

ZEOLITHISCHE FILTER UND MEMBRANEN IN DER GASSENSORIK

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen
Universität Ilmenau

von

Dipl.-Chem. Dirk Nipprasch
geboren am 24. Dezember 1969 in Ueckermünde

Gutachter:

1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Scharff (Technische Universität Ilmenau)
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. C.-D. Kohl (Justus-Liebig-Universität Gießen)
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. oec. D. Hülsenberg (Technische Universität Ilmenau)

Tag der Einreichung: 5. September 2002
Tag der öffentlichen Verteidigung: 15. November 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Gassensorik und Katalyse	5
2.1	Chemoresistive Halbleiter-Gassensoren	5
2.2	Halbleitende Metalloxide als gassensitive Schichten	6
2.3	Aufbau von Halbleiter-Gassensoren	9
2.4	Katalyse und chemische Sensorik	10
2.5	Heterogene Katalyse	11
2.6	Reaktionen an der sensitiven Schicht	13
2.7	Selektivitätsteigerung durch Metallzusätze	15
2.8	Filter und Deckschichten	18
2.9	Zeolithe in der Gassensorik	19
3	Zeolithe	23
3.1	Struktur und Definition	23
3.2	Einteilung der Porenradien	25
3.3	Hydrothermale Synthese	26
3.4	Ionenaustausch, Acidität, Basizität	28
3.5	Katalytische Eigenschaften	30
3.6	Die katalytische Dehydratisierung	34
4	Membranen	37
4.1	Membranen für die Gassensorik	37
4.2	Poröse anorganische Membranen	37
4.3	Gastransport und Gastrennung in porösen Membranen	39
4.3.1	Die Membranparameter	39
4.3.2	Die Mechanismen	40
4.4	Anorganische Molekularsieb-Membranen	42
4.5	Synthese zeolithischer Membranen	43
4.6	Kristallisation	45
4.6.1	Teilschritte der Kristallisation	45
4.6.2	Zeolith-Kristallisation auf Oberflächen	48

5	Experimente	53
5.1	Versuchsapparaturen	53
5.1.1	Synthese und Ionenaustausch	53
5.1.2	Aufbau des Messplatzes für Gasanalytik und Katalyse . . .	55
5.1.3	Gaschromatographen und deren Kalibrierung	56
5.1.4	Untersuchung der Sensoren	57
5.1.5	Permeationsmessungen	59
5.2	Untersuchungsmethoden	60
5.2.1	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgen- spektroskopie	60
5.2.2	Röntgenfluoreszenz	61
5.2.3	Röntgendiffraktometrie	61
5.2.4	Infrarotspektroskopie	62
5.3	Synthese der Pulver	64
5.3.1	Synthese ZSM-5	64
5.3.2	Synthese Silicalit-1	65
5.3.3	Synthese Zeolith-A	65
5.4	Synthese der Zeolith-Membranen	66
5.4.1	Synthese auf unbehandelten Substraten	66
5.4.2	Vorbehandlung der Substrate mit Aluminium	67
5.4.3	Vorbehandlung durch Seeding	68
5.5	Ionenaustausch der Zeolithe	68
5.6	Präparation der Sensoren	70
6	Ergebnisse und Diskussion	71
6.1	Synthese der Zeolith-Pulver	71
6.1.1	Zeolith ZSM-5-Pulver und Ionenaustausch	71
6.1.2	Silicalit-1-Pulver	78
6.2	Synthese der Zeolith-Membranen	80
6.2.1	Substrate	80
6.2.2	MFI-Membranen auf unbehandelten Substraten	81
6.2.3	Zeolith-A auf unbehandelten Substraten	84
6.2.4	Vorbehandlung durch Seeding	86
6.2.5	Vorbehandlung der Substrate mit Aluminium	90
6.3	Permeationsmessungen der Membranen	98
6.4	Katalytische Untersuchungen der Zeolithe	105
6.4.1	Auswahlkriterien für den Einsatz als katalytische Filter vor Methan-Gassensoren	105
6.4.2	Zeolith Na-ZSM-5 und Zeolith H-ZSM-5	107
6.4.3	Zeolith H-ZSM-5	108
6.4.4	Zeolith ZSM-5 mit Co, Cu und Ni	109
6.4.5	Zeolith ZSM-5 mit Sn, Zn und Seltenerd-Metallen	114
6.4.6	Zeolith-A-Pulver	116

