtenthaler [134] kann in der entsprechenden Literatur verfolgt werden. Als Ergebnis erhält man für die Fugazität der reinen, festen Phase:

$$f_{i0}^S(p, T) = f_{i0}^L(p, T) \cdot \exp \left[\int_{p_0}^p \frac{V_{i0}^S - V_{i0}^L}{RT} dp + \frac{\Delta h_m}{RT_m} \left(1 - \frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (3.14)$$

mit:

Δh_m : Schmelzenthalpie

T_m :	Schmelztemperatur bei Normaldruck
$f_{i0}^L(p, T)$:	Reinstofffugazität der Komponente i in der L-Phase

Zur Berechnung der Fugazität wird $p_0 = 0,1$ MPa gewählt. Es werden nach Gl. (3.14) lediglich Werte für das molare Feststoffvolumen, sowie für die Schmelztemperatur und die Schmelzenthalpie bei Normaldruck benötigt. Fehlen experimentelle Daten für die Schmelzenthalpie, können die Werte aus Gruppenbeitragsmethoden abgeschätzt werden [137]. Die Reinstofffugazität $f_{i0}^L(p, T)$ in der L-Phase wird dabei über eine kubische Zustandsgleichung berechnet.

3.3.1 Kubische Zustandsgleichungen

Da das ideale Gasgesetz keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen kennt, lassen sich kondensierte Phasen mit dem idealen Gasgesetz nicht beschreiben. Da aber bekannt ist, dass sich einige Gase durch Verringern der Temperatur in den flüssigen Zustand kondensieren lassen, beschäftigte sich van der Waals ausführlich mit dem Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand. Die Ergebnisse seiner Arbeit wurden 1873 in seiner Dissertation „Over der continuïteit van den gas- en vloeïstoftoestand“ an der Universität Leiden zusammengefasst und daraus resultierte die bekannte van-der-Waals Zustandsgleichung [135]:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.15)$$

Die van-der-Waals-Zustandsgleichung besteht aus zwei Termen. Der erste Term berücksichtigt das Eigenvolumen zwischen den Gasteilchen, während der zweite Term die anziehenden Wechselwirkungen beschreibt. Gegenüber dem idealen Gasgesetz geht man nun in der van-der-Waals-Zustandsgleichung nicht mehr von einem Massenpunktgas aus. Die Fluidteilchen besitzen ein Eigenvolumen b , welches als Kovolumen bezeichnet wird. Das den Teilchen zur Verfügung stehende Gesamtvolumen \bar{V} wird durch ihr Eigenvolumen reduziert. Mit dem als Kohäsionsdruck bekannten zweiten Term in der van-der-Waals Zustandsgleichung wird die Druckminderung durch die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigt [135]. Mit $a = 0$ und gleichzeitig auch $b = 0$ geht Gl. (3.15) in das ideale Gasgesetz über.

Da die van-der-Waals Zustandsgleichung Dampfdrücke und Flüssigkeitsvolumina schlecht wiedergibt, wurden im Lauf der Jahre zahlreiche Weiterentwicklungen von verschiedenen Autoren veröffentlicht. Diese Gleichungen reichen von einfachen, mit wenigen Parametern besetzten bis hin zu komplizierteren Vielparametergleichungen. Die letzt genannten haben den Vorteil experimentelle pVT -Daten sehr gut wiedergeben zu können [135]. Bei der Berechnung von Gleichgewichtsdaten allerdings bringt eine Erhöhung der Parameterzahl kaum eine Verbesserung der Genauigkeit [135]. Des Weiteren sind diese Gleichungen kaum extra-

polierbar und führen häufig bei Berechnungen außerhalb des mit Messdaten abgesicherten Zustandsbereiches zu physikalisch unsinnigen Werten. Ebenfalls problematisch ist die bei Mehrparametermodellen allgemein auftretende Korrelation der Parameter. Bei der Anwendung auf Stoffgemische benötigt man durch die hohe Anzahl an Parametern eine Vielzahl an Mischungsregeln und gleichzeitig zur Parameterbestimmung eine große Anzahl an Messdaten. In der vorliegenden Arbeit werden kubische Zustandsgleichungen mit zwei stoffspezifischen Parametern verwendet.

Die verallgemeinerte Form dieser Zustandsgleichungen lautet:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2 + \bar{V}(b+c) - bc} \quad (3.16)$$

Setzt man $c = 0$, so erhält man die Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung [138] (RKS-EoS). Mit $c = b$ folgt die von Peng und Robinson [139] aufgestellte Zustandsgleichung (PR-EoS). Diese beiden Weiterentwicklungen der van-der-Waals-Zustandsgleichung finden breite Anwendung in der Industrie, da nur die kritische Temperatur T_c , der kritische Druck p_c und der azentrische Faktor ω als stoffspezifische Daten benötigt werden. Nachteilig ist die teilweise ungenaue Wiedergabe von Flüssigkeitsdichten sowie Ungenauigkeiten bei der Beschreibung von langkettigen Kohlenwasserstoffen [135].

Die Parameter a und b der beiden Zustandsgleichungen ergeben sich aus den Bedingungen am kritischen Punkt. Dort hat die kritische Isotherme einen Sattelpunkt, d.h.:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{V}^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (3.17)$$

Daraus folgt für die Koeffizienten a und b mit dem azentrischen Faktor ω und $T_r = T/T_c$ [135]:

$$\omega = -1 - \lg \left(\frac{p_s}{p_c} \right)_{T_r=0,7} \quad (3.18)$$

$$a = A_c \cdot \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad \text{und} \quad b = B_c \cdot \frac{RT_c}{p_c} \quad (3.19)$$

Wobei die Temperaturabhängigkeit des Parameters $a(T)$ berechnet wird über:

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right)^2 \quad (3.20)$$

Tabelle 3.2 zeigt die Konstanten A_c und B_c der Gl. (3.19), sowie die Berechnung von m und dem kritischen Realgasfaktor Z_c beider Zustandsgleichungen.

Tabelle 3.2: Parameter der RKS- und der PR-EoS (Equation of state) [138,139].

EqS	A_c	B_c	m	Z_c
RKS	0.42748	0.08664	$0.480+1.574\omega-0.176\omega^2$	0.3333
PR	0.45724	0.07780	$0.37464+1.54226\omega-0.26992\omega^2$	0.3074

Die kritische Kompressibilität wird bei beiden Zustandsgleichungen über Gl. (3.17) festgelegt, was Nachteile in der Genauigkeit der Dichteberechnungen zur Folge hat [140].

Um mit Zustandsgleichungen Gemische beschreiben zu können, geht man von der Ein-Fluid-Theorie von van-der-Waals aus [135]. Die Eigenschaften der Mischung werden durch ein hypothetisches reines Fluid wiedergegeben, dessen Parameter der Zustandsgleichung über Mischungs- und Kombinationsregeln berechnet werden. Damit sind die Parameter a und b aus Gl. (3.19) eine Funktion der Zusammensetzung der Mischung. In dieser Arbeit werden die klassischen Mischungsregeln nach van-der-Waals mit den gemischspezifischen Wechselwirkungsparameter k_{ij} und l_{ij} verwendet. Dieser binäre Wechselwirkungsparameter berücksichtigt die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den ungleichen Molekülen i und j im Vergleich zu den Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen eines Stoffes i . Bei den van-der-Waals-Mischungsregeln handelt es sich um quadratische Mischungsregeln, d.h. die Parameter a und b ergeben sich aus:

$$a = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j a_{ij} \quad \text{mit} \quad a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (3.21)$$

$$b = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j b_{ij} \quad \text{mit} \quad b_{ij} = b_{ji} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (3.22)$$

Zusammen mit den kritischen Größen T_c und p_c ist der azentrische Faktor ω ein wichtiger Reinstoffparameter für die Beschreibung eines Stoffes. Der azentrische Faktor ω nach Pitzer ist eine dimensionslose berechnete Stoffgröße [141]. Für kugelförmige Moleküle (z. B. Edelgase, Methan) ist ω nahe bei Null. Je größer ω ist, desto länglicher ist das Molekül; daher auch der Name "azentrischer Faktor" (Azentrizität = Abweichung von der Kugelform). Er wurde eingeführt bei der Theorie der korrespondierenden Zustände und gilt nicht für stark polare oder assoziierende Stoffe. Mit Ausnahme von wenigen Elementen (u.a. H_2 , He, Ne) besitzen alle anderen Substanzen einen positiven azentrischen Faktor bis zu einem Wert von 1.5 [142]. Zur Abschätzung des azentrischen Faktors der Metallkomplexe wurde die Gleichung nach Edminster [142,147] benutzt:

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{T_b/T_c}{1 - T_b/T_c} \right) \log(p_c/atm) - 1 \quad (3.23)$$

Einer der Vorteile bei der Verwendung der Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung bzw. der Peng-Robinson-Zustandsgleichung ist, dass man lediglich Informationen über die kritische Temperatur T_c , den kritischen Druck p_c und den azentrischen Faktor ω der jeweiligen Komponenten benötigt. Es gibt aber eine große Anzahl an Stoffen, für die es keine experimentellen Daten zu den kritischen Größen T_c und p_c gibt, entweder weil sie schwer zu messen sind, oder weil die Stabilität der Stoffe so gering ist, dass sie sich vor dem Erreichen der kritischen Bedingungen zersetzen. Dies trifft vor allem für metallorganische Verbindungen zu [144,145]. Als Alternative werden dazu in der Literatur Gruppenbeitragsmethoden vorgeschlagen, mit deren Hilfe die kritischen Daten sowie der azentrische Faktor abgeschätzt werden können [142,143]. Da diese Gruppenbeitragsmethoden in der Regel nur für rein organische Verbindungen konzipiert wurden, ist deren Anwendung auf metallorganische Verbindungen unter Vernachlässigung des Metallzentralatoms möglich [145]. Für die Bestimmung der kritischen Zustandsgrößen T_c und p_c der in dieser Arbeit verwendeten Metallkomplexe (s. Kapitel 4.2) wurde der Ansatz von Wilson und Jasperson, unter Vernachlässigung des Metallzentralatoms, verwendet.

Wilson und Jasperson entwickelten für organische wie auch für anorganische Verbindungen drei Methoden zur Bestimmung der kritischen Temperatur T_c und des kritischen Drucks p_c [142,146]:

- die Methode **nullter Ordnung** (Faktorenanalyse der Siedetemperatur, der Flüssigkeitsdichte und des Molekulargewichts)
- die Methode **erster Ordnung** (Berücksichtigung der atomaren Beiträge, der Siedetemperatur und der Anzahl der Ringe in einer Verbindung)
- die Methode **zweiter Ordnung** (Erweiterung der Methode erster Ordnung mit der Berücksichtigung von molekulargruppen Beiträgen)

Die Methode nullter Ordnung ist von der Genauigkeit her um den Faktor 2 – 3 schlechter als die anderen zwei Methoden [142,146]. Daher wird in dieser Arbeit nur auf die erste und zweite Methode näher eingegangen. Für die Methoden erster und zweiter Ordnung werden folgende Gleichungen verwendet:

$$T_c = T_b / \left[\left(0.048271 - 0.019846 \cdot N_r + \sum_k N_k \cdot (\Delta tck) + \sum_j M_j \cdot (\Delta tcj) \right) \right]^{0.2} \quad (3.24)$$

$$p_c = 0.0186233 \cdot T_c / \left[-0.96601 + \exp(Y) \right] \quad (3.25)$$

$$Y = -0.00922295 - 0.0290403 \cdot N_r + 0.041 \left(\sum_k N_k \cdot (\Delta pck) + \sum_j M_j \cdot (\Delta pcj) \right) \quad (3.26)$$

Dabei ist N_r die Anzahl der Ringe im Molekül, N_k ist die Anzahl der Atome k mit Beiträgen erster Ordnung Δtck und Δpck , während M_j die Anzahl an Gruppen j mit Beiträgen zweiter Ordnung Δtcj und Δpcj darstellt. Die Atom- und Gruppenbeiträge für die unterschiedlichsten Atome und Molekülgruppen können aus Tabellen entnommen werden [142,146]. Wie man aus den Gl. (3.23), Gl. (3.24) und Gl. (3.25) sieht, benötigt man zur Berechnung des azentrischen Faktors, der kritischen Temperatur T_c und damit auch zur Berechnung des kritischen Drucks p_c die Normalsiedetemperatur T_b . Da zur Abschätzung der Siedetemperatur kein zufriedenstellender Ansatz gefunden werden konnte, wurde die Siedetemperatur T_b zusammen mit dem gemischspezifischen Wechselwirkungsparameter k_{ij} bei der in Kapitel 6.1 diskutierten Modellierung des Phasenverhaltens an Messwerte der Gleichgewichtslöslichkeit und der Dreiphasenlinie (SLG-Linie) angepasst.

3.3.2 Ansatz von Kumar und Johnston

Es ist allgemein üblich, den Gleichgewichtsmolenbruch y_2 logarithmisch über der Dichte ρ des überkritischen Lösungsmittels aufzutragen. In der Regel beobachtet man dabei eine lineare Korrelation zwischen dem Gleichgewichtsmolenbruch y_2 und der Dichte ρ [131,130]. Kumar & Johnston versuchten dieses Phänomen thermodynamisch zu beschreiben [132].

Für das chemische Potential μ_i gilt unter Verwendung der Fugazität f_i

$$\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T) \stackrel{f_i = \varphi_i p_i}{=} RT \ln(p y_i \varphi_i) + \lambda_i(T) \quad (3.27)$$

Unter Verwendung des Kompressibilitätsfaktors $Z \equiv p / \rho RT$ und $\varphi_i^* = Z \cdot \varphi_i$ lässt sich Gl. (3.27) umformen zu [132]:

$$\mu_i = RT \ln(\rho RT y_i \varphi_i^*) + \lambda_i(T) \quad (3.28)$$

Dabei wird ein neuer Fugazitätskoeffizient φ_i^* eingeführt als [148]:

$$\ln \varphi_i^* = - \int_0^{\rho} \left(1 - \bar{v}_i / RT \kappa_T \right) d\rho \quad (3.29)$$

mit \bar{v}_i als partielles molares Volumen der Komponente i in der zu betrachtenden Phase und κ_T als die isotherme Kompressibilität der Phase:

$$\kappa_T \equiv (1/\rho)(\partial\rho/\partial p)_{T,y_2} \quad (3.30)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Gemischdichte ρ bei konstanter Temperatur sowohl eine Funktion des Druckes p als auch der Komponente y_2 ist [134].

Differenziert man Gl. (3.29) nach $\ln \phi_i^*$ so erhält man den Ausdruck

$$\left(\frac{\partial \ln \phi_i^*}{\partial \ln \rho} \right)_{T,y_2} = -(1 - \bar{v}_i / RT \kappa_T) \quad (3.31)$$

Anhand des Gittermodelles von Wheeler [149] konnte gezeigt werden, dass auf den kritischen Isothermen nahe dem kritischen Punkt des Lösungsmittels der Ausdruck \bar{v}_2 / κ_T unabhängig von der Dichte des Lösungsmittels ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl das partielle molare Volumen des Feststoffes \bar{v}_2 wie auch κ_T in diesem Bereich dieselbe Größenordnung besitzen. Kumar & Johnston [132] zeigten, dass die Dichteunabhängigkeit von \bar{v}_2 / κ_T wie auch von $\bar{v}_2 / \rho \kappa_T$ vom betrachteten Stoffsystem abhängt [150-152]. Daher wurden zwei Ansätze bzgl. der Abhängigkeit von $\ln y_2$ vs. ρ entwickelt. Beide Ansätze gehen davon aus, dass \bar{v}_2 / κ_T bzw. $\bar{v}_2 / \rho \kappa_T$ von der Dichte des Fluids unabhängig sind.

Unter der Annahme, dass \bar{v}_2 / κ_T von der Dichte des Fluids unabhängig ist, lässt sich die rechte Seite von Gl. (3.31) als konstant annehmen. Durch Integration von Gl. (3.31) lässt sich der Fugazitätskoeffizient ϕ_i^* als einfache Funktion der Dichte ρ des Fluids beschreiben:

$$\ln \phi_i^* = -(1 - \bar{v}_2 / RT \kappa_T) \ln \rho_r + C_1 \quad (3.32)$$

wobei $\rho_r = \rho / \rho_c$ die reduzierte Dichte des Fluids ist und C_1 die Integrationskonstante darstellt. Kumar & Johnston zeigten am System Ethan / Naphthalin, dass der Gültigkeitsbereich der Gl. (3.32) nur im Bereich von $0.5 \leq \rho_r \leq 2.0$ gegeben ist. Dieser Bereich wurde dann empirisch als allgemeiner Gültigkeitsbereich für die Gl. (3.32) angenommen [132].

Die Löslichkeit y_2 der festen Komponente im überkritischen Fluid berechnet sich über die Isofugazitätsbedingung $f_2^S = f_2^V$ wie folgt [134]:

$$y_2 = \frac{P_{s20} \phi_{s20}}{p \phi_2^*} \exp\left(\frac{\rho V_{20}^S}{RT}\right) \quad (3.33)$$

mit:

P_{s20} Sublimationsdruck des Feststoffes

ϕ_{s20} Fugazitätskoeffizient beim Sublimationsdruck des Feststoffes

V_{20}^S molares Feststoffvolumen

Unter Verwendung des Kompressibilitätsfaktors $Z \equiv p/\rho RT$ und der Annahme $\varphi_{s,20} \approx 1$ [136] lässt sich die Löslichkeit y_2 aus der Gl. (3.33) umformen zu:

$$y_2 = \frac{p_{s,20}}{\rho RT \varphi_2^*} \exp\left(\frac{pV_{20}^S}{RT}\right) \quad (3.34)$$

Setzt man Gl. (3.32) in Gl. (3.34) ein, erhält man den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit y_2 des Feststoffes in einem überkritischen Fluid in der Umgebung der kritischen Dichte ρ_c des Fluids.

$$\ln y_2 = -C_1 + \ln\left(\frac{p_{s,20}}{\rho_c RT}\right) + \frac{pV_{20}^S}{RT} - \left(\frac{\bar{v}_2}{RT\kappa_T}\right)_{\rho_r=1} \ln \rho_r \quad (3.35)$$

Da in der Umgebung der kritischen Dichte ρ_c des Fluids das partielle molare Volumen des Feststoffes \bar{v}_2 wesentlich größer ist als das molare Volumen des Feststoffes V_{20}^S , kann man in erster Näherung den Ausdruck pV_{20}^S/RT der Gl. (3.35) in der Umgebung der kritischen Dichte ρ_c des Fluids als konstant betrachten und Gl. (3.35) vereinfachen zu:

$$\ln y_2 = C_0 - \left(\frac{\bar{v}_2}{RT\kappa_T}\right)_{\rho_r=1} \ln \rho_r \quad \text{für } 0.5 \leq \rho_r \leq 2.0 \quad (3.36)$$

Nimmt man hingegen an, dass $\bar{v}_2/\rho\kappa_T$ unabhängig von der Dichte des Fluids ist, so lässt sich analog zu Gl. (3.36) die Löslichkeit y_2 des Feststoffes in einem überkritischen Fluid in der Umgebung der kritischen Dichte ρ_c des Fluids beschreiben als:

$$\ln y_2 = C_0' - \left(\frac{\bar{v}_2}{RT\kappa_T\rho_r}\right)_{\rho_r=1} \rho_r \quad \text{für } 0.5 \leq \rho_r \leq 2.0 \quad (3.37)$$

Die Korrelationsgleichungen (3.36) und (3.37) entsprechen ihrer Form her einer Geradengleichung:

$$\ln y_2 = C_0 - C_1 \cdot \ln \rho_r \quad \text{bzw.} \quad \ln y_2 = C_0' - C_1' \cdot \rho_r \quad \text{mit } T = \text{const.} \quad (3.38)$$

Die „Steigungen“ C_1 bzw. C_1' der sich aus Gl. (3.38) ergebenden Geraden sind Funktionen des partiellen molaren Volumens \bar{v}_2 des gelösten Feststoffes im überkritischen Fluid und der isothermen Kompressibilität κ_T des Fluids. Obwohl die Gültigkeit dieses Ansatzes von Kumar und Johnston nur innerhalb $0.5 < \rho_r < 2.0$ überprüft wurde, stellt er eine gute Alternative zu den herkömmlichen Modellierungsverfahren, wie den kubischen Zustandsgleichungen, dar. Der entscheidende Vorteil gegenüber den in Kapitel 3.3.1 beschriebenen kubischen Zustandsgleichungen liegt in der Tatsache begründet, dass man zur Extrapolation

der Löslichkeit eines Feststoffes in einem überkritischen Fluid bei einer konstanten Temperatur nur die kritische Dichte des verwendeten Lösungsmittels benötigt. Die Konstanten C_0 , C_I bzw. C'_0, C'_I können jeweils durch mindestens drei Messpunkte der jeweiligen Gleichgewichtslöslichkeit bei einer konstanten Temperatur bestimmt werden. Ein weiterer Vorteil dieses Ansatzes liegt in dem linearen Zusammenhang zwischen $\ln y_2$ und $\ln \rho_r$ bzw. $\ln y_2$ und ρ_r , wodurch sich gut erkennen lässt, ob die erhaltenen Messwerte in sich konsistent sind.

3.3.3 Ansatz von Méndez-Santiago und Teja

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, besteht der größte Nachteil des Ansatzes von Kumar und Johnston darin, dass er nicht auf andere Isothermen übertragen werden kann. Dies schränkt die praktische Anwendung des Ansatzes erheblich ein. Der Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ ermöglicht es nun die Gleichgewichtslöslichkeit, ähnlich simpel wie im Ansatz von „Kumar & Johnston“, über einen großen Druck und Temperaturbereich hinweg vorherzusagen. Darüber hinaus bietet der Ansatz auch die Möglichkeit, Messwerte auf ihre gegenseitige Konsistenz zu überprüfen. Neben der Dichte des Fluids wird in der Regel auch der Sublimationsdruck des Feststoffes verwendet, wobei letzteres nicht obligatorisch ist.

Der Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ korreliert die Feststofflöslichkeit in einem überkritischen Fluid über die Theorie von verdünnten Lösungen nach Rowlinson und Swinton [121]. Diese Theorie basiert auf der klassischen Ausdehnung der Helmholtz-Energie (Freie Energie) in der Umgebung des kritischen Punktes des Lösungsmittels, um die Eigenschaften unendlich verdünnter Lösungen beschreiben zu können [153].

Im Allgemeinen wird die Aufnahmefähigkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel durch die Henrykonstante ausgedrückt. Dabei geht man von einem zwei Komponenten- und zwei Phasensystem aus. Die weniger flüchtige Komponente wird als Lösungsmittel bezeichnet und durch einen Index 1 gekennzeichnet. Die flüchtigere Komponente wird als gelöster Stoff bezeichnet und durch einen Index 2 gekennzeichnet. Damit wird die Henrykonstante H_{21} für den gelösten Stoff 2 in dem Lösungsmittel 1 wie folgt definiert [154]:

$$H_{21}(T, p) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (f_2(T, p, y_2) / x_2) \quad (3.39)$$

wobei f_2 die Fugazität und x_2 der Molenbruch in der Flüssigphase des gelösten Stoffes ist. Betrachtet man die Henrykonstante H_{21} entlang der Sättigungskurve des Lösungsmittels, so kann man die Henrykonstante als Funktion der Temperatur T beschreiben. Jaspas und Levelt Sengers [154] zeigten, dass in der Umgebung des kritischen Punktes des Lösungsmittels folgender linearer thermodynamischer Zusammenhang existiert:

$$T \ln(H_{21}(T) / f_1) = A + B(\rho_1 - \rho_{c,1}) \quad (3.40)$$

mit:

H_{21}	Henrykonstante vom gelösten Stoff (2) in einem Lösungsmittel (1)
f_1	Fugazität des reinen Lösungsmittels
A, B	Konstanten (für nähere Details sei hier auf die Literatur verwiesen [155])
ρ_1	Dichte des reinen Lösungsmittels
$\rho_{c,1}$	kritische Dichte des reinen Lösungsmittels

Der in Gl. (3.40) beschriebene Zusammenhang gilt streng genommen nur entlang der Sättigungskurve eines Lösungsmittels. Harvey et al. [156] zeigten aber, dass dieser Ansatz ebenfalls im einphasigen Gebiet seine Gültigkeit behält. Während Gl. (3.40) bis jetzt nur bei flüchtigen Stoffen und in nahkritischen Lösungsmitteln angewendet wurde, existiert aus thermodynamischer Sicht keinerlei Einschränkung bzgl. der Wahl der Stoffsysteme [157]. Der Hauptgrund warum Gl. (3.40) bis jetzt nicht auch bei überkritischen Fluiden angewendet wurde liegt daran, dass der Grenzwert einer unendlich verdünnten Lösung (vgl. Gl. (3.39)) praktisch nicht erreicht werden kann. Ursache dafür ist die Fugazität f_2 des gelösten Stoffes im Gleichgewicht, welche aufgrund der Präsenz des reinen Feststoffes nicht null werden kann. Daher wurde von Harvey [157] eine „effektive“ Henrykonstante H_{eff} definiert, welche nicht mehr durch die Voraussetzung der unendlich verdünnten Lösung beschränkt wird:

$$H_{\text{eff}}(T, p) = f_{20}^S(T, p) / y_2 \quad (3.41)$$

wobei f_{20}^S die Fugazität des reinen Feststoffes und y_2 der Molenbruch des Feststoffes in dem überkritischen Fluid ist. Setzt man nun zur Berechnung der Fugazität des reinen Feststoffes f_{20}^S den Ausdruck aus Gl. (3.13) in Gl. (3.41) ein unter der Annahme, dass $\varphi_{\text{si}0}(T) \approx 1$ und V_{i0}^S unabhängig vom Druck ist, so erhält man für H_{eff} folgenden Ausdruck [157]:

$$H_{\text{eff}}(T, p) = p_{s,20}(T) \cdot \exp\left[V_{20}^S(p - p_{s,20})/RT\right] / y_2 \quad (3.42)$$

Damit lässt sich Gl. (3.40) wie folgt beschreiben:

$$T \ln(H_{\text{eff}}(T)/f_1) = A + B(\rho_1 - \rho_{c,1}) \quad (3.43)$$

Die Gültigkeit der Gl. (3.43) wurde anhand von Naphthalin und Hexachlorethan in überkritischem Ethylen und auch für Naphthalin in überkritischem CO_2 gezeigt. Jedoch war der gültige Temperaturbereich bei diesen Stoffsystemen sehr eng und der lineare Zusammenhang zwischen $T \ln(H_{\text{eff}}(T)/f_1)$ und der Dichte ρ behielt seine Gültigkeit nur bis $1.5 \rho_c$ [157]. Harvey schlug daher vor, die Ausdrücke aus Gl. (3.41) und Gl. (3.43) wie folgt zusammenzufassen:

$$\ln y_2 = -\left[A + B(\rho_1 - \rho_{c,1})\right]/T + \ln f_{20}^S - \ln f_1 \quad (3.44)$$

Bei einer konstanten Temperatur hängt die Fugazität f_{20}^S des Feststoffes nur schwach, über die Poynting-Korrektur, vom Druck ab. Der Logarithmus der Fugazität $\ln f_1$ des Fluids ändert sich annähernd linear mit dem Druck. Da sich die Dichte des Fluids ρ_1 in der Nähe des kritischen Punktes sehr stark ändert, dominiert die lineare Änderung in der Dichte des Fluids die Löslichkeit des Feststoffes y_2 in dem Fluid am meisten.

Einen ähnlichen Zusammenhang wie in Gl. (3.44) kann man für den Verstärkungsfaktor E , definiert durch $E = y_2 p / p_{s,20}$, ableiten [157]:

$$T \ln E = -\left[A + B(\rho_1 - \rho_{c,1}) \right] + V_2^S (p - p_{s,20}) / R - T \ln \varphi_1 \quad (3.45)$$

worin φ_1 der Fugazitätskoeffizient des reinen Lösungsmittels ist. Harvey überprüfte jedoch nicht die Gültigkeit des in Gl. (3.45) beschriebenen Zusammenhangs [157].

Da in Gl. (3.45) der erste Term auf der rechten Seite am dominantesten ist, schlugen Méndez-Santiago und Teja folgende simple Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Feststoffes in einem überkritischen Fluid vor [153]:

$$T \ln E = A + B \rho_1 \quad (3.46)$$

mit:

E	Verstärkungsfaktor $E = y_2 p / p_{s,20}$
A, B	temperaturunabhängige Konstanten
ρ_1	Dichte des reinen Fluids

Méndez-Santiago und Teja zeigten anhand von Löslichkeitsdaten von Pyren in CO_2 , dass die Konstanten A und B aus der Gl. (3.46) unabhängig von der Temperatur sind. Trägt man nun den Ausdruck $T \ln E$ vs. der Dichte ρ des reinen Lösungsmittels auf, so fallen die Messwerte bei unterschiedlichen Temperaturen zu einer einzigen geraden Linie zusammen [153]. Da in Gl. (3.46) zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors der Sublimationsdruck des Feststoffes benötigt wird und dieser oft unbekannt ist, wurde in Gl. (3.46) ein Clausius-Clapeyron ähnlichen Ausdruck eingeführt und damit ein semiempirischer Ansatz für die Löslichkeit eines Feststoffes in einem überkritischen Fluid mit den drei anpassbaren Parameter A' , B' und C' abgeleitet [153]:

$$T \ln(y_2 p) = A' + B' \rho_1 + C' T \quad (3.47)$$

Die Gl. (3.46) und Gl. (3.47) wurden an einer großen Anzahl von binären Stoffsystemen erfolgreich angewandt. Dabei zeigte sich, dass der Gültigkeitsbereich sich ähnlich wie bei dem Ansatz von „Kumar & Johnston“ sich zwischen $0.5 \rho_r$ und $2.0 \rho_r$ bewegt [153]. Somit stellt der Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ zur Berechnung der Gleichgewichtslöslichkeit eines Feststoffes in einem überkritischen Fluid eine wirkliche Alternative zu den

kubischen Zustandsgleichungen dar. Mit diesem Ansatz kann man nicht nur die Löslichkeit bei unterschiedlichen Temperaturen berechnen, sondern hat ebenfalls die Möglichkeit, Messdaten auf ihre Konsistenz hin zu überprüfen.

4 Material und Methoden

4.1 Verwendete Gase

4.1.1 Kohlendioxid

Unter den überkritischen Fluiden gehört Kohlendioxid zu den am weitesten benutzten Gasen. Kohlendioxid ist ein farbloses, geruchloses und unbrennbares Gas. Es lässt sich bereits bei 293 K bei einem Druck von 5.54 MPa verflüssigen. Der kritische Druck und die kritische Temperatur betragen 7.38 MPa bzw. 304.13 K [158]. Die Vorteile von CO₂ gegenüber anderen Fluiden ergeben sich aufgrund seines niedrigen Preises, seiner Ungefährlichkeit und seiner ökologischer Unbedenklichkeit. Ferner besitzt CO₂ eine kritische Temperatur, die in der Nähe der Umgebungstemperatur liegt. Aus diesem Grund ist eine schonende Behandlung bei der Verwendung von temperaturempfindlichen Stoffen wie Pharmazeutika in verschiedenen Prozessen möglich. Weiterhin wird CO₂ bei der Entspannung auf Umgebungsdruck gasförmig, wodurch man ein lösungsmittelfreies Produkt erhält. Deshalb wird es oft als überkritisches Lösungsmittel, Extraktionsmittel oder als Antisolvent verwendet.

4.1.2 Wasserstoff

Wasserstoff H₂ ist das häufigste Element auf der Erde. Es ist das 1. Element des Periodensystems der Elemente und unter Normalbedingungen ein farbloses, geschmack- und geruchloses Gas. Der kritische Druck und die kritische Temperatur betragen 0.13 MPa bzw. 33.18 K [158]. Wasserstoff ist extrem leicht entzündlich. Es ist leichter als Luft und reagiert heftig mit Luft, Sauerstoff, Halogenen und starken Oxidationsmitteln. Metallkatalysatoren (Platin und Nickel) verstärken diese Reaktionen. Wasserstoff-Luftgemische bilden sich schnell und sind sehr explosiv. Hohe Konzentrationen von Wasserstoff in der Luft führen zur Verdrängung von Sauerstoff mit der Gefahr von Bewusstlosigkeit oder Tod. Wasserstoff wird vor allem bei der Ammoniaksynthese verwendet. In letzter Zeit findet es auch zunehmende Anwendung bei der Kraftstoffveredelung, beim Cracking (Hydrocracking) und in der Schwefeleliminierung. Sehr große Mengen an Wasserstoff werden in der katalytischen Hydrierung von ungesättigten Pflanzenölen gebraucht, um gehärtetes, festes Fett zu erhalten. Hydrierung wird auch bei der Herstellung von organischen Chemieprodukten angewandt.

4.1.3 Helium

Das in dieser Arbeit verwendete Reduktionsmittel zur Reduktion des Metallkomplexes zu reinem Metall ist Wasserstoff. Um den Abscheidungsprozess besser verstehen zu können (s. Kapitel 5.4) wurden Untersuchungen zum Phasenverhalten an dem Modellsystem He/CO₂ durchgeführt. He stellt aufgrund der Ähnlichkeit mit H₂ in den Lennard-Jones-Parametern [159] eine geeignete Modellschubstanz dar, während es vergleichsweise ungefährlich und inert ist. Dadurch bedingt wird der Metallkomplex von He nicht reduziert. Helium ist ein farb- und geruchsloses, nicht toxisches Gas. Der kritische Druck und die kritische Temperatur betragen 0.23 MPa bzw. 5.20 K [158]. Es ist nach Wasserstoff das chemische Element mit der geringsten Dichte und besitzt die niedrigste Schmelztemperatur aller Elemente. Wie alle anderen Edelgase ist Helium sehr reaktionsträge und deshalb im Vergleich zu Wasserstoff sicher bei der Verwendung.

4.2 Untersuchte Metallkomplexe

Die Auswahl der Metallkomplexe für das SFRD-Verfahren erfolgte nach folgenden Auswahlkriterien:

- Löslichkeit in überkritischem CO₂
- Zersetzbarkeit durch Wasserstoff bei moderaten Temperaturen
- Gute Stabilität und geringe Toxizität
- Gute Verfügbarkeit

Unter Beachtung dieser Kriterien wurden bei dieser Arbeit die nachfolgend beschriebenen Metallkomplexe verwendet.

4.2.1 Pt(COD)Me₂

Dimethyl(1,5-cyclooctadien)platin (C₁₀H₁₈Pt) gehört nach seinen komplexbildenden Liganden zu den Cyclooctadienen. Es wurde von der Firma ABCR GmbH mit einer Reinheit von 99% bezogen (CAS [12266-92-1]). Dieser Komplex ist in überkritischem CO₂ gut löslich [7] und lässt sich schon bei niedrigen Temperaturen (< 373 K) durch Wasserstoff zersetzen [95]. Bei Abwesenheit von H₂ erweist sich der Platinkomplex als stabil [7]. Der Schmelzpunkt von Pt(COD)Me₂ bei Umgebungsdruck liegt bei 380 K. Platin ist als Katalysator für Hydrierungen, Dehydrierungen und Oxidationen sehr geeignet und wird in vielen Bereichen der Industrie verwendet. In der Automobilindustrie ist Platin ein wichtiger Bestandteil der Katalysatoren zur Totaloxidation der Abgase. In der chemischen Industrie werden seit 1903 beim Oswaldt-Verfahren Platinnetze für die Oxidation von Ammoniak verwendet [160].

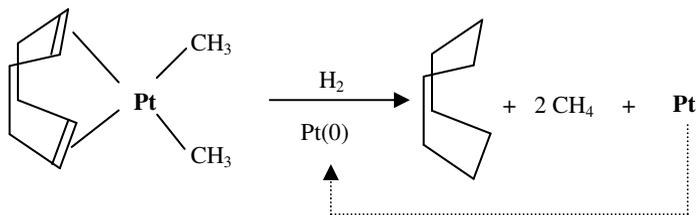


Abbildung 4.1: Heterogen katalysierte Reaktion von $Pt(COD)Me_2$ aus [7].

Die Reduktion des Platinkomplexes mittels H_2 ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Reaktion ist autokatalytisch. Die dargestellte Reaktion ist nur eine Modellreaktion. Nicht bzw. nur teilweise reduziertes Cyclooctadien (Cycloocten) sind weitere Reaktionsprodukte [161,162]. Ein möglicher Mechanismus sowie eine Diskussion über den geschwindigkeitslimitierenden Schritt wurden von Miller et. al. und Whitesides et. al. vorgeschlagen [163,164].

Der erste Schritt der autokatalytischen Reaktion ist die Adsorption des Platinkomplexes an die Oberfläche des Trägermaterials. Kinetische Untersuchungen zur Zersetzung von diesem Platinkomplex haben gezeigt, dass die Reaktionskinetik bezüglich des Platinkomplexes von nullter Ordnung ist [165]. Daraus kann geschlossen werden, dass der erste Schritt 1→2 in Abbildung 4.2 nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Der letzte Schritt der Reaktion ähnelt wahrscheinlich sehr dem einer heterogen katalysierten Reduktion von Olefinen [163]. Obwohl Miller et. al. nicht eindeutig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reduktion bestimmen konnten vermuten sie, dass die Schritte 6→7 und 8→12 geschwindigkeitsbestimmend sind. Wenn die H_2 -Konzentration zu niedrig oder die Temperatur zu hoch ist, kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Transport des Wasserstoffs an die Oberfläche des Trägermaterials sein.

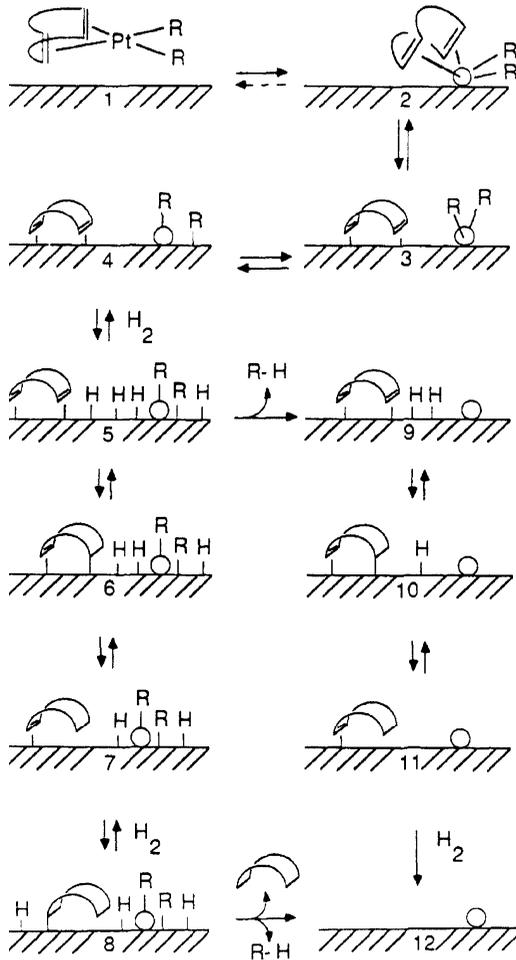


Abbildung 4.2: Vorgeschlagener Mechanismus bei der Abscheidung von Pt(COD)Me₂ aus [163,165].

4.2.2 Cu(thd)₂

Cu(II)bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionate) (C₂₂H₃₈CuO₄) wurde von der Firma ABCR GmbH (CAS [14040-05-2]) mit einer Reinheit von 99% bezogen. Es gehört nach seinen komplexbildenden Liganden zu den β-Diketonaten. Solche Komplexe weisen im Vergleich zu Metallhaliden, -alkoxiden oder -butoxiden einen schwach ionischen Charakter auf und haben deshalb niedrige Dampfdrücke [166]. Ferner erleichtert die molekulare Anordnung

der Liganden die Zersetzung des Komplexes und die Abscheidung des Metalls. $\text{Cu}(\text{thd})_2$ hat eine hohe Löslichkeit in überkritischem CO_2 [167]. Es lässt sich bei Temperaturen zwischen 453 und 473 K und Drücken zwischen 20 und 23 MPa durch Wasserstoff reduzieren und damit zersetzen [99]. Der Schmelzpunkt von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ bei Umgebungsdruck liegt bei 472 K. Kupfer ist aufgrund seines geringen elektrischen Widerstandes das bevorzugte Material für die Verbindungen von Schaltungen im elektrotechnischen Bereich. Weiterhin gehört Kupfer wie Platin zu der Katalysatorfamilie der Nebengruppe IB und VIII im Periodensystem und eignet sich sehr, wie die Erfahrung gezeigt hat, zur Hydrierung und Dehydrierung von chemischen Verbindungen. Es wird zum Beispiel bei der industriellen Methanolsynthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Katalysator zusammen mit ZnO verwendet. Cu wird auch in der Kohlenmonoxid-Konvertierung eingesetzt, bei der CO und Wasserdampf zu CO_2 und H_2 reagieren, um den Wasserstoffgehalt von Synthesegas zu erhöhen [160]. Abbildung 4.3 zeigt eine Modellreaktion der Reduktion von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ mit Hilfe von H_2 [166].

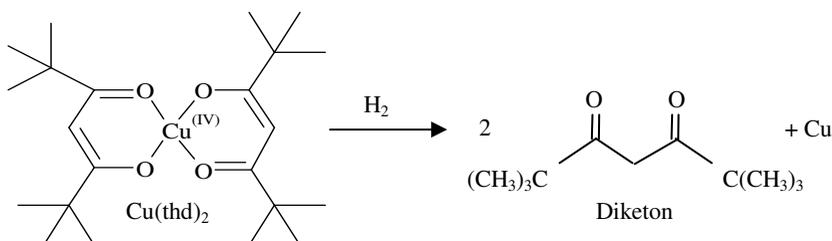


Abbildung 4.3: Modellreaktion von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ mit Wasserstoff.

4.2.3 $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$

Der Metallkomplex Triphenylphosphingoldchlorid ($\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$, CAS [14243-64-2]) (s. Abbildung 4.4) wurde an der Justus-Liebig-Universität Gießen am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie bei Herrn Prof. Dr. M. Fröba synthetisiert. Der Schmelzpunkt von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ bei Umgebungsdruck beträgt 520 K. Triphenylphosphingoldchlorid dient u.a. als Ausgangssubstanz zur Herstellung von sogenannten Au_{55} -Clustern. Der Au_{55} -Cluster ist ein sogenannter Full-Shell-Cluster. Bei Full-Shell-Clustern ist das Zentralatom von hexagonal oder kubisch dicht gepackten Schalen umgeben. Die Cluster bestehen aus einer definierten Anzahl von Atomen; die Anzahl der Atome pro Schale beträgt $\sum = 10n^2 + 2$, wobei n die Nummer der Schale ist.

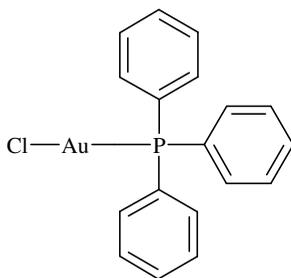


Abbildung 4.4: Triphenylphosphingold(I)chlorid.

Ein aus 55 Atomen bestehender Cluster besteht zu 76 % aus Oberflächenatomen, worin seine Eigenschaften begründet liegen. Bei einem sphärischen Partikel von beispielsweise 50 nm Durchmesser sitzen nur 6 % der Atome an der Oberfläche. Da der nackte Au_{55} -Cluster nicht stabil ist, muss er durch geeignete Liganden stabilisiert werden. Der durch Triphenylphosphin-Liganden stabilisierte Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ wird durch die Reduktion von Triphenylphosphingoldchlorid mit Diboran in warmem Benzol dargestellt. Durch den Austausch der Liganden können entsprechende Derivate erhalten werden. Es ist hervorzuheben, dass durch die Wahl des Liganden die Löslichkeit des Metallclusters in verschiedenen Lösungsmitteln verändert werden kann [6].

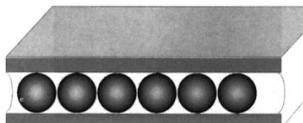


Abbildung 4.5: Eindimensionale Anordnung von Nanopartikeln in den Kanälen einer nanoporösen Matrix aus [168].