6.5	Untersuchungen zum Sensorverhalten	117
6.5.1	Sensoren ohne Filter	117
6.5.2	Sensoren mit Zeolith-Pulvern	120
6.5.3	Sensoren mit Zeolith-Membranen	127
7	Zusammenfassung und Ausblick	131
	Literaturverzeichnis	137
A	Anhang	149
A.1	Chemikalien	149
A.2	Substrate	150
A.3	Geräte	151
A.4	Symbolverzeichnis	153

Kapitel 1

Einleitung

Chemische Sensoren (Chemosensoren) sind miniaturisierte Messwertaufnehmer, mit denen die Konzentration bestimmter chemischer Verbindungen (Analyte) über ein elektrisches Signal ermittelt werden kann. Ein Chemosensor besteht aus chemisch sensitiver Schicht, physikalischem Wandler und elektronischer Signalerfassung.

Die Anwendungsbereiche von Chemosensoren sind sehr vielfältig. Dazu zählen beispielsweise die industrielle Prozessregelung, die Arbeitsplatzüberwachung, die Emissions- und Immissionskontrolle in der Umwelt, die klinische Analytik und die medizinische Diagnostik. Chemosensoren sind im Einsatz in Kraftfahrzeugen, als Feuer-, Warn- und Sicherheitssysteme und zunehmend auch in Haushalten. Dabei werden unterschiedlichste Substanzen detektiert, wobei aber weniger eine höchste Messgenauigkeit angestrebt wird, als vielmehr eine einfache und schnelle Handhabung am Einsatzort bei kleinen Geräteabmessungen und geringen Herstellungskosten. Hier haben sich vor allem Halbleiter-Gassensoren bewährt. Die weiteren Ausführungen werden sich vorwiegend auf diese Festkörpersensoren beziehen.

Die Sensoren sollten hohe Werte für Sensitivität, Selektivität, Stabilität, Ansprechgeschwindigkeit und eine geringe Signaldrift aufweisen. Diese charakteristischen Sensorparameter werden vorwiegend durch die Materialeigenschaften der chemisch sensitiven Schicht bestimmt. Somit ist die Herstellung von Chemosensoren immer mit einer Optimierung der Materialien von Schicht und Wandler, und häufig auch von vorgeschalteten katalytischen Filtern und Membranen verbunden.

Zu den vielfach eingesetzten gassensitiven halbleitenden Oxidschichten zählen zum Beispiel: SnO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , ZnO , CuO , NiO und Fe_2O_3 . Diese Oxide sind fast ausnahmslos gegenüber mehreren Gasen empfindlich. Ursache ist die prinzipiell gleiche Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Gasen und den Metalloxiden, infolge derer sich die elektronischen Eigenschaften der Metalloxide ändern. Es resultieren hochsensitive, jedoch keine selektiven Sensoren. Sie besitzen gegenüber weiteren gasförmigen Komponenten so genann-

te Querempfindlichkeiten. Damit besteht bei einem Einsatz dieser Sensoren als Warn- oder Grenzwertmelder in den bereits aufgeführten Anwendungsbereichen die Gefahr von verfälschten Anzeigen bis hin zum Fehllalarm.

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, diesen Nachteil zu beseitigen. Am häufigsten wurden die vielfältigen strukturellen, oberflächenchemischen und reaktionskinetischen Gemeinsamkeiten von Gassensorik und heterogener Katalyse mit Oxiden genutzt. Hierbei werden die umfangreichen Erfahrungen der Herstellung selektiver Katalysatoren auf die Optimierung von oxidischen Funktionsschichten von Chemosensoren oder vorgelagerten katalytischen Filterschichten übertragen. Da die halbleitenden Sensoren zumeist erst bei höheren Temperaturen zufriedenstellend arbeiten, kommen nur Filterschichten aus temperaturbeständigen Materialien in Frage.

Eine technologisch interessante Möglichkeit bietet sich hier durch den Einsatz gastrennender anorganischer beziehungsweise keramischer Membranen vor oder direkt auf der sensitiven Schicht zum selektiven Ausschluss von Störkomponenten. Als besonders geeignet erweisen sich hierbei die molekulartrennenden Zeolith-Membranen, da diese neben dem Molekularsiebeffekt auch hochselektive katalytische Aktivitäten aufweisen. Die defektfreie und reproduzierbare Herstellung derartiger Membranen ist schwierig. Dies belegen zahlreiche Veröffentlichungen, in denen unterschiedlichste Synthesevarianten beschrieben werden.

Ziel dieser Arbeit war es, defektfreie zeolithische Membranen herzustellen und anhand von Versuchen die Eignung als Filter vor Gassensoren zu testen. Dabei wurde der spezielle Fall der Querempfindlichkeit von kommerziellen Methansensoren auf der Basis von SnO_2 gegenüber Ethanol näher untersucht. Durch den Einsatz von zeolithischen Membranen vor der sensitiven Schicht sollte der Einfluss von Ethanol auf das Sensorsignal vermindert werden. Eine besondere Herausforderung stellten dabei die geringen Abmessungen der vorhandenen Sensoren und die schon erwähnte Notwendigkeit der defektfreien Herstellung der zeolithischen Membranen dar. Dazu wurde eine neue Variante der in-situ-Synthese von Zeolith-Schichten auf porösen anorganischen Substraten erfolgreich entwickelt.

In **Kapitel 2** werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Gassensorik und heterogener Katalyse dargelegt. Der Aufbau und die Funktionsweise von resistiven Halbleiter-Gassensoren werden vorgestellt. Über aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet des Einsatzes von katalytisch aktiven Deckschichten und Filtermaterialien in der Gassensorik wird informiert.

Kapitel 3 enthält eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Zeolithe und geht insbesondere auf die Synthese, die Modifizierung und wesentliche katalytische Eigenschaften ein.

Kapitel 4 stellt die Grundlagen des Gastransports und der Gastrennung mit Hilfe von anorganischen Membranen vor und reflektiert Entwicklungen und Trends bei der Synthese von zeolithischen Membranen. Ein Schwerpunkt bildet die Beschreibung der Kristallisation von Zeolithen auf Substratoberflächen.

In **Kapitel 5** wird über die Herstellung von zeolithischen Materialien, deren Modifizierung und Einbau als katalytisch wirkende Filter in Gassensoren berichtet. Ebenso werden die Prinzipien und der Aufbau der Messplätze für Katalyse, Gassensorik und Permeation, sowie die verwendeten Charakterisierungsmethoden der hergestellten Materialien erläutert.

Kapitel 6 stellt die Ergebnisse der Charakterisierung der hergestellten und modifizierten Zeolith-Pulver vor. Daran schließt sich die Beschreibung des Wachstums trägergestützter asymmetrischer Zeolith-Membranen, deren strukturelle Charakterisierung und die Ermittlung des Permeationsverhaltens an. Weiterhin wird die katalytische Aktivität der Zeolithe und zeolithischen Membranen sowie ihre Wirkung als katalytische Filter auf das Verhalten von Halbleiter-Gassensoren untersucht. Die Resultate der Untersuchungen werden unter Einbeziehung der aktuellen Literatur diskutiert und bewertet.

Kapitel 7 gibt eine Zusammenfassung und einen Ausblick für den Einsatz von zeolithischen Filtern und Membranen in der Gassensorik.

Kapitel 2

Gassensorik und Katalyse

2.1 Chemoresistive Halbleiter-Gassensoren

Ein Sensor wandelt eine physikalische oder chemische Größe in ein elektrisches Signal um. Das Signal wird nach einer Signalaufbereitung an eine elektronische Datenauswertung weitergegeben.

Für die automatisierte Prozessüberwachung und möglichst umfassende Messung von Schadstoffemissionen und -immissionen steigt der Bedarf an einfachen, kleinen und preiswerten Sensoren und Messgeräten. Besonders die Umwelttechnik kommt ohne den Einsatz von Sensoren zur Überwachung von Schadstoffkonzentrationen nicht mehr aus. In diesem Zusammenhang rückt der Einsatz chemischer Sensoren immer mehr in den Vordergrund [1].

Chemosensoren erfassen die Konzentration von bestimmten Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) in gasförmigen oder fluiden Systemen. Im Allgemeinen sind diese Sensoren aus einer gassensitiven Schicht und einem Bauelement, das als Wandler (Transducer) wirkt, aufgebaut.