Die Anwendung von Au_{55} -Metall-Cluster in der Nanoelektronik als hoch-miniaturisierte Transistoren existiert zurzeit nur auf dem Papier. Eine wichtige Voraussetzung zur Verwendung von Metallclustern als Quantenpunkte in der Nanoelektronik ist eine regelmäßige Anordnung derselben [6]. Während die dreidimensionale sowie die zweidimensionale Anordnung des Au_{55} -Clusters kein großes Problem mehr darstellt, sind zur eindimensionalen Anordnung bestenfalls einige Ansätze vorhanden. Es ist auf jeden Fall notwendig, geeignete Matrizen zu finden. Eine vielversprechende Möglichkeit ist die Verwendung von Poren mit geeigneten Dimensionen als Matrizen, schematisch dargestellt in Abbildung 4.5 [6]. Abbildung 4.6 zeigt eine Modellreaktion der Reduktion von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ mit Hilfe von H_2 .

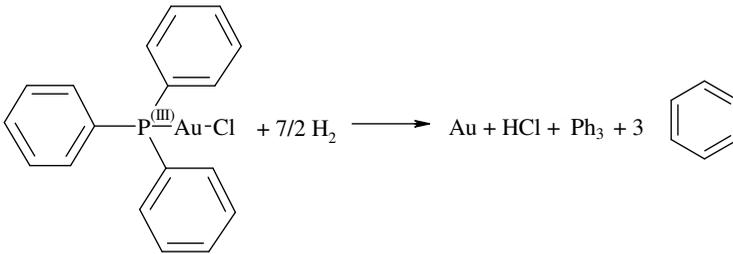


Abbildung 4.6: Modellreaktion von $\text{AuCl(PP}_3\text{)}$ mit Wasserstoff.

Um die Reinheit und die Stabilität während des Schmelzens unter CO_2 -Atmosphäre der hier verwendeten Metallkomplexe zu überprüfen, wurde am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe eine differentialkalorimetrische Untersuchung (DSC) der Komplexe vor und nach dem Schmelzen durchgeführt. Die Auswertung der DSC-Analysen für Pt(COD)Me_2 und Cu(thd)_2 ergaben jeweils keine signifikanten Unterschiede zwischen der unbehandelten und der mit CO_2 behandelten Proben (s. Anhang E). Da der Schmelzpunkt von $\text{AuCl(PP}_3\text{)}$ außerhalb der Betriebstemperatur der hier verwendeten Versuchsanlagen liegt (s. Kapitel 5.1) konnte kein Schmelzen unter CO_2 -Atmosphäre untersucht werden.

4.3 Verwendete Trägermaterialien

Bei heterogen katalysierten Prozessen spielen sich die entscheidenden Vorgänge an der Oberfläche des Festkörpers ab. Die Festkörperoberfläche bestimmt daher wesentlich die Leistungsmerkmale eines Katalysators, wie Aktivität, Selektivität oder Deaktivierungsverhalten. Ein Katalysator ist umso aktiver, je mehr katalytisch aktive Oberfläche pro Masse des Katalysators vorhanden ist, je höher also die spezifische Oberfläche ist. Häufig geht es in der Katalyse darum, möglichst kleine Partikel der katalytisch aktiven Verbindung herzustellen, um hohe Aktivitäten zu erreichen. Dies erlaubt es einerseits, die Reaktoren kleiner zu bauen und somit bei großen Anlagen Investitionskosten zu verringern, andererseits wird so insbesondere bei teuren Katalysatormaterialien, wie den Edelmetallen Platin oder Rhodium, der Anteil „ungenutzter Atome“ im Inneren der Partikel verringert. Allerdings ist die Verringerung der Teilchengröße häufig mit einem starken Verlust der Stabilität der Partikel verknüpft. In der heterogenen Katalyse hilft man sich häufig damit, sehr kleine Teilchen des aktiven Materials auf einem Träger mit hoher spezifischer Oberfläche abzuscheiden. Durch die Wechselwirkung mit der Trägeroberfläche werden die Teilchen stabilisiert und haben eine deutlich verringerte Tendenz zu wachsen. Trägerkatalysatoren werden auf der Basis der verschiedensten Trägermaterialien hergestellt, wie etwa Aluminiumoxid, Siliciumdioxid,

Kohlenstoff in Form von Aktivkohle, Titanoxid etc. [3]. Die in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien sollen nun kurz vorgestellt werden.

4.3.1 Mesoporöse Silica-Phasen

In der heterogenen Katalyse werden am häufigsten mikropröse und mesoporöse (s. Tabelle 4.1) anorganische Trägermaterialien verwendet [169]. Die ersten periodisch geordneten mesoporösen Silicate und Aluminosilicate mit einheitlichen Porengrößen wurden im Jahre 1992 von Forschern der Mobil Research and Development Corporation hergestellt [169]. Zu der Familie der sogenannten M41S-Phasen gehören die hexagonale Phase MCM-41 (Mobil Composition of Matter, Raumgruppe $p6mm$), die kubische Phase MCM-48 (dIa3) und die lamellare Phase MCM-50 (Abbildung 4.7).

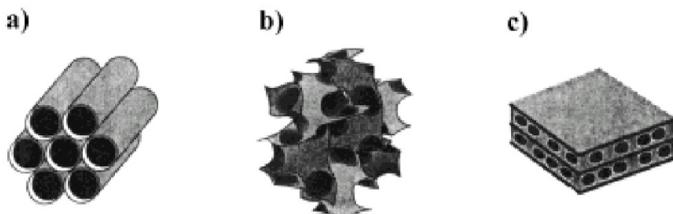


Abbildung 4.7: Strukturen mesoporöser M41S-Materialien: a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50 aus [170].

In den folgenden Jahren wurden weitere mesoporöse Silica-Phasen dargestellt, wie die hexagonale Phase SBA-15 (Santa Barbara University, $p6mm$) [171]. SBA-15 unterscheidet sich von den anderen Phasen dadurch, dass hier die Mesoporen durch zusätzliche Mikroporen miteinander verbunden sind. Die besonderen Eigenschaften dieser Materialien sind einheitliche, genau einstellbare Porenweiten, eine langreichweitig geordnete Packung der Poren und extrem große spezifische Oberflächen von $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabelle 4.1: Porosität eines Materials [172].

d_{Poren}	Porosität
$< 2 \text{ nm}$	mikroporös
$2\text{-}50 \text{ nm}$	mesoporös
$>50 \text{ nm}$	makroporös

Die Herstellung dieser Strukturen beruht auf einem neuen allgemeinen Ansatz in der Materialsynthese: Hier werden nicht (wie z. B. bei der Zeolithsynthese) einzelne Moleküle als Template genutzt, sondern es fungieren supramolekulare Anordnungen, die durch Selbstorganisation entstehen, als strukturdirigierende Agentien. Die Gegenwart von Tensiden in einer Lösung kontrolliert die Bildung einer anorganischen Mesostruktur aus den gelösten anorganischen Vorstufen. Eines der vorgeschlagenen Modelle zur Bildung mesoporöser Materialien ist der Flüssigkristalltemplat-Mechanismus, bei dem wiederum zwei Routen denkbar sind (Abbildung 4.8):

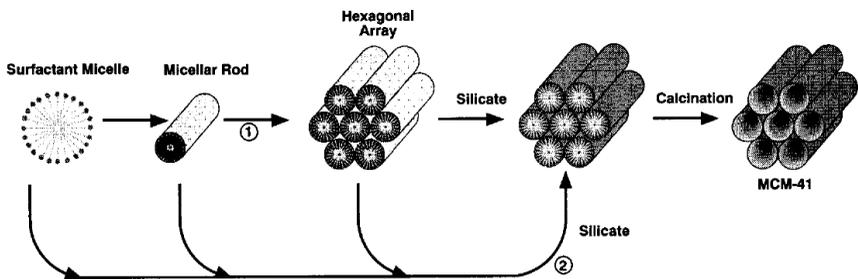


Abbildung 4.8: Zwei mögliche Routen des Flüssigkristalltemplat-Mechanismus für die Bildung von MCM-41 Silica aus [169].

Route (1) („Liquid Crystal Initiated“): Zuerst entsteht eine hexagonale lyotrope Flüssigkristallphase, die Silicat-Vorstufen besetzen deren Zwischenräume und lagern sich auf den micellaren Stäben der LC-Phase ab. Route (2) („Silicate Anion Initiated“): Die Bildung der hexagonalen Anordnung der Tensidmoleküle wird von der anorganischen Spezies induziert. Die sich ergebende organisch-anorganische Mesostruktur kann als eine hexagonale Anordnung von micellaren Tensidstäben, die in eine Silicatmatrix eingebettet sind, angesehen werden. Das Entfernen der Tensidmoleküle durch Kalzination führt zum offenen mesoporösen MCM-41-Gerüst. Form, Größe und Ordnung des Porensystems können durch Variation von Strukturdirigent, Synthesemedium, Synthesetemperatur und molekularer Zusammensetzung der Reaktionsmischung verändert werden. Aufgrund der zahlreichen Wechselwirkungen (Tensid/Tensid, Präcursor/Tensid, Präcursor/Präcursor, Rolle des Lösungsmittels) ist eine systematische Kontrolle der mesoskopischen Struktur des Produktes oft sehr schwierig.

Die porösen Modellträger für diese Arbeit wurden u.a. am Institut für Technische Chemie (ITC) der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Herrn R. Gläser hergestellt. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten, porösen Modellträger gibt Tabelle 4.2. Die spezifischen Oberflächen der Träger wurden nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (s. Kapitel 4.4.1), die Porendurchmesser (d_p) der makro- und mesoporösen Materialien nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda (s. Kapitel 4.4.1) aus den Isother-

men der Stickstoffadsorptionsmessung bei 77 K bestimmt [173]. Die Porenweite von Silikalith-1 wurde nach der Methode von Horváth und Kawazoe [174] ermittelt. In dieser Arbeit wurde vorwiegend der Modellträger MCM-41 verwendet. Das Verhältnis zwischen Interner- und Gesamtoberfläche bei dem Modellträger MCM-41 beträgt ca. 90 % mit einem durchschnittlichen Porenvolumen von 0.9 – 1.1 cm³/g. Die Partikelgröße des MCM-41 war kleiner 1 µm [173].

Tabelle 4.2: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten, porösen Modellträger [173].

Modellträger	A / m ² ·g	d _p / nm
MCM-41	1107 – 1428	2.16 – 3.92
MCM-48	1897	2.26
SBA-15	437 – 813	5.40 – 5.79
Silikalith-1	373	0.6
SiO ₂ ¹⁾	288	12.88
Zeolith-β	n.b. ²⁾	(0.6 x 0.7) ³⁾

¹⁾ SiO₂: Silicagel, Kieselgel Typ 62, Fa. Sigma-Aldrich

²⁾ nicht bestimmt, ³⁾ kristallographischer Durchmesser

4.3.2 Strukturkörper

Neben den pulverförmigen mesoporösen Silica-Phasen (s. Kapitel 4.3.1) wurden in dieser Arbeit auch keramische Schwämme und wabenförmige Monolithe verwendet.

Keramische Schwämme wurden bereits vor 30 Jahren entwickelt und werden heute kommerziell als Filter für Metallschmelzen oder heiße Gase verwendet. In den letzten Jahren jedoch stieg das Interesse am Einsatz der keramischen Schwämme als Katalysatorträger oder als Elektrode in Brennstoffzellen [175]. Keramische Schwämme als Katalysatorträger sind besonders dann vorteilhaft, wenn ein niedriger Druckverlust bei der katalytischen Reaktion zwingend ist. Im Vergleich zu wabenförmigen Monolithen zeichnen sich keramische Schwämme durch eine hochporöse, anisotrope Struktur aus, die eine radiale Einströmung und eine axiale Ausströmung erlaubt (s. Abbildung 4.9). Sie besitzen eine offenzellige Struktur, die aus verbundenen, starren Stegen besteht. Stege und Hohlräume bilden zwei kontinuierliche Netzwerke, die sich gegenseitig durchdringen [176]. Die in dieser Arbeit verwendeten Schwämme wurden von der Fa. Hightech Ceramics bezogen. Der Schwamm besteht zu 99 % aus Al₂O₃ und besitzt 45 PPI (Pores per Inch). Der Leerraumanteil beträgt 0.758, während die Gesamtporosität sich auf 0.811 beläuft. Der mittlere Fensterdurchmesser

d_f beträgt 0.88 mm (s. Abbildung 4.9). Die spezifische Oberfläche, nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (s. Kapitel 4.4.1) ermittelt, beträgt für den reinen Al_2O_3 -Schwamm $0.18 \text{ m}^2 / \text{g}$. Der Schwamm wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe (TH) mit einem $5 \mu\text{m}$ Washcoat aus SnO_2 versehen. Die spezifische Oberfläche vergrößerte sich dadurch um mehr als den Faktor 1000 auf $205 \text{ m}^2 / \text{g}$ [176].

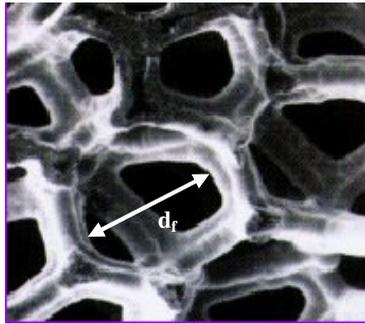


Abbildung 4.9: Detaillierte Struktur eines keramischen Schwammes ($d_f \equiv$ mittlere Fensterdurchmesser) aus [175].

Neben den keramischen Schwämmen wurden auch wabenförmige keramische Monolithe verwendet. Diese Monolithe werden vor allem als Katalysatorträger im Autoabgaskatalysator verwendet. Die Monolithe stammen von der Fa. Umicore AG & Co. KG mit einer Oberfläche von 400 cpsi^2 und mit $20 \times 20 \text{ mm}^2$ Querschnittsfläche und 40 mm Länge. Der monolithische Träger besteht, wie der aufgebraute Washcoat, aus Cordierit. Die spezifische BET-Oberfläche des Trägermaterials mit Washcoat wurde mittels Stickstoffadsorptionsmessung am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart (ITC-US) auf $68 \text{ m}^2 / \text{g}$ bestimmt.

4.4 Analytische Grundlagen

4.4.1 Stickstoff-Physisorption

Unter Adsorption versteht man den Oberflächeneffekt, bei dem Moleküle bzw. Atome eines Gases oder einer Flüssigkeit an einer Phasengrenze aufgrund chemischer oder physikalischer Wechselwirkungen festgehalten werden. Der umgekehrte Vorgang wird Desorption genannt. Die fluide Phase wird als Adsorptiv bezeichnet und das Material, auf dessen Ober-

² cpsi \equiv cells per square inch, 1 square inch entspricht 6.452 cm^2

fläche die Adsorption stattfindet, als Adsorbens. Der adsorbierte Stoff wird dann Adsorbat genannt. Es gibt zwei verschiedene Arten der Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens, sodass der Begriff Sorption unterteilt wird in Chemisorption und Physisorption: Sind die Wechselwirkungskräfte zwischen Adsorptiv und Oberfläche der Stärke chemischer Bindungen vergleichbar, so spricht man von Chemisorption. Die Adsorptionenthalpien liegen dann zwischen 40 und 400 kJ/mol.

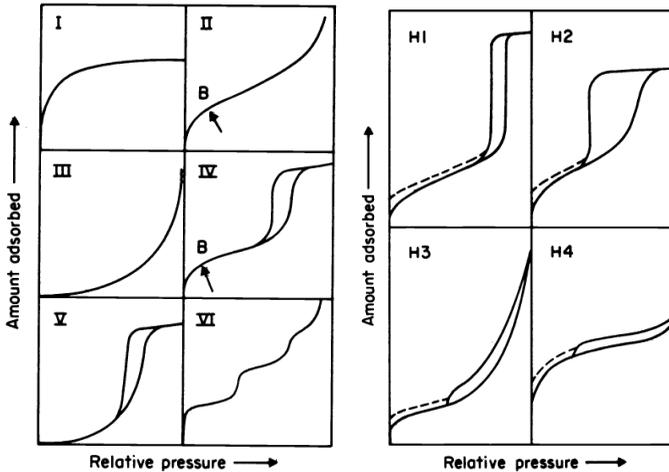


Abbildung 4.10: IUPAC-Klassifikation von Sorptionsisothermen (links) und -hystereseschleifen (rechts) aus [172].

Die Chemisorption führt zu einer monomolekularen Belegung der Oberfläche. Eine weitergehende Belegung beruht dann wiederum auf physikalischen Wechselwirkungen. Im Falle von schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens liegt sog. Physisorption vor. Diese Wechselwirkungen sind zwar schwach (die Adsorptionenthalpien liegen hier im Bereich von 0,3 bis 3 kJ/mol), wirken aber über große Entfernungen, sodass es leicht zur Mehrschichtadsorption und damit zur Kondensation des Gases kommen kann [6].

Die Messung der Stickstoff-Physisorption erfolgt bei 77 K, der Siedetemperatur des Stickstoffs. Gasförmiger Stickstoff wird in definierten Portionen auf das Adsorbens geleitet. Durch Warten bis zur Äquilibration ist das System ständig in einem annähernd thermodynamischen Gleichgewicht. Das Ergebnis der Messung ist eine Sorptionsisotherme, die die Druckabhängigkeit von dem Bedeckungsgrad (Stoffmenge Adsorptiv / Masse Adsorbens) beschreibt. Das Sorptionsverhalten in porösen Materialien hängt vom Verhältnis der relativen Stärke der Fluid-Fluid- zur Fluid-Wand-Wechselwirkung, vor allem aber von der Po-

renweite ab. Dies spiegelt sich in dem Verlauf bzw. der Form der Sorptionsisotherme wieder. In der von IUPAC publizierten Klassifizierung von Sorptionsisothermen lassen sich sechs verschiedene Prototypen unterscheiden (Abbildung 4.10, links). Für mikroporöse Stoffe erhält man eine Isotherme vom Typ I und für unporöse und makroporöse Materialien eine Isotherme vom Typ II. Bei mesoporösen Stoffen tritt der Isothermentyp IV auf, wobei hier das Auftreten von Sorptionshysterese charakteristisch ist. Die Isothermentypen III und V sind Sonderformen der Typen II bzw. IV für den Fall schwacher Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen. Typ VI gibt die stufenweise Adsorption auf einer nichtporösen Oberfläche wieder [6, 172].

Die bei Typ IV und V auftretenden Hystereseschleifen entstehen dadurch, dass Adsorption und Desorption nach einem unterschiedlichen Mechanismus ablaufen. Es ist bekannt, dass eine Korrelation zwischen der Struktur und Geometrie der Pore und der Form der Hystereseschleife besteht. Daher erfolgt auch hier eine Klassifikation durch die IUPAC (Abbildung 4.10, rechts). Der Hysteresetyp H1 ist typisch für das Vorliegen von an beiden Enden offenen Zylinderporen mit einer relativ engen Porengrößenverteilung. Poröse Materialien, deren Verteilung der Porengröße und -form nicht einheitlich ist, zeigen Sorptionshysterese von Typ H2. Sorptionshysterese vom Typ H3 tritt bei Schlitzporen und Agglomeraten plattenförmiger Teilchen auf und der Hysteresetyp H4 ist bei schlitzförmigen Mikroporen zu erwarten [6, 172].

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche der Probe aus der Sorptionsisotherme erfolgt mit der von S. Brunauer, P. Emmet und E. Teller eingeführten sogenannten BET-Formel [177]:

$$\frac{p/p_s}{V \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{1}{C \cdot V_{\text{mono}}} + \frac{C-1}{C \cdot V_{\text{mono}}} \cdot p/p_s \quad (4.1)$$

mit

p	Gleichgewichtsdruck
p_s	Sättigungsdampfdruck
V	adsorbiertes Gasvolumen
V_{mono}	monomolekular adsorbiertes Gasvolumen
C	Stoffkonstante

Trägt man den Term auf der linken Seite der Gl. (4.1) gegen den Relativdruck p/p_s auf, ergibt sich im Bereich von $0.05 < p/p_s < 0.30$ eine Gerade. Aus deren Steigung und Achsenabschnitt kann man V_{mono} und die Stoffkonstante C bestimmen. Die spezifische Oberfläche kann berechnet werden nach:

$$A = \frac{N_A \cdot V_{mono}}{V_{mol}} \cdot a_m \quad (4.2)$$

mit

N_A	Avogadro-Konstante
a_m	Platzbedarf eines Adsorptionsmoleküls ($1.62 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ für N_2)
V_{mol}	Molvolumen

Außer der spezifischen Oberfläche kann aus einer Physisorptionsmessung die Porengrößenverteilung bestimmt werden. Hierzu muss allerdings die Porenform bekannt sein. In den meisten Fällen kann von zylindrischen Poren ausgegangen werden. Eine Methode zur Berechnung der Porengrößenverteilung erfolgt nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH-Methode) [178]. Diese beruht auf der Kelvin-Gleichung, die zur Beschreibung der Porenkondensation dient:

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_{liq}}{RT} \cdot \frac{1}{r_p - t} \quad (4.3)$$

mit

p	Porenkondensationsdruck
p_s	Sättigungsdampfdruck bei der gegebenen Temperatur
γ	Oberflächenspannung des flüssigen Adsorptivs
R	universelle Gaskonstante
T	Temperatur
r_p	Porenradius
t	die beim Porenkondensationsdruck p adsorbierte Dicke des Mehrschichtfilms

Für Materialien mit Porendurchmessern kleiner als 5 nm ist die BJH-Methode nicht mehr vollständig anwendbar. Bei oxidischen Materialien liefert die BJH-Methode etwa 20 % zu kleine Porengrößen unter anderem, weil sich aufgrund von Hydroxylierung der Oberfläche der Platzbedarf des Adsorptivmoleküls verändert hat [6].

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden sowohl am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen an einer Autosorb 6-Anlage der Firma Quantachrome als auch am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart an einem Micromeritics ASAP 2010 der Fa. Micromeritics Norcross durchgeführt.

4.4.2 Thermische Analyse

Die Thermische Analyse umfasst nach DIN 51003 eine Reihe von Messmethoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches

und/oder eines Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird.

Die dynamische Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine weitverbreitete Messmethode, welche vor allem in der Forschung, Entwicklung und Qualitätskontrolle eingesetzt wird. Über einen großen Temperaturbereich hinweg können thermale Effekte, relevante Temperaturen und charakteristische kalorische Daten von Substanzen schnell ermittelt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt dabei an der dazu benötigten geringen Probesubstanz (im Bereich von mg). Mithilfe der Messergebnisse können z.B. die Wärmekapazität, Übergangstemperaturen, kinetische Daten, Reinheit und der Glaspunkt eines Stoffes bestimmt werden. DSC-Messkurven dienen u.a. auch dazu, Substanzen zu identifizieren sowie Phasendiagramme und den Kristallisationsgrad zu ermitteln [179]. Die dynamische Differenz-Kalorimetrie ist eine Technik, bei der die Differenz der Energiezufuhr (Wärmeströme) zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen werden. Es wird zwischen zwei Messprinzipien unterschieden: Der dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie und der dynamischen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie. Beim dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter ist das Messsignal ΔT proportional der Wärmestromdifferenz (Wärmeströme vom Ofen zu den Proben). Beim idealen dynamischen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter wird ΔT elektrisch kompensiert, die Wärmestromdifferenz ist gleich der Heizleistungsdifferenz für die Probe und die Vergleichsprobe.

Bei der dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie handelt es sich um eine Erweiterung der Differential-Thermoanalyse. Bei dieser Messanordnung befinden sich die Probe und eine Referenzprobe in einem einzigen Ofen (Zwillingsanordnung). Über gegeneinander geschaltete Thermolemente an Probe und Referenz lassen sich endotherme oder exotherme Reaktionen, aufgrund der sich einstellenden Temperaturunterschiede qualitativ messen. Gegenüber der Differential-Thermoanalyse sind bei der dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie die Proben über einen definierten Wärmewiderstand mit dem Ofen verbunden. Der Temperaturunterschied über den Wärmewiderstand ist dabei die treibende Kraft für den Wärmestrom. Eine quantitative Messung der endothermen Reaktion ist aufgrund des Wärmewiderstands möglich. Bei der dynamischen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie wird ebenfalls die Probe mit einer Referenzprobe verglichen. Hier verfügen jedoch beide Messstellen über getrennte Heizvorrichtungen. Die Wärmezufuhr zu den beiden Messstellen wird derart geregelt, dass Probe und Referenz die gleiche Temperatur haben. Der Heizleistungsunterschied ist dabei dem Wärmestrom zur Probe proportional.

Die DSC-Messungen für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) an einem DSC 204 der Firma Netzsch durchgeführt, welches nach dem Wärmestromdifferenzprinzip arbeitet. Das Gerät

verfügt über eine geregelte Stickstoffkühlung, sodass im Temperaturbereich zwischen 103 K und 873 K kontinuierlich gemessen werden kann.

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA), auch Thermogravimetrie genannt, ist eine analytische Methode, bei der die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gemessen wird. Die Probe wird dazu in einem kleinen Tiegel aus feuerfestem, inertem Material (z.B. Platin oder Aluminiumoxid) in einem Ofen auf Temperaturen bis zu 1873 K erhitzt. Der Probenhalter ist an eine Mikrowaage gekoppelt, welche die Massenänderungen während des Aufheizvorgangs registriert. Massenänderungen können durch Zerfall (z.B. Verdampfen, Sublimieren), Massenverlust durch Reaktion (z.B. Reduktion) oder Massenzunahme durch Reaktion (z. B. Oxidation) entstehen. Ein Thermoelement dicht bei dem Tiegel misst die Temperatur. Moderne TGA-Geräte erlauben über einen angeschlossenen Computer eine Einstellung der Endtemperatur, Heizrate, des Gasstroms. Während der Analyse wird der Probenraum je nach Bedarf mit verschiedenen Gasen gespült. Meist verwendet man reinen Stickstoff, um eine Oxidation zu vermeiden. In manchen Fällen wird jedoch auch mit Luft, Sauerstoff oder anderen Gasen gespült. Beim Erhitzen kann die Probe durch Zersetzungsreaktionen oder Verdampfen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder aus der Umgebung z.B. durch Oxidation Reaktionspartner aufnehmen. Die Gewichtsabnahme bzw. -zunahme und die Temperatur, bei welcher die Gewichtsänderung stattfindet, kann spezifisch für eine untersuchte Probe sein. Daraus können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Stoffes gezogen werden. Die häufigste Anwendung ist dabei ein Aufheizen der Probe mit einer konstanten Heizrate [6].

Die Thermogravimetrische Analyse für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart an einem Setsys TG 16 der Firma Setram durchgeführt.

4.4.3 Atomemissionsspektroskopie

Die Atomspektroskopie kann anhand der Energieniveaus der beteiligten Elektronen klassifiziert werden. Während in der Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie die Elektronen der inneren Energieniveaus (K- und L-Niveau) angeregt werden, spielen bei der optischen Atomspektroskopie ausschließlich die Valenzelektronen (oft auch Leuchtelektronen genannt) eine Rolle. Neben der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und der Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) ist die Atomemissionsspektroskopie (AES) eine der am häufigsten eingesetzten atomspektroskopischen Methoden. Das Prinzip der AES beruht auf der Anregung von Atomen durch Stoßanregung (thermische Energie) oder durch Strahlungsanregung (z.B. Laserlicht). Dabei werden hauptsächlich die äußeren Elektronen angeregt. Bei der Rückkehr vom energetisch höheren Zustand E_2 (angeregter Zustand) zu einem energetisch niedrigeren Zustand E_1 (oft ist dieses der Grundzustand) wird dabei elektromagnetische Strahlung emittiert. Wie von Planck bereits für die Hohlkörperstrahlung eines idealen Strahlers vermutet

und später von Einstein nachgewiesen erfolgt diese Emission nicht als kontinuierliches Spektrum sondern in diskreten Paketen definierter Energie bzw. Wellenlänge (Quanten). Dabei besteht folgender Zusammenhang zwischen der Energiedifferenz ΔE und der Wellenlänge λ bzw. der Frequenz ν der emittierten Strahlung:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot w}{\lambda} \quad (4.4)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h als Proportionalitätsfaktor und der Vakuumlichtgeschwindigkeit w .

Da sich die Elemente in der Lage ihrer Energieniveaus für die Elektronen unterscheiden, kann man für jedes Element ein spezifisches Spektrum beobachten. Dabei kann man drei Arten von Spektren unterscheiden:

- kontinuierliche Spektren
- Bandenspektren
- Linienspektren

Kontinuierliche Spektren entstehen durch glühende Teilchen (zum Beispiel Ruß- oder Staubpartikel), des Weiteren bei Emissionen und Absorptionen von angeregten Molekülen im Plasma sowie bei Zusammenstößen angeregter Atome oder Ionen mit schnellen Elektronen des Plasmas. Bandenspektren sind typisch für Wechselwirkungen mit Molekülen oder Molekülradikalen im Plasma. Linienspektren sind auf die Anregung von Elektronen freier Atome oder Ionen zurückzuführen. Diese Atomspektren sind für die analytische Nutzung die interessantesten Erscheinungen im Plasma. Dabei gibt die Wellenlänge Aufschluss über die Elementart (qualitative Analyse) und die Intensität über die Konzentration des Elementes (quantitative Analyse) [180].

Die Atomemissionsspektroskopie der hier in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart an einem Perkin Elmer Plasma 400 Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma durchgeführt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes der Probe an Platin wurden 100 mg der Probensubstanz in einem Flusssäure-/Salzsäuregemisch aus 50 Vol.-% Flusssäure (Fluka, 40 Ma.-% in Wasser) und 50 Vol.-% Salzsäure (Fluka, 37 Ma.-% in Wasser) bei Raumtemperatur gelöst.

4.4.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

In der Festkörperchemie ist die Röntgendiffraktometrie eine wichtige Methode zur Charakterisierung von kristallinen Materialien.

Die kleinste geometrische Einheit eines Kristalls, durch deren Translation der Kristall aufgebaut werden kann, wird als Elementarzelle bezeichnet. Die Kenntnis der Elementarzelle und der Raumgruppensymmetrie genügt daher zur vollständigen Beschreibung des Kristalls.

Die Punktlagen x_i, y_i, z_i der Atome i dienen zur Angabe des Inhalts der Elementarzelle. Die Lage einer Netzebene kann durch das Verhältnis der Achsenabschnitte im Koordinatensystem $ma : nb : pc$ angegeben werden, wobei a, b und c die Gitterkonstanten der Elementarzelle und m, n und p ganze Zahlen sind. Meist werden die Reziprokwerte $(1/m)a : (1/n)b : (1/p)c$ verwendet, die als Miller-Indizes ($h\ k\ l$) bezeichnet werden.

Da die Atomabstände im Kristallgitter in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegen, wirken Kristalle wie dreidimensionale Beugungsgitter. Die Beugung von Röntgenstrahlen an den Beugungszentren des Gitters führt zu einer Reflexion der Röntgenstrahlen an aufeinanderfolgenden Gitterebenen im Kristall. Treffen die Röntgenstrahlen unter einem Einfallswinkel θ auf den Kristall, dann erfolgt eine Reflexion unter demselben Austrittswinkel, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.5)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$

λ : Wellenlänge

d : Netzebenenabstand

Die Wegdifferenz der an benachbarten Kristallebenen reflektierten Röntgenstrahlen muss ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge betragen (positive Interferenz). Ansonsten erfolgt durch negative Interferenz eine Auslöschung der Strahlung.

Bei der Röntgendiffraktometrie unterscheidet man grundsätzlich zwischen Einkristallverfahren und Pulververfahren. Bei den Einkristallverfahren wird die Bragg'sche Beugebedingung für eine bestimmte Netzebenenschar dadurch eingestellt, dass der zu untersuchende Einkristall entsprechend orientiert wird. Im Gegensatz dazu benötigt man für die Pulvermethoden Pulver, in denen die Partikel regellos orientiert sind. Für jede Netzebenenschar gibt es also Kristalle, die gerade so liegen, dass für sie die Beugebedingung zutrifft. Das Ergebnis der Messung ist ein Röntgenpulverdiffraktogramm. Für eine vollständige Kristallstrukturlösung kommen eher die Einkristallmethoden in Betracht; jedoch gibt es auch Verfahren, die die Strukturlösung aus hochaufgelösten Pulverdiffraktogrammen ermöglichen. Dies ist insofern wichtig, als es häufig nicht gelingt, hinreichend große Einkristalle von der zu untersuchenden Substanz zu züchten [6].

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen handelt es sich nicht um kristalline Stoffe. Die Porenwände der mesoporösen Trägermaterialien (s. Kapitel 4.3.1) sind amorph. Die beobachteten Beugungsreflexe kommen nicht durch Beugung innerhalb der Wände zustande, sondern sie werden durch das periodisch geordnete Porensystem verursacht. Da die periodischen Abstände d groß sind, ergeben sich gemäß der Bragg-Gleichung sehr kleine Beugungswinkel θ . Hierdurch ist es möglich, aus den Röntgenpulver-

diffraktogrammen Informationen über die Geometrie des Porensystems zu erhalten. Die Röntgenpulverdiffraktometrie wird bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen zur Beurteilung des Ergebnisses eines Einlagerungsversuches von Platin bzw. Gold in den mesoporösen Träger herangezogen. Dies ist möglich, da die Füllung der Poren mit einer Gastspezies, hier Platin bzw. Gold, zu einer destruktiven Interferenz und damit zu einer Intensitätsabnahme der Beugungsreflexe der Wirtstruktur führt [181-183]. Theoretische Modelle zeigen, dass diese Phasenbeziehung sehr empfindlich ist und das Ausmaß der Phasenauslöschung hauptsächlich vom Streukontrast zwischen Porenwand und Pore abhängt [184].

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen an einem Bruker AXS D8 Advance (gefilterte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, automatische Divergenzschlitze, Sekundärmonochromator, Schrittweite 0.01°) und im Laboratorium für Applikationen der Synchrotronstrahlung (LASY) an der Universität Karlsruhe (TH) an einem Guinier-Diffraktometer (Huber Modell 642 mit fokussierter, monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, Schrittweite 0.025°) aufgenommen.

Neben der klassischen Röntgendiffraktometrie wurde auch anormale Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS) als Methode für die Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Metallträgerkatalysatoren herangezogen [185]. Die Messungen wurden am Deutschen Elektronen Synchrotron in Hamburg (DESY) von N. Dingenouts vom Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt.

Neben ASAXS wurde auch Röntgenabsorptionsspektroskopie (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS) am HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) und am DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron), Hamburg, von E. Wendel vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie handelt es sich um eine Methode, die es ermöglicht die Nahordnung um ein Atom elementspezifisch zu untersuchen. Dabei kann man zum Beispiel interatomare Abstände, Art und Anzahl der Nachbaratome bestimmen. Zudem können Aussagen zur statischen und thermischen Unordnung gemacht werden. Weiterhin lassen sich Informationen über die elektronischen Zustände gewinnen. Außerdem ist es möglich für sehr kleine Metallcluster anhand der mittleren Koordinationszahlen die Partikelgröße abzuschätzen [186].

4.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht es, strukturelle Informationen von Festkörpern über einen weiten Vergrößerungsbereich zu erhalten. Eine grundsätzliche Unterscheidung erfolgt zwischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die TEM eignet sich für Strukturuntersuchungen im Probeninneren, während die REM zur Untersuchung von Oberflächen dient.

Beiden Methoden gemeinsam ist, dass man beschleunigte Elektronen zur Bilderzeugung benutzt. Die Auflösung eines Lichtmikroskops ist durch die Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes begrenzt. Mit sichtbarem Licht ($\lambda \approx 500$ nm) können im allgemeinen Punkte mit $\Delta x < 500$ nm nicht mehr getrennt werden. Nach dem Welle-Teilchen-Dualismus nach de Broglie haben Elektronen ebenfalls Wellencharakter; ihre Wellenlänge λ beträgt:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 \cdot v} \quad (4.6)$$

mit	h	Plank'sches Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34}$ m ² ·kg / s)
	p	Impuls
	m_0	Ruhemasse des Elektrons ($9.109 \cdot 10^{-34}$ kg)
	v	Geschwindigkeit

Beschleunigt man Elektronen mit der Ladung e durch ein elektrisches Potential U , ergibt sich die folgende Beziehung zwischen der Wellenlänge λ der Elektronen und der Beschleunigungsspannung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2e \cdot U \cdot m_0}} \quad (4.7)$$

Bei sehr hohen Beschleunigungsspannungen und den damit verbundenen hohen Geschwindigkeiten muss die Masse der Elektronen durch eine relativistische Massezunahme korrigiert werden:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/w)^2}} \quad (4.8)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit w ($2.9979 \cdot 10^8$ m / s)

Es gibt verschiedene Arten der Wechselwirkung zwischen den Elektronen mit der Materie der Probe. Es kann elastische und inelastische Streuung auftreten. Die elastische Streuung kommt zustande durch Coloumb-Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen und Atomkern bzw. Hüllenelektronen. Sie ist die Hauptursache für den Kontrast in Hochauflösungsaufnahmen und für Intensitätsunterschiede in Beugungsaufnahmen. Bei der inelastischen Streuung kann es sich um Phononanregung, Plasmonanregung und Anregung innerer Elektronen handeln.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden sowohl am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen als auch am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart an einem CM30-ST der Firma Philips durchgeführt. Weiterhin wurden elektronenmikroskopischen Untersuchungen am Laboratorium für Elektro-

nenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH) an einem CM200-FEG/ST der Firma Philips durchgeführt.

4.5 Einführung in die metallorganische Abscheidung

Es gibt viele Methoden zur Abscheidung von Metallen auf die unterschiedlichsten Trägermaterialien. Der Fokus in diesem Abschnitt liegt ausschließlich auf Abscheidungsmethoden von Metallen auf mesoporösen Trägermaterialien. Dabei wird schwerpunktmäßig die Herstellung von Katalysatoren betrachtet.

Die industrielle Herstellung von Katalysatoren erfolgt oft nach einer nasschemischen Methode, in der das Trägermaterial in eine Metallsalzlösung getränkt wird. Die so hergestellten Katalysatoren werden weiteren Verarbeitungsschritten wie Trocknung, Formgebung, Kalzinierung und Aktivierung unterzogen, bis das gewünschte Endprodukt erhalten ist. Für diese Nachbearbeitungsverfahren wird ein erheblicher Energieaufwand benötigt. Bedingt durch die Oberflächenspannung wandern die gelösten Stoffe während der Trocknung innerhalb des porösen Trägers zu den kleineren Poren (Kapillaren). Dadurch entsteht ein schlechter Dispersionsgrad. Die Verteilung der aktiven Komponente im Katalysator ist daher oftmals ungleichmäßig [160].

Eine andere Methode für die metallorganische Abscheidung stellt die Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) dar. Die Chemische Gasphasenabscheidung ist ein Prozess, bei dem die Abscheidung eines festen Materials aus der Gasphase durch chemische Reaktion auf einem aktivierten Substrat erfolgt [187]. Die CVD-Abscheidung setzt einen hohen Dampfdruck des Vorläufers (hier: Metallkomplex) und thermisch gekoppelte Transport- und Abscheidungsschritte voraus. Bei der CVD wird der Vorläufer mit Hilfe eines Trägergases in die Abscheidekammer transportiert, wo es an der heißen Oberfläche des Substrates adsorbiert und zu einem Metallatom reduziert wird. Die Zersetzungsprodukte der Reduktion werden nach der anschließenden Desorption von der Substratoberfläche aus der Reaktionsphase transportiert. Eine Variante der klassischen CVD stellt die metallorganische chemische Gasphasendeposition (Metalorganic Chemical Vapour Deposition, MOCVD) bzw. Gasphasenepitaxie (Metalorganic Vapour-Phase Epitaxie, MOVPE) dar. Sie ist ein Verfahren zur Herstellung dünner Schichten, bei dem die Ausgangsmaterialien in Form von metallorganischen Verbindungen angeboten werden, die in einem Trägergasstrom über eine heiße Substratoberfläche geleitet werden. Die Unterscheidung von MOCVD und MOVPE erfolgt nach der erreichten Schichteigenschaft; von MOV-

PE wird i.a. nur gesprochen, wenn es sich um epitaktische³ Schichten auf einkristallinen Substraten handelt [188].

Die Desorption einer adsorbierten Spezies ist ein aktivierter Vorgang bei dem, wie bei einer chemischen Reaktion, eine Aktivierungsenergie $E_{A,Des}$ überwunden werden muss, die betragsmäßig in der Größenordnung der Adsorptionsenthalpie liegt. Wie aus der chemischen Reaktionskinetik bekannt ist, folgt die Desorptionskinetik dem Gesetz von Arrhenius. Bei einer Physisorption liegt die Adsorptionsenthalpie und damit auch $E_{A,Des}$ betragsmäßig bei ca. 30 kJ/mol, bei einer Chemisorption bei ca. 100-150 kJ/mol [160]. Wird die Temperatur zu niedrig gewählt, nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit sehr stark ab. Eine Desorption ist dann im Wesentlichen gehemmt. Beim CVD-Verfahren von anorganischen Metallverbindungen liegen die Betriebstemperaturen oft über 873 K. Bei metallorganischen Verbindungen können mildere Betriebsbedingungen während der CVD-Abscheidung gewählt werden. Trotzdem sind i.d.R. Temperaturen von über 523 K nötig, um eine genügend hohe Reduktionsgeschwindigkeit und eine akzeptable Reinheit des Produktes durch Desorption gewährleisten zu können [7]. Hohe Temperaturen bewirken einerseits eine thermische und mechanische Beanspruchung des Substrates während der Abscheidung, andererseits finden zwischen den adsorbierten Schichten unerwünschte Diffusions- und Reaktionsvorgänge statt. Der Dampfdruck des Vorläufers ist oft zu niedrig und limitiert deshalb die Transport- und Adsorptionskinetik. Aus diesen Gründen ist CVD bei niedrigen Temperaturen und bei der Abscheidung auf mikro- und mesoporösen Trägern nur sehr begrenzt anwendbar.

Einen neuen Ansatz für die Metallabscheidung bietet die Supercritical Fluid Reactive Deposition (SFRD) (s. Kapitel 5.4). Bei dem SFRD-Verfahren stellen die niedrige Viskosität, der hohe Diffusionskoeffizient und die Tatsache, dass die Oberflächenspannung überkritischer Fluide nahezu null ist, eine gute Voraussetzung für die schnelle Penetration der überkritischen Lösung in die Poren des Substrates und damit eine gleichmäßigere Abscheidung des Metallkomplexes innerhalb der Poren dar. Die Trennung von Transportmechanismus (durch das überkritische Fluid) und Abscheidungsmechanismus (durch das Reduktionsmittel H_2) scheint die gleichmäßige Verteilung der Metallschicht im Träger zu begünstigen. Erste Erfolge dieser Methode stammen von Watkins et. al. [7], dem es gelungen ist, gleichmäßige metallische dünne Palladiumfilme (100-200 nm) auf reine bzw. mit Palladium geimpfte Silikaträger mit einer hohen Reinheit zu produzieren. Diese Art der Abscheidung umgeht die oben genannten Limitierungen der CVD bei gleich bleibender bzw. höherer Qualität. Bei der SFRD-Abscheidung wird die metallorganische Verbindung in einem überkritischen Fluid gelöst.

³ die von einem einkristallinen Substrat vorgegebene atomare Ordnung wird auf eine wachsende Schicht übertragen.

Tabelle 4.3: Vergleich der Bedingungen bei der metallorganischen Abscheidung [99].

Eigenschaft	Phase		
	flüssig (nasschemisch)	überkritisch (SFRD)	gasförmig (CVD)
$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	20 – 50	0	0
$c_{\text{Vorläufer}} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	10^{-3}	10^{-5}	10^{-8}
$T_{\text{Abscheidung}} / \text{K}$	298 – 353	313 – 523	> 523

Damit werden Vorläuferkonzentrationen erreicht, die wesentlich höher liegen als bei der metallorganischen CVD [189] (Tabelle 4.3). Die Transportlimitierung entfällt durch die hohen Molenbrüche des Metallkomplexes in der Lösung. Durch die Mischbarkeit des überkritischen Fluids mit dem Reduktionsmittel H_2 kann die Zersetzungsrate des Komplexes deutlich erhöht werden. Die Desorption der Zersetzungsprodukte wird nach der Reduktion durch die Anwesenheit des überkritischen Fluids aufgrund der hohen Löslichkeit begünstigt [7]. Dadurch kann die SFRD im Vergleich zur CVD bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, ohne die Reinheit zu verschlechtern. Überkritische Fluide wie CO_2 adsorbieren nur sehr schwach auf Metalloberflächen und stellen aus diesem Grund keine Konkurrenz für die Metallkomplexe während der Abscheidung dar [7]. Aus diesen Gründen kann SFRD gegenüber nasschemischen Methoden und CVD, wo eine gleichmäßige Verteilung von Metallschichten an porösen Trägern nicht mit Erfolg durchgeführt werden konnte, wesentliche Vorteile haben [190].

5 Versuchsapparaturen und Versuchsdurchführung

5.1 Versuchsapparaturen

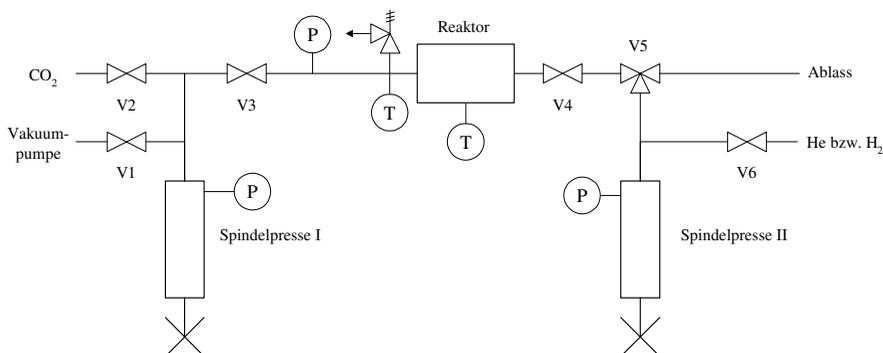


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Anlage zur Durchführung der Abscheideversuche.

Für die Abscheidung von Metallkomplexen auf die in Kapitel 4.3 genannten Trägermaterialien wurde eine neue Apparatur mit auswechselbaren Reaktoren entworfen und aufgebaut (Abbildung 5.1). Es wurden für die Abscheidungen zwei Reaktoren des Typus BR (batch reactor) verwendet (Tabelle 5.1). Der Reaktor I hat ein Reaktionsvolumen von 6 cm³ (Innendurchmesser Ø: 8.5 mm) und ist für Drücke bis 35 MPa bei 473 K ausgelegt, während der Reaktor II ein Reaktionsvolumen von 49 cm³ (Innendurchmesser Ø: 25 mm) hat und bis zu Drücken von 30 MPa bei 473 K betrieben werden kann. Die jeweils gegenüberliegenden Zu- und Abgänge der Reaktoren sind mit einem Metallfilter (Porendurchmesser < 1 µm) versehen, diese dienen einerseits als Diffusionsbarriere für den im Prozess gelösten Metallkomplex und andererseits dazu, die pulverförmigen Silica-Phasen zurückzuhalten. Die Reaktoren werden jeweils über eine Heizschnur (10 Ω / m) beheizt. Unter dem Reaktor II befindet sich ein Magnetrührer der Marke „Variomag Mono direct“ der Firma H+P Labortechnik AG. Damit ist es möglich, das Reaktionsvolumen mit einem Rührfisch zu durchmischen. Die Temperaturmessung innerhalb der Reaktoren erfolgt über ein Thermoelement der Firma „Thermocoax GmbH“, dessen Spitze bis in die jeweiligen Reaktoren hineinragt. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem PID-Regler der Firma „Eurotherm GmbH“. Mittels einer Vakuumpumpe können sämtliche Leitungen sowie der Reaktor evakuiert werden. Der Druck in der Anlage wird mittels zweier Handpumpen mit Spindeltrieb (SP1, SP2) der Firma „Nova Swiss GmbH“ eingestellt.

Tabelle 5.1: Spezifikationen der wichtigsten Komponenten der Anlage zur Durchführung der Abscheideversuche.

	V / cm^3	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$p_{\text{max}} / \text{MPa}$
Reaktor I	6	473	35
Reaktor II	49	473	30
Spindelpresse I (CO_2)	10	-	200
Spindelpresse II (H_2)	5	-	400

Die Druckmessung erfolgt mit einem elektrischen Druckaufnehmer der Klasse 0,1 % der Firma „WIKA GmbH“.

Für die Untersuchung der Phasengleichgewichte der hier verwendeten Stoffsysteme nach der statischen Methode von schwerflüchtigen Stoffen in überkritischem CO_2 wurde eine neue Gleichgewichtsapparatur (Abbildung 5.2) mit einer Sichtzelle der Firma „SITEC“ entworfen und aufgebaut.

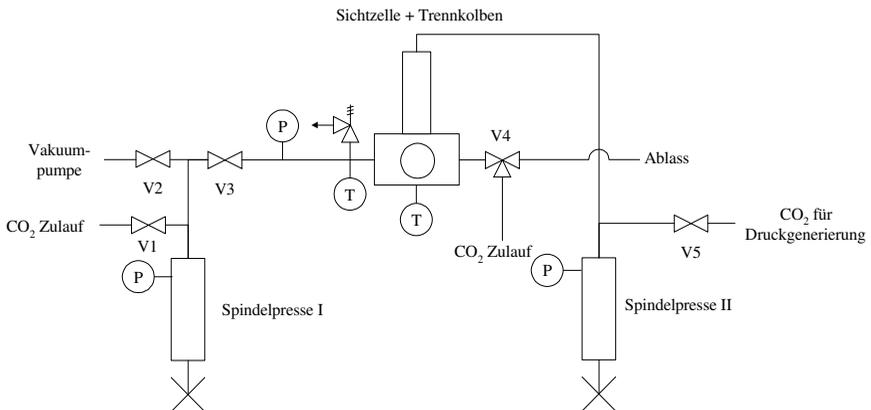


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Anlage zur Untersuchung des Phasengleichgewichtes.

Die Sichtzelle besitzt ein Volumen von 3.3 cm^3 und ist ausgelegt für Drücke bis zu 100 MPa bei 473 K. Die Vorgänge im Zellinneren können durch drei Saphirfenster beobachtet werden. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeit wird das oberste Saphirfenster der Sichtzelle durch einen Trennkolben der Firma „SITEC“ mit 4 cm^3 Hubvolumen ersetzt (Abbildung 5.2). Die Sichtzelle wird über eine Heizmanschette aus Messing beheizt, welche eine gleichmäßige Wärmeleitung innerhalb der Messzelle erlaubt. Die Temperaturmessung

innerhalb der Sichtzelle erfolgt über ein Thermoelement der Firma „Thermocoax GmbH“, dessen Spitze bis in die Mitte der Zelle hineinragt. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem PID-Regler der Firma „Eurotherm GmbH“. Mittels einer Vakuumpumpe können sämtliche Leitungen sowie die Sichtzelle evakuiert werden. Der Druck in der Anlage wird indirekt durch den Trennkolben mittels einer Handpumpe mit Spindeltrieb (Spindelpresse II) der Firma „Desgranges & Huot“ eingestellt (Tabelle 5.2). Die Druckmessung erfolgt mit einem elektrischen Druckaufnehmer der Klasse 0.1 % der Firma „WIKA GmbH“. Auf der Rückseite der Sichtzelle befindet sich ein Magnetrührer der Marke „Variomag Power direct“ der Firma H+P Labortechnik AG. Dieser Magnetrührer ermöglicht es, das Innere der Sichtzelle mit einem entsprechenden Rührfisch zu vermischen. Sämtliche mit dieser Apparatur gemessenen Werte sind in den Tabelle B.1 bis Tabelle B.8 (Anhang B) aufgelistet.

Tabelle 5.2: Spezifikationen der wichtigsten Komponenten der Anlage zur Untersuchung des Phasengleichgewichtes.

	V / cm^3	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$p_{\text{max}} / \text{MPa}$
Sichtzelle	3.3	473	100
Spindelpresse I	10	-	200
Spindelpresse II	14	-	100
Trennkolben ⁴	4	423	100

Um die Zuverlässigkeit der Messergebnisse gewährleisten zu können, wurden sowohl die Druckaufnehmer als auch die Thermoelemente der beiden Anlagen kalibriert. Die Druckkalibrierung erfolgte über eine Druckwaage der Firma „Desgranges et Huot“ im Druckbereich von $p = 0.2 - 16 \text{ MPa}$. Die Standardabweichung der Kalibrierungen bewegte sich zwischen $0.003 - 0.012 \text{ MPa}$. Die Temperaturkalibrierung erfolgte über eine Vergleichsstelle (Millikelvin-Thermometer MKT 25) in einem Temperaturbereich von $T = 303 - 423 \text{ K}$. Die Standardabweichung der Temperaturkalibrierung bewegte sich zwischen 0.05 und 0.29 K (s. Anhang H).

5.2 Messung der Dreiphasenlinie

Für die Bestimmung der Dreiphasenlinie (SLG-Linie) wird aus dem zu untersuchenden Metallkomplex eine Tablette mit einem Volumen von ca. $0,06 - 0,09 \text{ cm}^3$ gepresst. Das vordere Saphirfenster der Sichtzelle wird aufgeschraubt und, nachdem die Tablette im Inne-

⁴ Hubvolumen

ren positioniert wurde, mit einem Drehmoment von 60 Nm wieder verschlossen. Die Heizungen sind ausgeschaltet und alle Ventile bis auf Ventil V3 sind geschlossen. Die Spindel-
 presse I ist bis zum Anschlag zurückgedreht. Das Ventil zur Vakuumpumpe (V2) wird ge-
 öffnet und die Anlage samt Leitungen auf mindestens 10^{-5} MPa evakuiert. Anschließend
 werden die Ventile V2 und V3 geschlossen. Nun wird die Anlage mit CO_2 (über V1) beauf-
 schlagt. Nach dem Druckausgleich zwischen dem CO_2 -Behälter und der Anlage wird V1
 wieder geschlossen. Um einer eventuellen Sublimation der zu untersuchenden Substanz
 während des Aufheizens der Anlage entgegen zu wirken, wird ein Druck in der Sichtzelle
 von 0.5 – 1 MPa über das Ventil V3 eingestellt. Anschließend werden die Heizungen einge-
 schaltet und die Anlage auf die gewünschte Temperatur gebracht. Sobald die Sichtzelle die
 gewünschte Temperatur erreicht hat, wird der gewünschte Anfangsdruck über Ventil V3 und
 der Spindel-
 presse I eingestellt (Abbildung 5.2).

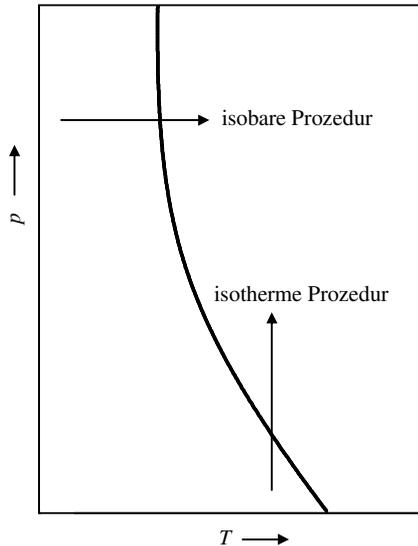


Abbildung 5.3: Prinzipielle Prozesspfade bei den Versuchen zur Bestimmung der SLG-Linie.

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der SLG-Linie. Die erste Möglichkeit besteht
 darin, isotherm den Druck schrittweise zu erhöhen, bis das Schmelzkriterium erreicht wird.
 Für den Fall, dass die SLG-Linie sehr steil verläuft, wird die isotherme Bestimmung der
 Dreiphasenlinie erschwert. Ab einem bestimmten Druck wird in diesem Fall die Temperatur
 isobar bei einer konstanten Heizrate von 0.05 – 0.1 K / min erhöht, bis das Schmelzen auf-
 tritt (Abbildung 5.3). Die SLG-Linie wird nach der „first melting point“ Methode ermittelt
 [117]. Pro Tablette kann ein Messpunkt aufgenommen werden. Nach der Beobachtung des

Schmelzen wird die Heizung ausgeschaltet, der Druck in der Anlage durch das Öffnen von V4 (Ablass) langsam abgesenkt und die Sichtzelle gereinigt. Das Kriterium beim Erreichen des Schmelzpunktes ist bei allen Versuchen die deutliche Abrundung der Ecken an den inneren Kanten der Tablette, wie in Abbildung 5.4 dargestellt wird.

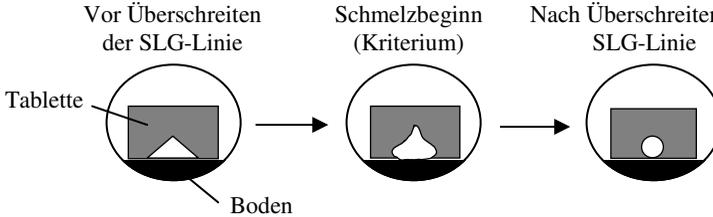


Abbildung 5.4 Vorgang des Schmelzens einer Tablette bei der Messung der SLG-Linie.

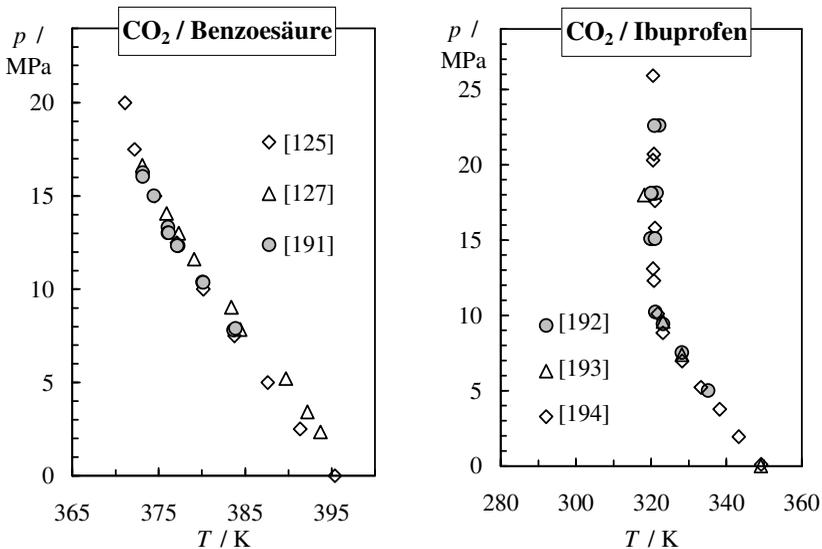


Abbildung 5.5 Messwerte der SLG-Linien für die Systeme CO₂ / Benzoessäure (links) und CO₂ / Ibuprofen (rechts).

Die Funktionstüchtigkeit der Anlage und des Messverfahrens wurden durch Vergleichsmessungen der Stoffsysteme CO₂ / Benzoessäure [125,127,191] und CO₂ / Ibuprofen [192,193,194] überprüft. Die Ergebnisse der Messung der SLG-Linie für das Stoffsystem CO₂ / Benzoessäure wurden mit Messwerten von Wilken et al. [125] und Fukné-Kokot et al. [127] verglichen. Die eigenen Messwerte für die SLG-Linie von Benzoessäure in CO₂ stim-

men sehr gut mit den von Wilken et al. überein; so beträgt die mittlere prozentuale Abweichung bei der Schmelztemperatur weniger als 0.07 % (Abbildung 5.5, links). Ein analoges Bild ergibt sich für das Stoffsystem CO_2 / Ibuprofen (Abbildung 5.5, rechts), hier wurden die eigenen Messungen mit denen von M. Charoenchaitrakool et al. [193] und Uchida et al. [194] verglichen. Die mittlere prozentuale Abweichung bei der Schmelztemperatur beträgt weniger als 0.29 %.

5.3 Messung der Gleichgewichtslöslichkeit

Für die Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeit wird eine definierte Menge des Feststoffes mit einer Mettler Toledo AT1004 (Genauigkeit ± 0.001 g) direkt in einen Vorlagebehälter eingewogen. Das vordere Fenster der Sichtzelle wird geöffnet und der Vorlagebehälter mit Magnetfisch in die Sichtzelle vorgelegt. Das Fenster wird mit einem Drehmoment von 60 Nm wieder verschlossen. Alle Ventile bis V3 sind verschlossen. Neben der definierten Menge an Feststoff wird die Anlage ebenfalls mit einer vorher definierten Menge an CO_2 beaufschlagt. Dies erfolgt durch Differenzwiegung eines CO_2 -Druckbehälters ($V = 0.9 \text{ dm}^3$) mit einer Mettler Toledo PM6100 (Genauigkeit ± 0.02 g). Der CO_2 -Druckbehälter wird über eine Kapillare an V4 angeschlossen. Durch das Öffnen der Ventile V4 (Zulauf) und V2 wird die Anlage auf $5 \cdot 10^{-6}$ MPa evakuiert. Nach erfolgter Evakuierung werden die Ventile V4 und V3 geschlossen. Das Ventil des CO_2 -Druckbehälters wird vollständig geöffnet. Der CO_2 -Druckbehälter wird auf die Mettler Toledo PM6100 gestellt und tariert. Das Ventil V4 wird ganz langsam geöffnet und die Anlage mit der vorher festgelegten Menge an CO_2 beaufschlagt. Dazu wird in situ die Massenänderung (Mettler Toledo PM6100) des CO_2 -Druckbehälters registriert. Nachdem die erforderliche Menge an CO_2 in die Anlage überführt wurde, wird Ventil V4 geschlossen und der CO_2 -Druckbehälter in ein Flüssig-Stickstoffbad gelegt um das restliche CO_2 in der Kapillare zwischen V4 und dem CO_2 -Druckbehälter zurück in den Druckbehälter zu kondensieren. Nach 10 min wird das Ventil des CO_2 -Druckbehälters geschlossen und der Druckbehälter von der Kapillare getrennt. Nachdem der CO_2 -Druckbehälter wieder Raumtemperatur erreicht hat, wird er erneut gewogen und die Differenz ergibt die Menge an CO_2 in der Anlage. Die Heizungen der Anlage werden eingeschaltet und die Anlage auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Druck in der Sichtzelle wird über die Spindelpresse II, welche ebenfalls mit CO_2 beaufschlagt ist, und über den daran angeschlossenen Trennkolben (s. Abbildung 5.2) eingestellt. Nachdem die Anlage die gewünschte Versuchstemperatur erreicht hat, wird der Druck in der Sichtzelle bis auf maximal 50 MPa erhöht. Damit der Auflösungsprozess des Feststoffes beschleunigt wird, wird der Magnetrührer mit einer Drehzahl von max 500 U / min (bei 5 W) eingeschaltet. Nachdem der Feststoff komplett in Lösung gegangen ist, wird der Magnetrührer ausgeschaltet und der Druck über die Spindelpresse II isotherm erniedrigt. Die Löslichkeitsgrenze wird durch Ausfällen bzw. Auskristallisieren des Feststoffes visuell bestimmt. Nach erfolgter Fällung des Feststoffes wird der Druck wieder erhöht, damit der Feststoff wieder in

Lösung geht. Diese Prozedur wird insgesamt dreimal wiederholt. Somit wurde jeder Messpunkt für sich gesehen insgesamt dreimal reproduziert.

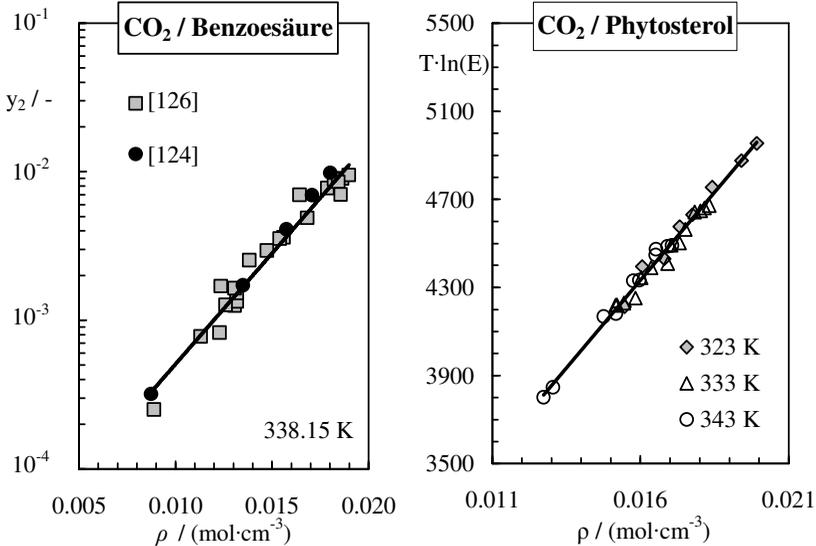


Abbildung 5.6: Logarithmische Auftragung des Gleichgewichtsmolenbruchs für das System $\text{CO}_2 / \text{Benzoessäure}$ für die 338.15 K -Isotherme über der Dichte von reinem CO_2 aus [126, 191] (links) und Auftragung der Gleichgewichtslöslichkeit von Phytosterol in CO_2 aus [126, 191] über der Dichte von reinem CO_2 nach dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ (rechts).

Die Funktionstüchtigkeit der Anlage wurde sowohl mit Vergleichsmessungen als auch durch Konsistenzprüfung der Messergebnisse mit dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ (s. Kapitel 3.3.3) überprüft. Für die Vergleichsmessungen wurden die Systeme $\text{CO}_2 / \text{Benzoessäure}$ [126, 191] und $\text{CO}_2 / \text{Phytosterol}$ [126, 191] gewählt. Bei Benzoessäure handelt es sich um eine sehr ausführlich charakterisierte Substanz mit einer vergleichsweise hohen Löslichkeit in CO_2 . Wogegen Phytosterol eine vergleichsweise geringe Löslichkeit in CO_2 besitzt (Abbildung 5.6). Aus der logarithmischen Auftragung des Gleichgewichtsmolenbruchs von Benzoessäure in CO_2 über der Dichte von reinem CO_2 bei 338.15 K (Abbildung 5.6, links) sieht man sehr deutlich, dass die eigenen Messwerte [126] mit denen von Kurnik et al. [124] auf einer Geraden liegen. Nach dem Ansatz von Kumar und Johnston (s. Kapitel 3.3.2) zeigt dies, dass die Messungen in sich konsistent sind. Damit die Funktionstüchtigkeit der Anlage auch für weniger gut lösliche Stoffe gewährleistet ist, wurde das Stoffsystem $\text{CO}_2 / \text{Phytosterol}$ gewählt. Da es für das Stoffsystem $\text{CO}_2 / \text{Phytosterol}$ keine Vergleichsmessungen gibt, wurde zur Beurteilung der Güte der Messungen der Ansatz von

„Méndez-Santiago und Teja“ herangezogen. Dieser besagt, dass bei einer Auftragung des Ausdruckes $T \ln E$ über der Dichte ρ des reinen Lösungsmittels die Messwerte der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 bei unterschiedlichen Temperaturen auf einer Geraden liegen [153]. Abbildung 5.6, rechts, zeigt die Löslichkeit von Phytosterol in CO_2 bei 323 K, 333 K und 343 K entsprechend der Auftragung nach Méndez-Santiago und Teja. Zur Bestimmung des Ausdruckes $T \ln E$ mit $E = y_2 p / p_{s20}$ wurde der jeweilige Sublimationsdruck p_{s20} von Phytosterol aus Messwerten von Singh et al. [195] entnommen bzw. aus diesen Werten linear extrapoliert. Wie man sieht, liegen alle Messwerte auf einer Geraden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Messwerte in sich konsistent sind.

5.4 Abscheideexperimente

Für die Abscheideversuche stehen zwei Reaktoren (Reaktor I und Reaktor II) mit 6 bzw. 49 cm³ Innenvolumen zur Verfügung. Die Einwaage des Metallkomplexes bzw. des Trägermaterials erfolgt mit einer Mettler Toledo AT1004 (Genauigkeit ± 0.001 g). Zur Beladung des Reaktor I mit Metallkomplex und Trägermaterial wird dieser zuerst auf einer Seite verschlossen und hochkant aufgestellt. Von der verbleibenden offenen Reaktorseite wird zuerst eine definierte Menge des Trägermaterials und anschließend darauf eine definierte Menge des Metallkomplexes vorgelegt. Dabei wird darauf geachtet, dass sich die Schichten aus Metallkomplex und Trägermaterial nicht miteinander vermischen. Alternativ dazu wird der Reaktor I gleich mit einer physikalischen Mischung aus Metallkomplex und Trägermaterial befüllt. Anschließend wird auch diese zweite Öffnung des Reaktor I verschlossen. Reaktor II wird horizontal beladen. Das Trägermaterial wird in einer Metallschale eingewogen und wie bei Reaktor I zuerst in den Reaktor vorgelegt. Anschließend wird ein Rührfisch in den Reaktor gelegt und darauf folgend eine zweite, kleinere Metallschale mit dem Metallkomplex. Nach dem Befüllen wird der Reaktor II verschlossen. Die Reaktoren werden so in die Anlage eingebaut, dass der Metallkomplex im späteren Versuch zuerst mit CO_2 in Berührung kommt und das Trägermaterial zuerst mit H_2 bzw. He (s. Abbildung 5.1). Nach der Remontage des Reaktors an die Anlage werden alle Ventile geschlossen. Das Ventil zur Vakuumpumpe V1 wird geöffnet und die Anlage bis Ventil V3 evakuiert. Anschließend wird Ventil V3 langsam geöffnet, damit bei der Evakuierung des Reaktors keine zu starken Turbulenzen entstehen. Durch das Öffnen der Ventile V4 und V5 (Spindelpresse II) kann der Rest der Anlage evakuiert werden. Nachdem die Anlage auf wenigstens 10^{-5} MPa evakuiert ist, werden die Ventile V1, V3, und V4 geschlossen. Die Spindelpresse II (s. Abbildung 5.1) wird sodann durch Ventil V6 mit H_2 bzw. He beaufschlagt. Das Beaufschlagen des Reaktors mit CO_2 erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird das Ventil V2 zu dem CO_2 – Reservoir ganz geöffnet und anschließend über V3 ein Druck von maximal 4.7 MPa im Reaktor eingestellt. Das Ventil V2 wird wieder verschlossen und die Heizungen der Anlage werden eingeschaltet. Nachdem die Anlage die gewünschte Betriebstemperatur erreicht hat, wird das Ventil V3 ganz geöffnet und der gewünschte Betriebsdruck im Reaktor durch Verkleinern des

Volumens der Spindelpresse I eingestellt. Nach Erreichen des Betriebsdrucks wird das Ventil V3 wieder geschlossen und der Magnetrührer eingeschaltet. Nach einer Imprägnierungszeit von minimal zwei Stunden kann der Metallkomplex im Reaktor mit H_2 isotherm und isobar reduziert werden. Dazu wird zuerst der Druck in der Spindelpresse I auf das gleiche Druckniveau wie im Reaktor gebracht. Anschließend wird das Ventil V3 geöffnet. Der Druck von H_2 wird ebenfalls durch Änderung des Volumens der Spindelpresse II auf das Druckniveau des Reaktors gebracht. Anschließend wird V4 geöffnet.

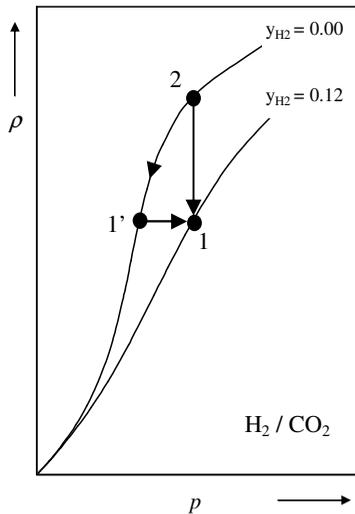


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Superpositionsprinzips zur Bestimmung der Anzahl der Spindelumdrehungen.

Die H_2 – Konzentration wird über die Anzahl der Spindelumdrehungen der Spindelpresse I eingestellt. Während der Druck in der Spindelpresse I reduziert wird, muss im Gegenzug gleichzeitig der Druck in der Spindelpresse II so erhöht werden, dass sich die Abscheidebedingungen im Reaktor bzgl. Druck und Temperatur um maximal $\Delta p = \pm 0.01$ MPa und $\Delta T = \pm 1$ K verändern. Die Bestimmung der Anzahl der Spindelumdrehungen erfolgt im Vorfeld eines Versuches und beruht auf dem „Superpositionsprinzip“ (Abbildung 5.7). Die Bestimmung der Gemischdichten des Systems H_2 / CO_2 bei den jeweiligen erforderlichen Temperaturen, Drücken und H_2 - Molenbrüchen erfolgt über die Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung [138] und den zwei binären Wechselwirkungsparameter $k_{ij} = 0.044276$ und $l_{ij} = 0.010165$ aus der van-der-Waals-Mischungsregel (s. Kapitel 3.3.1). Die zwei binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} und l_{ij} wurden durch Anpassung an Messwerte des Sys-

tems H₂ / CO₂ von Tsang et al. [196] bei 220 K mit dem Programm PE2000[®] der Thermische Verfahrenstechnik der TU Hamburg-Harburg bestimmt. Zuerst wird die Gemischdichte der gewünschten H₂ / CO₂ – Mischung bei dem gewünschten Druck und Temperatur berechnet (Abbildung 5.7, Punkt 1). Anschließend wird der entsprechende Druck von reinem CO₂ bei dieser Gemischdichte von H₂ / CO₂ bestimmt (Abbildung 5.7, Punkt 1'). Ausgehend von den gewünschten Abscheidebedingungen (Abbildung 5.7, Punkt 2) wird nun die Anzahl der Spindelumdrehungen der Spindelpresse I bis zum Erreichen des CO₂ – Drucks, welcher zur gewünschten Gemischdichte von H₂ / CO₂ gehört (Abbildung 5.7, Punkt 1') gezählt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Modellierung des Phasenverhaltens von Metallkomplexen in CO₂ bzw. He

6.1.1 He / CO₂ System

Die Berechnung der SLG-Linie und der Gleichgewichtslöslichkeit mit kubischen Zustandsgleichungen erfolgte mit einem am ITTK entwickelten Softwarepaket. Zur Überprüfung der Güte der Peng-Robinson- (PR-EoS) und der Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung (RKS-EoS) wurde zunächst die Dichte von reinem CO₂ und He bei 308 K, 313 K, 328 K und 353 K und Drücken bis 50 MPa mit den beiden oben genannten Zustandsgleichungen berechnet. Diese Werte wurden dann mit den hochgenauen Werten vom National Institute of Standards and Technology (NIST) [158] verglichen. Für den Vergleich wurde der sogenannte AARD-Wert (Average Absolute Relative Deviation) verwendet:

$$\% AARD = \frac{100}{N} \sum_i \frac{|z_i^{ber} - z_i^{exp}|}{z_i^{exp}} \quad (6.1)$$

Die für die Berechnung der Dichte notwendigen Reinstoffdaten ω , T_c und p_c wurden von Diefenbacher et al. [197] und Platzer et al. [198] übernommen (Tabelle 6.1). Wie man in Tabelle 6.2 erkennen kann, wird die Dichte von reinem CO₂ im betrachteten Zustandsbereich von der PR-EoS etwa um den Faktor 2.5 besser wiedergegeben als mit der RKS-EoS. Die Dichte von reinem He wird im hier betrachteten Zustandsbereich mit der PR-EoS und mit der RKS-EoS annähernd gleich gut wiedergegeben (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.1: Molmasse M , kritische Druck p_c , kritische Temperatur T_c , azentrischer Faktor ω , Schmelztemperatur T_m und -enthalpie Δh_m der untersuchten Stoffe aus [206].

	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	p_c / MPa	T_c / K	$\omega / -$	T_m / K	$\Delta h_m / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
^{a)} CO ₂	44.01	7.38	304.2	0.224	-	-
^{b)} He	4.00	0.23	5.2	-0.365	-	-
Pt(COD)Me ₂	333.34	3.27 ^{c)}	807.5 ^{c)}	0.485 ^{d)}	380.0 ^{e)}	57.65 ^{e)}
Cu(thd) ₂	430.05	2.15 ^{c)}	703.9 ^{c)}	0.395 ^{d)}	472.4 ^{e)}	70.06 ^{e)}

^{a)} [197], [198] ^{b)} [199] ^{c)} Wilson & Jasperson [146] ^{d)} Edminster [147]

^{e)} eigene DSC-Analyse (s. Anhang E)

Tabelle 6.2: Mittlere prozentuale Abweichung (AARD-Wert) zwischen den mit der PR-EoS bzw. der RKS-EoS berechneten Werte der Dichte ρ von reinem CO₂ bzw. He aus [206] und den Daten von NIST [158].

	308 K		313 K		323 K		353 K	
	CO ₂	He						
PR-EoS	3.21 %	1.87 %	3.13 %	1.83 %	2.92 %	1.77 %	2.20 %	1.59 %
RKS-EoS	7.89 %	1.80 %	7.85 %	1.80 %	7.75 %	1.78 %	7.30 %	1.74 %

Das Exzessvolumen V^E gibt für eine reale Mischung die Differenz des Volumens zwischen der realen und der idealen Mischung an. Das Exzessvolumen wird durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen und berechnet sich aus dem Molvolumen der Mischung \bar{V} , dem Molvolumen der Reinstoffe V_i und den dazugehörigen Molenbrüchen y_i wie folgt.

$$V^E = \bar{V}(T, p, y_i) - [y_1 \cdot V_1(T, p) + (1 - y_1) \cdot V_2(T, p)] \quad (6.2)$$

Abbildung 6.1 (links) zeigt den Einfluss der Temperatur auf das Exzessvolumen. Dieses verringert sich mit steigender Temperatur von maximal 83 cm³/mol bei 9.1 MPa und 313 K auf maximal 31 cm³/mol bei 11.9 MPa und 353 K. Dies entspricht einer Abnahme des Exzessvolumens um den Faktor 2.7. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum des Exzessvolumens von 9.1 MPa bei 313 K um 2.8 MPa auf 11.9 MPa bei 353 K. Die Erhöhung der He-Konzentration hat im Vergleich zur Temperaturerhöhung nur einen geringen Einfluss auf das Exzessvolumen (Abbildung 6.1, rechts). So erhöht sich bei einer Temperatur von

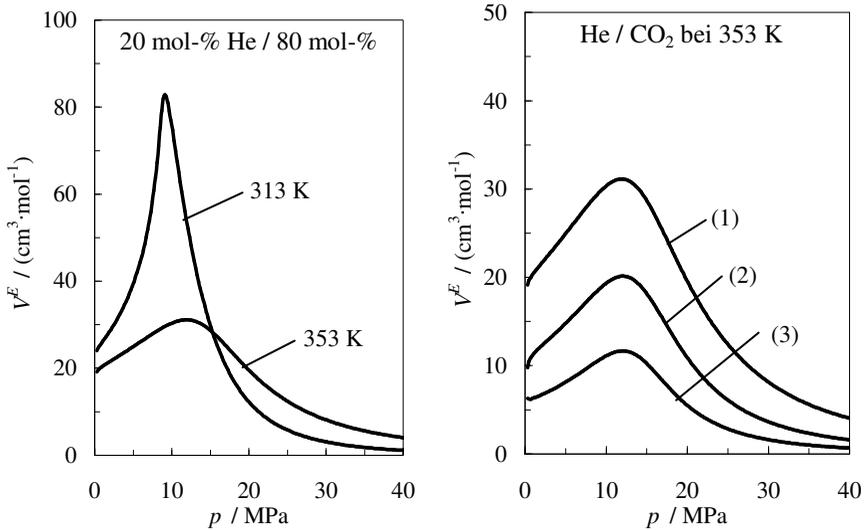


Abbildung 6.1: Links: Das mit der PR-EoS berechnete Exzessvolumen von einer Mischung aus 20 mol-% He und 80 mol-% CO₂ bei 313 K und 353 K. Rechts: Das mit der PR-EoS berechnete Exzessvolumen für eine Mischung aus (1) 20 mol-% He und 80 mol-% CO₂, (2) 10 mol-% He und 90 mol-% CO₂ und (3) 5 mol-% He und 95 mol-% CO₂ bei 353 K aus [206].

353 K das Exzessvolumen von maximal 12 cm³/mol bei einer Mischung aus 5 mol-% He und 95 mol-% CO₂ auf maximal 31 cm³/mol bei einer Mischung aus 20 mol-% He und 80 mol-% CO₂. Dies entspricht einer Zunahme des Exzessvolumens um den Faktor 2.7 [206].

6.1.2 Metallkomplex in CO₂ bzw. He

Zur Berechnung des Phasenverhaltens von CO₂ / Pt(COD)Me₂, He / Pt(COD)Me₂ und von CO₂ / Cu(thd)₂ mit Hilfe der PR-EoS bzw. RKS-EoS werden für die reinen Metallkomplexe die entsprechenden Reinstoffgrößen ω , T_c und p_c (Tabelle 6.1) benötigt. Diese sind in der Regel nicht messbar. Daher erfolgt die Abschätzung von T_c und p_c unter Zuhilfenahme der Gruppenbeitragsmethode nach Wilson & Jasperson, unter Vernachlässigung des Metallatoms, während der azentrische Faktor ω mit dem Ansatz von Edminster abgeschätzt wird (s. Kapitel 3.3.1).

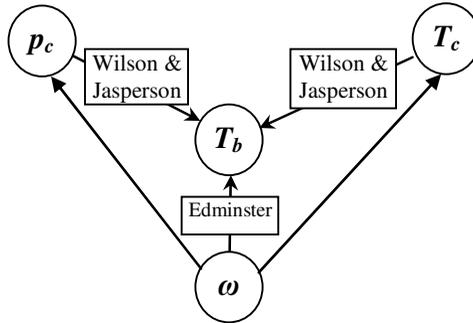


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Abhängigkeiten bei der Bestimmung der Reinstoffgrößen ω , T_c und p_c von der Normalsiedetemperatur T_b .

Betrachtet man die zur Bestimmung der oben genannten Reinstoffgrößen benötigten Gleichungen Gl. (3.23), Gl. (3.24) und Gl. (3.25), so stellt man fest, dass alle drei Gleichungen die Normalsiedetemperatur T_b als Reinstoffparameter benötigen (Abbildung 6.2). Daher wurde für die Berechnung des Phasenverhaltens der binären Mischungen aus Metallkomplex und überkritischem Fluid mit der PR-EoS und der RKS-EoS neben dem binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} ($l_{ij} = 0$, s. Kapitel 3.3.1) auch die Siedetemperatur T_b des Metallkomplexes an Messwerte der SLG-Linie und an Löslichkeitsdaten des jeweiligen Stoffsystems angepasst. Dazu wird in einem ersten Schritt mit der PR-EoS bzw. mit der RKS-EoS für eine konstante Temperatur die Gleichgewichtslöslichkeit bei unterschiedlichen binären Wechselwirkungsparametern und bei konstanter Normalsiedetemperatur, berechnet. Die Güte der jeweiligen Anpassung wird mit dem AARD-Wert (vgl. Kapitel 6.1.1) bestimmt. Trägt man die AARD-Werte über die jeweiligen dazugehörigen binären Wechselwirkungsparameter auf, erhält man eine Parabel dessen Minimum den optimalen binären Wechselwirkungsparameter bei der dazugehörigen Normalsiedetemperatur darstellt (Abbildung 6.3). Dieser Vorgang wird bei unterschiedlichen Normalsiedetemperaturen wiederholt. Damit erhält man zu jeder Normalsiedetemperatur eine neue Parabel mit einem neuen Minimum. Trägt man diese Parabeln in ein gemeinsames Diagramm ein, so erkennt man sehr deutlich, dass die Minima wiederum eine Parabel bilden (Abbildung 6.3). Das Minimum dieser Parabel stellt die optimale Kombination zwischen dem binären Wechselwirkungsparameter und der dazugehörigen Normalsiedetemperatur dar, mit der man die Gleichgewichtslöslichkeit bei der gegebenen Temperatur am besten beschreiben kann. In einem zweiten Schritt wird analog zum ersten Schritt die optimale Kombination zwischen dem binären Wechselwirkungsparameter und der Normalsiedetemperatur zur Beschreibung der SLG-Linie bestimmt. Bei der SLG-Linie hingegen liegen die Minima der jeweiligen Parabeln in erster Näherung auf einer Geraden (Abbildung 6.3, links oben).

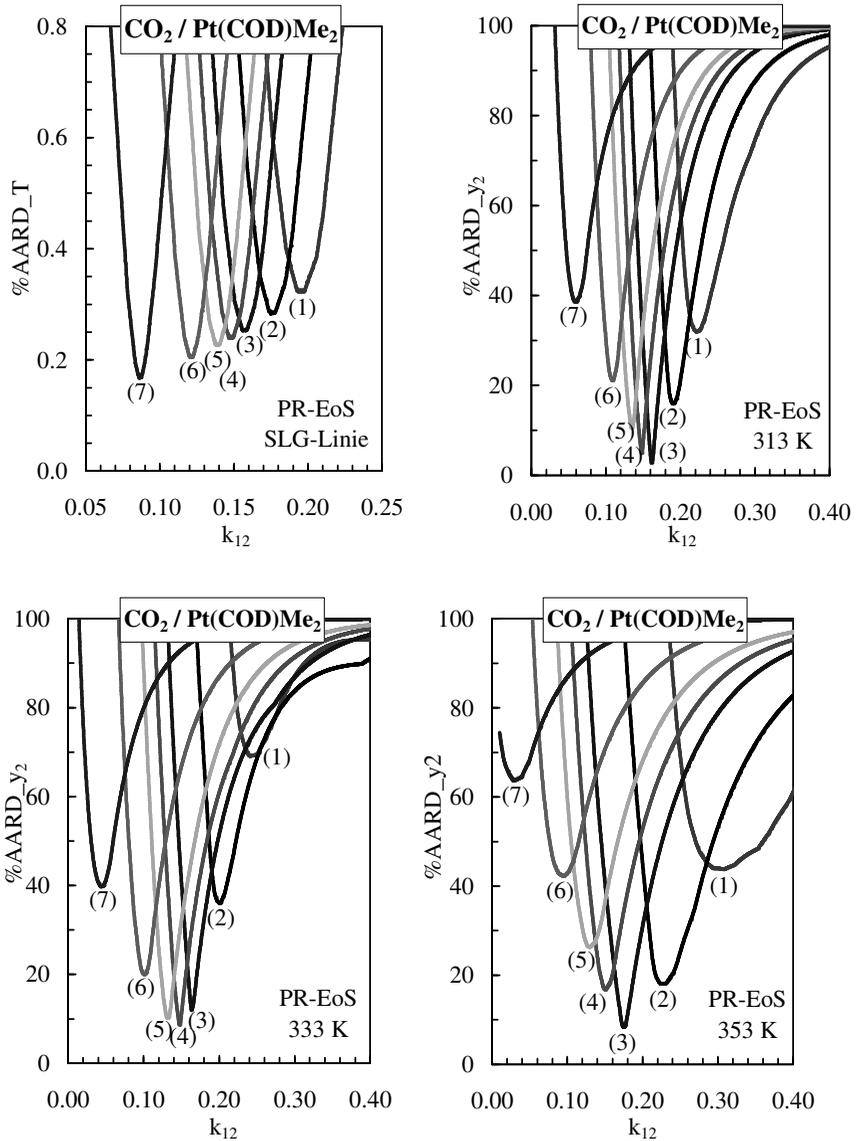


Abbildung 6.3: Beschreibung der Güte der Anpassung an Messwerte der SLG-Linie (links, oben) und der Gleichgewichtslöslichkeit bei 313, 333 und 353 K von CO₂ / Pt(COD)Me₂ mit der PR-EoS für unterschiedliche k_{12} -Werte und bei unterschiedlichem T_b : (1) 500 K, (2) 525 K, (3) 550 K, (4) 562.5 K, (5) 575 K, (6) 600 K, (7) 650 K.

Damit man nun für ein Stoffsystem die Gleichgewichtslöslichkeit zu jeder beliebigen Temperatur und die SLG-Linie mit einem einzigen Parametersatz (k_{ij} und T_b) beschreiben kann, wird der Parametersatz ausgewählt, welcher sowohl die Gleichgewichtslöslichkeit und die SLG-Linie des Stoffsystems am besten wieder gibt (Abbildung 6.4, Tabelle D.2 im Anhang D).