Zur Detektion von gasförmigen Substanzen werden unterschiedliche Messprinzipien genutzt. Festkörper-Gassensoren haben ein besonders großes Einsatzpotential wegen ihres recht einfachen Aufbaus und den daraus resultierenden geringen Abmessungen und Kosten. Sie werden vielfach in Feldmessungen eingesetzt.

Folgende Einteilung der Festkörper-Gassensoren kann vorgenommen werden:

- Sensoren mit halbleitenden Metalloxiden (Änderung der Leitfähigkeit)
- Elektrochemische Sensoren mit Festkörper-Ionenleitern (amperometrisch/potentiometrisch)
- Chemisch-sensitive Feldeffekttransistoren (CHEMFET)
- Thermokatalytische Sensoren (Pellistoren)

Weitere verwendete Wirkprinzipien sind die Detektion der Wärmeleitfähigkeit von Gasen, die Photoionisation und Interferometrie, Leitfähigkeitsänderung

von organischen (bioorganischen) Materialien sowie piezoelektrische Verfahren. Problematisch bei vielen Messmethoden ist die geringe Selektivität [2–4].

Bereits 1938 entdeckten Wagner und Hauffe [5] die durch Wechselwirkungen zwischen Molekülen und halbleitenden Oberflächen hervorgerufene Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und des Oberflächenpotentials. Den Effekt elektrischer Widerstandsänderungen von Halbleitern, je nach Zusammensetzung der sie umgebenden Atmosphäre, beschrieben erstmals Brattain und Bardeen 1953 [6]. Seiyama [7] und Taguchi [8] verwendeten diese Entdeckung zur Gasdetektion und produzierten die ersten resistiven Halbleiter-Gassensoren.

Halbleiter-Gassensoren ändern in Folge der Wechselwirkung mit Gasen entweder ihre Oberflächen- oder ihre Volumenleitfähigkeit [9, 10].

2.2 Halbleitende Metalloxide als gassensitive Schichten

Die elektronischen Eigenschaften, die nichtstöchiometrische Zusammensetzung und spezielle Oberflächenreaktionen machen die halbleitenden Metalloxide zu einem interessanten Material der heterogenen Katalyse und der Gassensorik.

Zur Erklärung der halbleitenden Eigenschaften und des katalytischen Verhaltens der halbleitenden Metalloxide wird das aus der Festkörperphysik bekannte Bändermodell (Abbildung 2.1) herangezogen.

In die Betrachtung der leitenden Eigenschaften eines kristallinen Feststoffes werden hauptsächlich zwei Energiebänder einbezogen: Das untere, energieärmere, mit Elektronen gefüllte Valenzband, und das über dem Fermi-niveau befindliche Leitungsband. Die elektrischen Eigenschaften hängen entscheidend von der Breite der „verbotenen Zone“ zwischen diesen beiden Bändern ab. Die Halbleiter werden entsprechend ihrer elektronischen Struktur in i-(Eigen-), n- und p-Halbleiter unterschieden. Metalloxide sind nichtstöchiometrische Verbindungen. Im Falle eines unterstöchiometrischen Sauerstoffanteils resultieren n-leitende, im Falle eines überstöchiometrischen Sauerstoffanteils p-leitende Verbindungen.

Bei der Reaktion chemischer Stoffe mit Metalloxydoberflächen entstehen Ladungsdoppelschichten. Daraus resultiert eine Verbiegung der Bandkanten ($-e\Delta V_s$). Die Oberflächendichte beweglicher Ladungsträger wird verändert und damit die Leitfähigkeit σ in charakteristischer Weise beeinflusst.

Ein an der Oberfläche adsorbierter Stoff X (zum Beispiel Sauerstoff) entzieht dem Metalloxyd Elektronen. Dabei kommt es zu einer Bandaufbiegung auf Grund einer Elektronenverarmung in der Randschicht (siehe Abbildung 2.1). Es entsteht eine Ladungsdoppelschicht (Schottky-Barriere). Reduzierend wirkende Moleküle reagieren mit dem oberflächlich gebundenen Sauerstoff (O^\ominus , O_2^\ominus , ...), wodurch es zu einer Reinjektion von Elektronen in die Randschicht kommt. Damit sinkt die Höhe der Schottky-Barriere und die Leitfähigkeit nimmt zu.