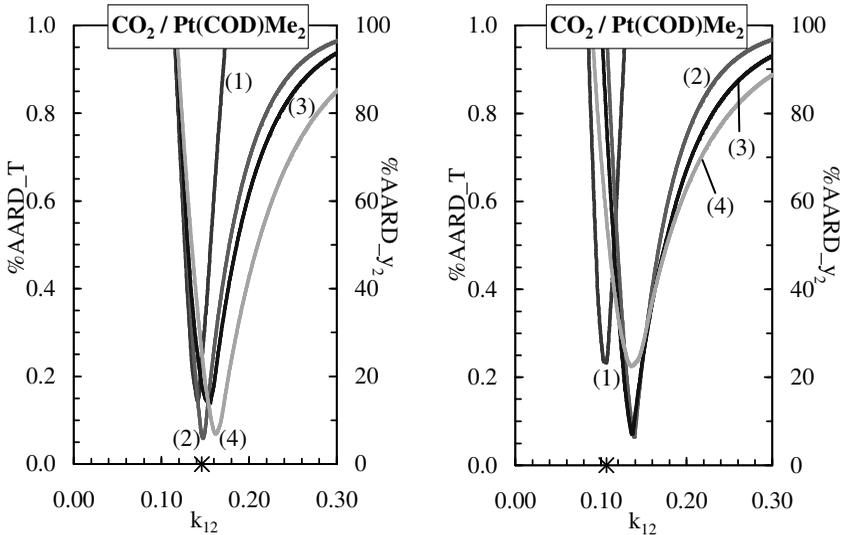


Abbildung 6.4: Beschreibung der Güte der Anpassung an Messwerte der SLG-Linie und der Gleichgewichtslöslichkeit bei 313, 333 und 353 K von $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit der PR-EoS (links) und mit der RKS-EoS (rechts) für unterschiedliche k_{12} -Werte und für eine Siedetemperatur $T_b = 562.5 \text{ K}$ (der Stern markiert den für die spätere Anpassung jeweils verwendete k_{12} -Wert). (1) SLG-Linie, (2) 313 K, (3) 333 K, (4) 353 K.

Die Bestimmung von k_{ij} und T_b für $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ erfolgte nach der oben beschriebenen Methode durch Anpassung an Daten der SLG-Linie (Abbildung 6.5) und der Gleichgewichtslöslichkeit bei 313 K, 333 K und 353 K (Abbildung 6.6). Für die Anpassung wurden die Daten der SLG-Linie der Stoffsysteme $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$, $\text{He} / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ bestimmt (Abbildung 6.5). Die SLG-Linie von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 wurde in einem Druckbereich von 0.1 bis 25.7 MPa und bei Temperaturen von 360 bis 380 K vermessen. Dabei konnte mit zunehmendem Druck eine starke Absenkung der Schmelztemperatur um ca. 20 K bei 25.7 MPa beobachtet werden. Das System $\text{He} / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ wurde als Modellsystem für das Stoffsystem $\text{H}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ verwendet da He, bedingt durch ähnliche Lenard-Jones-Parameter, als Modells substanz für H_2 betrachtet werden kann. Die

SLG-Linie von Pt(COD)Me₂ in He wurde in einem Druckbereich von 0.1 bis 25.8 MPa und bei Temperaturen von 380 bis 384 K vermessen. Mit zunehmendem Druck wird eine Erhöhung der Schmelztemperatur um bis zu 4 K bei 25.8 MPa beobachtet [206]. Die SLG-Linie von Cu(thd)₂ in CO₂ wurde in einem Druckbereich von 0.1 bis 19.7 MPa und Temperaturen von 398 bis 472 K experimentell bestimmt.

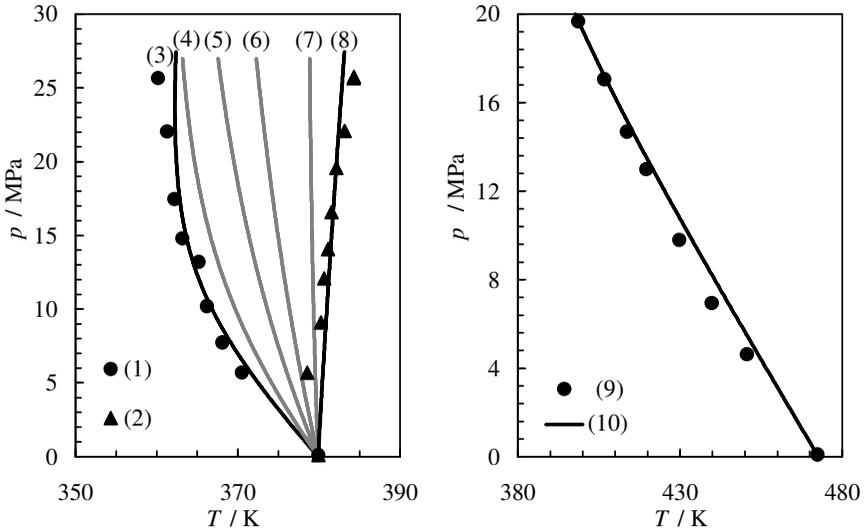


Abbildung 6.5: Messwerte der SLG-Linie von (1) Pt(COD)Me₂ in CO₂ bzw. von (2) Pt(COD)Me₂ in He (links) und von (9) Cu(thd)₂ in CO₂ (rechts). Die durchgezogenen Linien wurden jeweils mit der PR-EoS berechnet: (3) CO₂ / Pt(COD)Me₂, (4) 20 mol-% He / 80 mol-% CO₂ / Pt(COD)Me₂, (5) 50 mol-% He / 50 mol-% CO₂ / Pt(COD)Me₂, (6) 70 mol-% He / 30 mol-% CO₂ / Pt(COD)Me₂, (7) 90 mol-% He / 10 mol-% CO₂ / Pt(COD)Me₂, (8) He / Pt(COD)Me₂, (10) CO₂ / Cu(thd)₂ aus [206].

Der Vergleich mit Pt(COD)Me₂ in CO₂ zeigt, dass bei dem System CO₂ / Cu(thd)₂ eine wesentlich stärkere Absenkung der Schmelztemperatur auftritt, diese beträgt ca. 74 K bei 19.7 MPa. Im Anschluss an die Messung der SLG-Linie von CO₂ / Pt(COD)Me₂ und CO₂ / Cu(thd)₂ wurde nochmals die Schmelztemperatur und –enthalpie der Metallkomplexe mittels DSC bestimmt (Abbildung E.2 und Abbildung E.3 im Anhang E). Dabei ergaben sich bei beiden Metallkomplexen nur geringe Unterschiede zwischen der vor und der nach der Messung der SLG-Linie bestimmten Schmelztemperatur und –enthalpie. So beträgt bei Pt(COD)Me₂ die Änderung der Schmelztemperatur 0.1 K und die der Schmelzenthalpie 1.2 %. Bei Cu(thd)₂ ändert sich die Schmelztemperatur um 0.3 K und die Schmelzenthalpie um 4.5 % [206]. Der Vergleich zwischen den am Institut für Technische Chemie, ITC-CPV, des

Forschungszentrum Karlsruhe [200] und den eigenen gemessenen Werten für die Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei 313 K und 353 K und der mit der PR-EoS bzw. RKS-EoS berechneten Gleichgewichtslöslichkeit bei diesen Temperaturen zeigt, dass die PR-EoS die experimentellen Werte wesentlich besser wiedergibt als die RKS-EoS (Tabelle 6.3). Daher werden für die theoretischen Betrachtungen des SFRD-Verfahrens bzgl. der Effizienz der Abscheidung nur die mit der PR-EoS berechneten Werte der Gleichgewichtslöslichkeit verwendet.

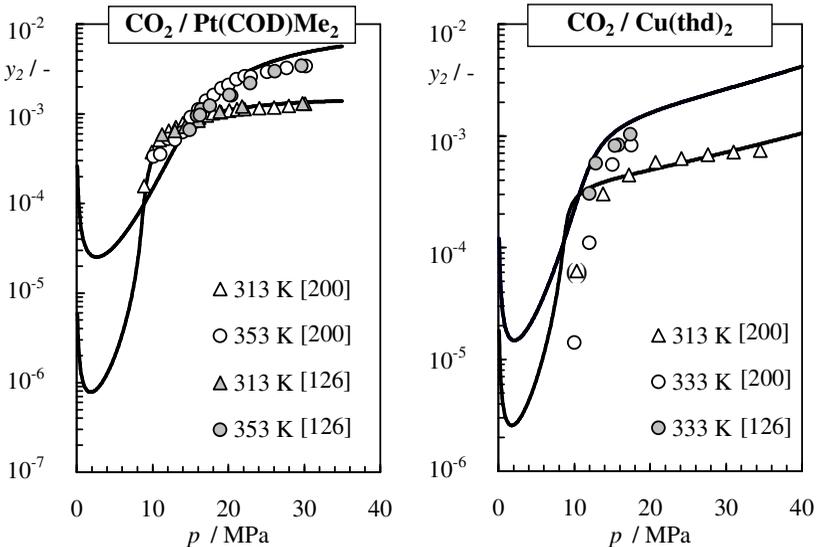


Abbildung 6.6: Links: Mit der PR-EoS berechnete Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei 313 und 353 K. Rechts: Mit der PR-EoS berechnete Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 bei 313 K und 333 K aus [206].

Die Bestimmung von k_{ij} und T_b für $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ erfolgte durch Anpassung an Daten der SLG-Linie (Abbildung 6.5) und der Gleichgewichtslöslichkeit bei 313 K und 333 K (Abbildung 6.6, rechts). Eine Anpassung an Daten der Gleichgewichtslöslichkeit bei 333 K gelang nur ungenügend (Tabelle 6.3). Die berechnete Gleichgewichtslöslichkeit zeigt bei 313 K den für solche Systeme typischen Verlauf und stimmt tendenziell mit den Werten von Lagalante et al. [167] überein (Tabelle 6.3, Abbildung 6.6). Lässt man den Wert bei 10 MPa außer Acht, so verringert sich der AARD-Wert auf 9.92 % für die PR-EoS bzw. auf 10.06 % für die RKS-EoS. Diese Vernachlässigung rechtfertigt sich aus der Tatsache, dass in diesem Zustandsbereich Messungen, bedingt durch die starke Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslöslichkeit, sehr schwierig sind.

Die Berechnung der Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in der binären Mischung He / CO₂ basiert auf den drei binären Randsystemen CO₂ / Pt(COD)Me₂, He / Pt(COD)Me₂ und He / CO₂; wobei der binäre Wechselwirkungsparameter für das System He / CO₂ durch Anpassung an Daten der Gemischdichte von He / CO₂ mit $y_{\text{He}} = 0.15$ bestimmt wurde [201, 206]. Mithilfe dieser binären Wechselwirkungsparameter konnte mit der PR-EoS für das ternäre System He / CO₂ / Pt(COD)Me₂ der Einfluss der He-Konzentration auf die SLG-Linie und auf die Gleichgewichtslöslichkeit untersucht werden (Abbildung 6.5 und Abbildung 6.7). So verschiebt sich die SLG-Linie bei einer He-Konzentration von 20 mol-% um maximal 3.1 K zu höheren Temperaturen hin. Dieser Effekt verstärkt sich mit steigender He-Konzentration deutlich. So erhöht sich die Schmelztemperatur bei einem Druck von 15.5 MPa von ursprünglich 363.41 K auf 371.14 K bei einer He-Konzentration von 50 mol-% (Abbildung 6.5). Einen ausgeprägteren Effekt kann man bei der mit der PR-EoS berechneten Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in einer Mischung aus He und CO₂ beobachten (Abbildung 6.7) [206]. Mit steigender He-Konzentration nimmt die Gleichgewichtslöslichkeit deutlich ab. So verringert sich bei 313 K und bei einem Druck vom 15.5 MPa die Gleichgewichtslöslichkeit von ursprünglichen $8.69 \cdot 10^{-4}$ (mol Pt(COD)Me₂ / mol Mischung) auf $2.21 \cdot 10^{-4}$ bei Zugabe von 10 mol-% He bzw. auf $4.33 \cdot 10^{-5}$ bei Zugabe von 20 mol-% He. Dies entspricht einer Abnahme der Gleichgewichtslöslichkeit um den Faktor 4 bzw. 20. Ähnlich verhält es sich bei der Gleichgewichtslöslichkeit bei 353 K. Bei einem Druck von 15.5 MPa verringert sich hier die Gleichgewichtslöslichkeit von ursprünglichen $9.17 \cdot 10^{-4}$ mol/mol auf $3.49 \cdot 10^{-4}$ mol/mol bei Zugabe von 10 mol-% He bzw. auf $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/mol bei Zugabe von 20 mol-% He. Im Gegensatz zu der Abnahme der Gleichgewichtslöslichkeit bei 313 K und 15.5 MPa nimmt die Gleichgewichtslöslichkeit bei 353 K und 15.5 MPa lediglich um den Faktor 2.6 bzw. 5 ab. Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten sind die mit zunehmender Temperatur abnehmenden Realeffekte wie der Druckmischeffekt und das Exzessvolumen in der binären Mischung He / CO₂. So verringert sich beispielsweise bei 15.5 MPa und 313 K die Dichte für reines CO₂ von 17.2 auf 9.2 mol / dm³ bei einer He-Konzentration von 20 mol-% und bei 353 K von 9.8 auf 6.7 mol / dm³ bei einer He-Konzentration von 20 mol-% (Abbildung 6.7) [206].

Tabelle 6.3: *Mittlere prozentuale Abweichung (AARD) zwischen den mit der PR-EoS bzw. der RKS-EoS berechneten und experimentellen Werten für die SLG-Linie, der Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in CO₂, Pt(COD)Me₂ in He, Cu(thd)₂ in CO₂ sowie der Gemischdichte von He / CO₂ und zwischen den mit dem Ansatz von „Kumar & Johnston“ und „Méndez-Santiago und Teja“ berechneten und experimentellen Werten der Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in CO₂ und Cu(thd)₂ in CO₂ [206].*

	%AARD bzgl. T (PR- / RKS-EoS)	%AARD bzgl. y ₂ (PR- / RKS-EoS)	%AARD bzgl. p (PR- / RKS-EoS)	%AARD bzgl. y ₂ (Kumar & Johnston / Méndez-Santiago und Teja)
	SLG-Linie	313 K	333 K	353 K
CO ₂ / Pt(COD)Me ₂	0.24 / 0.23	6.4 ¹⁾ / 102.7 ¹⁾	12.7 ¹⁾ / 84.3 ¹⁾	21.4 ¹⁾ / 66.6 ¹⁾
He / Pt(COD)Me ₂	0.17 / 0.19	-	-	-
CO ₂ / Cu(thd) ₂	0.49 / 1.30	50.9 ²⁾ / 54.2 ²⁾	241.8 ¹⁾ / 153.6 ¹⁾	3.88 ¹⁾ / 5.66 ¹⁾
He / CO ₂ (y _{He} = 0.15)	-	-	1.25 ³⁾ / 1.67 ³⁾	11.22 ¹⁾ / 15.52 ¹⁾
		313 K	333 K	353 K
		313 K	373 K	333 K
		313 K	333 K	353 K
		313 K	373 K	333 K
		313 K	333 K	353 K

¹⁾ aus [200,126] ²⁾ aus [167] ³⁾ aus [201]

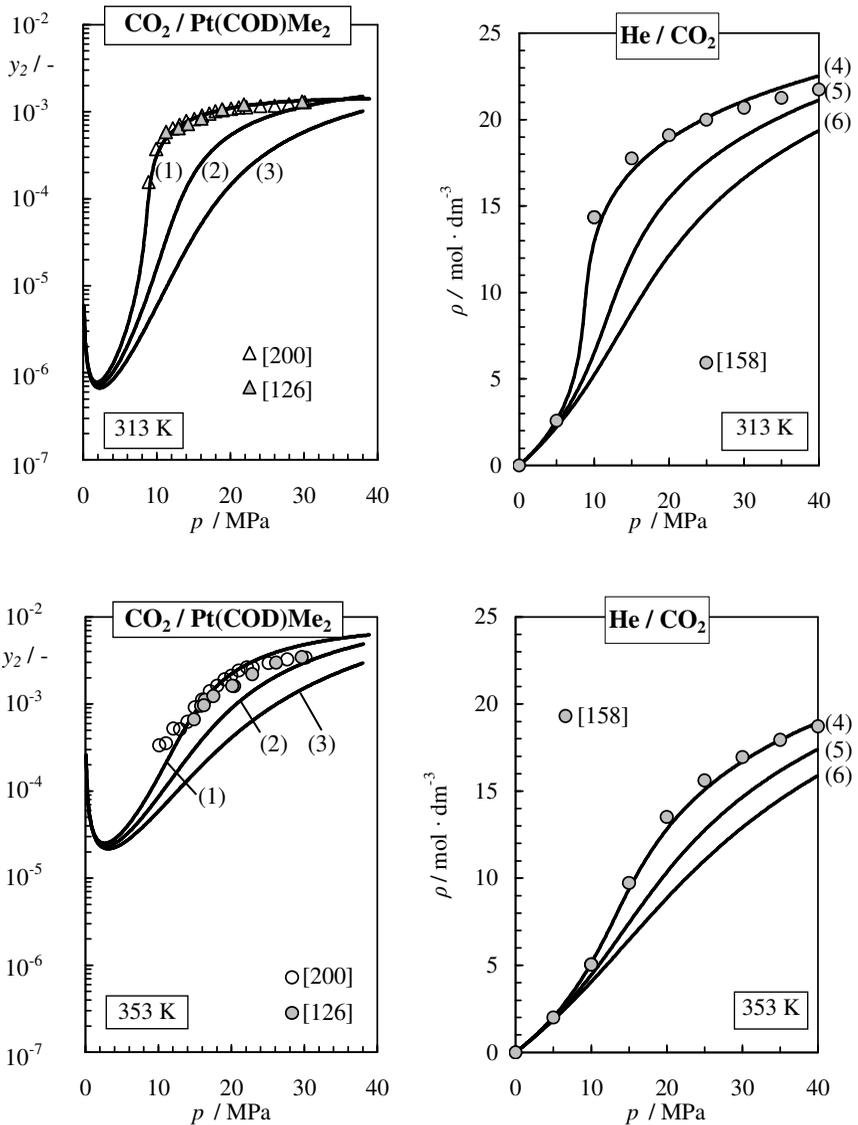


Abbildung 6.7: Links: Mit der PR-EoS berechnete Gleichgewichtslöslichkeit von: (1) Pt(COD)Me₂ in CO₂, (2) Pt(COD)Me₂ in einer Mischung aus 10 mol-% He / 90 mol-% CO₂ und von (3) Pt(COD)Me₂ in einer Mischung aus 20 mol-% He / 80 mol-% CO₂. Rechts: Mit der PR-EoS berechnete Dichte von (4) reinem CO₂, (5) einer Mischung aus 10 mol-% He / 90 mol-% CO₂ und (6) 20 mol-% He / 80 mol-% CO₂ aus [206].

6.1.3 „Kumar & Johnston“ und „Méndez-Santiago und Teja“

In der Literatur wird sehr häufig der Gleichgewichtsmolenbruch der schwerflüchtigen Komponente im überkritischen Fluid als Funktion des Drucks wiedergegeben (vgl. Kapitel 3.2, Abbildung 3.5, rechts). Eine alternative Darstellungsform ist die logarithmische Auftragung des Gleichgewichtsmolenbruchs über der Dichte des reinen Lösungsmittels. Abbildung 6.8 zeigt die logarithmische Auftragung des Gleichgewichtsmolenbruchs von Benzoesäure in CO_2 über der Dichte von reinem CO_2 bei 308.15 K und 338.15 K. Wie man sieht, nimmt die Gleichgewichtslöslichkeit von Benzoesäure in CO_2 nahezu linear mit steigender Dichte von CO_2 zu. Dieses Phänomen wurde auch bei anderen Stoffsystemen wie z.B. Ethylen / Phenanthren beobachtet [130,132]. Zu diesem Phänomen wurde von Kumar & Johnston [132] ein simples Modell zur Berechnung von Gleichgewichtslöslichkeiten entwickelt (s. in Kapitel 3.3.2). Einen ähnlich simplen Ansatz zur Berechnung von Gleichgewichtslöslichkeiten entwickelten Méndez-Santiago und Teja [153] (s. in Kapitel 3.3.3).

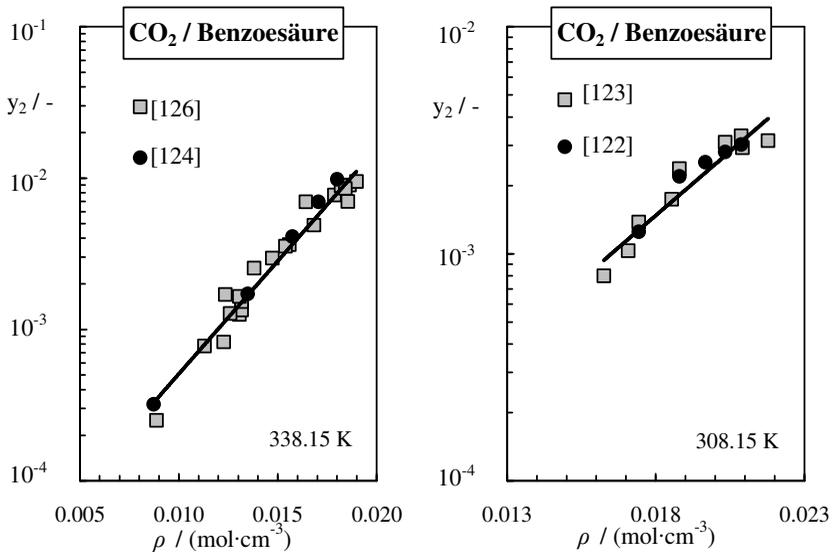


Abbildung 6.8: Logarithmische Auftragung des Gleichgewichtsmolenbruchs von Benzoesäure in CO_2 über der Dichte von reinem CO_2 für die 308.15 K- und 338.15 K- Isotherme.

Daher wurde neben der Berechnung der Gleichgewichtslöslichkeit mit kubischen Zustandsgleichungen die Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 und von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 auch mit den Ansätzen nach „Kumar & Johnston“ und nach „Méndez-Santiago und Teja“ beschrieben. Trägt man die Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei

313 K, 333 K und 353 K entsprechend dem Ansatz von „Kumar & Johnston“ doppellogarithmisch über der reduzierten Dichte von reinem CO₂ auf (Abbildung 6.9, links) so erkennt man sehr deutlich den linearen Zusammenhang zwischen $\ln y_2$ und $\ln \rho_r$. Dies zeigt, dass die gemessenen Gleichgewichtslöslichkeiten von Pt(COD)Me₂ in CO₂ bei 313 K, 333 K und 353 K in sich konsistent sind. Durch Bildung einer linearen Regressionsgerade für die jeweiligen Gleichgewichtslöslichkeiten bei 313 K, 333 K und 353 K konnte die Steigung C_1 und der y-Achsenabschnitt C_0 der jeweiligen Geraden bestimmt werden (Tabelle D.3 im Anhang D).

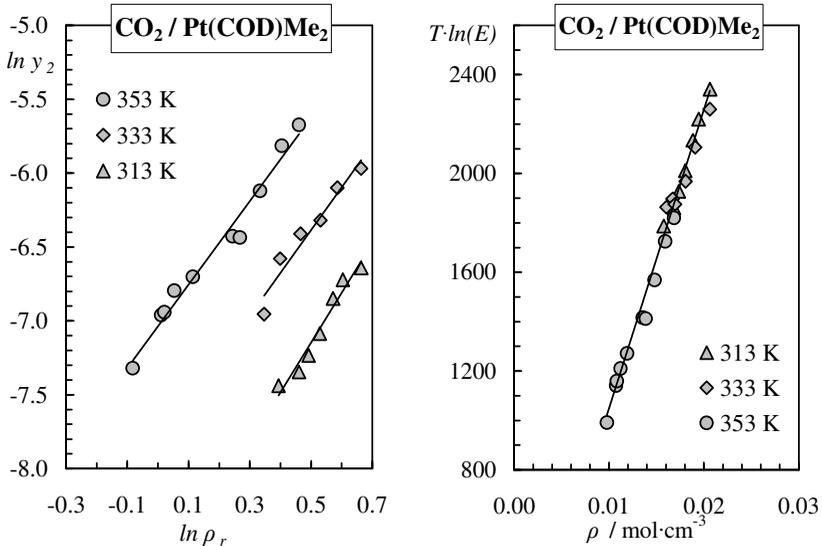


Abbildung 6.9: Links: doppellogarithmische Auftragung der Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in CO₂ über der reduzierten Dichte von reinem CO₂ nach dem Ansatz von „Kumar & Johnston“. Rechts: Auftragung der Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in CO₂ über der Dichte von reinem CO₂ nach dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ [126].

Für die Gleichgewichtslöslichkeit von Cu(thd)₂ in CO₂ bei 313 K und 333 K ergab sich ein ähnlicher linearer Zusammenhang (Abbildung 6.10, links). Auch hier konnte die Steigung C_1 und der y-Achsenabschnitt C_0 der jeweiligen linearen Regressionsgerade bestimmt werden (Tabelle D.3 im Anhang D). Im Gegensatz zu den Messungen der Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in CO₂ liegen vor allem die Messungen bei 333 K und bei 11.89 MPa bzw. 12.82 MPa nicht auf der Regressionsgerade. Dies deutet auf Inkonsistenzen in den Messungen hin.

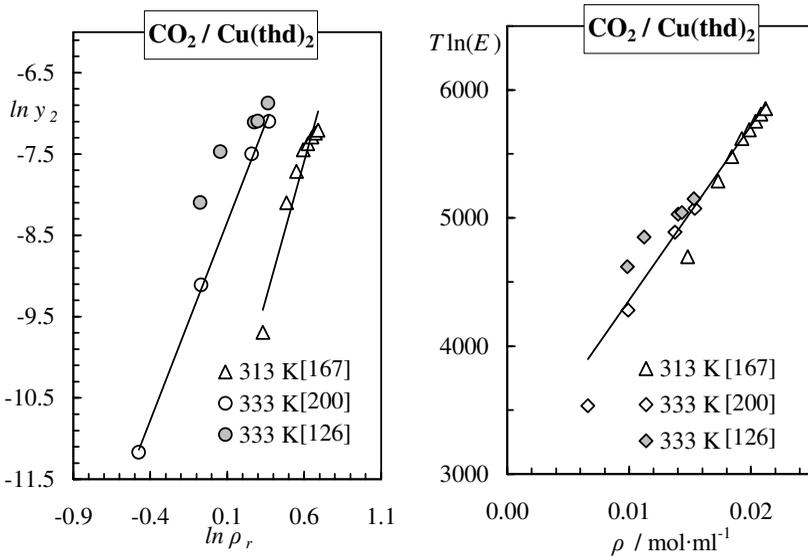


Abbildung 6.10: Links: doppellogarithmische Auftragung der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 über der reduzierten Dichte von reinem CO_2 nach dem Ansatz von „Kumar & Johnston“. Rechts: Auftragung der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 über der Dichte von reinem CO_2 nach dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“.

Mit dieser Information und der Gl. (3.38) aus Kapitel 3.3.2 konnte die Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei 313 K, 333 K und 353 K (Abbildung 6.11, rechts) bzw. von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 bei 313 K und 333 K berechnet werden (Abbildung 6.11, links). Vergleicht man die Güte der Anpassung der mit den kubischen Zustandsgleichungen bzw. mit der durch den Ansatz von „Kumar & Johnston“ berechneten Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 und $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 so stellt man fest, dass die Gleichgewichtslöslichkeit im technisch interessierenden Bereich ($p > 7$ MPa) mit dem Ansatz von „Kumar & Johnston“ besser wieder gegeben wird als mit der PR-EoS bzw. RKS-EoS (Tabelle 6.3).

Für die Berechnung der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei 313 K, 333 K und 353 K nach dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ wurde Gl. (3.46) aus Kapitel 3.3.3 verwendet. Bestimmt man den jeweiligen Sublimationsdruck $p_{s20}(T)$ von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ durch exponentielle Extrapolation aus Dampfdruckmessungen von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ von Hierso et al. [161] und trägt den Ausdruck $T \ln(E)$ mit $E = y_2 p / p_{s20}$ über die molare Dichte ρ von reinem CO_2 auf (Abbildung D.1 im Anhang D), so fallen die gemessenen Gleichgewichtslöslichkeiten von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei 313 K, 333 K und 353 K nicht zu einer einzigen Geraden zusammen. Dies weist auf eine Inkonsistenz in den

hier gemessenen Gleichgewichtslöslichkeiten von Pt(COD)Me₂ in CO₂ hin. Da sowohl die Berechnung der Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in CO₂ mit kubischen Zustandsgleichungen und dem Ansatz von „Kumar & Johnston“ die Konsistenz der hier gemessenen Gleichgewichtslöslichkeiten von Pt(COD)Me₂ in CO₂ beweist, wurde der jeweiligen Sublimationsdruck $p_{s20}(T)$ von Pt(COD)Me₂ durch Anpassung an Messwerte der Gleichgewichtslöslichkeiten von Pt(COD)Me₂ in CO₂ bei 313 K, 333 K und 353 K bestimmt. Trägt man nun, mit dem angepassten Sublimationsdruck $p_{s20}(T)$ von Pt(COD)Me₂, den Ausdruck $T \ln E$ mit $E = y_2 p / p_{s20}$ über die molare Dichte ρ von reinem CO₂ auf (Abbildung 6.9, rechts), so fallen die gemessenen Gleichgewichtslöslichkeiten von Pt(COD)Me₂ in CO₂ bei 313 K, 333 K und 353 K zu einer einzigen Geraden zusammen. Durch Bildung einer linearen Regressionsgerade durch die Messwerte der Gleichgewichtslöslichkeiten von Pt(COD)Me₂ in CO₂ bei 313 K, 333 K und 353 K konnten die zur Beschreibung der Gleichgewichtslöslichkeit benötigten Konstanten A und B bestimmt werden (Anhang D).

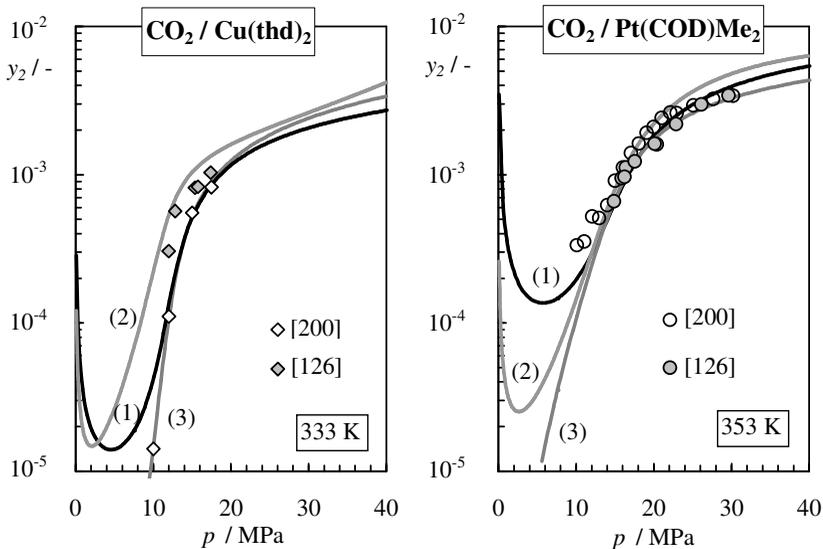


Abbildung 6.11: Mit dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ (1), mit der PR-EoS (2) und mit dem Ansatz von „Kumar und Johnston“ (3) berechnete Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 bei 333 K (links) und von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei 353 K (rechts).

Wie man aus Tabelle 6.3 erkennen kann, wird die Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei 313 K , 333 K und 353 K mit dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ ähnlich gut beschrieben wie mit dem Ansatz von „Kumar & Johnston“. Die

Beschreibung der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 mit dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ erfolgte wie auch bei dem System $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit Gl. (3.46) aus Kapitel 3.3.3. Die Bestimmung des jeweiligen Sublimationsdruckes $p_{s,20}(T)$ von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ erfolgte durch exponentielle Extrapolation aus Dampfdruckmessungen von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ von Ribeiro da Silva et al. [202]. Trägt man für das System $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ wie bei dem System $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ den Ausdruck $T \ln E$ über die molare Dichte ρ von reinem CO_2 auf (Abbildung 6.10, rechts), so fallen die Gleichgewichtslöslichkeiten von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 bei 313 K und 333 K zu einer einzigen Geraden zusammen. Im Gegensatz zu den Gleichgewichtslöslichkeiten von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 streuen die Messdaten der Gleichgewichtslöslichkeit bei $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ um die Regressionsgerade. Dies deutet wie auch beim Ansatz von „Kumar & Johnston“ schon festgestellt auf Inkonsistenzen in den Messdaten der Gleichgewichtslöslichkeit hin. Mithilfe der linearen Regressionsgerade durch die Messwerte der Gleichgewichtslöslichkeiten von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 bei 313 K und 333 K konnten die zur Beschreibung der Gleichgewichtslöslichkeit benötigten Konstanten A und B bestimmt werden (Tabelle D.4 Anhang D). Wie bei dem System $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ erhält man eine wesentliche Verbesserung der Güte der Anpassung an die Daten der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 bei 313 K und 333 K mit den Ansätzen von „Kumar & Johnston“ und „Méndez-Santiago und Teja“ (Tabelle 6.3) im Vergleich zur Anpassung mit PR-EoS bzw. RKS-EoS.

Für das System $\text{CO}_2 / \text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ konnte kein Phasenverhalten modelliert werden, da in der Literatur keine Daten zur Löslichkeit von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ in CO_2 existieren und die Löslichkeit von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ in CO_2 so gering zu sein scheint, dass mit der hier zur Verfügung stehenden Anlage die Löslichkeit nicht vermessen werden konnte.

6.2 Abscheideexperimente

Die Untersuchungen zum SFRD (Supercritical Fluid Reactive Deposition)-Verfahrens erfolgte in drei Schritten. Im ersten Schritt wurden Imprägnierungsversuche von verschiedenen Trägermaterialien mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ ohne Zugabe von He durchgeführt. Mit diesen Versuchen wurde der Einfluss des Porendurchmessers, der Porenstruktur und der He-Konzentration auf den Abscheidevorgang untersucht. Weiterhin wurde untersucht, wo die Abscheidung auf den Trägermaterialien stattfindet. Im zweiten Schritt erfolgten Imprägnierungsversuche von MCM-41 mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ unter Zugabe von He. Diese Versuchsreihe untersuchte den Einfluss der He-Konzentration, als inerte Modellsubstanz für H_2 , auf den Abscheideprozess. Im dritten und letzten Schritt erfolgten Versuche zur Reaktivabscheidung von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf unterschiedliche Trägermaterialien mit H_2 . Neben $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ wurden auch Reaktivabscheidungen mit $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ auf SBA-15 durchgeführt. Damit sollte gezeigt werden, dass das SFRD-Verfahren auch auf andere Metallkomplexe übertragen werden kann.

6.2.1 Imprägnierung

Im Rahmen des Verbundforschungsprojekts „Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren“ Az. 23-720.431-1-8/1 wurden Imprägnierungsversuche von MCM-41, Kieselgel Typ-62, MCM-48, SBA-15, Silikalith-1 und Zeolith- β mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bei $p = 15.5 \text{ MPa}$ und $T = 353 \text{ K}$ für je 2 h durchgeführt. Bei diesen Versuchen kam, sofern nicht vermerkt, kein Rührer zum Einsatz. Die Vorlage von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und dem jeweiligen Trägermaterial erfolgte entweder „schichtweise“, d.h. es wurde erst das Trägermaterial und dann $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in den Reaktor vorgelegt, oder als „physikalische Mischung“, d.h. Trägermaterial und $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ wurden zuvor miteinander vorsichtig vermengt und anschließend in den Reaktor vorgelegt.

Tabelle 6.4: Übersicht der Imprägnierungsversuche ($p = 15.5 \text{ MPa}$, $T = 353 \text{ K}$, Imprägnierungszeit = 2 h) von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf MCM-41 mit und ohne Zugabe von He. Die Beladung X bezieht sich immer auf g Pt / g Träger. Die Berechnung von X_{Ber} erfolgte mit der PR-EoS. E steht für Abscheidegrad (s. Gl.(6.4)).

#	Vorlage	He / %	X_{Einwaage}	X_{Ber}	$X_{\text{Gem. [AES]}}$	$X_{\text{Gem. [TGA]}}$	E
1	schichtweise	1.17	0.01	-	0.005	0.015	∞
2	schichtweise	-	0.01	-	0.005	0.016	∞
3	schichtweise	1.17	0.02	-	0.010	0.020	∞
4	schichtweise	-	0.02	-	0.009	0.021	∞
5	schichtweise	-	0.03	-	0.025	0.030	∞
6	schichtweise	-	0.06	0.017	0.051	0.056	3.29
7	schichtweise	1.17	0.12	0.086	0.068	0.089	1.03
8	schichtweise	2.34	0.12	0.089	0.087	0.105	1.18
9	schichtweise	4.68	0.12	0.098	0.092	0.111	1.13
10	schichtweise	10.00	0.12	0.107	0.080	0.109	1.02
11	schichtweise	10.00	0.12	0.111	0.075	0.088	0.79
12	schichtweise	-	0.12	0.077	0.066	0.086	1.12
13	phys. Misch.	-	0.12	0.083	0.091	0.102	1.23
14 ¹⁾	schichtweise	-	0.12	0.078	0.065	0.092	1.18
15 ¹⁾	schichtweise	-	0.12	0.076	0.061	0.084	1.11

Fortsetzung Tabelle 6.4

#	Vorlage	He / %	X _{Einwaage}	X _{Ber.}	X _{Gem.} [AES]	X _{Gem.} [TGA]	E
16	phys. Misch.	-	0.12	0.092	0.071	0.091	0.99
17	phys. Misch.	-	0.12	0.092	0.087	0.084	0.91
18	phys. Misch.	-	0.12	0.093	0.049	0.156	1.68
19	phys. Misch.	-	0.12	0.093	0.080	0.090	0.97
20	phys. Misch.	-	0.12	0.092	0.087	0.096	1.04
21	phys. Misch.	-	0.12	0.069	0.075	0.086	1.25
22	phys. Misch.	-	0.12	0.088	0.066	0.129	1.47
23 ²⁾	phys. getrennt	-	0.12	0.078	0.021	0.036	0.46
24	phys. Misch.	-	0.13	0.054	0.065	0.105	1.94
25 ³⁾	schichtweise	-	0.13	0.084	0.072	0.105	1.25
26	phys. Misch.	-	0.23	0.176	0.117	0.189	1.07
27	schichtweise	1.17	0.24	0.204	0.135	0.173	0.85
28	schichtweise	1.17	0.24	0.203	0.126	0.188	0.93
29	schichtweise	-	0.24	0.195	0.146	0.199	1.02
30	schichtweise	1.17	0.47	0.438	0.195	0.439	1.00
32	schichtweise	-	0.47	0.432	0.240	0.327	0.76
31	schichtweise	-	0.47	0.431	0.222	0.384	0.89

¹⁾ pelletiertes MCM-41, ²⁾ Versuch zur Adsorption, ³⁾ 24 h Imprägnierungszeit

Der Einfluss der Imprägnierungszeit (Tabelle 6.4, Versuch 12 und 25) auf die Abscheidung von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 wurde durch einen 24 h-Versuch untersucht. Die Verlängerung der Imprägnierungszeit von 2 h auf 24 h zeigt eine Erhöhung der Beladung von 0.086 auf 0.105 g Pt / g MCM-41. Aus Zeit- und Kostengründen wurde eine Imprägnierungszeit von 2 h als ausreichend angesehen. Der Einfluss der He-Konzentration auf die Abscheidung wurde mit sechs Versuchen mit He-Konzentrationen von 1.17 mol-% bis zu 10 mol-% untersucht. Vergleicht man die mit der TGA-Analyse bestimmte Beladung X_{TGA} der Imprägnierungsversuche bei unterschiedlichen He-Konzentrationen (Tabelle 6.4, Versuch 7 – 12) miteinander, so scheint es kaum einen Einfluss der He-Konzentration auf die Menge an abgeschiedenem Platin zu geben. Bei einer Einwaage von 0.12 g Pt / g Träger wurden unabhängig von der He-Konzentration im Durchschnitt 0.098 g Pt / g Träger abgeschieden. Daraufhin wurde am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen Röntgenpulverdiffraktogramme (Kapitel 4.4.4) im Bereich von $0.5 \leq 2\theta \leq 6.0$ von

drei Imprägnierungsversuchen mit annähernd konstanter Beladung (X_{Einwaage} von 0.179, 0.190 und 0.186 g Pt(COD)Me₂ / g MCM-41) und bei unterschiedlichen He-Konzentrationen (y_{He} von 2.34, 4.68 und 10.00 mol-%) erstellt. Wie aus Abbildung 6.12 ersichtlich, nimmt die Intensität der Beugungsreflexe des MCM-41 von ursprünglich 176.5 cps auf durchschnittlich 100 cps bei den drei Imprägnierungsversuchen ab. Dies bestätigt zum Einen das Ergebnis der TGA-Analyse, dass es kaum einen Einfluss der He-Konzentration auf die Menge an adsorbiertem Pt(COD)Me₂ gibt und zum Anderen, dass sich Pt(COD)Me₂ auch in der Porenstruktur des Trägermaterials angelagert hat.

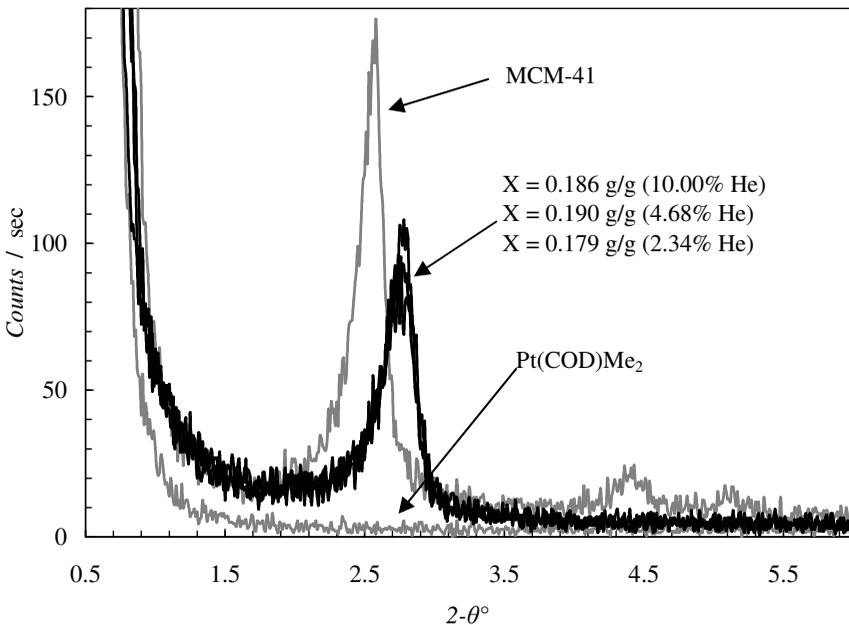


Abbildung 6.12 Röntgenpulverdiffraktogramm von MCM-41, Pt(COD)Me₂ und von drei Imprägnierungsversuchen mit $X = 0.179, 0.186$ und 0.190 g Pt(COD)Me₂ / g MCM-41 und einer He-Konzentration von $y_{\text{He}} = 10.00, 4.68$ und 2.34 mol-% (Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen).

Dadurch kann man für die spätere Reaktivabscheidung einen signifikanten Einfluss der H₂-Konzentration auf das Phasenverhalten und damit auf die Menge an abgeschiedenem Platin ausschließen. Damit bei den späteren Reaktivabscheidungen eine quantitative Aussage über die Menge an abgeschiedenem Platin getroffen werden kann, wurde mithilfe der PR-EoS die Menge an abgeschiedenem Pt(COD)Me₂ bzw. Platin bestimmt und mit Ergebnissen aus der AES- bzw. TGA-Analyse verglichen. Mit der bekannten Menge an CO₂ in der Versuchsan-

lage m_{CO_2} und der mit der PR-EoS berechneten Gleichgewichtsbeladung von Pt(COD)Me₂ in CO₂ ($X_{GGW} = 0.007$ g Pt(COD)Me₂ / g CO₂) bei 15.5 MPa und 353 K wurde die Menge an Pt(COD)Me₂ berechnet, die sich bei 15.5 MPa und 353 K maximal in CO₂ löst. Subtrahiert man diesen Wert von der Einwaage an Pt(COD)Me₂ $m_{Pt(COD)Me_2}$ und geht man davon aus, dass sich die restliche Menge an Pt(COD)Me₂ auf dem Trägermaterial befindet, so kann man zu jedem Abscheideversuch eine maximale Beladung $X_{Ber.}$ (g Pt / g Träger) berechnen.

$$X_{Ber.} = \frac{m_{Pt(COD)Me_2} - m_{CO_2} \cdot X_{GGW}}{m_{Träger}} \quad (6.3)$$

Tabelle 6.5: Übersicht der Abscheideversuche ($p = 15.5$ MPa, $T = 353$ K, Imprägnierungszeit = 2 h, Kontaktzeit = 2 h) von Platin bzw. Pt(COD)Me₂ auf verschiedene Trägermaterialien mit und ohne Zugabe von H₂. Die Beladung X bezieht sich immer auf g Pt / g Träger. Die Berechnung von $X_{Ber.}$ erfolgte mit der PR-EoS. E steht für Abscheidegrad.

#	Trägermaterial	Vorlage	H ₂ / %	$X_{Einwaage}$	$X_{Ber.}$	$X_{Gem.}$ [AES]	$X_{Gem.}$ [TGA]	E
1	Aerosil	phys. Misch.	1.17	0.11	0.072	0.067	0.004	0.93
2	Cabosil	phys. Misch.	1.17	0.11	0.072	0.149	0.010	2.07
3	Kieselgel Typ-62	phys. Misch.	-	0.12	0.106	0.082	0.094	0.89
4	Kieselgel Typ-62	schichtweise	-	0.24	0.194	0.107	0.211	1.09
5	Kieselgel Typ-62	schichtweise	-	0.24	0.195	0.114	0.181	0.93
6	Kieselgel Typ-62	schichtweise	-	0.24	0.196	0.107	0.279	1.42
7	MCM-48	phys. Misch.	-	0.12	0.074	0.093	0.143	1.93
8	MCM-48	phys. Misch.	1.17	0.12	0.097	0.115	0.000	1.19
9	SBA-15	phys. Misch.	-	0.12	0.069	0.092	0.130	1.88
10	SBA-15	phys. Misch.	1.17	0.12	0.097	0.102	0.003	1.05
11	Silikalith-1	phys. Misch.	-	0.12	0.068	0.092	0.169	2.49
12	Silikalith-1	phys. Misch.	-	0.12	0.106	0.061	0.144	1.36
13	Silikalith-1	phys. Misch.	-	0.12	0.080	0.005	0.141	1.76
14	Silikalith-1	schichtweise	-	0.12	0.077	0.025	0.100	1.30
15	Zeolith-β	phys. Misch.	-	0.12	0.092	0.039	0.127	1.38

Da die Menge an MCM-41 bekannt ist, kann mit $X_{Ber.}$ die theoretische Menge an Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 errechnet werden. Vergleicht man die aus der AES- bzw. TGA-Analyse bestimmte Menge an Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 mit der berechneten Menge an

Pt(COD)Me₂ (Abbildung 6.13), so ergibt sich im Bereich von 40 bis 320 mg Pt(COD)Me₂ eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen (AES- und TGA-Analyse) und den berechneten Werten. Dagegen ergeben sich im Bereich kleiner als 35 mg deutlich größere Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Werten. Eine Ursache hierfür könnte die Adsorption von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 sein.

Bei den Imprägnierungsversuchen von Kieselgel Typ-62 und Silikalith-1 mit Pt(COD)Me₂ zeigt der Vergleich zwischen den experimentellen (AES- und TGA-Analyse) und den berechneten Werten große Abweichungen (Tabelle 6.5). So schwanken die Unterschiede zwischen den mit der TGA-Analyse bestimmten und den mit der PR-EoS berechneten Menge an abgeschiedenem Platin zwischen -0.11 und 0.06 g Pt / g Träger. Bei den mit der AES bestimmten und den mit der PR-EoS berechneten Menge an abgeschiedenem Platin bewegt sich die Differenz zwischen -0.24 und 0.03 g Pt / g Träger. Man kann feststellen, dass bei Proben mit einer Platinbeladung größer als 0.12 g Pt / g Trägermaterial, die AES-Analyse generell den Platingehalt der Probe zu niedrig ausweist (Tabelle 6.4).

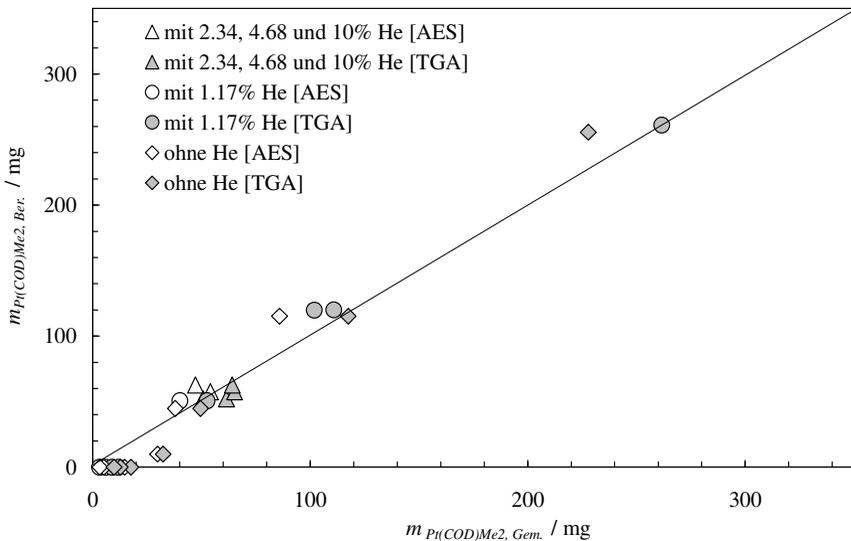


Abbildung 6.13 Exemplarischer Vergleich zwischen gemessener (AES- und TGA-Analyse) und berechneter Menge an Pt(COD)Me₂ für die bei 15.5 MPa und 353 K durchgeführten Imprägnierungsversuche von MCM-41 mit Pt(COD)Me₂ (Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart) aus [206].

So liegt der durchschnittliche Unterschied zwischen der mit der PR-EoS berechneten Menge und mit der AES-Analyse gemessenen Menge an abgeschiedenem Platin bei -40 %, wäh-

rend der durchschnittliche Unterschied zwischen der mit der PR-EoS berechneten Menge und mit der TGA-Analyse gemessenen Menge an abgeschiedenem Platin bei -7 % liegt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Bestimmungsmethoden für den Platingehalt fehlerbehaftet sind. So werden mittels TGA-Analyse bei geringen Beladungen wegen des signifikanten Beitrags der Wasserdesorption zur bestimmten Masse eher zu hohe Platinmengen bestimmt. Dagegen weist die AES-Analyse wegen unvollständiger Lösung des Platin-komplexes bei hohen Beladungen tendenziell zu geringe Platinmengen aus. Im mittleren Beladungsbereich ($0.10 < X_{\text{Einwaage}} < 0.45$) ergibt sich jedoch eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Ergebnisse beider Analysenmethoden [173, 206]. Wie oben schon erwähnt werden in einem Bereich kleiner 35 mg Pt(COD)Me₂ (Abbildung 6.13) deutlich größere Unterschiede zwischen den mit der AES- bzw. TGA-Analyse gemessenen und den mit der PR-EoS berechneten Mengen an Pt(COD)Me₂ gefunden. Als mögliche Ursache hierfür könnte die Adsorption von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 sein. Daher wurden Untersuchungen zur Adsorption von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 durchgeführt (Tabelle 6.4, Versuch 1 bis 5). Die eingewogenen Mengen an Pt(COD)Me₂ reichten von 0.01 – 0.03 g Pt / g MCM-41 und waren immer unterhalb der zum Erreichen der Gleichgewichtsbeladung von Pt(COD)Me₂ in CO₂ benötigten Menge. Somit wurde sichergestellt, dass die gesamte, an Pt(COD)Me₂ vorgelegte Menge, vollständig in CO₂ gelöst ist. Aus der Analyse dieser Versuche mit einer Beladung von $X_{\text{Einwaage}} < 0.06$ g Pt / g MCM-41 ergibt sich ein Adsorptionsvermögen von 0.067 g Pt(COD)Me₂ / g MCM-41 ($\equiv 0.039$ g Pt / g MCM-41) nach 2 h. Um das ermittelte Adsorptionsvermögen von MCM-41 bzgl. Pt(COD)Me₂ zu verifizieren wurde Pt(COD)Me₂ in einem separaten Behälter, welcher durch einen Metallfilter (Porendurchmesser < 1 μm) einseitig verschlossen war, so im Reaktor vorgelegt, dass der Pt(COD)Me₂ nur durch den Metallfilter auf den MCM-41 gelangen konnte (Tabelle 6.4, Versuch 23). Dieser Versuch wurde bei 15.5 MPa, 353 K und einer Imprägnierungszeit von 2 h durchgeführt. Die TGA-Analyse dieses Adsorptionsversuches ergab eine Beladung von $X_{\text{TGA}} = 0.062$ g Pt(COD)Me₂/g MCM-41 ($\equiv 0.036$ g Pt / g MCM-41). Darüber hinaus wurde von R. Staudt vom Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig an einer Magnetschwebewaage (1. Generation) der Fa. Rubotherm das Adsorptionsvermögen von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 bei 15.5 MPa und 353 K über einen Zeitraum von 350 h untersucht (Anhang G, Abbildung G.1). Die Auswertung dieser Messdaten ergaben für einen Zeitraum von 2 h ein Adsorptionsvermögen von ca. 0.0760 g Pt(COD)Me₂ / g MCM-41 ($\equiv 0.044$ g Pt / g MCM-41). Betrachtet man den Verlauf der Adsorptionsmessungen, so stellt man ab einem Zeitraum von ca. 300 h die Ausbildung eines Plateaus fest. Damit lässt sich das maximale Adsorptionsvermögen von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 feststellen. Nach ca. 300 h beträgt die Beladung im Mittel ca. 0.3608 g Pt(COD)Me₂ / g MCM-41 ($\equiv 0.211$ g Pt / g MCM-41). Durch diese Versuche konnte gezeigt werden, dass die Ursache für die Unterschiede zwischen den mit der AES- bzw. TGA-Analyse gemessenen und den mit der PR-

EoS berechneten Mengen an Pt(COD)Me₂ in einem Bereich kleiner 35 mg, auf das Adsorptionsvermögen von MCM-41 bzgl. Pt(COD)Me₂ zurück zuführen ist.

Zur Beurteilung des SFRD-Verfahrens hinsichtlich der Effizienz der Abscheidung wurde ein Abscheidegrad „E“ ermittelt.

$$E = \frac{X_{\text{Gem.}}}{X_{\text{Ber.}}} \quad (6.4)$$

Dieser wird als das Verhältnis von dem aus der TGA-Charakterisierung (bei den Imprägnierungsversuchen) bzw. von dem aus der AES-Analyse (bei der Reaktivabscheidung) erhaltenen Platinbeladung (X_{TGA} bzw. X_{AES}) zu der berechneten Platinbeladung (X_{Ber}) definiert [206]. Betrachtet man den Abscheidegrad für die Imprägnierungsversuche (Tabelle 6.4) so zeigt sich, dass bei allen Imprägnierungsversuchen mehr als 76 % des eingesetzten Pt(COD)Me₂ auf oder in dem porösen Träger abgeschieden wurden. Werte von $E > 1$ bedeuten, dass mehr als die berechnete Menge an Pt(COD)Me₂ abgeschieden wurde. Die Ursache dafür ist u. a. die bereits erwähnte Adsorption von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 [206]. Eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Abscheidungsergebnisse durch acht unter gleichen Bedingungen durchgeführte Versuche (Tabelle 6.4, Versuche 13, 16 - 22) ergab eine mittlere Abweichung der Beladungen und des Abscheidegrades von $< 18 \%$. Dabei zeigte sich, dass es nur eine untergeordnete Rolle spielt, ob der Komplex schichtweise oder als physikalische Mischung vorgelegt wurde. Es scheint auch keinen Einfluss auf den Abscheidegrad zu haben, ob das Trägermaterial pulverförmig oder zuvor pelletiert wurde. Zuvor pelletiertes MCM-41 weist praktisch denselben Abscheidegrad auf wie pulverförmiges MCM-41 (Tabelle 6.4, Versuche 12, 14 - 15). Bemerkenswert ist, dass bereits nach 2 h eine hohe Beladung erreicht wird, unabhängig davon ob das Trägermaterial pelletiert oder pulverförmig vorliegt [206].

Der Einfluss des unterschiedlichen Porendurchmessers der Trägermaterialien wurde durch die Abscheidung von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 (Tabelle 6.4), Kieselgel Typ-62, MCM-48, SBA-15, Silikalith-1 und Zeolith- β (Tabelle 6.5) untersucht. Proben aus diesen Imprägnierungsversuchen wurden an der Universität Karlsruhe (TH) einer DSC-Analyse unterzogen. Bei der DSC-Analyse der Proben aus den Imprägnierungsversuchen von MCM-41 mit Pt(COD)Me₂ (sowohl mit als auch ohne He) zeigten nur die Proben mit einer Beladung von $X_{\text{Einwaage}} = 0.47 \text{ g Pt / g MCM-41}$ einen eindeutigen Schmelzpeak von reinem Pt(COD)Me₂ ($T_m = 380 \text{ K}$). Zum Vergleich wurde auch eine physikalische Mischung aus Pt(COD)Me₂ und MCM-41 (ohne weitere Behandlung) mit einer Beladung von 0.12 und von 0.59 g Pt / g MCM-41 mittels DSC analysiert, dabei wurde bei beiden physikalischen Mischungen ein eindeutiger Schmelzpeak bei 380 K gefunden. Frühere Arbeiten am ITTK haben gezeigt, dass in Poren abgeschiedene organische Substanzen bei der DSC-Analyse keinen Schmelzpeak aufweisen [205]. Abbildung 6.14 zeigt die DSC-Kurven der aus den Imprägnierungs-

versuchen mit einer Beladung von $X_{\text{Einwaage}} = 0.12 \text{ g Pt / g Trägermaterial}$ erhaltenen Proben. Wie man sieht, ist bei den DSC-Kurven der Trägermaterialien mit einem Porendurchmesser kleiner als 2 nm (Silicalith-1 und Zeolith- β , s. Tabelle 4.2) deutlich der für $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ typische Schmelzpeak sichtbar. Dies deutet auf eine nennenswerte Abscheidung von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ außerhalb der Porenstruktur des Trägermaterialies hin. Bei den restlichen DSC-Kurven hingegen fehlt der für $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ typische Schmelzpeak. Die DSC-Analysen von Kieselgel Typ-62 wiesen bei einer Beladung von $X_{\text{Einwaage}} = 0.24 \text{ g Pt / g Kieselgel Typ-62}$ einen Schmelzpeak von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf. Bei einer Beladung von $X_{\text{Einwaage}} = 0.12 \text{ g Pt / g Kieselgel Typ-62}$ ist dieser nicht mehr zu beobachten. Dies lässt schlussfolgern: obwohl die spez. Oberfläche von Kieselgel Typ-62 im Vergleich zu MCM-41 um den Faktor 4 kleiner ist und damit auch das Adsorptionsvermögen im Vergleich zu MCM-41 deutlich verringert ist, hat sich der $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ zum größten Teil in den Poren von Kieselgel Typ-62 abgeschieden.

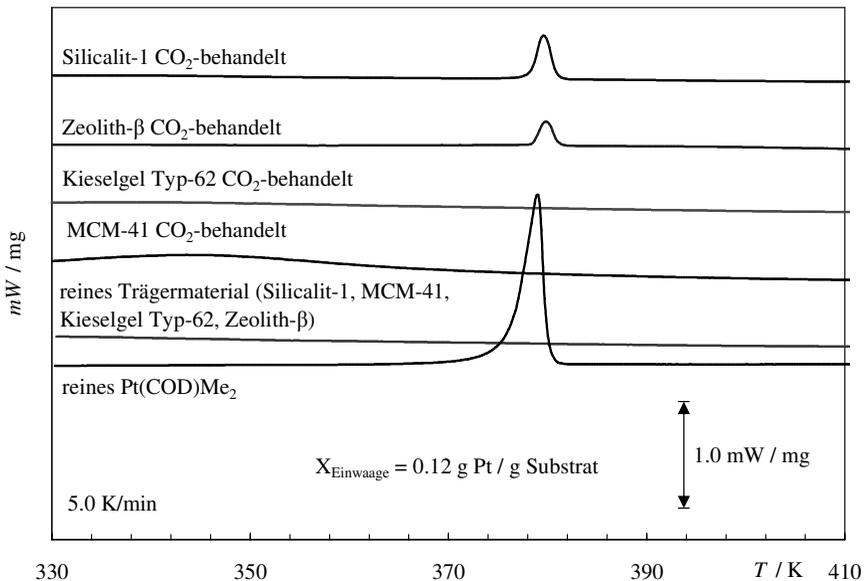


Abbildung 6.14 DSC-Auswertung der Imprägnierungsversuche ($p = 15.5 \text{ MPa}$, $T = 353 \text{ K}$, Imprägnierungszeit 2 h) von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf unterschiedlichen Trägermaterialien (Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) aus [206]).

Zur Untermauerung der Aussage der DSC-Analysen wurde für ausgewählte Proben aus den Imprägnierungsversuchen die spez. Oberfläche durch Stickstoffadsorptionsmessungen am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart bestimmt. Dazu wurden die Proben

unter einem dynamischen Vakuum bei ca 1 – 2 Pa für 12 h bei 623 K vorbehandelt. Dabei wurde der Platinkomplex thermisch zu elementarem Platin reduziert. Die Auswertung der Stickstoffadsorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren, s. Kapitel 4.4.1) zeigt, dass mit zunehmendem Platingehalt die Oberfläche von MCM-41 auf bis zu 50 % der ursprünglichen unbeladenen Fläche kontinuierlich abnimmt.

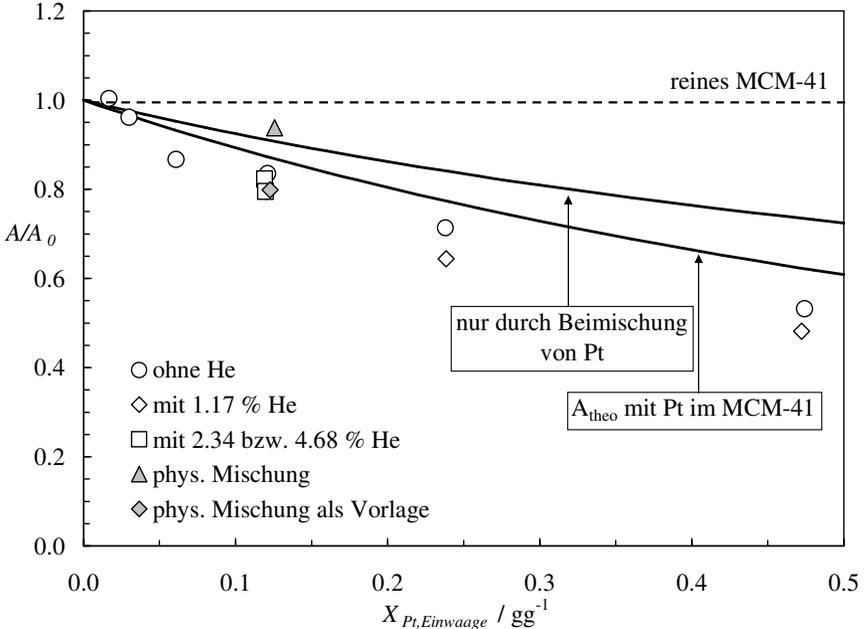


Abbildung 6.15 Normierte spez. Oberfläche von mit Pt(COD)Me₂ beladenem MCM-41 in Abhängigkeit der Beladung X_{Einwaage} zu Beginn der Messung (Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart).

Diese Abnahme der Oberfläche kann nicht auf die Gewichtszunahme durch die reine Beimischung von Platin zurückgeführt werden, wie man aus Abbildung 6.15 erkennt. Die beobachtete Abnahme der Oberfläche der mit überkritischem CO₂ behandelten Proben ist wesentlich größer als diejenige Änderung, die rein mathematisch durch die Gewichtszunahme des Platin hervorgerufen wird (s. Gl. (6.5)).

$$A_{\text{Beimischung}} = \frac{A_{\text{MCM-41}} \left(1 - \frac{X_{\text{Pt}}}{1 + X_{\text{Pt}}} \right) + A_{\text{Pt}} \cdot \frac{X_{\text{Pt}}}{1 + X_{\text{Pt}}}}{A_{\text{MCM-41}}} \quad (6.5)$$

Zum Vergleich wurde die spez. Oberfläche einer physikalischen Mischung aus Platin und MCM-41 ($X_{\text{Einwaage}} = 0.13 \text{ g Pt / g MCM-41}$) bestimmt. Aus Abbildung 6.15 ist ersichtlich, dass die spez. Oberfläche dieser Probe sehr nahe an der durch die Gewichtszunahme des Platins hervorgerufenen berechneten Oberfläche liegt. Ferner wurde die Abnahme der spez. Oberfläche von MCM-41 durch die Abscheidung einer monomolekularen Platinschicht auf MCM-41 berechnet (s. Gl. (6.6)).

$$A_{\text{Abscheidung}} = \frac{A_{\text{MCM-41}} - X_{\text{Pt}} \cdot A_{\text{Pt}}}{X_{\text{Pt}} + 1} \quad (6.6)$$

Dazu wurde ein theoretischer Oberflächenbedarf eines kugelförmigen Platinatoms A_{Pt} auf $228.02 \text{ m}^2/\text{g}$ errechnet:

$$A_{\text{Pt}} = \frac{a_{\text{Pt}} \cdot N_{\text{A}}}{M_{\text{Pt}}} \quad \text{mit} \quad a_{\text{Pt}} = \pi \cdot \left(\frac{d_{\text{Pt}}}{2} \right)^2 \quad \text{mit} \quad d_{\text{Pt}} \approx 0.307 \text{ nm} \quad (6.7)$$

Auch hier liegen die mit überkritischem CO_2 behandelten Proben deutlich unterhalb dieser Linie. Zusammen mit den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktogramme und den DSC-Analysen folgt, dass sich $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bzw. Platin gleichmäßig auf der inneren Oberfläche von MCM-41 abscheidet.

6.2.2 Reaktivabscheidung

Im Rahmen des Verbundforschungsprojekts „*Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren*“ Az. 23-720.431-1-8/1 wurde die Abscheidung von Platin aus überkritischem CO_2 durch Reduktion von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit H_2 auf unterschiedliche Trägermaterialien untersucht. Neben MCM-41 wurde auch die Reaktivabscheidung von Platin auf Aerosil, Cabosil, Kieselgel Typ-62, MCM-48, SBA-15, Silikalith-1 Zeolith- β und einem Strukturkörper durchgeführt. Die Reaktivabscheidungen von Platin auf die unterschiedlichen Trägermaterialien erfolgten in der Regel bei 15.5 MPa und 353 K. Die Imprägnierungszeit d.h., die Zeit welche $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit überkritischem CO_2 in Kontakt stand und in das Trägermaterial diffundieren konnte, betrug in der Regel 2 h. Bis auf die Abscheidungen auf die Strukturkörper wurde die Beladung ($X_{\text{Einwaage}} = 0.12 \text{ g Pt / g MCM-41}$) sowie die H_2 -Konzentration ($y_{\text{H}_2} = 1.17 \text{ mol-\%}$) bei diesen Versuchen konstant gehalten (Tabelle 6.5 und Tabelle 6.6). Wie auch bei den Imprägnierungsversuchen kam bei diesen Versuchen, sofern nicht anders vermerkt, kein Rührer zum Einsatz. Variiert wurde lediglich die Zeit, in der $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit H_2 in Kontakt stand (Kontaktzeit) und die Art der Vorlage (schichtweise oder phys. Mischung). Es wurden Kontaktzeiten von 2, 8 und 24 h gewählt. Daneben wurden noch Reaktivabscheidungen von Platin auf MCM-41 bei Drücken von 10 MPa und 25 MPa durchgeführt (Tabelle 6.7).

Tabelle 6.6: Übersicht der Versuche zur Reaktivabscheidung ($p = 15.5 \text{ MPa}$, $T = 353 \text{ K}$, $y_{\text{H}_2} = 1.17 \text{ mol-\%}$, Imprägnierungszeit = 2 h) von Platin auf MCM-41. Die Beladung X bezieht sich immer auf g Pt / g Träger. Die Berechnung von X_{Ber} erfolgte mit der PR-EoS. E steht für Abscheidegrad. Die Reduktionszeit ist die Zeit in der $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit H_2 in Kontakt stand.

#	Vorlage	$t_{\text{Reduktion}}$	X_{Einwaage}	$X_{\text{Ber.}}$	$X_{\text{Gem.}}$ [AES]	E
1	phys. Misch.	2 h	0.12	0.086	0.091	1.06
2	phys. Misch.	2 h	0.12	0.079	0.133	1.68
3 ¹⁾	schichtweise	2 h	0.12	0.089	0.061	0.69
4	schichtweise	2 h	0.12	0.086	0.050	0.58
5	schichtweise	2 h	0.12	0.085	0.122	1.44
6	schichtweise	8 h	0.12	0.085	0.073	0.86
7	schichtweise	24 h	0.12	0.085	0.048	0.56
8 ¹⁾	schichtweise	24 h	0.12	0.086	0.064	0.74
9	phys. Misch.	24 h	0.12	0.085	0.078	0.92

1) pelletiertes MCM-41

Tabelle 6.7: Übersicht der Versuche zur Reaktivabscheidung ($T = 353 \text{ K}$, $y_{\text{H}_2} = 1.17 \text{ mol-\%}$, Imprägnierungszeit = 2 h) von Platin auf MCM-41 bei unterschiedlichen Drücken. Die Beladung X bezieht sich immer auf g Pt / g Träger. Die Berechnung von X_{Ber} erfolgte mit der PR-EoS. E steht für Abscheidegrad.

#	Vorlage	p / MPa	X_{Einwaage}	$X_{\text{Ber.}}$	$X_{\text{Gem.}}$ [AES]	E
1	schichtweise	10.0	0.080	0.083	0.059	0.71
2	schichtweise	25.0	0.269	0.037	0.278	7.61
3	schichtweise	25.0	0.269	0.038	0.186	4.89

Analog zu den vorangegangenen Imprägnierungsversuchen wurde der Einfluss der Kontaktzeit auf die Menge an abgeschiedenem Platin auf MCM-41 untersucht. Die AES-Analyse der Proben aus den Versuchen zur Abscheidung von Platin auf MCM-41 durch Reduktion von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit H_2 (Tabelle 6.6) zeigt, dass eine Erhöhung der Kontaktzeit von 2 auf 24 h einen geringen Einfluss auf die Platinbeladung hat. Dies wird auch durch ein Röntgenpulverdiffraktogramm von zwei Proben aus den Versuchen zur Abscheidung von Platin auf

MCM-41 ($X_{\text{Einwaage}} = 0.12 \text{ g Pt / g MCM-41}$) durch Reduktion von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit H_2 ($y_{\text{H}_2} = 1.2 \text{ mol-}\%$) mit einer Kontaktzeit von 2 bzw. 24 h bestätigt (Abbildung 6.16). Auch die unterschiedliche Beschaffenheit des Trägermaterials (pelletiert oder pulverförmig) oder die Art der Komplexvorlage (schichtweise oder als physikalische Mischung), scheinen keinen nennenswerten Einfluss auf den Abscheidegrad von Platin auf MCM-41 zu haben. Der Abscheidegrad lag bei allen Versuchen zur Reaktivabscheidung immer höher als 56 %. Im Gegensatz zu der Reproduzierbarkeit der Imprägnierungsversuche weisen die Reaktivabscheidungen lediglich eine geringe Reproduzierbarkeit auf. Neben Fehlern in der AES-Analyse könnte hierfür vor allem eine unkontrolliert einsetzende Keimbildung während der Zugabe von Wasserstoff verantwortlich sein [206].

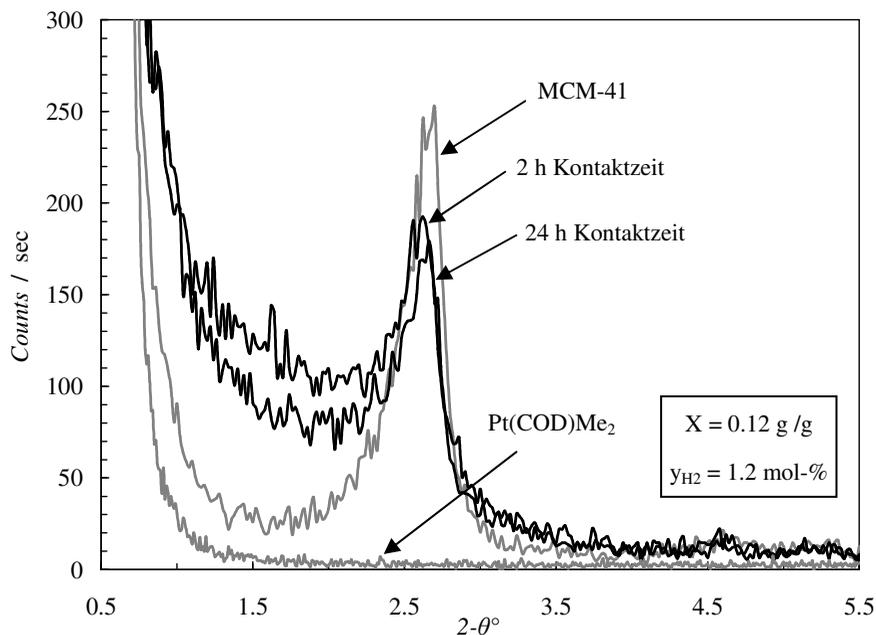


Abbildung 6.16 Röntgenpulverdiffraktogramm von MCM-41, $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und von zwei Reaktivabscheidungen von Platin auf MCM-41 ($X_{\text{Einwaage}} = 0.12 \text{ g Pt / g MCM-41}$, $y_{\text{H}_2} = 1.2 \text{ mol-}\%$) mit je 2 und 24 h Kontaktzeit (Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen).

Wie oben schon erwähnt, besitzt die Kontaktzeit nur einen geringen Einfluss auf die Platinbeladung. Dagegen übt der Druck einen deutlichen Einfluss auf die abgeschiedene Platinmenge aus. Bei einem Druck von 25.0 MPa und einer Temperatur von 353 K hat man nahezu eine vollständige Abscheidung von Platin auf MCM-41 (Tabelle 6.7). Nach unseren

theoretischen Betrachtungen hingegen hat sich $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bei diesen Bedingungen nicht vollständig in CO_2 gelöst. Die möglichen Ursachen für diesen Widerspruch können zum einen in der Empfindlichkeit der AES-Analyse liegen und zum anderen durch ein höheres Adsorptionsvermögen von MCM-41, bedingt durch den höheren Druck, erklärt werden.

Die katalytische Wirksamkeit der hier mit dem SFRD-Verfahren hergestellten Katalysatoren wurde für ausgewählte Proben am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart durch die Totaloxidation von Toluol als Modellschubstanz für eine Abgasverunreinigung untersucht. Für die Experimente wurde ein toluolhaltiger Luftstrom über einen Platinträgerkatalysator in einem Laborfestbettreaktor aus Quarz geleitet. Die Temperatur des Katalysators wurde dabei von 423 K aus mit einer konstanten Aufheizrate erhöht. Der Toluolumsatz wird als Funktion der Katalysatortemperatur bestimmt.

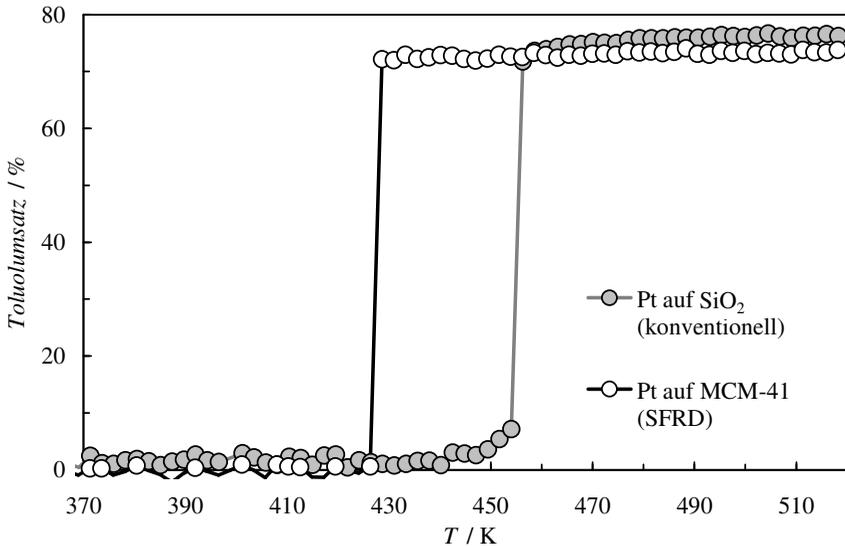


Abbildung 6.17 Toluolumsatz als Funktion der Temperatur (Light-off-Kurven) in der Totaloxidation von Toluol in Luft an einem konventionell durch Imprägnierung präparierten und an einem durch das SFRD-Verfahren hergestellten Platinkatalysator (Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart).

Aus der Temperatur, bei der der Toluolumsatz plötzlich ansteigt (Zündtemperatur, „Light-off“), kann die Katalysatoraktivität für die Toluoloxidation beurteilt werden [206]. Ein Vergleich der Toluolumsetzung an einem durch Reaktivabscheidung von Platin aus überkritischem CO_2 auf MCM-41 hergestellten Katalysator mit einem durch konventionelle Im-

prägnierung von Silicagel (SiO_2) mit $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ erhaltenen Katalysator ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Die Reaktion wurde bei einem Partialdruck von Toluol $p_{\text{Tol}} = 3 \text{ kPa}$ durchgeführt. Die gewichtsbezogene stündliche Raumgeschwindigkeit (weight hourly space velocity) WHSV betrug 300 h^{-1} und die Aufheizrate lag bei $0.07 \text{ K} / \text{min}$. Die in den Reaktor eingebrachte Platinmenge wurde bei beiden Katalysatoren konstant gehalten. Bei dem mit dem SFRD-Verfahren hergestellten Katalysator "zündet" das Toluol / Luftgemisch bei ca. 430 K . Dagegen ist die Zündtemperatur beim konventionell hergestellten Katalysator um ca. 20 K höher. Der durch Reaktivabscheidung aus überkritischem CO_2 hergestellte Platinkatalysator ist daher deutlich aktiver als der durch konventionelle Imprägnierung hergestellte. Hierfür könnten eine höhere Platindispersion, also ein geringerer mittlerer Platinpartikeldurchmesser und/oder eine raschere Diffusion zu den Platinpartikeln in dem mesoporösen Katalysator verantwortlich sein [206]. Nach erfolgter Zündung beträgt der Toluolumsatz ca. 0.75 , ist also nicht vollständig (Abbildung 6.17). Ursache hierfür ist, dass für eine vollständige Verbrennung des Toluols zu wenig Sauerstoff in dem Luftstrom zur Verfügung steht [206].

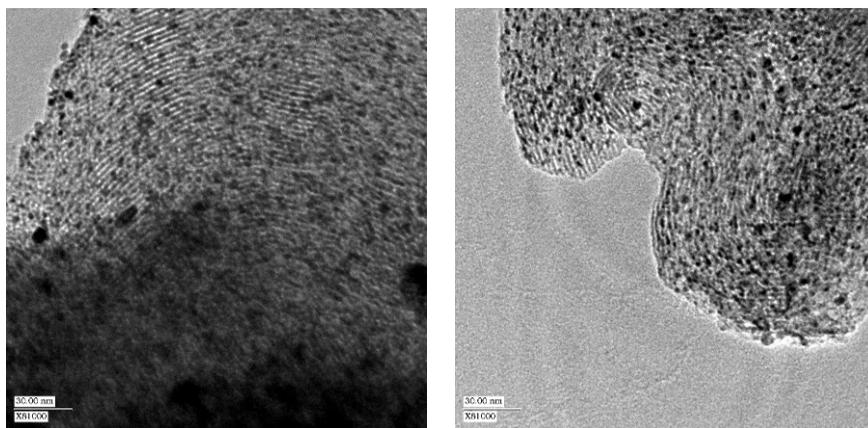


Abbildung 6.18 TEM-Aufnahme des Reaktivabscheideprodukts von Platin auf MCM-41 ($d_p = 2.2 \text{ nm}$). Abscheidebedingungen: 353 K , 15.5 MPa , $y_{\text{H}_2} = 1.17 \text{ mol-\%}$, Kontaktzeit 2 h (Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart).

Um die Ursache der erhöhten Aktivität der mit dem SFRD-Verfahren hergestellten Platinkatalysatoren näher zu charakterisieren wurden für ausgewählte Proben (Tabelle F.1 im Anhang F) ASAXS-Untersuchungen (s. Kapitel 4.4.4) vom Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt. Dabei zeigte sich deutlich, dass die durch Reaktivabscheidung aus überkritischem CO_2 hergestellten Katalysatoren eine

höhere Dispersion an Platinpartikel aufweisen als die mit konventionellen Methoden hergestellten Katalysatoren [206]. Zudem zeigt die ASAXS-Charakterisierung, dass durch Reaktivabscheidung von Platin aus überkritischem CO_2 höher dispergierte Platinpartikel mit einem geringeren Partikeldurchmesser ($2.51 \text{ nm} \leq d_w \leq 3.11 \text{ nm}$) erhalten werden können als durch herkömmliche Beladungsmethoden ($5.20 \text{ nm} \leq d_w \leq 6.24 \text{ nm}$) wie z.B. nasschemische Imprägnierung (Tabelle F.2 im Anhang F) [206]. Alternativ zu der ASAXS-Charakterisierung wurden auch für ausgewählte Proben EXAFS-Untersuchungen durchgeführt (s. Kapitel 4.4.4). Die Untersuchungen zeigten, dass auf dem Trägermaterial Silicallit-1 im Vergleich zu dem Trägermaterial MCM-41 und Silicagel vorwiegend sehr große Platinpartikel abgeschieden werden, d.h. das Mikroporensystem ist für die Reaktivabscheidung praktisch nicht zugänglich. Dagegen kann die gesamte Trägeroberfläche der meso- und makroporösen Trägermaterialien Silicagel und MCM-41 für die Reaktivabscheidung genutzt werden. Einen eindeutigen Nachweis für die Abscheidung von Platinpartikel in den Poren des mesoporösen Trägermaterials liefern hochauflösende TEM-Aufnahmen von ausgewählten Proben aus den Reaktivabscheidungen. Abbildung 6.18 zeigt exemplarisch zwei TEM-Aufnahmen von Reaktivabscheidungsprodukten von Platin auf MCM-41. Man sieht neben kleinen Platinpartikeln in den Poren des Trägermaterials auch größere Platinpartikel außerhalb des mesoporösen Trägermaterials. Obwohl ein großer Teil des Platins durch die Reduktion von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ sich in den Poren von MCM-41 abgeschieden hat, führt die gleichzeitige Anwesenheit von größeren Platinpartikel auf der Außenfläche von MCM-41 zu einem mittleren Partikeldurchmesser über dem Wert für den Porendurchmesser des mesoporösen Trägermaterials. Somit ist eindeutig der sichtbare Nachweis erbracht, dass sich die Platinpartikel feinstverteilt und vorwiegend in den Poren des mesoporösen Trägermaterials abscheiden.

Neben der Reaktivabscheidung von Platin auf mesoporösen Trägermaterialien wurde auch die Eignung des SFRD-Verfahrens für die Reaktivabscheidung von Platin auf Strukturkörper wie Monolithe und keramische Schwämme hin untersucht. Die Reaktivabscheidung von Platin auf Monolithe erfolgte in der Regel bei einem Druck von 15.5 MPa und bei 353 K. Die Verweilzeit des $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in überkritischem CO_2 sowie die Kontaktzeit mit H_2 betrug in der Regel jeweils 2 h (Tabelle 6.8). Die H_2 -Konzentration betrug jeweils $y_{\text{H}_2} = 1.17 \text{ mol-\%}$. Die ersten beiden Reaktivabscheidungen von Platin auf Monolithe (Tabelle 6.8 Versuch 1 & 2) dienten der Erhöhung der Platinbeladung der bereits mit Platin beladenen Monolithen von $70 \text{ g} / \text{ft}^3$ auf 90 bzw. $110 \text{ g} / \text{ft}^3$. Analog dazu wurden weitere Versuche (Tabelle 6.8, Versuche 3 – 7) von mit Washcoat beschichteten Monolithen durchgeführt. Hierbei wurde bei einem Versuch der Druck von 15.5 MPa auf 25 MPa erhöht. Dabei betrug in der Regel die Beladung X_{Einwaage} jeweils $70 \text{ g} / \text{ft}^3$. Bei allen diesen Abscheideversuchen wurde der $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ separat in einem kleinen Schälchen vorgelegt und stand nicht in direktem Kontakt mit dem Monolithen. Bei den Abscheideversuchen auf Monolithe ist anzumerken, dass sich bei dem Versuch mit der Erhöhung der Platinbeladung von 70 auf

110 g/ft³ (Tabelle 6.8, Versuch 2) ca. 33 % des Pt(COD)Me₂ nicht in CO₂ gelöst hat. Dies wurde gravimetrisch durch Wägung des Schälchens für den Pt(COD)Me₂ vor und nach dem Versuch ermittelt. Ebenso verhält es sich bei dem Versuch 3. Nur bei Versuch 4, bei einem Druck von 25 MPa, löste sich der Pt(COD)Me₂ innerhalb von 2 h komplett in CO₂. Betrachtet man die Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in CO₂ bei 15.5 MPa und 353 K so hätte sich Pt(COD)Me₂ komplett in CO₂ lösen müssen.

Tabelle 6.8: Übersicht der Beschichtung von Monolithen ($T = 353 \text{ K}$, $y_{\text{H}_2} = 1.17 \text{ mol-\%}$, Kontaktzeit = 2 h) mit Pt. Die Beladung X bezieht sich immer auf g Pt / g Träger.

#	Vorlage	Imprägnierungs- Zeit / h	p / MPa	X_{Einwaage}	$X_{\text{Ber.}}$	$X_{\text{Gem.}}$ [AES]
1	phys. getrennt	2	15.5	0.001	-	k.A.
2	phys. getrennt	2	15.5	0.003	-	k.A.
3	phys. getrennt	2	15.5	0.006	-	k.A.
4	phys. getrennt	2	25.0	0.006	-	k.A.
5 ¹⁾	phys. getrennt	2	15.5	0.006	-	0.005
6	phys. getrennt	48	15.5	0.027	0.018	0.022
7	phys. getrennt	68	15.5	0.006	-	k.A.
8	phys. getrennt	2	25.0	0.006	-	k.A.
9	phys. getrennt	2	15.5	0.006	-	k.A.