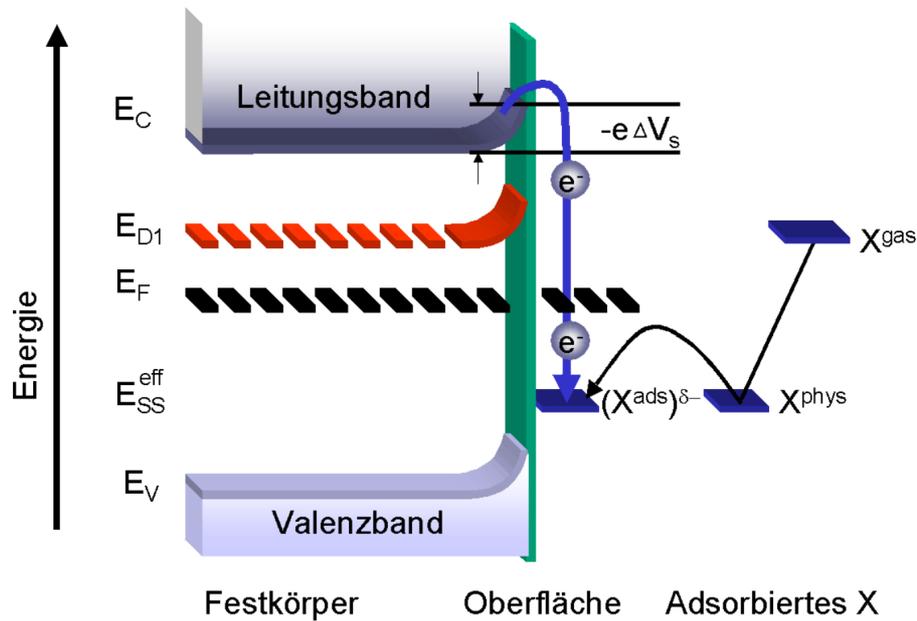


Abbildung 2.1: Bändermodell

Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C treten im Halbleiter Volumeneffekte auf, d.h. die Leitfähigkeit wird ausschließlich durch das Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase (Sauerstoffatmosphäre) bestimmt. Diese Volumenleitfähigkeit σ_b gilt nach Gleichung 2.1 für n-halbleitende Metalloxide (SnO_2) bei Abwesenheit von Prüfgasen (CO , CH_4) und bei hohen Temperaturen. Sie ist das Produkt aus der Elementarladung e , der Beweglichkeit $\mu_{n,b}$ und der Konzentration n_b der Elektronen im Volumen:

$$\sigma_b = e \cdot n_b \cdot \mu_{n,b} \quad (2.1)$$

Die Elektronenkonzentration n_b ist infolge der variablen Konzentrationen der Sauerstofflücken ($n_b = [V_{\text{O}}^{\bullet}]$ beziehungsweise $n_b = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$) im nichtstöchiometrischen Oxid vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} abhängig:

$$n_b \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad \text{oder} \quad p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (2.2)$$

$$\sigma_b \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad \text{oder} \quad p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (2.3)$$

In Anwesenheit von reduzierenden Prüfgasen gelten die Beziehungen (2.2) und (2.3) nicht mehr. In diesem Fall wird die Volumenleitfähigkeit im Allgemeinen in

Abhängigkeit vom Partialdruck einer Komponente i mit empirischen Formeln gemäß Gleichung 2.4 beschrieben.

$$\sigma_b = f(p_i) \quad (2.4)$$

Die in der Arbeit verwendeten SnO₂-Leitfähigkeitssensoren arbeiten bei Temperaturen unterhalb 500 °C. In diesem Bereich wird das Gleichgewicht nur von der Chemisorption eines Gases an der Oberfläche bestimmt. Dabei gehen die Dicke der Randschicht d und die Schichtleitfähigkeit σ_{\square} in die Berechnung der Leitfähigkeit ein:

$$\sigma_{\square} = \frac{l \cdot d}{R \cdot A} \quad (2.5)$$

$$\sigma_b = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (2.6)$$

Die Oberflächenleitfähigkeit (Gleichung 2.7) ergibt sich aus der Differenz der Schichtleitfähigkeit mit und ohne Bandverbiegung:

$$\Delta\sigma = \sigma_{\square} - \sigma_b \cdot d \quad (2.7)$$

Ausgehend von Gleichung 2.1 lautet die Gleichung für die Oberflächenleitfähigkeit unter Einbeziehung von Gleichung 2.7:

$$\sigma = e \cdot \mu_{S,n} \cdot \Delta n \quad (2.8)$$

$$\Delta n = \int_0^d (n(x) - n_b) dx \quad (2.9)$$

Wichtig für den Betrieb der Leitfähigkeitssensoren ist eine Kalibrierung des Leitwertes G auf bestimmte temperaturabhängige Partialdruckintervalle einer zu messenden Komponente i .

$$G = G_0 + f_i p_i^{n_i} \quad (2.10)$$

$$\text{für reine Luft gilt: } G = G_0 \exp(-eV_s/k_B T) \quad (2.11)$$

Gleichung 2.11 gilt nur für eine bestimmte Morphologie einer polykristallinen Metalloxidschicht (Korngröße, Kornverwachsung, etc.).

Clifford et al. fand für G als Funktion von p_{CO} und p_{CH_4} in Gegenwart von H₂O und O₂ folgende empirische Gleichung [11]:

$$\frac{G}{G_0} = \frac{[1 + K_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}]^\beta}{[p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^0]} + \frac{[K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}} + K'_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}^2]^\beta}{[p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^0]} \quad (2.12)$$

Der temperaturabhängige Parameter β wird mit $0.15 - 0.6$ angegeben. Die Formel vereinfacht sich in charakteristischen Partialdruckbereichen und bei konstantem Sauerstoffpartialdruck zu:

$$\frac{G}{G_0} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_{i,0}} \right)^{n_i} \quad (2.13)$$

Gleichung 2.12 zeigt, wie schwierig eine genaue Beschreibung des Verhaltens von Leitfähigkeitssensoren unter Beachtung aller Einflussparameter ist. Faktoren wie Drift, Reversibilität und Querempfindlichkeiten dürfen nicht außer Acht gelassen werden und machen eine regelmäßige Kalibrierung der Sensoren notwendig.

2.3 Aufbau von Halbleiter-Gassensoren

Halbleitende Metalloxid-Gassensoren zur Detektion von gasförmigen Fremdstoffen in Luft sind relativ einfach aufgebaut. Sie werden zum Nachweis von brennbaren Gasen wie H_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} , toxischen Gasen wie CO , H_2S sowie von organischen Lösungsmitteldämpfen und Aromaten (Benzol, Toluol) in großen Stückzahlen produziert. Die Hersteller bezeichnen derartige Sensoren auch als low-cost-Sensoren. Jede Erhöhung der Empfindlichkeit durch bestimmte Modifizierungen muss in einem vernünftigen Kostenrahmen bleiben. Die Nachweisgrenzen reichen bis in den unteren Spurenbereich (wenige ppm). Störende Einflüsse von Druck-, Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen auf die Sensoren müssen beachtet werden.

Üblicherweise bestehen die Sensoren (Abbildung 2.2) aus einer Al_2O_3 -Trägerkeramik (5), auf der eine Platin-Heizwendel (4) zur Temperierung der sensitiven Schicht (2) aufgebracht ist. Auf der Oberfläche des Substrates, befinden sich, von der Heizung isoliert, mäanderförmige Platin-Messelektroden (3) zur Messung der Leitfähigkeit. Darüber wird die sensitive Schicht, das Metalloxid, aufgebracht. Die Arbeitstemperaturen dieser Metalloxid-Schicht können zwischen 150 und 600 °C liegen. Nach außen wird der Sensor über Kontakte (1) mit dem Wandler verbunden.

Die heute gebräuchlichsten Metalloxid-Gassensoren, zum Beispiel von den Firmen Figaro oder UST (Abbildung 2.3) nutzen modifiziertes SnO_2 . Dieses n-halbleitende Material ist in der Lage, sehr gut reversibel Sauerstoff aufzunehmen

und oberflächlich zu binden. Neben Zinndioxid werden auch Titandioxid und Zirkondioxid (als Festelektrolyt) insbesondere bei der Überwachung von Verbrennungsprozessen eingesetzt [12]. Die sensitive Schicht kann durch unterschiedliche Technologien (zum Beispiel Dick- und Dünnschichttechniken) auf das Substrat aufgebracht werden.