¹⁾ Versuch mit Rührer

Es wurde vermutet, dass aufgrund der sehr geringen spez. Oberfläche der Monolithe, einhergehend mit dem damit verbundenen sehr kleinen Adsorptionsvermögen, die Imprägnierungszeit von 2 h bei diesen Versuchen unzureichend war. Dies wurde anhand von zwei Experimenten (Tabelle 6.8, Versuch 6 & 7) näher untersucht. Dabei wurde bei dem Versuch 6 die vorgelegte Menge an Pt(COD)Me₂ bis an die Gleichgewichtslöslichkeit bei 15.5 MPa und 353 K erhöht. Bei diesen zwei Versuchen mit einer Imprägnierungszeit von 48 bzw. 68 h hat sich der Pt(COD)Me₂ vollständig aufgelöst. Bei dem Versuch 5 (Tabelle 6.8) wurde der Auflösungsprozess des Pt(COD)Me₂ durch einen Rührer innerhalb des Reaktors unterstützt. Somit war es möglich die Imprägnierungszeit wieder auf die ursprünglichen 2 h zu reduzieren. Ein positiver Nebeneffekt des Rührers ist eine gleichmäßigere Platinverteilung auf dem Monolithen. Die katalytische Wirksamkeit der hier mit Platin beschichteten Monolithen wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart durch die Totaloxidation von Propan, als Modellreaktion, untersucht. Die Untersuchungen der beschichteten Monolithen erfolgten in Flachbettreaktoren. Für die Untersuchung des Aktivitätsverhaltens wurden aus dem mit dem SFRD-Verfahren beschichteten Monolithen

Probescheibchen mit den Maßen 40 x 25 x 1 mm (entspricht der Höhe eines Kanals) herausgetrennt. Das zugeführte Gasgemisch setzte sich aus je 10 Vol.-% O₂, CO₂ und H₂O und 0.24 Vol.-% C₃H₈ in Stickstoff zusammen. Zur Analyse der Zusammensetzung des Produktgases wurden ein Flammenionisationsdetektor (FID, RS 55, Ratfisch, Messbereich: 0 – 10000 ppm C₃H₈), ein CO₂-Detektor (Ultramat 22P, Siemens, Messbereich: 0 – 100 Vol.-% CO₂) und ein O₂-Detektor (Oxymat, 5E, Siemens, Messbereich: 0 – 25 Vol.-% O₂) verwendet. Vor Versuchsbeginn wurden alle Katalysatorproben zunächst unter N₂/H₂-Atmosphäre bei 773 K für drei Stunden reduziert. Die Reaktortemperatur wurde unter permanenter Dosierung des Eduktstroms mit einem Gas-Durchsatz (gas hourly space velocity) GHSV von 25000 h⁻¹ in Schritten von 50 K von 423 K bis auf 873 K stufenweise erhöht und die Produktgaszusammensetzung bestimmt [206].

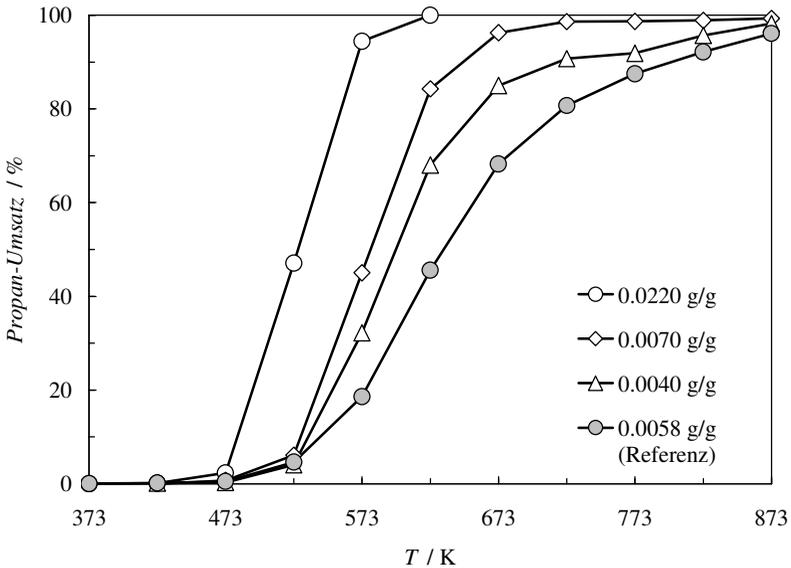


Abbildung 6.19 Propanumsatz als Funktion der Temperatur für drei durch das SFRD-Verfahren mit unterschiedlichen Platinmengen beladene Monolithe im Vergleich zum Referenzkatalysator (Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart).

Der beobachtete Temperaturverlauf des Propanumsatzes ist qualitativ dem für die Toluoloxidation beobachteten ähnlich. Ab einer gewissen Schwellentemperatur, für den Referenzkatalysator ($X = 0.0058$ g Pt / g Monolith) im Bereich von 450 bis 460 K (s. Abbildung 6.19), wird zunächst ein sehr geringer, mit steigender Temperatur deutlich zunehmender

Propanumsatz ermittelt. Die größte temperaturabhängige Änderung wird bei der Zünd- oder Light-off-Temperatur (50 % Propanumsatz) von 633 K beobachtet. Bei noch höheren Temperaturen nimmt der Umsatz weiter zu. Bei 873 K wird ein Umsatz von 99 % erreicht.

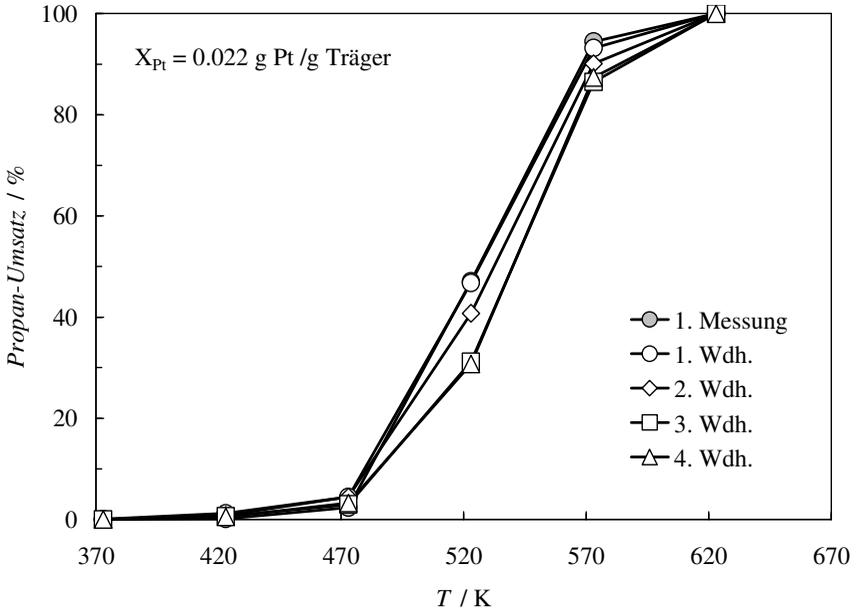


Abbildung 6.20 Propanumsatz als Funktion der Temperatur für Wiederholungsmessungen an einem durch das SFRD-Verfahren mit Platin ($X_{AES} = 0.022 \text{ g/g}$) beladenen Monolithen (Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart).

Dieser wird nährungsweise als Vollumsatz angenommen [206]. Wie man in Abbildung 6.19 sieht, liegt die Zündtemperatur bei den mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten Monolithen mit einer Beladung von 0.007 und 0.004 g Pt / g Monolith im Mittel bei 591 K und ist damit 42 K geringer als die des Referenzkatalysators. Erhöht man die Platinbeladung des Monolithen auf 0.022 g / g liegt die Zündtemperatur sogar bei 523 K und somit 110 K unter der Zündtemperatur des Referenzkatalysators. Es bleibt anzumerken, dass ein direkter Vergleich zwischen den mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten Monolithen und dem Referenzkatalysator aufgrund der unterschiedlichen Beladungen nur bedingt möglich ist. Man kann aber an der Probe mit einem Platingehalt von 0.0040 g / g sehr deutlich sehen, dass die mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten Monolithen eine deutlich höhere Aktivität besitzen als der Referenzkatalysator (Abbildung 6.19).

Tabelle 6.9: Übersicht der Beschichtung von keramischen Schwämmen ($y_{H_2} = 1.17$ mol-%, Imprägnierungszeit = 20 h, Kontaktzeit = 2 h) mit Pt. Die Beladung X bezieht sich immer auf g Pt / g Träger.

#	p / MPa	T / K	X_{Einwaage}	$X_{\text{Gem.}}^{1)}$
1	15.5	353	0.006	0.004
2	15.5	353	0.014	0.009
3	15.5	353	0.015	0.010
4	15.5	353	0.011	0.008
5	15.5	353	0.014	0.011
6	15.5	353	0.014	0.008
7	25.0	353	0.014	0.005
8	15.5	333	0.014	0.007
9	15.5	373	0.014	0.012
10	15.5	333	0.014	0.005
11	15.5	333	0.014	0.007
12	15.5	353	0.008	0.004
13	15.5	333	0.008	0.003
14	15.5	353	0.008	0.005
15	15.5	353	0.008	0.004
16	15.5	353	0.004	0.002
17	15.5	333	0.004	0.003
18	15.5	353	0.008	0.008
19	15.5	353	0.025	0.020
20	15.5	353	0.035	0.022
21	15.5	353	0.009	0.006
22	25.0	353	0.009	0.004
23	15.5	353	0.014	0.008

¹⁾ gravimetrisch bestimmt

Hierfür könnte wiederum eine höhere Platindispersion, also ein geringerer mittlerer Platinpartikeldurchmesser verantwortlich sein. Weiterhin wurde eine Probe des mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten Monolithen mit einem Platingehalt von 0.022 g/g insgesamt vier Wiederholungsmessungen (Abbildung 6.20) unterzogen. Dabei wurde der Propanumsatz zwischen 370 K und 620 K ermittelt. Es zeigte sich dabei, dass die Zündtemperatur

von der ersten Messung bis zur vierten Wiederholungsmessung von ursprünglich 526 K sich um lediglich 14 K erhöht. Damit zeigt sich, dass der mit SFRD-Verfahren mit Platin beschichtete Monolith eine gute Standzeit besitzt.

Die Anwendung des SFRD-Verfahrens zur Beschichtung von keramischen Schwämmen (s. Kapitel 4.3.2) mit Platin erfolgte außerhalb des Verbundforschungsprojekts in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH). Die Reaktivabscheidung erfolgte in der Regel bei einem Druck von 15.5 MPa und bei 353 K. Die Verweilzeit des Pt(COD)Me₂ in überkritischem CO₂ betrug in der Regel 20 h (Tabelle 6.9), während die Kontaktzeit von Pt(COD)Me₂ mit H₂ immer 2 h betrug. Die H₂-Konzentration betrug $y_{H_2} = 1.17$ mol-%. Bei allen diesen Abscheideversuchen wurde der Pt(COD)Me₂ separat in einem kleinen Schälchen vorgelegt und stand nicht in direktem Kontakt mit den keramischen Schwämmen. Ferner wurde bei allen Versuchen der Lösungsvorgang von Pt(COD)Me₂ in CO₂ durch den Einsatz eines Rührers unterstützt. Die Beladung wurde zwischen $0.004 \leq X_{\text{Einwaage}} \leq 0.014$ g Pt / g Trägermaterial variiert. Das Adsorptionsvermögen von Pt(COD)Me₂ auf den hier verwendeten keramischen Schwamm wurde anhand von 12 Versuchen zur Imprägnierung (Tabelle 6.10) untersucht. Dazu wurden unterschiedliche Mengen an Pt(COD)Me₂ zusammen mit dem keramischen Schwamm im Reaktor vorgelegt und für 20 h bei 15.5 MPa und 353 K stehen gelassen. Während dieser Zeit wurde der Auflöseprozess des Pt(COD)Me₂ durch einen Magnetrührer unterstützt. Die Auswertung dieser Versuche ergab ein Adsorptionsvermögen von Pt(COD)Me₂ auf den hier verwendeten keramischen Schwamm für einen Zeitraum von 20 h von maximal $1.65 \cdot 10^{-2}$ mg Pt(COD)Me₂ / g Trägermaterial (Abbildung G.2 im Anhang G). Neben der Beladung wurden auch der Einfluss von Abscheidetemperatur und -druck im Bereich von $333 \leq T \leq 373$ K bzw. $15.5 \leq p \leq 25.0$ MPa auf die katalytische Wirksamkeit des mit dem SFRD-Verfahren hergestellten Katalysators untersucht. Die katalytische Wirksamkeit der hier mit Platin beschichteten Schwämme wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) mittels der Totaloxidation von CO in einem Kreislaufreaktor aus Glas, als Modellreaktion, untersucht. Das zugeführte Gasgemisch setzte sich aus 0.1 Vol.-% CO in Luft zusammen. Zur Analyse der Zusammensetzung des Produktgases wurde das nicht umgesetzte CO mit einem Nichtdispersiven Infrarot Spektrometer (NDIR) der Marke BINOS 100 2M, max. 5000 ppm CO (Fa. Rosemount) gemessen. Die Katalysatoren wurden keiner weiteren Vorbehandlung unterzogen. Die Reaktortemperatur wurde von 352 K bis auf 507 K unter permanenter Dosierung des Eduktstroms mit einem Gasdurchsatz GHSV von $2.86 - 2.90 \cdot 10^5$ h⁻¹ erhöht und die Produktgaszusammensetzung bestimmt [176]. Ab einer Schwellentemperatur, für den konventionell hergestellten Referenzkatalysator ($X_{\text{Einwaage}} = 0.024$ g Pt / g Schwamm) im Bereich von 352 K bis 428 K (s. Abbildung 6.21), wird zunächst ein sehr geringer, mit steigender Temperatur deutlich zunehmender CO-Umsatz ermittelt. Die größte temperaturabhängige Änderung wird bei der Zünd- oder Light-off-

Temperatur (50 % CO-Umsatz) von 431 K beobachtet. Bei noch höheren Temperaturen nimmt der Umsatz weiter zu. Bei 507 K wird ein Umsatz von 82 % erreicht.

Tabelle 6.10: Übersicht der Imprägnierung von keramischen Schwämmen ($p = 15.5 \text{ MPa}$, $T = 353 \text{ K}$, Imprägnierungszeit = 20 h) mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$. Die Beladung X bezieht sich immer auf $g \text{ Pt}(\text{COD})\text{Me}_2 / g \text{ Träger}$, \tilde{Y} bezieht sich auf $\text{mol Pt}(\text{COD})\text{Me}_2 / \text{mol CO}_2$.

#	X_{Einwaage}	$X_{\text{Gem.}}^{1)}$	\tilde{Y} $\times 10^{-4}$
1	0.002	$2.16 \cdot 10^{-3}$	0.29
2	0.049	$1.85 \cdot 10^{-2}$	5.53
3	0.057	$1.50 \cdot 10^{-2}$	5.59
4	0.026	$1.06 \cdot 10^{-2}$	2.80
5	0.104	$1.33 \cdot 10^{-2}$	2.91
6	0.010	$6.57 \cdot 10^{-3}$	0.56
7	0.024	$5.96 \cdot 10^{-3}$	0.73
8	0.030	$8.08 \cdot 10^{-3}$	0.86
9	0.057	$9.51 \cdot 10^{-3}$	1.67
10	0.115	$1.16 \cdot 10^{-2}$	3.34
11	0.112	$1.51 \cdot 10^{-2}$	4.42
12	0.138	$1.83 \cdot 10^{-2}$	5.86

¹⁾ gravimetrisch bestimmt

Wie man in Abbildung 6.21 sieht, liegt die Zündtemperatur bei den mit dem SFRD-Verfahren bei 15.5 MPa und 353 K mit Platin beschichteten Schwämmen bei 401 K und damit 30 K unterhalb der Zündtemperatur des Referenzkatalysators. Erhöht man bei dem SFRD-Prozess nun den Abscheidedruck von 15.5 MPa auf 25.0 MPa bzw. erniedrigt man die Abscheidetemperatur von 353 K auf 333 K, so stellt man fest, dass die Zündtemperatur der so hergestellten Schwammkatalysatoren auf 408 K bzw. 424 K steigt und damit eine schlechtere katalytische Aktivität besitzt, als der Schwammkatalysator welcher bei 15.5 MPa und 353 K mit dem SFRD-Verfahren hergestellt wurde. Eine mögliche Erklärung für das auf den ersten Blick widersprüchliche Verhalten könnte die größere Löslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bei hohem Druck sein. Durch die größere Löslichkeit steigt auch die Tendenz zur Agglomeration der abgeschiedenen Platinpartikel, was wiederum eine Verschlechterung der Platindispersion mit sich bringt. Ähnlich verhält es sich bei niederen Temperaturen. Es löst sich weniger $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 . Damit kann auch weniger Platin auf dem Trägermaterial abgeschieden werden.

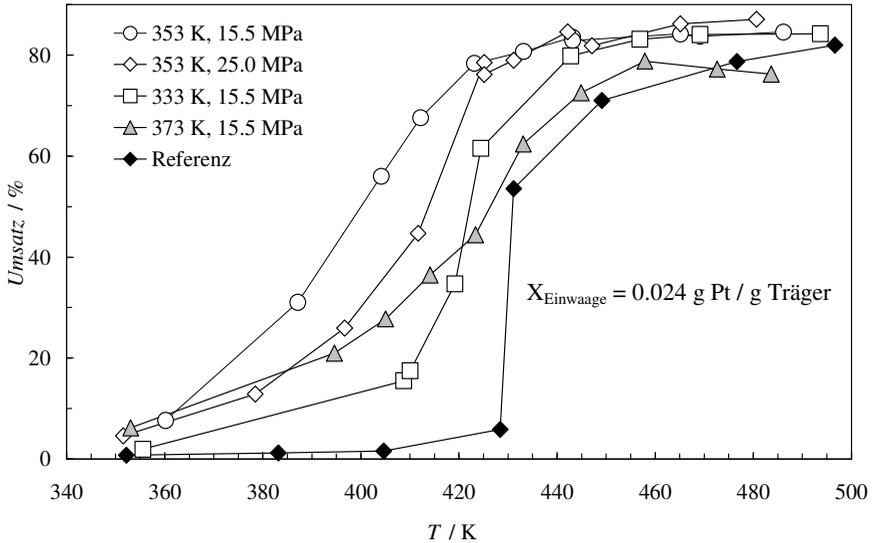


Abbildung 6.21 CO-Umsatz als Funktion der Temperatur an konventionell durch Tränkung präparierten und mit dem SFRD-Verfahren bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken mit Platin ($X_{\text{Einwaage}} = 0.024 \text{ g Pt / g Träger}$) beladenen keramischen Schwämmen (Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH)).

Es wurde auch bewusst ein Abscheideversuch bei 15.5 MPa und 373 K von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf keramische Schwämme durchgeführt. Wie man in Abbildung 6.5, links, (Kapitel 6.1) erkennen kann, liegt bei diesen Abscheidebedingungen der $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ flüssig vor. Es zeigt sich sehr schön, dass der bei diesen Bedingungen hergestellte Schwammkatalysator einen ähnlichen Temperaturverlauf des CO-Umsatzes besitzt wie der durch Nassimprägnierung hergestellte Referenzkatalysator (Abbildung 6.21). Die Zündtemperatur ist bei dem mit dem SFRD-Verfahren bei 15.5 MPa und 373 K mit Platin beschichteten Schwamm im Vergleich zu dem Referenzkatalysator lediglich um 6 K erniedrigt. Dieses Ergebnis überrascht nicht, da durch das Schmelzen des Platinkomplexes $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bei 15.5 MPa und 373 K der negative Effekt der Oberflächenspannung von flüssigem $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$, welcher bei dem SFRD-Verfahren in der Regel nicht auftritt, wieder zum Tragen kommt.

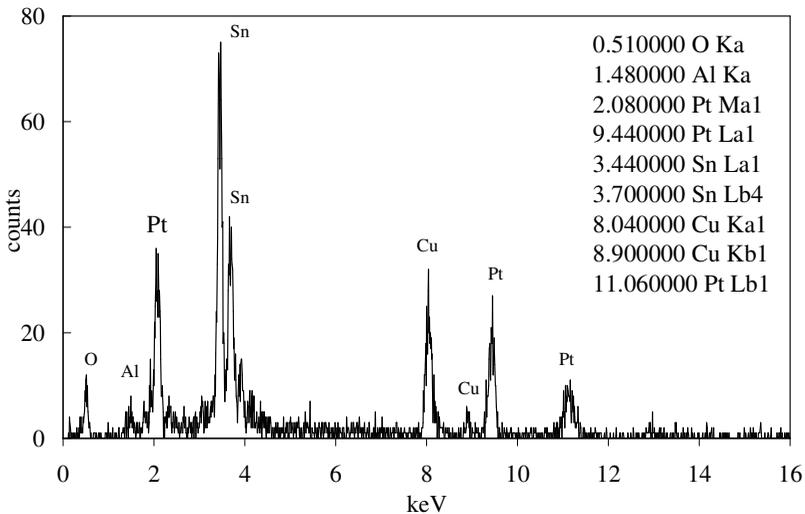
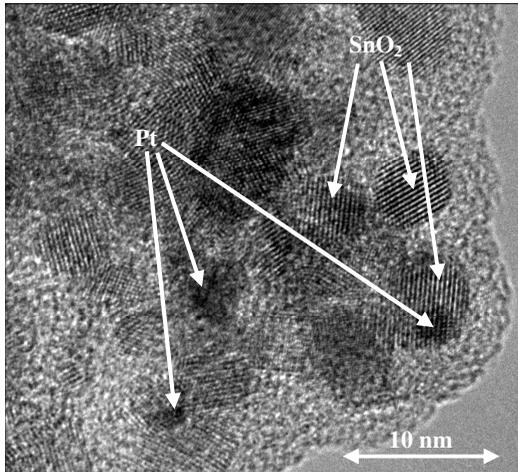


Abbildung 6.22 TEM-Aufnahme (oben) und dazugehörige EDX-Analyse (unten) des Reaktivabscheideprodukts von Platin auf mit SnO₂ beschichtetem Al₂O₃-Schwamm. Abscheidebedingungen: 353 K, 15.5 MPa, $y_{H_2} = 1.17$ mol-%, Kontaktzeit 20 h (Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH) aus [209]).

Wie schon bei den Abscheideversuchen von Platin auf mesoporösen Silica-Phasen und wabenförmige Monolithe durch Reaktivabscheidung von Pt(COD)Me₂ aus überkritischem

CO_2 , ist die katalytische Aktivität bei denen mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten Schwämmen deutlich höher im Vergleich zu dem dazugehörigen Referenzkatalysator. Eine mögliche Ursache könnte wieder eine hohe Platindispersion auf dem Trägermaterial sein. Daher wurden für ausgewählte Proben am Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH) hochauflösende TEM-Aufnahmen incl. EDX-Analyse durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen zeigen sehr deutlich, dass die Platinpartikel einzeln und verteilt auf dem Trägermaterial vorliegen. Die visuelle Auswertung von 117 einzelnen Platinpartikeln ergab eine enge Größenverteilung der Platinpartikel. Der daraus abgeleitete durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt ca. 3.2 nm. Es wurden weder Platinagglomerate noch Platinpartikel größer 7 nm beobachtet [209]. Platin wurde auf allen untersuchten SnO_2 -Stellen gefunden. Abbildung 6.22 zeigt eine typische TEM-Aufnahme mit der dazugehörigen EDX-Analyse.

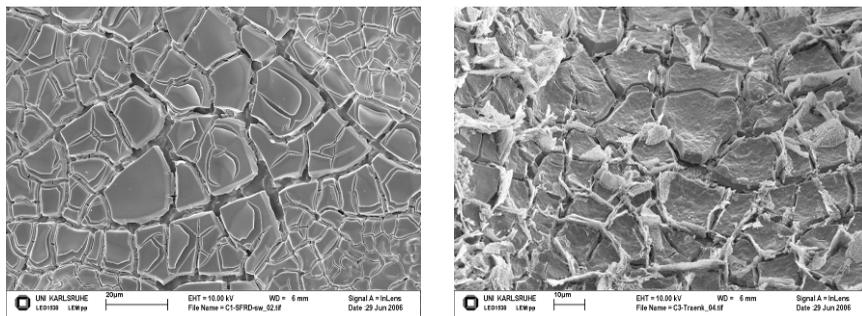


Abbildung 6.23 REM-Aufnahme von Platin auf mit SnO_2 beschichtetem Al_2O_3 -Schwamm. (links) nach dem SFRD-Verfahren hergestellt. Abscheidebedingungen: 353 K, 15.5 MPa, $y_{\text{H}_2} = 1.17 \text{ mol-\%}$, Kontaktzeit 20 h), (rechts) nach konventioneller, wässriger Imprägnierung hergestellt. (Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH)) aus [209].

Betrachtet man unter dem Transmissionselektronenmikroskop Abscheideprodukte von Platin auf keramische Schwämme nach dem SFRD-Verfahren und mit konventioneller (wässrige Imprägnierung) Methode mit Platin beschichtete Schwämme, so sieht man beim letzteren sehr deutlich große und ungleichmäßig verteilte Platinpartikel. Abbildung 6.23, zeigt REM-Aufnahmen von Platin auf mit SnO_2 beschichtetem Al_2O_3 -Schwamm. Die SnO_2 -Schicht bedeckt den Schwamm homogen. Die Risse in der SnO_2 -Schicht entstehen durch das Zusammenziehen der SnO_2 -Schicht bei der Trocknung. Abbildung 6.23, links, zeigt die REM-Aufnahme eines Platinkatalysators hergestellt nach dem SFRD-Verfahren. Obwohl keine Platinpartikel zu erkennen sind, zeigen dazugehörige EDX-Analysen charakteristische Platin-Peaks bei 2.1 keV und 9.4 keV. Analog dazu zeigt Abbildung 6.23, rechts, einen Platinkatalysator hergestellt durch eine wässrige Imprägnierung. Man erkennt sehr schön die

großen und vor allem an den Bruchstellen der SnO_2 -Schicht sich anhäufenden Platinpartikel. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass die höhere Aktivität u.a. auf die hohe Platindispersion zurückzuführen ist.

Wie bei den Reaktivabscheidungen von Platin auf Monolithe wurde auch die Standzeit der Reaktivabscheideprodukte von Platin auf keramische Schwämme untersucht. Dazu durchlief ein mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beladener keramischer Schwamm ein Temperaturprogramm bei dem der Platinkatalysator insgesamt drei mal in Folge von 350 K auf 480 K erhitzt und zweimal von 480 K wieder auf 350 K abgekühlt wurde (Abbildung 6.24). Man erkennt sehr schön, dass sich zwischen der ersten und zweiten Aufheizphase die Zündtemperatur von ca. 400 K auf 370 K erniedrigt. Eine mögliche Ursache könnte die Änderung des Oxidationszustands von Platin und SnO_2 nach der ersten Aufheizphase in Gegenwart von Luftsauerstoff im Überschuss sein [176]. Die Verläufe der letzten Aufheizphase sowie der zwei Abkühlphasen sind identisch und zeigen, dass keine Aufagglomeration der Platinpartikel stattgefunden hat. Damit zeigt sich wie bei den mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten Monolithen eine sehr zufriedenstellende Standzeit der mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten keramischen Schwämme auf.

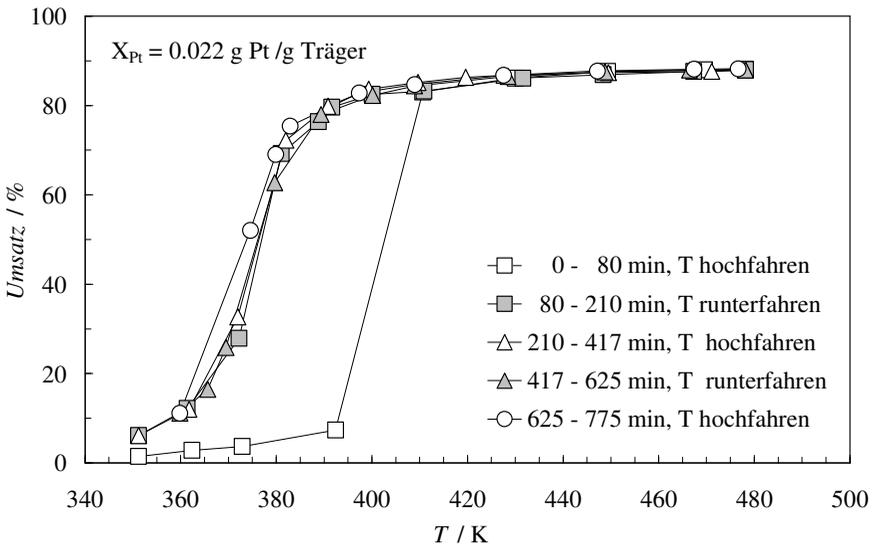


Abbildung 6.24 CO-Umsatz als Funktion der Temperatur an mit dem SFRD-Verfahren bei 15.5 MPa und 353 K mit Platin ($X_{\text{Einwaage}} = 0.024 \text{ g/g}$) beladenen keramischen Schwamm (Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH)).

6.2.3 Abscheidung von Goldpartikel

Neben der Abscheidung von Platin aus überkritischem CO_2 durch Reduktion von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit H_2 wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen, Gold aus überkritischem CO_2 durch Reduktion von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ mit H_2 abgeschieden. Die Reaktivabscheidung erfolgte ausschließlich auf der mesoporösen Silica-Phase SBA-15 (s. Kapitel 4.3.1). Die Reaktivabscheidungen von Gold auf SBA-15 erfolgten bei 15.0 MPa bzw. 25 MPa und 353 K bzw. 393 K. Die Imprägnierungszeit betrug jeweils 2 Stunden. Die Beladung X_{Einwaage} variierte zwischen 0.8 und 1.2 g $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ / g SBA-15, die H_2 -Konzentration ($y_{\text{H}_2} = 6.8$ mol-%) wurde bei diesen Versuchen bis auf einen Versuch mit einer H_2 -Konzentration von $y_{\text{H}_2} = 12.7$ mol-% (Tabelle 6.11) konstant gehalten. Die Kontaktzeit variierte zwischen 3, 16 und 24 Stunden. Die Vorlage von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ und SBA-15 erfolgte als „physikalische Mischung“, d.h. SBA-15 und $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ wurden zuvor in einem Mörser miteinander vorsichtig vermengt und anschließend in den Reaktor vorgelegt.

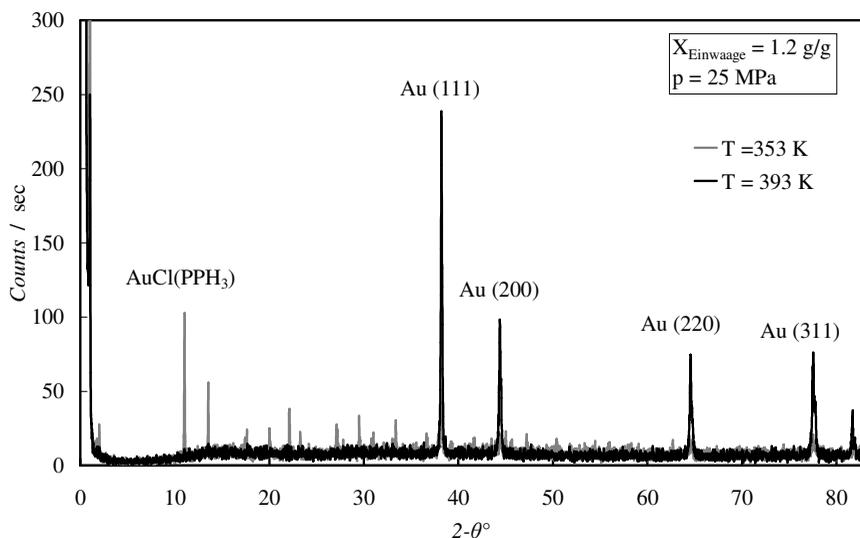


Abbildung 6.25 Röntgenpulverdiagramm von mit dem SFRD-Verfahren mit Gold bzw. $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ beladenem SBA-15 ($X_{\text{Einwaage}} = 1.2$ g $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ / g SBA-15, $y_{\text{H}_2} = 0.068$, $p = 25$ MPa, $T = 393$ K) mit je 16 h Kontaktzeit (Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen).

Im Gegensatz zu den Reaktivabscheidungen von Platin auf unterschiedliche Trägermaterialien verlief die Reduktion von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ mit H_2 in überkritischem CO_2 erst bei Tempera-

turen über 393 K vollständig ab. Abbildung 6.25 zeigt zwei Röntgenpulverdiagramme von mit dem SFRD-Verfahren mit Gold bzw. $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ beladenem SBA-15. Die Beladung betrug jeweils $X_{\text{Einwaage}} = 1.2 \text{ g AuCl}(\text{PPh}_3) / \text{g SBA-15}$, die H_2 -Konzentration betrug $y_{\text{H}_2} = 6.79 \text{ mol-\%}$ mit je 16 h Kontaktzeit. Die Reaktivabscheidung erfolgte bei $p = 25.0 \text{ MPa}$ und $T = 393 \text{ K}$. Man kann erkennen, dass bei dem Versuch mit einer Abscheidetemperatur von 353 K der Beugungsreflex von reinem $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ noch deutlich zu erkennen ist während bei dem Versuch mit einer Abscheidetemperatur von 393 K dieser Beugungsreflex nicht mehr beobachtet wird. An dessen Stelle sieht man die charakteristischen Beugungsreflexe von reinem Gold bei $2\theta = 38.2^\circ, 44.38^\circ, 64.58^\circ$ und 77.56° .

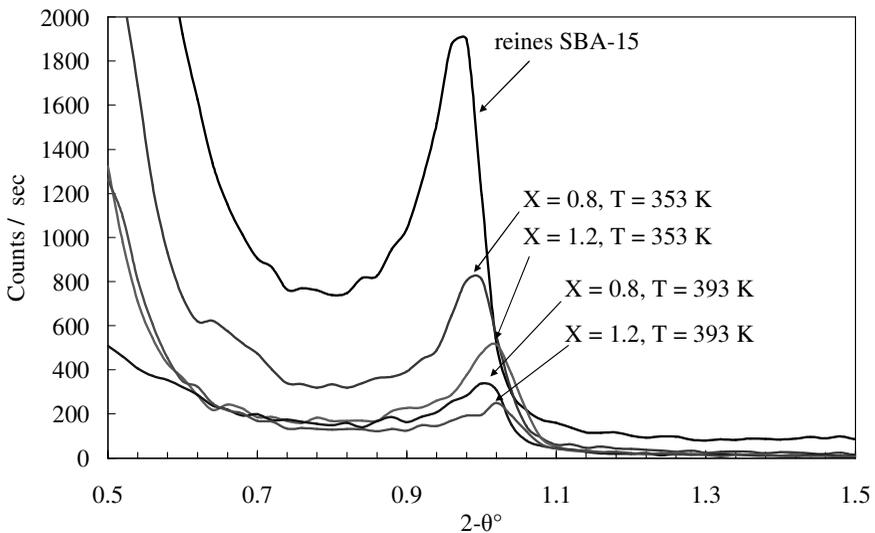


Abbildung 6.26 Röntgenpulverdiagramm von SBA-15, von vier Reaktivabscheidungen von Gold auf SBA-15 bei 25.0 MPa und 353 K bzw. 393 K. Die Kontaktzeit betrug jeweils 16 h mit $y_{\text{H}_2} = 6.79 \text{ mol-\%}$ (Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen).

Wie bei den Reaktivabscheidungen von Platin auf mesoporesen Trägermaterialien erfolgt die Abscheidung von Gold bzw. $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ in den Poren von SBA-15. Aus Abbildung 6.26 ist ersichtlich, dass Reaktivabscheidungsprodukte aus einer Abscheidung bei 25.0 MPa und 353 K mit einer Beladung von 0.8 bzw. 1.2 g $\text{AuCl}(\text{PPh}_3) / \text{g SBA-15}$ die Intensität der Beugungsreflexe von reinem SBA-15 von ursprünglich 1900 cps auf ca. 800 bzw. 500 cps abnimmt. Bei Reaktivabscheidungsprodukten aus einer Abscheidung bei 25.0 MPa und 393 K mit einer Beladung von 0.8 bzw. 1.2 g $\text{AuCl}(\text{PPh}_3) / \text{g SBA-15}$ nimmt die Intensität noch weiter auf 300 bzw. 200 cps ab. Da im Allgemeinen, d.h. außerhalb des retrograden Be-

reichs, die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt kann das mesoporöse Trägermaterial bei 393 K in der gleichen Zeitspanne mehr $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ aufnehmen als bei 353 K. Dies könnte eine Erklärung für die stärkere Abnahme der Intensität sein. Neben den Röntgenpulverdiagrammen zeigen auch Untersuchungen der Porendurchmesser, dass sich $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ bzw. Gold in den Poren des Trägermaterials abgeschieden haben. Für verschiedene Proben aus den Reaktivabscheidungen von Gold auf SBA-15 durch Reduktion von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ mit H_2 aus überkritischem CO_2 wurde der Porendurchmesser am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen nach der BJH-Methode (Kapitel 4.4.1) bestimmt.

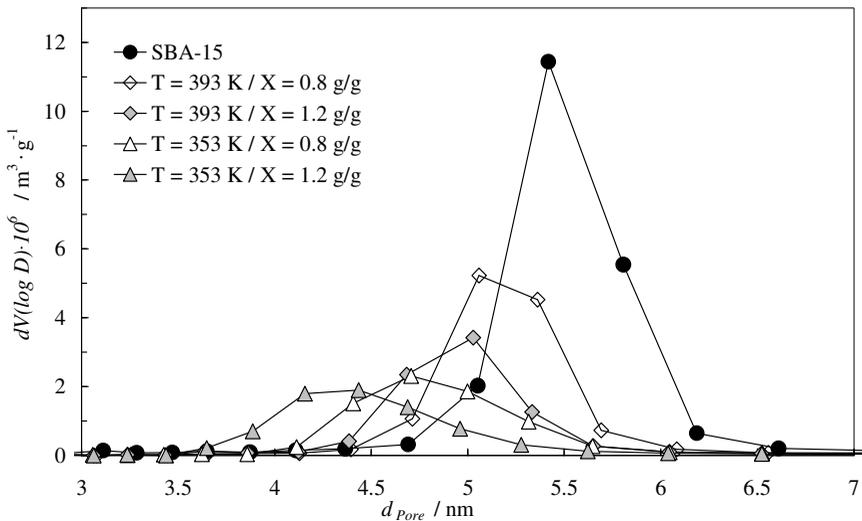


Abbildung 6.27 Porengrößenverteilung von SBA-15, von vier Reaktivabscheidungen von Au auf SBA-15 bei 25 MPa und 353 K bzw. 393 K. Die Kontaktzeit betrug jeweils 16 h mit $y_{\text{H}_2} = 6.79$ mol-% (Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen).

Die Abnahme des Porendurchmessers zeigt, dass sich $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ in den Poren von SBA-15 abgeschieden hat. So sinkt der Porendurchmesser von ursprünglich 5.4 nm auf bis zu 4.2 nm (Tabelle 6.11). Abbildung 6.27 zeigt die Porengrößenverteilung von SBA-15, von vier Reaktivabscheidungen von Au auf SBA-15 bei 25 MPa und 353 K bzw. 393 K mit $X_{\text{Einwaage}} = 0.8$ g/g bzw. 1.2 g/g. Die Kontaktzeit betrug jeweils 16 Stunden mit $y_{\text{H}_2} = 6.79$ mol-%. Anhand der Porengrößenverteilung kann man erkennen, dass die Versuche mit einer Beladung $X_{\text{Einwaage}} = 0.8$ g/g im Gegensatz zu den Versuchen mit $X_{\text{Einwaage}} = 1.2$ g/g bei 353 K

bzw. 393 K einen um 0.6 nm bzw. 0.3 nm größeren Porendurchmesser besitzen. Das kann man darauf zurückführen, dass bei einer höheren Beladung die Poren mit mehr AuCl(PPh₃) bzw. Gold beschichtet sind und damit der Porendurchmesser deutlicher verkleinert wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Porenwände sehr gleichmäßig mit AuCl(PPh₃) bzw. Gold beschichtet sind, da die Maxima der Porengrößenverteilung noch relativ scharf sind [6]. Deutlich erkennbar ist auch die Tatsache, dass die Versuche bei 393 K einen um durchschnittlich 0.4 nm größeren Porendurchmesser besitzen als die Versuche bei 353 K. Grund dafür ist die nur teilweise Reduzierung von AuCl(PPh₃) bei 353 K. Dies ist dadurch zu erklären, dass metallisches Gold eine viel höhere Dichte als AuCl(PPh₃) besitzt und somit ein geringeres Volumen einnimmt [6].

Tabelle 6.11: Übersicht der Versuche zur Reaktivabscheidung (phys. Mischung als Vorlage, Imprägnierungszeit = 2 h) von Au auf SBA-15 bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen. Die Beladung X bezieht sich immer auf g AuCl(PPh₃) / g Träger.

#	Kontaktzeit / h	y _{H2} / mol-%	p / MPa	T / K	X _{Einwaage}	A / A°	d _{p,BJH} / nm
1	16	6.79	25.0	353	0.8	0.26	4.9
2	16	6.79	25.0	353	1.2	0.25	4.3
3	16	6.79	25.0	393	0.8	0.41	5.2
4	16	6.79	25.0	393	1.2	0.29	4.9
5	3	6.79	15.0	393	0.8	0.19	4.2
6	24	6.79	15.0	393	0.8	0.25	4.7

Die Röntgenpulverdiagramme und die Untersuchung der Porendurchmesser zeigen, dass mit dem SFRD-Verfahren AuCl(PPh₃) bzw. Gold in der mesoporösen Struktur von SBA-15 abgeschieden wurden. Damit wurde gezeigt, dass dieses Verfahren generell auch auf andere Metallkomplexe und Trägersysteme übertragbar ist.

7 Zusammenfassung

Überkritische Fluide sind als Alternative zu klassischen organischen, oft wenig umweltfreundlichen, Lösungsmitteln von großem Interesse. Sie zeichnen sich durch flüssigkeitsähnliche Dichten und Lösungsvermögen bei gasähnlicher Viskosität und damit hohen Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten aus. Diese Eigenschaften können durch Änderung des Druckes und der Temperatur des überkritischen Fluids gezielt eingestellt werden. Es gibt eine Vielzahl von Prozessen, welche sich diese Eigenschaften von überkritischen Fluiden zunutze machen wie z.B. bei der Extraktion von Lebensmitteln und pharmazeutischen Wirkstoffen, bei chemischen Reaktionen, bei der Chromatographie, bei der Trocknung von Materialien und bei der Synthese von nanoskaligen Materialien.

Zunehmendes Interesse findet in jüngerer Zeit auch der Einsatz von überkritischen Fluiden als Lösungsmittel zur Herstellung von Metallpartikeln. Dabei wird das überkritische Fluid als Reaktionsmedium zur Herstellung von Metallen, Halbleitern, Nitraten, Oxiden, etc. in der Größenordnung von einigen Mikrometern bis hin zu wenigen Nanometern verwendet.

Eine der wichtigsten Anwendungen von Metall-Nanopartikeln ist die heterogene Katalyse. Katalysatoren spielen im Herstellungsprozess bei über 90 % aller Chemie- und Pharmaprodukte eine wesentliche Rolle. Prozessinnovationen in der chemischen Industrie beruhen daher wesentlich auf der Entwicklung oder Optimierung von Katalysatoren. Die Reaktivabscheidung von Metallkomplexen aus überkritischen Fluiden kann eine Möglichkeit bei der Herstellung von Katalysatoren darstellen. Bei der sogenannten Supercritical Fluid Reactive Deposition (SFRD) wird ein Metallkomplex in einem überkritischen Fluid gelöst, welches in das Trägermaterial diffundiert. Dort adsorbiert der Metallkomplex und wird anschließend unter Freisetzung der organischen Reste reduziert. Dieser Prozess ist aufgrund der guten Löslichkeit und der guten Transporteigenschaften von Metallkomplexen in überkritischen Fluiden sowie den milden Reaktionsbedingungen vorteilhaft gegenüber konventionellen Herstellungsmethoden wie z.B. der Nasschemischen oder der Chemical Vapor Deposition (CVD). Weiterhin ist mit SFRD die Abscheidung eines Metalls in einem porösen Träger aufgrund der guten Transporteigenschaften von überkritischen Fluiden möglich.

Für die Abschätzung des Potenzials und die Anwendungsbreite des SFRD-Verfahrens als eine energieeffiziente und umweltfreundliche Methode zur Erzeugung feinstverteilter und mikronisierter Metallpartikeln auf Feststoffoberflächen zu eruiieren ist eine ausreichende Kenntnis des Phasengleichgewichts des zugrunde liegenden Stoffsystems von Nöten.

In einer im Rahmen dieser Arbeit konzipierten und aufgebauten statische Sichtzellen-Apparatur wurden neben der Dreiphasenlinie (SLG-Linie) für folgende Systeme CO_2 / $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$, He / $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und CO_2 / $\text{Cu}(\text{thd})_2$ auch Löslichkeitsdaten zu den Systeme-

men $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ experimentell bestimmt. Damit eine Abscheidung von festem Metallkomplex bzw. Metall aus überkritischem Fluid direkt auf das Trägermaterial erfolgen kann, muss bei 20 MPa für das System $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ eine Temperatur zwischen 305 und 360 K und für das System $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ zwischen 305 und 395 K gewählt werden. Damit sind die notwendigen Voraussetzungen zur gezielten Abscheidung von Platin bzw. Kupfer aus überkritischem CO_2 gegeben. Der gemischspezifische Wechselwirkungsparameter k_{ij} der Peng-Robinson- (PR-EoS) bzw. der Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung (RKS-EoS) wurde zusammen mit der Normalsiedetemperatur T_b an die jeweiligen Messwerte der SLG-Linie und den Löslichkeitsdaten für $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bzw. an Daten aus der Literatur für $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ angepasst. Dies ermöglicht die Berechnung des Phasenverhaltens von $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$, $\text{He} / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$. Dabei zeigt sich, dass die PR-EoS die gemessenen Werte der SLG-Linie und der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 bzw. $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 wesentlich besser wiedergibt als die RKS-EoS. Zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens von $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bzw. $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ wurden neben der kubischen PR-EoS und RKS-EoS der Ansatz von „Kumar & Johnston“ und der Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ verwendet. Beide Ansätze beschreiben das Löslichkeitsverhalten von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ in CO_2 ähnlich gut, wie das mit der kubischen PR-EoS berechnete. Bei dem System $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$ beschreiben die Ansätze von „Kumar & Johnston“ bzw. von „Méndez-Santiago und Teja“ das Löslichkeitsverhalten im Vergleich zu dem mit der kubischen PR-EoS berechnete um den Faktor 2-5 besser.

Das SFRD (Supercritical Fluid Reactive Deposition)-Verfahren bzgl. der Abscheidung von Platinpartikel durch Reduktion von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ mit H_2 wurde hauptsächlich im Rahmen des Verbundforschungsprojekts „*Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren*“ Az. 23-720.431-1-8/1 und in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) untersucht. Die Abscheidung von Goldpartikel durch Reduktion von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ mit H_2 wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen betrachtet.

Die Charakterisierung des SFRD-Verfahrens erfolgte in drei Schritten. Im ersten Schritt wurden Imprägnierungsversuche von verschiedenen Trägermaterialien mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ ohne Zugabe von He durchgeführt. Mit diesen Versuchen wurde der Einfluss des Porendurchmessers, der Porenstruktur und der He-Konzentration auf den Abscheidvorgang untersucht. Weiterhin wurde untersucht, wo die Abscheidung auf den Trägermaterialien stattfindet. Im zweiten Schritt erfolgten Imprägnierungsversuche von MCM-41 mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ unter Zugabe von He. Diese Versuchsreihe untersuchte den Einfluss der He-Konzentration, als inerte Modellsubstanz für H_2 , auf den Abscheidprozess. Im dritten und letzten Schritt erfolgten Versuche zur Reaktivabscheidung von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf unter-

schiedliche Trägermaterialien mit H_2 . Neben $Pt(COD)Me_2$ wurden auch Reaktivabscheidungen mit $AuCl(PPh_3)$ auf SBA-15 durchgeführt. Damit sollte gezeigt werden, dass das SFRD-Verfahren auch auf andere Metallkomplexe übertragen werden kann.

Die Imprägnierungsversuche haben gezeigt, dass die He -Konzentration auf die Menge an abgeschiedenem Platinkomplex kaum einen Einfluss hat. Bei allen Imprägnierungsversuchen wurde mehr als 76 % des eingesetzten $Pt(COD)Me_2$ auf oder in dem porösen Trägermaterial abgeschieden. Dabei spielte auch die Darreichungsform des Trägermaterials (pulverförmig oder pelletiert) keine Rolle. Nach bereits zwei Stunden wurde eine hohe Beladung des Trägermaterials mit dem Platinkomplex nachgewiesen. DSC-Analysen und Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass sich $Pt(COD)Me_2$ auf Trägermaterialien mit einem Porendurchmesser von weniger als 2 nm (Silikalith-1 und Zeolith- β) vorwiegend außerhalb der Porenstruktur des Trägermaterials abscheidet. Weiterhin zeigt sich, dass die Abscheidung von $Pt(COD)Me_2$ bzw. Platin gleichmäßig auf der inneren Oberfläche von MCM-41 erfolgt. Die Ergebnisse aus der Reaktivabscheidung weisen darauf hin, dass eine Erhöhung der Kontaktzeit von $Pt(COD)Me_2$ mit H_2 von 2 auf 24 h einen geringen Einfluss auf die Platinbeladung hat. Auch die unterschiedliche Beschaffenheit des Trägermaterials (pelletiert oder pulverförmig) oder die Art der Komplexvorlage (schichtweise oder als physikalische Mischung), scheinen keinen nennenswerten Einfluss auf den Abscheidegrad von Platin auf MCM-41 zu haben. Der Abscheidegrad lag bei allen Versuchen zur Reaktivabscheidung immer höher als 56 %. Dagegen übt der Druck einen deutlichen Einfluss auf die abgeschiedene Platinmenge aus.

Die katalytische Wirksamkeit der hier mit dem SFRD-Verfahren hergestellten Katalysatoren ist deutlich höher als der durch konventionelle Imprägnierung hergestellten. Hierfür ist eine höhere Platindispersion, also ein geringerer mittlerer Platinpartikeldurchmesser ($2.51 \text{ nm} \leq d_w \leq 3.11 \text{ nm}$) und/oder eine raschere Diffusion zu den Platinpartikeln in dem mesoporösen Katalysator verantwortlich. Wie bei den Imprägnierungsversuchen schon beobachtet ist das Porensystem bei Trägermaterialien mit einem Porendurchmesser kleiner 2 nm für die Reaktivabscheidung praktisch nicht zugänglich. Dagegen kann die gesamte Trägeroberfläche der meso- und makroporösen Trägermaterialien Silicagel und MCM-41 für die Reaktivabscheidung genutzt werden. Dies konnte auch anhand von TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Die mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten Monolithen weisen ebenfalls eine deutlich höhere Aktivität auf als der entsprechende Referenzkatalysator.

In Zusammenarbeit mit dem mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) wurde die Eignung des SFRD-Verfahrens zur Beschichtung von keramischen Schwämmen mit Platin untersucht. Neben der Beladung wurde sowohl der Einfluss von Abscheidetemperatur und –druck untersucht. Wie bei den anderen Trägermaterialien auch ist die katalytische Wirksamkeit bei denen mit dem SFRD-Verfahren mit Platin beschichteten Schwämmen deutlich höher im Vergleich zu dem dazugehörigen Referenzkatalysator.

lysator. Die Ursache dafür liegt in der hohen Platindispersion auf dem Trägermaterial. Dies wurde anhand von TEM-Aufnahmen mit dazugehöriger EDX-Analyse nachgewiesen. Bei allen Reaktivabscheideversuchen wurde neben einer höheren Aktivität auch eine zufriedenstellende Standzeit beobachtet.

Die Abscheidung von Gold aus überkritischem CO_2 durch Reduktion von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ mit H_2 wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen durchgeführt. Eine vollständige Reduktion von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ konnte erst bei Temperaturen über 393 K erreicht werden. Durch Röntgendiffraktometrie und Adsorptionsmessungen konnte nachgewiesen werden, dass die Abscheidung von $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ bzw. Gold in den Poren des Trägermaterials stattfindet.

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, *Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s*, Appl. Catal. A 188 (1999) 3-35.
- [2] P. Buffat, J-P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Phys. Rev. A 13 (1976) 2287-2298.
- [3] F. Schüth, *Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie: Heterogene Katalyse*, Chem. Unserer Zeit 40 (2006) 92-103
- [4] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, 1996.
- [5] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York 1996.
- [6] A.R. Lotz, *Synthese und Charakterisierung von Gold-Nanopartikeln in mesopö- rösen Wirtmatrices*, Diplomarbeit (2004), Jusuts-Liebig-Universität Gießen.
- [7] J.J. Watkins, J.M. Blackburn, T.J. McCarthy, *Chemical fluid deposition: reactive deposition of platinum metal from carbon dioxide solution*, Chem. Mater. 11 (1999) 213-215.
- [8] J. Fages, *Powder processing using supercritical fluids*, Supercritical Fluids and Materials, ISASF, (2003) 33-ff.
- [9] G. Brunner, *Gas Extraction*, Steinkopff, Darmstadt, Springer, New York, 1994.
- [10] J. Jung, M. Perrut, *Particle design using supercritical fluids: literature and patent survey*, J. Supercrit. Fluids, 20 (2001) 179-219.
- [11] Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai, *Fine particle formation using supercritical fluids*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 7 (2003) 341-351.
- [12] J.M. Wong, K.P. Johnston, *Solubilization of Biomolecules in Carbon Dioxide Based Supercritical Fluids*, Biotechnology Press, 2 (1986) 29-39.
- [13] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weill, *Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis*, J. Mater. Chem. 9 (1999) 67-77.
- [14] R. Noyori, *Supercritical fluids: Introduction*, Chem. Rev. 99 (1999) 353-354.

-
- [15] S.-D. Yeo, E. Kiran, *Formation of polymer particles with supercritical fluids: a review*, J. Supercrit. Fluids 34 (2005) 287-308.
- [16] G.L. Weibel, C.K. Ober, *An overview of supercritical CO₂ applications in microelectronics processing*, Microelectron. Eng. 65 (2003) 145-152.
- [17] S.K. Morley, P.C. Marr, P.B. Webb et al., *Clean preparation of nanoparticulate metals in porous supports: a supercritical route*, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1898-1905.
- [18] P.S. Shah, S. Husain, K.P. Johnston et al., *Nanocrystal arrested precipitation in supercritical carbon dioxide*, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9433-9440.
- [19] S.K. Morley, P. Licence, P.C. Marr, J.R. Hyde, P.D. Brown, R. Mokaya, Y. Xia, S.M. Howdle, *Supercritical fluids: a route to palladium-aerogel nanocomposites*, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1212-1217.
- [20] P.S. Shah, S. Husain, K.P. Johnston et al., *Role of steric stabilization on the arrested growth of silver nanocrystals in supercritical carbon dioxide*, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 12178-12185.
- [21] M.J. Mezirani, P. Pathak, R. Hurezeanu et al., *Supercritical-fluid processing technique for nanoscale polymer particles*, Angew. Chem. 116 (2004) 722-725.
- [22] J. Liu, Y. Ikushima, Z. Shervani, *Environmentally benign preparation of metal nano-particles by using water-in-CO₂ microemulsions technology*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 7 (2003) 255-261.
- [23] F. Cansell, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, *Review on materials science and supercritical fluids*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 7 (2003) 331-340.
- [24] A. Cabanas, J. Darr, E. Lester, M. Poliakoff, *A continuous and clean one-step synthesis of nano-particulate Ce_{1-x}Zr_xO₂ solid solutions in nearcritical water*, Chem. Commun. (2000) 901-903.
- [25] M. Moner-Girona, A. Roig, E. Molins, J. Llibre, *Sol-gel route to direct formation of silica aerogel microparticles using supercritical solvents*, J. Sol-gel Sci. Technol. 26 (2003) 645-649.
- [26] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, *Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions*, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 4901-4907.
- [27] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, *Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions*, J. Nanopart. Res. 3 (2001) 227-235.

- [28] A. Cabanas, J. Darr, E. Lester, M. Poliakoff, *Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nano-particulate $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0-1$) solid solutions*, J. Mater. Chem. 11 (2001) 561-569.
- [29] S. Desmoulins-Krawiec, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, et al. *Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides*, J. Mater. Chem. 14 (2004) 228-233.
- [30] H. Reverón, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, C. et al., *Single-step synthesis of well-crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids*, Nanotechnology 16 (8) (2005) 1137-1143.
- [31] X. Lu, K.J. Ziegler, A. Ghezelbash, et al. *Synthesis of germanium nanocrystals in high temperature supercritical fluid solvents*, Nano Lett. 4 (5) (2004) 969-974.
- [32] A. Kameo, T. Yoshimura, K. Esumi, *Preparation of noble metal nanoparticles in supercritical carbon dioxide*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 215 (2003) 181-189.
- [33] M.C. McLeod, W.F. Gale, C.B. Roberts, *Metallic nanoparticles production utilizing a supercritical carbon dioxide flow process*, Langmuir 20 (2004) 7078-7082.
- [34] J.D. Holmes, P.A. Bhargava, B.A. Korgel et al., *Synthesis of cadmium sulphide Q particles in water-in-CO₂ microemulsions*, Langmuir 15 (1999) 6613-6615.
- [35] H. Ohde, M. Ohde, F. Bailey et al., *Water-in-CO₂ microemulsions as nanoreactors for synthesizing CdS and ZnS nanoparticles in supercritical CO₂*, Nano Lett. 2 (7) (2002) 721-724.
- [36] K.T. Lim, H.S. H, M.S. Lee et al., *Formation of TiO₂ nanoparticles in water-in-CO₂ microemulsions*, Chem. Commun. (2002) 1528-1529.
- [37] X. Lu, T. Hanrath, K.P. Johnston, B.A. Korgel, *Growth of single crystal silicon nanowires in supercritical solution from tethered gold particles on a silicon substrate*, Nano Lett. 3 (2003) 93-99.
- [38] T. Hanrath, B.A. Korgel, *Supercritical fluid-liquid-solid (SFLS) synthesis of Si and Ge nanowires seeded by colloidal metal nanocrystals*, Adv.Mater. 15 (2004) 437-440.
- F.M. Davidson, A.D. Schricker, R.J. Wiacek et al., *Supercritical fluid-liquid-*

- [39] *solid synthesis of gallium arsenide nanowires seeded by alkanethiol-stabilized gold nanocrystals*, Adv. Mater. 16 (2004) 646-649.
- [40] F.M. Davidson, R.J. Wiacek, B.A. Korgel, *Supercritical fluid– liquid–solid synthesis of gallium phosphide nanowires*, Chem. Mater. 17 (2005) 230-233.
- [41] S. Ohara, T. Mousavand, M. Umetsu et al., *Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions*, Solid State Ionics 172 (2004) 261-264.
- [42] K. Sue, K. Kimura, M. Yamamoto et al., *Rapid hydrothermal synthesis of ZnO nanorods without organics*, Mater. Lett. 58 (2004) 3350-3352.
- [43] Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai, *Hydrothermal synthesis of photocatalyst potassium hexatitanate nanowires under supercritical conditions*, J. Mater. Sci. 39 (2004) 4977-4980.
- [44] J.Y. Chang, J.J. Chang, B. Lo et al., *Silver nanoparticles spontaneous organize into nanowires and nanobanners in supercritical water*, Chem. Phys. Lett. 379 (2003) 261-267.
- [45] Z. Lou, Q. Chen, W. Wang et al., *Synthesis of carbon nanotubes by reduction of carbon dioxide with metallic lithium*, Carbon 41 (2003) 3063-3067.
- [46] D.C. Lee, F.V. Mikulec, B.A. Korgel, *Carbon, Nanotube synthesis in supercritical toluene*, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4951-4957.
- [47] J.K. Vohs, J.J. Brege, J.E. Raymond et al., *Low-temperature growth of carbon nanotubes from the catalytic decomposition of carbon tetrachloride*, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 9936-9937.
- [48] E. Reverchon, G. Caputo, S. Correa et al., *Synthesis of titanium hydroxide nanoparticles in supercritical carbon dioxide on the pilot scale*, J. Supercrit. Fluids 26 (2003) 253-261.
- [49] Y. Hakuta, H. Urua, H. Hayashi et al., *Continuous production of BaTiO₃ nanoparticles by hydrothermal synthesis*, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 840-846.
- [50] H. Reverón, C. Elisalde, C. Aymonier et al., *Supercritical fluid route for synthesizing crystalline barium strontium titanate nanoparticles*, J. Nanosci. Nanotech. 5 (10) (2005) 1741-1744.

- [51] A. Cabanas, M. Poliakoff, *The continuous hydrothermal synthesis of nanoparticulate ferrites in near critical and supercritical water*, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1408-1416.
- [52] S. Uchida, Y. Inoue, Y. Fujishiro, T. Sato, *Hydrothermal synthesis of $K_4Nb_6O_{17}$* , J. Mater. Sci. 33 (1998) 5125-5129.
- [53] G. Goh, F. Lange, S. Haileet al., *Hydrothermal synthesis of $KNbO_3$ and $NaNbO_3$ powders*, J. Mater. Res. 18 (2003) 338-345.
- [54] H. Hayashi, Y. Hakuta, Y. Kurata, *Hydrothermal synthesis of potassium niobate photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions*, J. Mater. Chem. 14 (2004) 2046-2051.
- [55] B. Li, Y. Hakuta, H. Hayashi, *Hydrothermal synthesis of $KNbO_3$ powders in supercritical water and its nonlinear optical properties*, J. Supercrit. Fluids 35 (2005) 254-259.
- [56] J. Lee, A.S. Teja, *Characteristics of lithium iron phosphate ($LiFePO_4$) particles synthesized in subcritical and supercritical water*, J. Supercrit. Fluids 35 (2005) 83-90.
- [57] V. Pessey, R. Garriga, F. Weill et al., *Coreshell materials elaboration in supercritical mixture CO_2 /ethanol*, Indus. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 4714-4719.
- [58] V. Pessey, D. Mateos, F. Weill et al., *$SmCo_3/Cu$ particles elaboration using a supercritical fluid process*, J. Alloys Compd. 323/324 (2001) 412-416.
- [59] C. Aymonier, C. Elissalde, H. Reveron et al., *Supercritical fluid technology on nanoparticles coating for new ceramic materials*, J. Nanosci. Nanotech. 5 (2005) 980-983.
- [60] M.C. McLeod, C.L. Kitchens, C.B. Roberts, *CO_2 expanded liquid deposition of ligand-stabilized nanoparticles as uniform, wide-area nanoparticle films*, Langmuir 21 (2005) 2414-2418.
- [61] R. Sui, A.S. Rizkall, P.A. Charpentier, *Formation of titania nanofibers: a direct sol-gel route in supercritical CO_2* , Langmuir 21 (2005) 6150-6153.
- [62] J.P. Hanrahan, M.P. Copley, K.J. Ziegler et al., *Pore size engineering mesoporous silicas using supercritical CO_2* , Langmuir 21 (2005) 4163-4167.
- [63] A. Galkin, B. Kostyuk, V. Lunin, M. Poliakoff, *Continuous reactions in supercritical water: a new route to La_2CuO_4 with a high surface area and enhanced oxygen mobility*, Angew. Chem. Int. 39 (2000) 2738-2740.

- [64] V. Pessey, R. Garriga, F. Weill et al., *Control of particle growth by chemical transformation in supercritical CO₂/ethanol mixtures*, J. Mater. Chem. 12 (2002) 958-966.
- [65] K.J. Ziegler, R.C. Doty, K.P. Johnston et al., *Synthesis of organic monolayer-stabilized copper nanocrystals in supercritical water*, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 7797-7803.
- [66] T. Adschiri, S. Takami, M. Umetsu et al., *Supercritical hydrothermal synthesis of nanoparticles*, Ceram. Trans. 146 (2005) 3-ff.
- [67] J.D. Holmes, K.J. Ziegler, R.C. Doty et al., *Highly luminescent silicon nanocrystals with discrete optical transitions*, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 3743-3748.
- [68] P.S. Shah, T. Hanrath, K.P. Johnston et al., *Nanocrystal and nanowire synthesis and dispersibility in supercritical fluids*, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 9574-9587.
- [69] B.A. Korgel, H.G. Monbouquette, *Synthesis of Size-Monodisperse CdS Nanocrystals Using Phosphatidylcholine Vesicles as True Reaction Compartments*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 346-351.
- [70] M. Ji, X. Chen, C.M. Wai, J.L. Fulton, *Synthesizing and dispersing silver nanoparticles in a water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion*, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 2631-2632.
- [71] H. Ohde, F. Hunt, C.M. Wai, *Synthesis of silver and copper nanoparticles in a water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion*, Chem. Mater. 13 (2001) 4130-4135.
- [72] M.C. McLeod, R.S. McHenry, E.J. Beckman et al., *Synthesis and stabilization of silver metallic nanoparticles and premetallic intermediates in perfluoropolyether/CO₂ reverse micelle systems*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 2693-2700.
- [73] J. Liu, P. Raveendran, Z. Shervani, Y. et al., *Synthesis of Ag and AgI Quantum dots in AOT-stabilized water-in-CO₂ microemulsions*, Chem. Eur. J. 11 (2005) 1854-1860.
- [74] C.M. Wai, H. Ohde, *Synthesizing nanoparticles in supercritical carbon dioxide*, J. Chin. Inst. Eng. 32 (2001) 253-ff.
- [75] H. Ohde, X.R. Ye, C.M. Wai et al., *Synthesizing silver halide nanoparticles in supercritical carbon dioxide utilizing a water-in-CO₂ microemulsion*, Chem. Commun. 23 (2000) 2353-2354.

- [76] J.D. Holmes, P.A. Bhargava, B.A. Korgel et al., *Synthesis of cadmium sulphide Q particles in water-in-CO₂ microemulsions*, *Langmuir* 15 (1999) 6613-6615.
- [77] H. Ohde, M. Ohde, F. Bailey et al., *Water-in-CO₂ microemulsions as nanoreactors for synthesizing CdS and ZnS nanoparticles in supercritical CO₂*, *Nano Lett.* 2 (7) (2002) 721-724.
- [78] X. Dong, D. Potter, C. Erkey, *Synthesis of CuS nanoparticles in water-in-carbondioxide microemulsions*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4489-4493.
- [79] K.T. Lim, H.S. H, M.S. Lee, G.D. Lee et al., *Formation of TiO₂ nanoparticles in water-in-CO₂ microemulsions*, *Chem. Commun.* (2002) 1528-1529.
- [80] J.P. Cason, K. Khambaswadkar, C.B. Roberts, *Supercritical fluid and compressed solvent effects on metallic nanoparticles synthesis in reverse micelles*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4749-4755.
- [81] J.P. Cason, C.B. Roberts, *Metallic copper nanoparticles synthesis in AOT reverse micelles in compressed propane and supercritical ethane solutions*, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1217-1221.
- [82] J.P. Cason, M.E. Miller, J.B. Thompson et al., *Solvent effects on copper nanoparticles growth behaviour in AOT reverse micelle systems*, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2297-2302.
- [83] C.L. Kitchens, C.B. Roberts, *Copper nanoparticles synthesis in compressed liquid and supercritical fluid reverse micelle systems*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6070-6081.
- [84] Y. Zhang, C. Erkey, *Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review*, *J. of Supercritical Fluids* 38 (2006) 252-267.
- [85] H. Kim, P. Kim, J.B. Joo et al., *Fabrication of a mesoporous Pt-carbon catalyst by the direct templating of mesoporous Pt-alumina for the methanol electro-oxidation*, *J. Power Sources* 157 (2006) 196-200.
- [86] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)*, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 175-183.
- [87] M. Carmo, V.A. Paganin, J.M. Rosolen et al., *Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes*, *J. Power Sources* 142 (2005) 169-176.

- [88] P. Claus, A. Brückner, C. Mohr et al., *Supported gold nanoparticles from quantum dot to mesoscopic size scale: effect of electronic and structural properties on catalytic hydrogenation of conjugated functional groups*, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 11430-11439 .
- [89] K. Okitsu, S. Nagaoka, S. Tanabe, et al., *Sonochemical Preparation of Size-Controlled Palladium Nanoparticles on Alumina Surface*, Chem. Lett. 3 (1999) 271-272.
- [90] J.M. Miller, B. Dunn, T.D. Tran et al., *Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes*, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L309-L311.
- [91] F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla et al., *Metal-carbon aerogels as catalysts and catalyst supports*, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 1007-ff.
- [92] E. Bekyarova, K. Kaneko, *Structure and physical properties of tailor-made Ce, Zr-doped carbon aerogels*, Adv. Mater. 12 (2000) 1625-1628.
- [93] F.J. Maldonado-Hodar, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla et al., *Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal containing organic aerogels and their carbonized derivatives*, Carbon 37 (1999) 1199-1205.
- [94] K.M.K. Yu, C.M.Y. Yeung, D. Thompsett et al., *Aerogel-coated metal nanoparticle colloids as novel entities for the synthesis of defined supported metal catalysts*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4515-4526.
- [95] D.P. Long, J.M. Blackburn, J.J. Watkins, *Chemical fluid deposition: a hybrid technique for low-temperature metallization*, Adv.Mater. 12 (2000) 913-915.
- [96] J.J.Watkins, T.J. McCarthy, *Method of chemically depositing material onto substrate*, US Patent 5,789,027 (1998).
- [97] A. Cabañas, D.P. Long, J.J. Watkins, *Deposition of gold films and nanostructures from supercritical carbon dioxide*, Chem. Mater. 16 (2004) 2028-2033.
- [98] E.T. Hunde, J.J. Watkins, *Reactive deposition of cobalt and nickel films from their metallocenes in supercritical carbon dioxide solution*, Chem. Mater. 16 (2004) 498-503.
- [99] J.M. Blackburn, D.P. Long, A. Cabañas et al., *Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide*, Science 294 (2001) 141-145.

- [100] A. Cabañas, J.M. Blackburn, J.J. Watkins, *Deposition of Cu films from supercritical fluids using Cu(I) β -diketonate precursors*, Microelectron. Eng. 64 (2002) 53-61.
- [101] A. Cabañas, X. Shan, J.J. Watkins, *Alcohol-assisted deposition of copper films from supercritical carbon dioxide*, Chem. Mater. 15 (2003) 2910-2916.
- [102] E. Kondoh, H. Kato, *Characteristics of copper deposition in a supercritical CO₂ fluid*, Microelectron. Eng. 64 (2002) 495-499.
- [103] J.J. Watkins, T.J. McCarthy, *Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂*, Chem. Mater. 7 (1995) 1991-1994.
- [104] X.-R. Ye, Y. Lin, C. Wang et al., *Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes*, J. Mater. Chem. 14 (2004) 908-913.
- [105] X.R. Ye, Y. Lin, C.M. Wai, *Decorating catalytic palladium nanoparticles on carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide*, Chem. Commun. 5 (2003) 642-643.
- [106] C.D. Saquing, D. Kang, M. Aindow et al., *Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels*, Microporous Mesoporous Mater. 80 (2005) 11-23.
- [107] R. Jiang, Y. Zhang, S. Swier et al., *Preparation via Supercritical Fluid Route of Pd-Impregnated Nafion Membranes which Exhibit Reduced Methanol Crossover for DMFC*, Electrochem. Solid State Lett. 8 (2005) A611-A615.
- [108] Z. Sun, Z. Liu, B. Han et al., *Fabrication of ruthenium-carbon nanotube nanocomposites in supercritical water*, Adv. Mater. 17 (2005) 928-932.
- [109] C.D. Saquing, T.-T. Cheng, M. Aindow et al., *Preparation of platinum/ carbon aerogel nanocomposites using a supercritical deposition method*, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7716-7722.
- [110] Y. Zhang, D. Kang, C. Saquing et al., *Supported platinum nanoparticles by supercritical deposition*, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 4161-4164.
- [111] Y. Zhang, D. Kang, M. Aindow, *Preparation and characterization of ruthenium/carbon aerogel nanocomposites via a supercritical fluid route*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2617-2624.

- [112] R.K. Boggess, L.T. Taylor, D.M. Stoakley et al., *Highly reflective polyimide films created by supercritical fluid infusion of a silver additive*, J. Appl. Polym. Sci. 64 (1997) 1309-1317.
- [113] S. Yoda, Y. Takebayashi, T. Sugeta et al., *Platinum-silica aerogels via supercritical drying and impregnation*, J. Non-Cryst. Solids 350 (2004) 320-325.
- [114] S. Yoda, A. Hasegawa, H. Suda et al., *Palladium/polyimide nanocomposite film as a precursor of metal doped carbon molecular sieve membrane via supercritical impregnation*, Chem. Mater. 16 (2004) 2363-2368.
- [115] M. Türk, *Erzeugung von organischen Nanopartikeln mit überkritischen Fluiden*, Habilitationsschrift (2001), Universität Karlsruhe (TH).
- [116] A. Diefenbacher, *Experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten zur Anwendung überkritischer Fluide als Lösungsmittel*, Dissertation, Institut für Thermodynamik und Kältetechnik (2001), Universität Karlsruhe (TH).
- [117] R.M. Lemert, K.P. Johnston, *Solid-liquid-gas equilibria in multicomponent supercritical fluid systems*, Fluid Phase Eq. 45 (1989), 265-286.
- [118] J.A. De Swaan, G.A.M. Diepen, *Thermodynamic study of melting equilibria under pressure of a supercritical gas*, Rec. Trav. Chim. 82 (1963), 249-256.
- [119] B. Helfgen, *Simulation der Strömung und der Partikelbildung bei der schnellen Expansion überkritischer Lösungen (RESS) zur Herstellung pharmazeutischer Nanopartikeln*, Dissertation, Institut für Thermodynamik und Kältetechnik (2001), Universität Karlsruhe (TH).
- [120] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, *Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures*, Phil. Trans. R. Soc. London A298 (1980), 495-540.
- [121] J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, *Liquids and Liquids Mixtures*. Butterworth London, 1982.
- [122] J.M. Dobbs, J.M. Wong, R.J. Lahiere et al., *Modification of supercritical fluid phase behavior using polar cosolvents*, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987), 56-65.
- [123] W.J. Schmitt, R.C. Reid, *Solubility of monofunctional organic solids in chemically diverse supercritical fluids*, J. Chem. Eng. Data 31 (1986), 204-212.
- [124] R.T. Kurnik, S.J. Holla, R.C. Reid, *Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene*, J. Chem. Eng. Data 26 (1981), 47-51.

- [125] M. Wilken, K. Fischer, J. Gmehling, *Transitiometrie: PVT-modulierte Kalorimetrie zur simultanen Bestimmung thermischer und mechanischer Stoffeigenschaften*, Chemie Ingenieur Technik 73 (2001), 1300-1306.
- [126] eigene Messungen
- [127] K. Fukné-Kokot, M. Škerget, A. König, *Modified freezing method for measuring the gas solubility along the solid-liquid-gas equilibrium line*, Fluid Phase Eq. 205 (2003), 233-247.
- [128] P.G. Debenedetti, S.K. Kumar, *The molecular basis of temperature effects in supercritical extraction*, AIChE J. 34 (1988), 645-657.
- [129] N. R. Foster, G.S. Gurdial, J.S. L. Yun et al., *Significance of the crossover pressure in solid-supercritical fluid phase equilibria*, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991), 1955-1964.
- [130] K.P. Johnston, C.A. Eckert, *An analytical Carnahan-Starling-van der Waals model for solubility of hydrocarbon solids in supercritical fluids*, AIChE J. 27 (1981), 773-779.
- [131] Y. Tsekhanskaya, M.B. Iomtev, E.V. Muskina, *Solubility of Naphthalene in Ethylene and carbon dioxide under pressure*, Russ. J. Phys. Chem. 38 (1964), 1173-1177.
- [132] S.K. Kumar, K.P. Johnston, *Modelling the solubility of Solids in Supercritical Fluids with Density as the Independent Variable*, J. of Supercritical Fluids 1 (1988) 15-22.
- [133] K. Stephan, F. Mayinger, *Thermodynamik-Grundlagen und technische Anwendungen, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*, 13. Auflage, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, 1992.
- [134] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, G.E. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1999.
- [135] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten*, Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, Grundlagen und Fortschritte der Ingenieurwissenschaften, 1994.
- [136] M.A. McHugh, V.J. Krukonis, *Supercritical fluid extraction-principles and practice*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993.
- [137] J.S. Chickes, C.M. Braton, D.G. Hesse et al., *Estimating entropies and enthalpies of fusion of organic compounds*, J. Org. Chem. 56 (1991), 927-938.

- [138] G. Soave, *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, Chem. Eng. Science 27 (1972), 1197-1203.
- [139] D. Y. Peng, D.B. Robinson, *A new two-constant equation of state*, Industrial Engineering Chemistry Fundamentals 15 (1976), 59-64.
- [140] N.C. Patel, A.S. Teja, *A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures*, Chem. Eng. Science 37 (1986), 463-473.
- [141] K.S. Pitzer, *Corresponding States for Perfect Liquids*, J. Chem. Phys., 7 (1939), 583-590.
- [142] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 2001.
- [143] X. Yan, Q. Dong, X. Hong, *Reliability Analysis of Group-Contribution Methods in Predicting Critical Temperatures of Organic Compounds*, J. Chem. Eng. Data, 48 (2003), 374-380.
- [144] W.C. Cross, A. Akgerman, C. Erkey, *Determination of Metal-Chelate Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide*. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996), 1765-1770.
- [145] E.J. Roggeman, A.M. Scurto, J.F. Brennecke, *Spectroscopy, Solubility, and Modeling of Cosolvent Effects on Metal Chelate Complexes in Supercritical Carbon Dioxide Solution*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001), 980-989.
- [146] G.M. Wilson, L.V. Jaspersen, *Critical Constants T_c , P_c , Estimation Based on Zero, First, Second-Order Methods*. AIChE Meeting, New Orleans, LA, 1996.
- [147] W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, ACS, Washington, 1990.
- [148] M. Modell, R.C. Reid, *Thermodynamics and its Applications*, 2nd ed, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1983.
- [149] J.C. Wheeler, *Behavior of a Solute Near the Critical Point of an Almost Pure Solvent*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76 (1972), 308-318.
- [150] C.A. Eckert, D.H. Ziger, K.P. Johnston et al., *Solute partial molal volumes in supercritical fluids*, J. Phys. Chem. 90 (1986), 2738-2746.
- [151] U. Van Wasen, G.M. Schneider, *Partial molar volumes of naphthalene and fluorene at infinite dilution in carbon dioxide near its critical point*, J. Phys. Chem. 84 (1980), 229-230.

- [152] M.E. Paulaitis, K.P. Johnston, C.A. Eckert, *Measurement of partial molar volumes at infinite dilution in a supercritical-fluid solvent near its critical point*, J. Phys. Chem. 85 (1981), 1770-1771.
- [153] J. Méndez-Santiago, A.S. Teja, *The solubility of solids in supercritical fluids*, Fluid Phase Eq. 158-160 (1999), 501-510.
- [154] M.L. Jaspas, J.M.H. Levelt Sengers, *Gas Solubility and Henry's Law Near the Solvent's Critical Point*, AIChE J. 35 (1989), 705-713.
- [155] A.H. Harvey, J.M.H. Levelt Sengers, *Correlation of Aqueous Henry's Constants from 0°C to the critical Point*, AIChE J. 36 (1990), 539-546.
- [156] A.H. Harvey, J.M.H. Levelt Sengers, J.C. Tanger, *Unified description of infinite-dilution thermodynamic properties for aqueous solutes*, J. Phys.Chem. 95 (1991), 932-937.
- [157] A.H. Harvey, *Supercritical Solubility of Solids from Near-Critical Dilute-Mixture Theory*, J. Phys. Chem. 94 (1990), 8403-8406.
- [158] E.W. Lemmon; M.O. McLinden; D.G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>)
- [159] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, zweite Auflage, Weinheim, 1990.
- [160] A. Reitzmann, persönliche Mitteilung, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH)
- [161] J.C. Hierso, P. Serp, R. Feurer et al., *MOCVD of rhodium, palladium and platinum complexes on fluidized divided substrates: Novel process for one-step preparation of noble-metal catalysts*, App. Organometal. Chem. 12 (1998), 161-172.
- [162] J.C. Hierso, R. Feurer, P. Kalck, *Platinum and Palladium Films Obtained by Low-Temperature MOCVD for the Formation of Small Particles on Divided Supports as Catalytic Materials*, Chem. Mater. 12 (2000), 390-399.
- [163] T.M. Miller, A.N. Izumi, Y-S. Shih et al., *Deuterium-Labeling Experiments Relevant to the Mechanism of Platinum-Catalyzed Hydrogenation of (Diolefin)dialkylplatinum(II) Complexes: Evidence for Isotopic Exchange via Platinum Surface Hydrogen. The Stereochemistry of Reduction*, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988), 3156-3163.

- [164] T.R. Lee, G.M. Whitesides, *Heterogeneous reductions of (Diolefin) dialkylplatinum(II) complexes on Platinum black in Ethyl Alcohol: Kinetics, isotopic interchange of hydrogen between coadsorbed surface alkyls, and comparison of surface alkyls generated from the Platinum complexes and from olefins*, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991), 2576-2585.
- [165] T.M. Miller, A.N. Izumi, Y-S. Shih et al., *Heterogeneous, Platinum-Catalyzed Hydrogenation of (Diolefin)dialkylplatinum(II) Complexes: Kinetics*, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988), 3146-3155.
- [166] J. Rickerby, J.H.G. Steinke, *Current trends in patterning with Copper*, Chem. Rev. 102 (2002), 1525-1549.
- [167] A.F. Lagalante, B.N. Hansen, T.J. Bruno, *Solubilities of Copper(II) and Chromium(III) β -Diketonates in supercritical carbon dioxide*, Inorg. Chem. 34(1995), 5781-5785.
- [168] G. Schmid, *Nanoscale Materials in Chemistry*, ed. K. J. Klabunde, Wiley-Interscience, New York, 2001.
- [169] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth et al., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992), 10834-10843.
- [170] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth et al., *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthesis Methods*, Academic Press, New York, 1996.
- [171] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo et al., *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*, Science 279 (1998), 548-552.
- [172] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul et al., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Appl. Chem. 57 (1985), 603-619.
- [173] R. Gläser, *Persönliche Mitteilung*, Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart.
- [174] G. Horváth, K. Kawazoe, *Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon*, J. Chem. Eng. Jpn. 16 (1983) 470-475.
- [175] F.C. Buciuman, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the Morphology*, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003), 1863-1869.

- [176] A. Reitzmann, F.C. Pactas, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Keramische Schwämme – Anwendungspotenzial monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen*, Chem. Ing. Tech. 78 (7) (2006), 885-898.
- [177] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 309-319.
- [178] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 373-380.
- [179] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry, an Introduction for Practitioners*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [180] B. Knauthe, *Skriptum zum Praktikum Analytische Chemie, Atomemissions-spektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-AES)*, Institut für Analytische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, 2004.
- [181] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann et al., *Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41*, Microporous Mater. 6 (1996), 375-383.
- [182] C.J. Glinka, J.M. Nicol, G.D. Stucky et al., *Small angle neutron scattering study of the structure and formation of MCM-41 mesoporous molecular sieves*, J. Porous Mater. 3 (1996), 93-98.
- [183] M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, *Synthesis of Ordered Microporous Silicates with Organosulfur Surface Groups and Their Applications as Solid Acid Catalysts*, Chem. Mater. 10 (1998), 467-470.
- [184] W. Hammond, Eric Prouzet, S. D. Mahanti et al., *Structure factor for the periodic walls of mesoporous MCM-41 molecular sieves*, Microporous Mesoporous Mater. 27 (1999), 19-25.
- [185] N. Dingenouts, M. Patel, S. Rosenfeldt et al., *Counterion Distribution around a Spherical Polyelectrolyte Brush Probed by Anomalous Small-Angle X-ray Scattering*, Macromolecules, 37 (2004) 8152-8159.
- [186] A. Jentys, *Estimation of mean size and shape of small metal particles by EXAFS*, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999), 4059 – 4063.

- [187] R.F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications 2. Auflage*, Noyes Publications, Park Ridge, 1994.
- [188] T. Kampschulte, *MOCVD von ZnSe für Sperrkontakte in Heterosolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten*, Dissertation, Hahn-Meitner-Institut (1998), Freien Universität Berlin.
- [189] M. Poliakoff, J.A. Darr, *New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids*, Chem. Rev. 99 (1999), 495-541.
- [190] D.S.Y. Hsu, H.F. Gray, *Conformal chemical beam deposition of thin metal film for fabricating high density trench capacitor cells*, Appl. Phys. Lett., 63 (1993), 159-161.
- [191] M. Türk, G. Upper, P. Hils, *Formation of composite drug-polymer particles by co-precipitation during the rapid expansion of supercritical fluids*, J. of Supercritical Fluids 39 (2006) 253-263.
- [192] M. Türk, G. Upper, M. Steurethaler et al., *Complex formation of Ibuprofen and β -Cyclodextrin by controlled particle deposition (CPD) using SC-CO₂*, J. of Supercritical Fluids 39 (2007), 435-443.
- [193] M. Charoenchaitrakool, F. Dehghani, N. R. Foster, *Micronization by Rapid Expansion of Supercritical Solutions to Enhance the Dissolution Rates of Poorly Water-Soluble Pharmaceuticals*, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000), 4794-4802.
- [194] Uchida, H.; Yoshida, M.; Kojima et al., *Measurement and Correlation of the Solid-Liquid-Gas Equilibria for the Carbon Dioxide + S-(+)-Ibuprofen and Carbon Dioxide + RS-(±)-Ibuprofen Systems*, J. Chem. Eng. Data 50 (2005), 11-15.
- [195] H. Singh, S. L. Jimmy Yun, S. J Macnaughton, *Solubility of cholesterol in supercritical ethane and binary gas mixtures containing ethane*, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993), 2841-2848.
- [196] C.Y. Tsang, W.B. Streett, *Phase equilibria in the H₂/CO₂ system at temperatures from 220 K to 290 K and pressures to 127 MPa*, J. Eng. Sci. 36 (1981), 993-1000.
- [197] A. Diefenbacher, M. Crone, M. Türk, *Critical properties of CO₂, CHF₃, SF₆, (CO₂+ CHF₃), and (CHF₃+ SF₆)*, J. Chem. Thermodynamics 30 (1998), 481-496.
- [198] B. Platzer, G. Maurer, *A generalized equation of state for pure polar and nonpolar fluids*, Fluid Phase Equilibria 51 (1989), 223-236.
- [199] VDI-Wärmeatlas, 8. überarbeitete und erweiterte Auflage (1997)

- [200] O. Aschenbrenner, Persönliche Mitteilung, Institut für Technische Chemie, ITC-CPV, Forschungszentrum Karlsruhe.
- [201] R. Huang, *Thermische Eigenschaften von gasförmigen He/CO₂- und CO₂/SF₆-Mischungen*, Dissertation, Institut für Thermodynamik und Kältetechnik (1993), Universität Karlsruhe (TH).
- [202] M.A.V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. Huinink, *Vapour pressures and standard molar enthalpies of sublimation of seven crystalline copper(II) β -diketonates. The mean molar (Cu-O) bond-dissociation enthalpies*, J. Chem. Thermodynamics. 27 (1995), 175-190.
- [203] H. Freundlich, *Über die Adsorption in Lösungen*, Z. Phys. Chem., 57 (1907), 385-470.
- [204] I. Langmuir, *Surface Chemistry*, Nobel Lectures, Chemistry 1922-1941, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- [205] M. Türk, M. Wahl, *Utilization of supercritical fluid technology for the preparation of innovative carriers loaded with nanoparticulate drugs*; Proceedings of the International Congress for Particle Technology, PARTEC 2004, Nürnberg, March 16 – 18.
- [206] Endbericht zum wissenschaftlichen Verbundforschungsprojekt „Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren“ Az. 23-720.431-1-8/1, Projektlaufzeit: 01.12.2002 bis 30.11.2005.
- [207] R. Staudt, Persönliche Mitteilung, Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Universität Leipzig.
- [208] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry, an Introduction for Practitioners*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [209] G. Incera Garrido, F.C. Pactas, G. Uppel et al., *Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: Phase behaviour and catalytic performance*, Applied Catalysis A: General, 338 (2008), 58-56.
- [210] W. Wagner, Software (Dynamic Link Library) for the Calculation of Thermodynamic and Transport Properties of Carbon Dioxide (2004), Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum.

Anhang

A Fehlerbetrachtung

Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 der hier betrachteten Stoffsysteme wurde wie folgt ermittelt:

$$\Delta y_{Solid} = \frac{1}{(n_{Solid} + n_{CO_2})^2} \cdot \left[n_{CO_2} \cdot \frac{\Delta m_{Solid}}{M_{Solid}} + n_{Solid} \cdot \frac{\Delta m_{CO_2}}{44.01} \right] + \left| \frac{\partial y_{Solid}}{\partial \rho_{CO_2}} \right| \cdot \left[(\Delta \rho_{CO_2})_T + (\Delta \rho_{CO_2})_P \right]$$

Die Einwaage des Feststoffes erfolgte mit der Mettler Toledo AT1004 (Genauigkeit ± 0.001 g). Bei der Einwaage des Feststoffes wurde zuerst das Vorlageschälchen auf der Waage tariert und anschließend der Feststoff direkt in das Vorlageschälchen eingewogen. Dadurch ergibt sich als Fehler bei der Einwaage des Feststoffes $\Delta m_{Solid} = 0.002$ g (zwei Mal die Genauigkeit der Mettler Toledo AT1004). Die Bestimmung der Menge an CO_2 in der Versuchsanlage erfolgte durch zweimalige Differenzwägung mit der Mettler Toledo PM6100 (s. Kapitel 5.3). Damit ergibt sich als Fehler bei der CO_2 -Einwaage $\Delta m_{CO_2} = 0.08$ g (viermal die Genauigkeit der Mettler Toledo PM6100). Der Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Gleichgewichtslöslichkeit y_2 wird über die Dichte von reinem CO_2 berücksichtigt. Dazu werden die Schwankungen in der Dichte aufgrund der Genauigkeit in der Temperaturmessung $(\Delta \rho_{CO_2})_T$ und der Druckmessung $(\Delta \rho_{CO_2})_P$ ermittelt. Die erste Ableitung $\partial y_{Solid} / \partial \rho_{CO_2}$ erhält man durch die doppellogarithmische Auftragung der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 über der reduzierten Dichte von CO_2 nach dem Ansatz von „Kumar & Johnston“.

B Messwerte

Tabelle B.1: Messwerte der SLG-Linie für das System CO₂/Benzoessäure und CO₂/Ibuprofen.

CO ₂ / Benzoessäure		CO ₂ / Ibuprofen	
p / MPa	T / K	p / MPa	T / K
0.10	395.0	0.10	348.6
16.25	373.2	5.01	335.2
16.05	373.2	7.52	328.2
15.01	374.5	9.42	323.2
13.33	376.1	10.22	321.2
13.02	376.1	15.09	320.5
13.03	376.2	15.10	319.8
12.33	377.2	15.10	321.0
12.34	377.3	15.10	320.0
10.38	380.1	18.09	320.8
10.37	380.2	18.09	320.1
7.82	383.7	18.10	320.0
7.90	383.9	18.12	321.5
		22.59	320.8
		22.60	322.1

Tabelle B.2: Messwerte der SLG-Linie für das System $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$, $\text{He} / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$.

$\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$		$\text{He} / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$		$\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$	
p / MPa	T / K	p / MPa	T / K	p / MPa	T / K
0.10	380.0	0.10	380.0	0.10	472.4
5.69	370.5	5.69	378.5	4.63	450.6
7.73	368.1	9.09	380.2	6.95	439.8
10.20	366.2	12.08	380.6	9.80	429.7
13.19	365.2	14.08	381.1	12.99	419.6
14.80	363.2	16.57	381.6	14.69	413.7
17.47	362.2	19.57	382.2	17.06	406.6
22.04	361.3	22.07	383.2	19.68	398.6
25.65	360.2	25.66	384.3		
		25.75	384.3		

Tabelle B.3: Gemessene Werte der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 für das System CO_2 / Benzoesäure.

T / K	p / MPa	$y_2 / -$	${}^1)\rho_{\text{CO}_2} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$({}^2)\Delta y_2 / y_2 \cdot 100 / \%$
338.1	12.12	$2.51 \cdot 10^{-4}$	0.00887	54.42
338.2	13.87	$7.77 \cdot 10^{-4}$	0.01130	15.70
338.2	14.71	$8.25 \cdot 10^{-4}$	0.01227	15.20
338.3	14.81	$1.70 \cdot 10^{-3}$	0.01235	7.94
338.2	15.03	$1.27 \cdot 10^{-3}$	0.01259	11.15
338.0	15.49	$1.26 \cdot 10^{-3}$	0.01306	8.18
338.2	15.54	$1.65 \cdot 10^{-3}$	0.01306	7.49
338.1	15.65	$1.34 \cdot 10^{-3}$	0.01318	8.31
338.2	15.67	$1.52 \cdot 10^{-3}$	0.01318	8.39
338.3	16.52	$2.54 \cdot 10^{-3}$	0.01381	5.20
338.1	17.92	$2.95 \cdot 10^{-3}$	0.01473	4.06
338.6	19.41	$3.54 \cdot 10^{-3}$	0.01539	4.10
338.1	19.70	$3.63 \cdot 10^{-3}$	0.01559	3.27
338.6	22.09	$6.98 \cdot 10^{-3}$	0.01642	1.92
338.0	23.17	$4.89 \cdot 10^{-3}$	0.01683	3.46
338.3	27.48	$7.74 \cdot 10^{-3}$	0.01787	1.96
339.6	29.85	$8.89 \cdot 10^{-3}$	0.01821	2.08
338.5	30.46	$8.55 \cdot 10^{-3}$	0.01843	2.09
338.3	31.08	$7.01 \cdot 10^{-3}$	0.01856	2.36
338.2	31.47	$9.00 \cdot 10^{-3}$	0.01863	2.14
338.6	33.87	$9.48 \cdot 10^{-3}$	0.01898	2.12

¹⁾ [210]²⁾ s. Anhang A

Tabelle B.4: Gemessene Werte der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 für das System CO_2 / Phytosterol.

T / K	p / MPa	$y_2 / -$	${}^1)\rho_{\text{CO}_2} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$({}^2)\Delta y_2 / y_2 \cdot 100 / \%$
323.3	14.33	$2.99 \cdot 10^{-5}$	0.0155	99.69
323.3	15.35	$4.90 \cdot 10^{-5}$	0.0161	49.54
323.4	17.01	$4.92 \cdot 10^{-5}$	0.0168	49.69
323.2	18.39	$7.21 \cdot 10^{-5}$	0.0173	33.28
323.3	19.83	$7.88 \cdot 10^{-5}$	0.0178	30.20
323.3	22.49	$1.02 \cdot 10^{-4}$	0.0184	23.91
323.2	27.60	$1.21 \cdot 10^{-4}$	0.0194	20.30
323.2	31.19	$1.37 \cdot 10^{-4}$	0.0199	18.33
333.2	17.02	$5.92 \cdot 10^{-5}$	0.0152	50.94
333.2	17.21	$5.90 \cdot 10^{-5}$	0.0152	45.67
333.2	17.66	$5.90 \cdot 10^{-5}$	0.0154	52.23
333.4	18.55	$5.96 \cdot 10^{-5}$	0.0158	51.60
333.4	19.02	$7.69 \cdot 10^{-5}$	0.0160	39.63
333.2	19.78	$8.52 \cdot 10^{-5}$	0.0164	31.24
333.2	21.42	$8.33 \cdot 10^{-5}$	0.0169	37.08
333.2	21.83	$1.05 \cdot 10^{-4}$	0.0170	31.44
333.3	22.84	$1.03 \cdot 10^{-4}$	0.0173	32.40
333.2	23.53	$1.21 \cdot 10^{-4}$	0.0175	22.57
333.1	24.79	$1.46 \cdot 10^{-4}$	0.0178	23.92
333.0	25.60	$1.44 \cdot 10^{-4}$	0.0180	24.10
333.2	25.97	$1.46 \cdot 10^{-4}$	0.0182	22.25
333.1	27.09	$1.46 \cdot 10^{-4}$	0.0183	20.70

¹⁾ [210]²⁾ s. Anhang A

Tabelle B.5: Gemessene Werte der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 für das System CO_2 / Phytosterol.

T / K	p / MPa	$y_2 / -$	${}^1)\rho_{\text{CO}_2} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$({}^2)\Delta y_2/y_2 \cdot 100 / \%$
343.2	16.30	$4.02 \cdot 10^{-5}$	0.0127	84.20
343.3	16.77	$4.45 \cdot 10^{-5}$	0.0130	75.62
343.2	20.06	$9.52 \cdot 10^{-5}$	0.0148	35.29
343.2	20.46	$9.70 \cdot 10^{-5}$	0.0152	34.26
343.1	21.84	$1.41 \cdot 10^{-4}$	0.0158	20.84
343.2	22.50	$1.38 \cdot 10^{-4}$	0.0160	21.46
343.0	24.13	$1.80 \cdot 10^{-4}$	0.0165	15.89
343.1	24.22	$1.93 \cdot 10^{-4}$	0.0165	15.38
343.3	25.68	$1.88 \cdot 10^{-4}$	0.0169	15.47
343.1	26.15	$1.88 \cdot 10^{-4}$	0.0171	16.08

${}^1)$ [210] ${}^2)$ s. Anhang A

Tabelle B.6: Gemessene Werte der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 für das System CO_2 / $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$.

T / K	p / MPa	$y_2 / -$	${}^1)\rho_{\text{CO}_2} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$({}^2)\Delta y_2/y_2 \cdot 100 / \%$
313.1	11.24	$5.88 \cdot 10^{-4}$	0.01575	15.01
313.2	12.94	$6.45 \cdot 10^{-4}$	0.01685	12.22
313.5	14.26	$7.22 \cdot 10^{-4}$	0.01738	10.52
313.4	16.05	$8.38 \cdot 10^{-4}$	0.01804	5.64
313.2	18.84	$1.06 \cdot 10^{-3}$	0.01882	6.98
313.2	21.81	$1.21 \cdot 10^{-3}$	0.01944	5.74
313.2	29.77	$1.30 \cdot 10^{-3}$	0.02065	5.38

${}^1)$ [210] ${}^2)$ s. Anhang A

Tabelle B.7: Gemessene Werte der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 für das System $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$.

T / K	p / MPa	$y_2 / -$	${}^1)\rho_{\text{CO}_2} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$({}^2)\Delta y_2 / y_2) \cdot 100 / \%$
333.2	16.90	$9.54 \cdot 10^{-4}$	0.01503	10.33
333.2	18.52	$1.39 \cdot 10^{-3}$	0.01584	6.79
333.2	21.49	$1.64 \cdot 10^{-3}$	0.01693	5.43
333.2	25.93	$1.80 \cdot 10^{-3}$	0.01807	4.81
333.2	31.48	$2.24 \cdot 10^{-3}$	0.01909	4.29
333.2	43.74	$2.56 \cdot 10^{-3}$	0.02062	3.77
351.9	14.88	$6.62 \cdot 10^{-4}$	0.00979	11.92
351.9	15.88	$9.49 \cdot 10^{-4}$	0.01074	8.84
353.2	16.24	$9.67 \cdot 10^{-4}$	0.01085	9.97
351.9	16.40	$1.12 \cdot 10^{-3}$	0.01121	7.88
353.2	17.54	$1.23 \cdot 10^{-3}$	0.01191	8.00
353.1	20.11	$1.62 \cdot 10^{-3}$	0.01357	5.46
351.9	20.38	$1.60 \cdot 10^{-3}$	0.01388	5.62
353.1	22.86	$2.20 \cdot 10^{-3}$	0.01483	5.06
353.3	26.12	$2.98 \cdot 10^{-3}$	0.01592	3.82
353.3	29.64	$3.44 \cdot 10^{-3}$	0.01684	3.37

¹⁾ [210] ²⁾ s. Anhang A

Tabelle B.8: Gemessene Werte der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 für das System $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$.

T / K	p / MPa	$y_2 / -$	${}^1)\rho_{\text{CO}_2} / \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$({}^2)\Delta y_2 / y_2) \cdot 100 / \%$
333.1	11.98	$3.05 \cdot 10^{-4}$	0.0098	11.33
333.2	12.82	$5.70 \cdot 10^{-4}$	0.0112	3.86
333.1	15.34	$8.18 \cdot 10^{-4}$	0.0140	7.48
333.1	15.77	$8.30 \cdot 10^{-4}$	0.0143	7.70
333.1	17.38	$1.04 \cdot 10^{-3}$	0.0153	6.31

¹⁾ [210] ²⁾ s. Anhang A

C Bestimmung der Reinstoffdaten

C.1 Abschätzungsmethode für Pt(COD)Me₂

Für die Bestimmung der kritischen Reinstoffgrößen p_c und T_c von Pt(COD)Me₂ wurde die Gruppenbeitragsmethode nach Wilson & Jasperson (Kapitel 3.3.1) nach der Methode der ersten Ordnung angewendet.

Pt(COD)Me₂ besteht aus 10 C-Atomen, 18 H-Atomen und einem Platinatom, welches hier vernachlässigt wird. In Tabelle C.1 sind die Werte für die Beiträge von Kohlenstoff und Wasserstoff sowie die Summe aller Beiträge für die kritische Temperatur und den kritischen Druck tabelliert.

Tabelle C.1: Aufsummierte Beiträge für die Bestimmung von p_c und T_c von Pt(COD)Me₂

Atom	N_k	Δtck	Δpck
C	10	0.008532	0.72983
H	18	0.002793	0.12660
$\sum N_k F_k$		0.135594	9.57710

Zur Berechnung der kritischen Reinstoffgrößen werden die folgenden Gleichungen herangezogen:

$$T_c = T_b / \left[\left(0.048271 - 0.019846 \cdot N_r + \sum_k N_k \cdot (\Delta tck) + \sum_j M_j \cdot (\Delta tcj) \right) \right]^{-0.2}$$

$$Y = -0.00922295 - 0.0290403 \cdot N_r + 0.041 \left(\sum_k N_k \cdot (\Delta pck) + \sum_j M_j \cdot (\Delta pcj) \right)$$

$$p_c = 0.0186233 \cdot T_c / \left[-0.96601 + \exp(Y) \right]$$

Die Anzahl der Ringe N_r in dem Pt(COD)Me₂-Molekül beträgt eins. Der Wert für die Normalsiedetemperatur T_b wurde durch die Anpassung an Messwerte der SLG-Linie und der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 von Pt(COD)Me₂ in CO₂ bei 313, 333 und 353 K bestimmt. Es ergibt sich eine Siedetemperatur von $T_b = 562.50$ K. Damit kann anschließend T_c und p_c bestimmt werden:

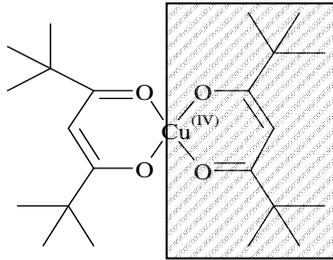
$$T_c = \frac{562.50 \text{ K}}{(0.048271 - 0.019846 \cdot 1 + 0.135594)^{0.2}} = 807.50 \text{ K}$$

$$Y = -0.00922295 - 0.0290403 \cdot 1 + 0.041 \cdot (9.5771) = 0.35$$

$$p_c = (0.0186233 \cdot 807.50) \text{ bar} / [-0.96601 + \exp(0.35)] = 32.741 \text{ bar}$$

C.2 Abschätzungsmethode für Cu(thd)₂

Für die Bestimmung der kritischen Reinstoffgrößen p_c und T_c von Cu(thd)₂ wurde die Gruppenbeitragsmethode nach Wilson & Jasperson (Kapitel 3.3.1) nach der Methode der zweiten Ordnung angewendet. Es zeigte sich bei der Anwendung des Ansatzes von Wilson & Jasperson, dass man eine wesentlich bessere Wiedergabe der kritischen Reinstoffgrößen p_c und T_c erhält, wenn man nur das halbe Molekül bei der Anwendung des Ansatzes berücksichtigt.



Somit besteht Cu(thd)₂ aus 11 C-Atomen, 19 H-Atomen, 2 O-Atomen und einem Cu-Atom, welches hier vernachlässigt wird. Weiterhin kommt noch der Einfluss der C=O Doppelbindung hinzu. In Tabelle C.2 sind die Werte für die Beiträge von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sowie die Summe aller Beiträge für die kritische Temperatur und den kritischen Druck tabelliert.

Tabelle C.2: Aufsummierte Beiträge für die Bestimmung von p_c und T_c von Cu(thd)₂

Atom	N_k	M_j	Δtck	Δpck	Δtcj
C	11	-	0.008532	0.72983	-
H	19	-	0.002793	0.1266	-
O	2	-	0.020341	0.4336	-
C=O	-	1	-	-	-0.055000
$\sum N_k F_k$ bzw. $\sum M_j F_k$			0.187601	11.300730	-0.055000

Zur Berechnung der kritischen Reinstoffgrößen werden die folgenden Gleichungen herangezogen:

$$T_c = T_b / \left[\left(0.048271 - 0.019846 \cdot N_r + \sum_k N_k \cdot (\Delta tck) + \sum_j M_j \cdot (\Delta tcj) \right) \right]^{0.2}$$

$$Y = -0.00922295 - 0.0290403 \cdot N_r + 0.041 \left(\sum_k N_k \cdot (\Delta pck) + \sum_j M_j \cdot (\Delta pcj) \right)$$

$$p_c = 0.0186233 \cdot T_c / \left[-0.96601 + \exp(Y) \right]$$

Die Anzahl der Ringe N_r in dem $\text{Cu}(\text{thd})_2$ -Molekül beträgt null. Der Wert für die Normal-siedetemperatur T_b wurde durch die Anpassung an Messwerte der SLG-Linie und der Gleichgewichtslöslichkeit y_2 von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 bei 313 und 333 K bestimmt. Es ergibt sich eine Siedetemperatur von $T_b = 500$ K. Damit kann anschließend T_c und p_c bestimmt werden:

$$T_c = \frac{500.00 \text{ K}}{(0.048271 - 0.019846 \cdot 0 + 0.187601 - 0.055)^{0.2}} = 703.88 \text{ K}$$

$$Y = -0.00922295 - 0.0290403 \cdot 0 + 0.041 \cdot (11.300730 - 0.055) = 0.45$$

$$p_c = (0.0186233 \cdot 703.88) \text{ bar} / [-0.96601 + \exp(0.45)] = 21.533 \text{ bar}$$

D Modellierung

Für die Berechnung der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bzw. $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 mit der PR- bzw. RKS-EoS wurden die Stoffwerte aus Tabelle 6.1, Tabelle D.1 und Tabelle D.2 verwendet.

Tabelle D.1: *Physikalische Eigenschaften der untersuchten Metallkomplexe.*

	T_m ^{a)} / K	Δh_m ^{b)} / J·g ⁻¹	v_i ^{S c)} / m ³ ·mol ⁻¹
Pt(COD)Me ₂	380.0	57.65	$1.52 \cdot 10^{-4}$
Cu(thd) ₂	472.4	70.06	$3.76 \cdot 10^{-4}$

^{a)} DSC-Analyse ^{b)} berechnet aus DSC-Analyse ^{c)} [207]

Tabelle D.2: Der für die PR- und RKS-EoS verwendete binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} für die Stoffsysteme $\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ und $\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$.

	k_{ij}	
	PR-EoS	RKS-EoS
$\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$	0.1461	0.1062
$\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$	0.1884	0.2082

Die Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bzw. $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 mit dem Ansatz von „Kumar & Johnston“ gemäß der Formel:

$$\ln y_2 = C_0 - C_1 \cdot \ln \rho_r \quad \text{mit } T = \text{const.}$$

erfolgte mit den in Tabelle D.3 genannten Parametern.

Tabelle D.3: Werte für die Parameter C_0 bzw. C_1 zu dem Ansatz von „Kumar & Johnston“.

	T / K	C_0	C_1
	313 ¹⁾	3.2287	-8.7593
$\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$	333 ¹⁾	3.4947	-7.9480
	353 ¹⁾	2.1373	-6.7800
$\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$	313 ²⁾	6.8034	-11.6731
	333 ¹⁾	4.6812	-8.4679

¹⁾ aus [200,126] ²⁾ aus [167]

Die Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeit von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ bzw. $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in CO_2 mit dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ gemäß den Formeln:

$$T \ln E = A + B \rho_1 \quad \text{bzw.} \quad T \ln(y_2 p) = A' + B' \rho_1 + C'T$$

erfolgte mit den in Tabelle D.4 und Tabelle D.5 genannten Parametern.

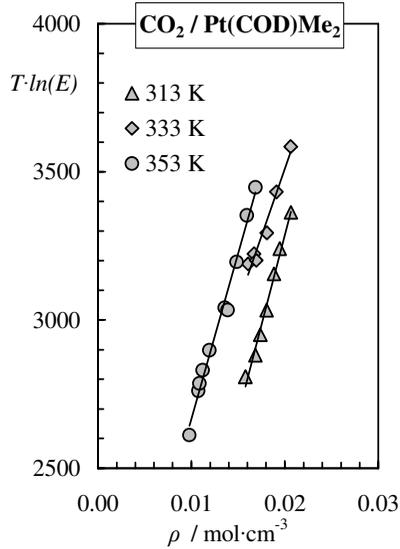


Abbildung D.1: Auftragung der Gleichgewichtslöslichkeit von Pt(COD)Me₂ in CO₂ über der Dichte von reinem CO₂ nach dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“ [126]. Der Sublimationsdruck von Pt(COD)Me₂ wurde aus Hierso et al. genommen [161].

Tabelle D.4: Werte für die Parameter A und B zu dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“.

	T / K	A	B	$p_{sub}^{(3)}$ / Pa
CO ₂ / Pt(COD)Me ₂	313 ¹⁾			21.96
	333 ¹⁾	-162.60	120947.00	127.02
	353 ¹⁾			589.48
CO ₂ / Cu(thd) ₂	313 ²⁾	2999.08	135977.48	$1.92 \cdot 10^{-4}$
	333 ¹⁾			$3.48 \cdot 10^{-3}$

¹⁾ aus [200,126] ²⁾ aus [167] ³⁾ Tabelle D.6 und Tabelle D.7

Tabelle D.5: Werte für die Parameter A' , B' und C' zu dem Ansatz von „Méndez-Santiago und Teja“.

	T / K	A'	B'	C'	$\% \text{AARD}^{(3)}$
	313 ¹⁾				9.28
$\text{CO}_2 / \text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$	333 ¹⁾	-9652.25	118114.62	21.85	15.45
	353 ¹⁾				15.33
$\text{CO}_2 / \text{Cu}(\text{thd})_2$	313 ²⁾	-8875.12	101570.83	17.00	56.55
	333 ¹⁾				73.76

$$^{1)} \text{ aus [200,126]} \quad ^{2)} \text{ aus [167]} \quad ^{3)} \text{ AARD}[\%] = \frac{100}{N} \sum_1^N \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}|}{y_{\text{exp}}}$$

Tabelle D.6: Werte für den Sublimationsdruck p_{sub} von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$. Berechnung erfolgte mit $125718204747630 \cdot e^{(-9.20046692716804 \cdot x)}$

$p_{\text{sub}} / \text{Pa}$	T / K
21.96	313.2
127.02	333.1
589.48	352.7

Tabelle D.7: Werte für den Sublimationsdruck p_{sub} von $Cu(thd)_2$

p_{sub} / Pa	T / K
$2.30 \cdot 10^{-1}$	366.9^\dagger
$2.79 \cdot 10^{-1}$	368.4^\dagger
$3.32 \cdot 10^{-1}$	369.5^\dagger
$3.41 \cdot 10^{-1}$	370.5^\dagger
$3.93 \cdot 10^{-1}$	371.5^\dagger
$4.19 \cdot 10^{-1}$	372.4^\dagger
$4.78 \cdot 10^{-1}$	373.3^\dagger
$5.01 \cdot 10^{-1}$	374.2^\dagger
$5.77 \cdot 10^{-1}$	375.2^\dagger
$6.94 \cdot 10^{-1}$	376.2^\dagger
$7.17 \cdot 10^{-1}$	377.2^\dagger
$7.91 \cdot 10^{-1}$	378.2^\dagger
$1.92 \cdot 10^{-4}$	$313.0^{*)}$
$3.48 \cdot 10^{-3}$	$333.0^{*)}$

†) [202], $^{*)}$ extrapoliert mit $e^{(39,645-15087/x)}$

E DSC-Analysen

Zur Beschreibung einer DSC-Messkurve werden einige charakteristische Begriffe verwendet, die wie folgt definiert sind (Abbildung E.1):

Die **Nulllinie** (zero line) ist diejenige Messkurve die man erhält, wenn das Gerät leer ist, z.B. ohne Probesubstanz und ohne Probenpfanne oder ohne Probesubstanz und mit einer leeren Probenpfanne. Je kleiner die Abweichungen der jeweiligen Leermessungen zueinander sind, desto besser ist das Gerät [208].

Die (interpolierte) **Grundlinie** (baseline) ist diejenige Linie die jeweils die Messkurve vor und nach dem Peak verbindet, so als hätte kein Wärmeübergang stattgefunden. Sie muss entsprechend konstruiert werden [208].

Der **Peak** in der Messkurve entsteht durch Wärmeabnahme oder -aufnahme der Probesubstanz. Peaks in einem Wärmestrommessdiagramm werden, falls ihr Ursprung in einem endothermischen Prozess liegen, „nach oben“ (positive Richtung) dargestellt. Ein Peak beginnt bei der Temperatur T_i (erste Abweichung von der Grundlinie), wandert je nach dem zum Peak Maximum bzw. Minimum T_p und schmiegt sich wieder an die Grundlinie bei der Temperatur T_f an. Nur Umwandlungen welche mit einer Temperaturänderung verbunden sind (z.B. Schmelzen) führen zu einem Peak [208].

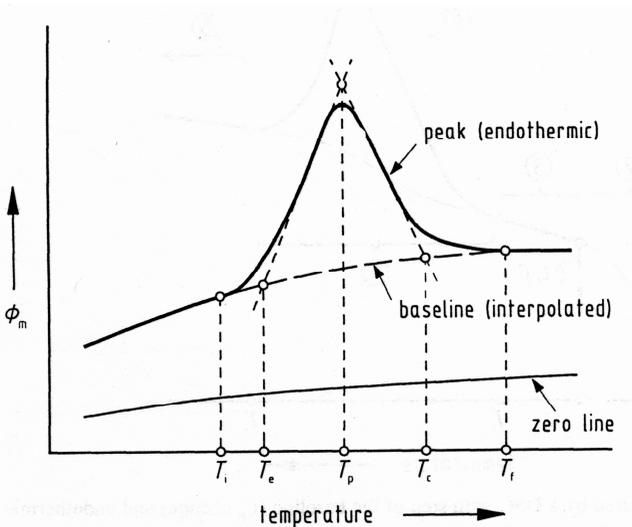


Abbildung E.1 Definition der Nulllinie, Grundlinie, Peak und charakteristischen Temperaturen: T_i beginnende Peaktemperatur, T_e extrapolierte Peak Anfangstemperatur, T_p maximale Peaktemperatur, T_c extrapolierte Peak Endtemperatur, T_f endende Peaktemperatur aus [208].

In Anlehnung an DIN 53765 wurde für die Schmelztemperatur T_m die maximale Peaktemperatur T_p genommen. Die Schmelzenthalpie Δh_m wurde entsprechend DIN 53765 aus der Integrationsfläche zwischen der Messkurve und der linear interpolierten Grundlinie von der beginnenden Peaktemperatur T_i und der endenden Peaktemperatur T_f errechnet (Abbildung E.1).

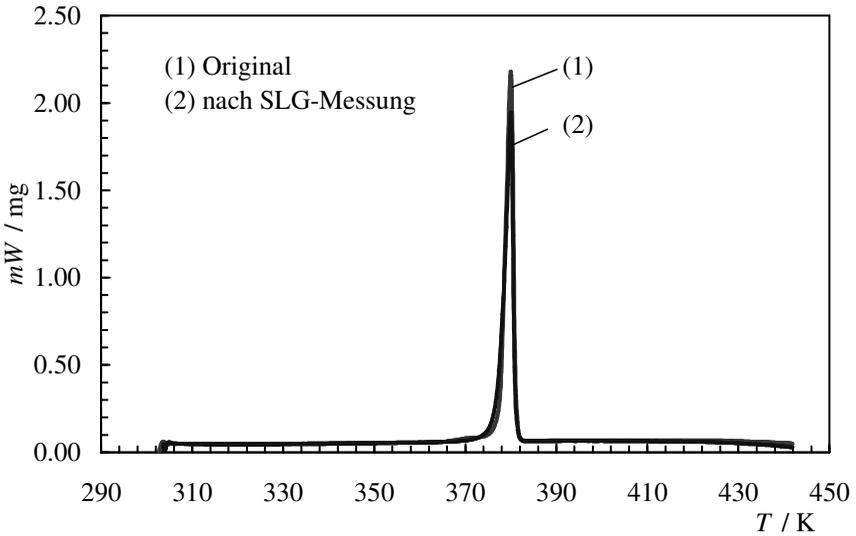


Abbildung E.2 DSC-Analyse von Pt(COD)Me₂ vor und nach dem Schmelzen unter CO₂-Atmosphäre.

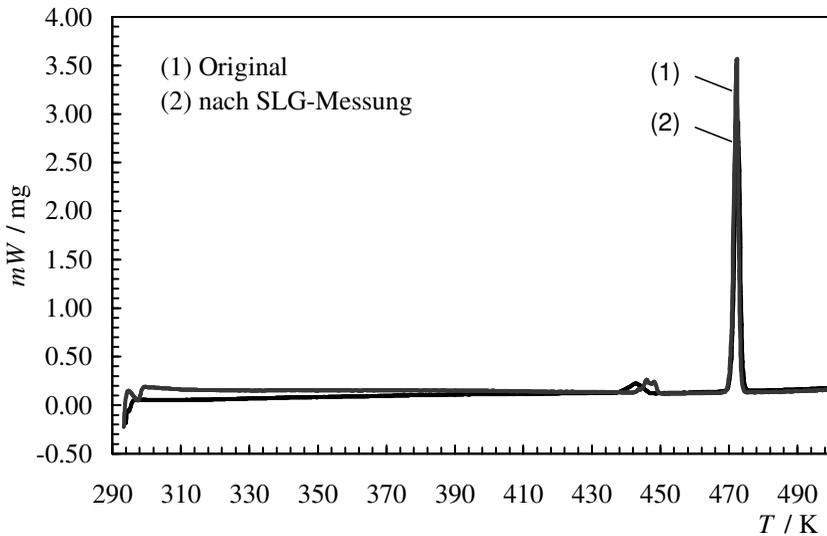


Abbildung E.3 DSC-Analyse von Cu(thd)₂ vor und nach dem Schmelzen unter CO₂-Atmosphäre.

F Ergebnisse der Abscheideexperimente

Tabelle F.1: Ergebnisse der ASAXS-Untersuchung an Proben, hergestellt durch Reaktivabscheidung von Platin aus überkritischem CO₂ auf MCM-41. Wasserstoffanteil bei Abscheidung: $y_{H_2} = 1.17$ mol-%. D_N ist das Zahlmittel, D_W das Gewichtsmittel des Durchmessers der Platinpartikel.

#	Probe Platingehalt / Ma.-%	Abscheidebedingungen			Feinanteil		Grobanteil		V-groß / V-klein
		p / MPa	T / K	$t_{Red.}$ / h	D_N / nm	D_W / nm	D_N / nm	D_W / nm	
1	4.6	15.5	353	2	1.80	2.89	6.2	15.5	6%
2	9.0	15.5	353	24	1.86	2.98	3.8	14.0	38%
3	5.3	10.0	353	24	1.86	2.98	3.8	14.0	17%
4	19.4	25.0	353	24	1.86	2.98	3.8	14.0	27%
5	7.0	15.5	333	24	1.57	2.51	25.2	62.8	34%
6 ¹⁾	9.0	15.5	353	24	1.80	2.88	3.2	11.8	14%
7 ²⁾	5.5	15.5	353	2	1.95	3.11	58.0	145.0	3%

¹⁾ physikalische Mischung als Vorlage, ²⁾ Träger: MCM-41 (pelletiert).

Tabelle F.2: Ergebnisse der ASAXS-Untersuchung an Proben, hergestellt durch Beladung von MCM-41 mit Pt(NH₃)₄Cl₂ durch konventionelle Methoden (IM: Imprägnierung, VEI: Vacuum Evaporation Impregnation). Nach Aufbringen des Platins wurden die Proben bei 373 K im Argonstrom getrocknet und bei 550 K im Wasserstoffstrom reduziert. D_N ist das Zahlmittel, D_W das Gewichtsmittel des Durchmessers der Platinpartikel.

#	Probe Platingehalt / Ma.-%	Präparation		Feinanteil		Grobanteil		V-groß / V-klein
		Träger	Methode	D_N / nm	D_W / nm	D_N / nm	D_W / nm	
1	10.0	MCM-41	IM	2.54	5.58	26.8	66.9	33%
2	9.3	MCM-41	VEI	2.54	5.58	19.2	48.0	24%
3	10.0	MCM-41	IM	2.84	6.24	21.4	53.4	32%
4	9.4	MCM-41	VEI	2.42	5.32	12.4	30.9	71%
5	6.0	MCM-41	IM	2.10	5.20	38.4	95.9	116%

Tabelle F.3: Übersicht der Imprägnierungsversuche ($p = 15.5 \text{ MPa}$, $T = 353 \text{ K}$, Imprägnierungszeit = 2 h) von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf MCM-41 mit und ohne Zugabe von He bei denen die spez. Oberfläche bestimmt wurde. Die Beladung X bezieht sich immer auf g Pt / g Träger.

#	X_{Einwaage}	y_{He} / -	BET / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	BET / BET°
1	0.12	1.17%	1039.94	0.80
2	0.47	1.17%	630.45	0.48
3	0.24	1.17%	842.14	0.64
4	0.12	2.34%	1076.38	0.82
5	0.12	4.68%	1039.73	0.80
6	0.02	-	1312.88	1.00
7	0.03	-	1257.20	0.96
8	0.06	-	1133.72	0.87
9	0.12	-	1092.21	0.84
10	0.24	-	933.25	0.71
11	0.47	-	696.04	0.53
12	0.13	-	1323.22	0.94
13	0.13	-	1392.78	0.99

Tabelle F.4: Propanumsatz in Prozent für vier Wiederholungsmessungen an einem durch das SFRD-Verfahren mit Platin ($X_{AES} = 0.022$ g/g, $p = 15.5$ MPa, $T = 353$ K, $y_{H_2} = 1.17$ mol-%, Kontaktzeit = 48 h) beladenen Monolithen.

#	T / K	Propanumsatz / %				
		1. Messung	1. Wdh.	2. Wdh.	3. Wdh.	4. Wdh.
1	373	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
2	423	0.12	1.20	0.79	0.62	0.53
3	473	2.34	4.46	4.48	2.94	3.24
4	523	47.07	46.76	40.77	31.17	30.73
5	573	94.44	93.19	90.08	86.48	87.37
6	623	100.00	100.00	100.00	100.00	99.96

Tabelle F.5: Propanumsatz in Prozent für drei durch das SFRD-Verfahren mit Platin ($p = 15.5$ MPa, $T = 353$ K, $y_{H_2} = 1.17$ mol-%, Kontaktzeit = 2 h, mit Rührer) beladenen Monolithen im Vergleich zu einem Referenzkatalysator mit $X_{Ref.} = 0.058$ g/g.

$X_{AES} = 0.022$ g/g		$X_{AES} = 0.007$ g/g		$X_{AES} = 0.004$ g/g		$X_{Ref.} = 0.058$ g/g	
T / K	Umsatz / %	T / K	Umsatz / %	T / K	Umsatz / %	T / K	Umsatz / %
373	0.00	423	0.00	423	0.13	373	0.08
423	0.12	473	0.71	473	0.29	423	0.17
473	2.34	523	6.10	523	4.08	473	0.53
523	47.07	573	45.04	573	32.21	523	4.63
573	94.44	623	84.26	623	68.05	573	18.64
623	100.00	673	96.27	673	85.00	623	45.59
		723	98.64	723	90.74	673	68.25
		773	98.68	773	91.88	723	80.75
		823	98.89	823	95.70	773	87.47
		873	99.32	873	98.21	823	92.17
						873	96.13

Tabelle F.6: CO-Umsatz in Prozent an durch Tränkung präparierten und mit dem SFRD-Verfahren bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken mit Platin ($X_{\text{Einwaage}} = 0.024$ g/g, $y_{\text{H}_2} = 1.17$ mol-%, Imprägnierungszeit = 20 h, Kontaktzeit = 2 h) beladenen keramischen Schwämmen.

353 K		333 K		373 K		Referenz			
15.5 MPa		25.0 MPa		15.5 MPa		15.5 MPa		Referenz	
<i>T</i> / K	<i>Umsatz</i> / %								
360.15	7.61	351.55	4.58	355.55	1.92	353.05	6.17	352.15	0.74
387.15	31.02	378.45	12.87	408.75	15.46	394.60	20.99	383.15	1.20
404.15	56.02	396.65	25.93	410.05	17.47	405.05	27.73	404.65	1.57
412.15	67.58	411.65	44.71	419.15	34.68	414.10	36.47	428.40	5.82
423.15	78.38	425.15	78.55	424.45	61.53	423.35	44.44	431.15	53.55
433.15	80.73	425.15	76.17	442.8	79.87	433.10	62.39	449.15	71.01
443.15	83.55	431.15	79.03	456.9	83.17	444.90	72.55	476.65	78.76
443.15	82.89	442.15	84.65	469.15	84.08	457.90	78.84	496.65	81.99
465.15	84.20	447.15	81.89	493.65	84.26	472.65	77.25		
469.15	83.72	465.15	86.18			483.65	76.25		
486.15	84.58	480.65	87.13						
464.15	80.56								

G Adsorptionsmessungen von Pt(COD)Me₂

Die Adsorptionsmessungen von Pt(COD)Me₂ auf MCM-41 wurden von Herrn R. Staudt vom Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig an einer Magnetschwebewaage (1. Generation) der Fa. Rubotherm durchgeführt. Während der Messung kam kein Rührer zum Einsatz. Die Schwankungen während der Messung sind möglicherweise ein Ergebnis von Konzentrationsunterschieden des Komplexes direkt über der Probe [207].

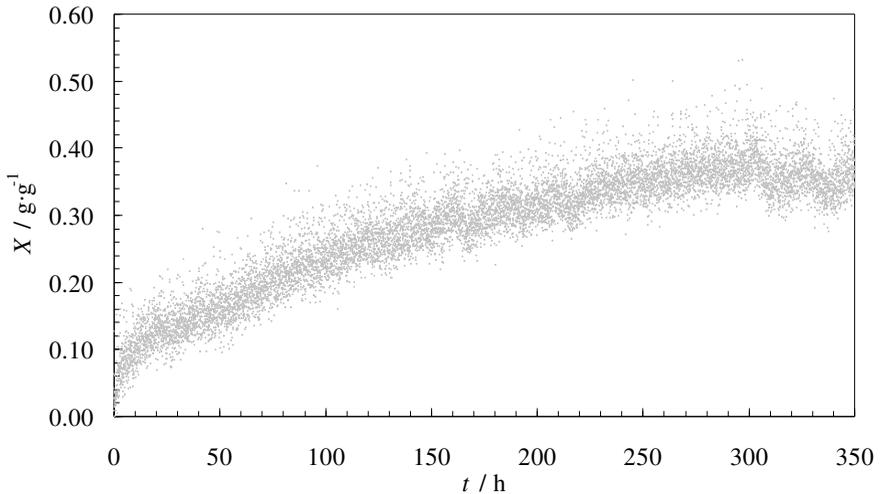


Abbildung G.1 Adsorptionsmessung von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf MCM-41 bei 15.0 MPa und 353 K (Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig).

Für die Auswertung der Messung wurden der Ansatz von Langmuir verwendet [204].

$$q = \frac{K_L q_{\max} C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}}$$

mit

- q Beladung des Sorbents in g/g
- K_L Langmuir-Sorptionskoeffizient
- C_{eq} Konzentration des Sorbats in Lösung
- q_{\max} maximal sorbierbare Konzentration des Sorbats in g/g

Die Auswertung der Adsorptionsmessungen von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf den hier verwendeten keramischen Schwamm erfolgte mit den Ansatz von Langmuir (Abbildung G.2).

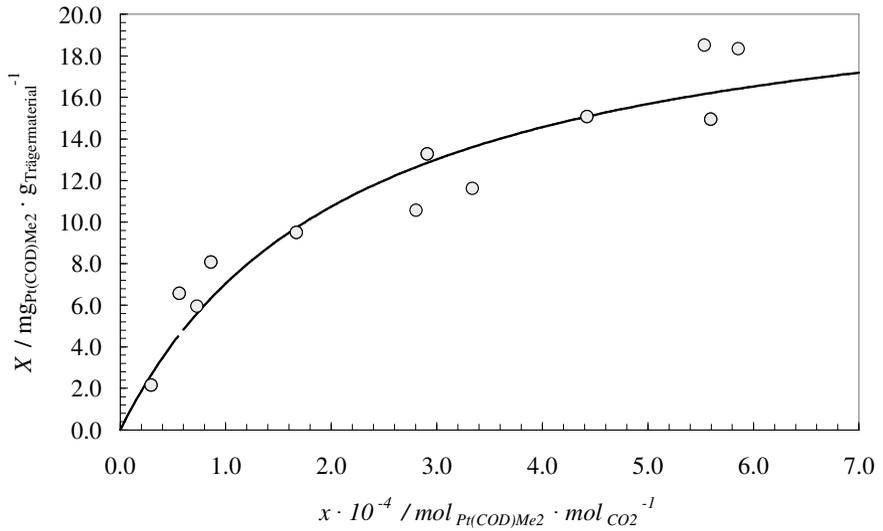


Abbildung G.2 Adsorptionsmessung von $\text{Pt}(\text{COD})\text{Me}_2$ auf den hier verwendeten keramischen Schwamm bei 15.0 MPa und 353 K für einen Zeitraum von 20 h.

H Kalibrierung

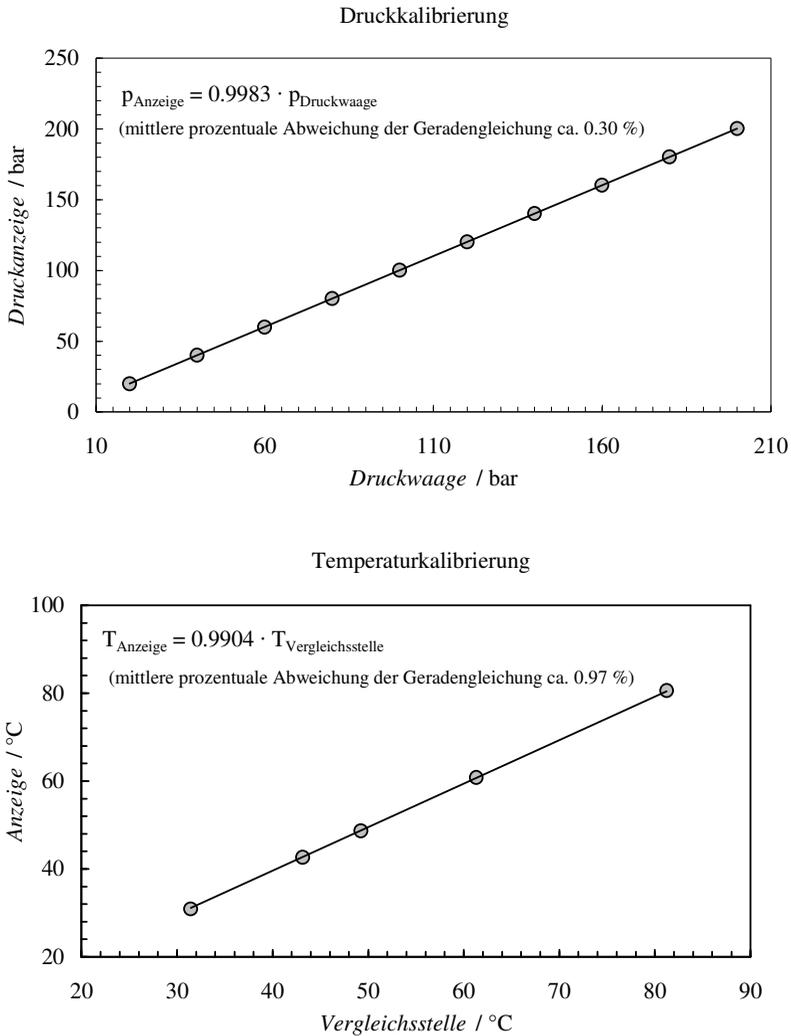


Abbildung H.1 Typisches Ergebnis zu einer Druck- (oben) und Temperaturkalibrierung (unten).

Tabelle H.1: Typisches Ergebnis zu einer Druck- und Temperaturkalibrierung.

P Druckwaage / bar	P Druckanzeige / bar	$T_{\text{Vergleichsstelle}}$ / °C	T_{Anzeige} / °C
20.00	19.97	31.43676	30.90
59.99	60.04	49.23621	48.70
99.99	100.15	81.24463	80.60
139.98	140.21	61.31339	60.80
179.98	180.28	43.15172	42.62
199.98	200.35		
159.98	160.24		
119.99	120.17		
79.99	80.11		
40.00	40.06		