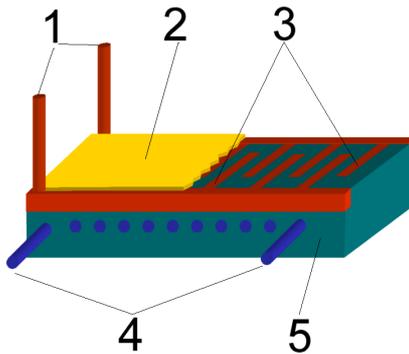


Abbildung 2.2: Sensorschema



Abbildung 2.3: UST GGS 3330

2.4 Katalyse und chemische Sensorik

Die Detektion von Gasen durch chemische Sensoren beruht auf verschiedenen Reaktionen auf und in der Oberflächenschicht. Dazu zählen Physisorption und Chemisorption sowie Oberflächendefekt-, Korngrenzen- oder Volumendefektreaktionen. Diese Vorgänge sind denen bei der heterogenen Katalyse ähnlich. Thermodynamische und kinetische Modelle heterogen katalysierter chemischer Reaktionen sind auch für Reaktionen an der gassensitiven Schicht anwendbar.

Ziel des Einsatzes von Katalysatoren in der Verfahrensschemie ist eine wirtschaftliche Reaktionsführung: Aus den Edukten soll im Allgemeinen nur das gewünschte Reaktionsprodukt in möglichst kurzer Zeit gebildet werden.

Chemische Sensoren sollen aus Mischungen beliebiger Gasmoleküle mit hoher Genauigkeit nur eine Komponente selektiv nachweisen [13,14]. Das entsprechende Sensorsignal muss eine genügende Reproduzierbarkeit besitzen.

Die Eignung von Materialien für die Katalyse und für die Gassensorik ist hauptsächlich abhängig von den folgenden Eigenschaften: Aktivität, Selektivität und Stabilität (Desaktivierungsverhalten).

Die Aktivität a ist ein Maß dafür, wie schnell chemische Reaktionen in Gegenwart eines Katalysators ablaufen. Die Katalysatoraktivität kann unter kinetischen oder eher praktischen Gesichtspunkten (zum Beispiel Raum-Zeit-Ausbeute) definiert werden. In einer formalen kinetischen Betrachtung ist es sinnvoll, Reaktionsgeschwindigkeiten r in den bei der Reaktion vorherrschenden Temperatur- und Konzentrationsbereichen zu messen. Die Aktivität ergibt sich damit zu:

$$a(t) = \frac{r(t)}{r(t=0)} \quad (2.14)$$

Die Selektivität S_P gibt an, welcher Anteil der Ausgangsstoffe zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Sie ist bestimmt durch das molare Verhältnis des gewünschten Reaktionsproduktes und der umgesetzten Menge eines Reaktionspartners und weist auf den eingeschlagenen Reaktionsweg hin. In die Selektivität gehen die stöchiometrischen Koeffizienten ν_A der Edukte und ν_P der Produkte mit ein:

$$S_P = \frac{n_P/\nu_P}{(n_{A,0} - n_A)/|\nu_A|} = \frac{n_P|\nu_A|}{(n_{A,0} - n_A)\nu_P} \quad (2.15)$$

Die Stabilität eines Katalysators gegenüber chemischen, thermischen oder mechanischen Einflüssen terminiert die Lebensdauer des technischen Einsatzes. Die Stabilität wird beeinflusst durch Faktoren wie Zersetzung, Verkokung und Vergiftung. Katalysatoren, die während ihres Einsatzes die Aktivität verlieren, lassen sich häufig kontinuierlich regenerieren. Diese Eigenschaft besitzen auch die sensitiven Schichten der Gassensoren, die ständig regeneriert werden müssen, um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten.

2.5 Heterogene Katalyse

Heterogen katalysierte chemische Reaktionen laufen in chemischen und rein physikalischen Teilschritten ab, vergleichbar den Vorgängen in einer Sensorschicht. Als Beispiel soll hier eine heterogen katalysierte Gasreaktion an einem porösen Katalysator genauer betrachtet werden (Abbildung 2.5) [15].

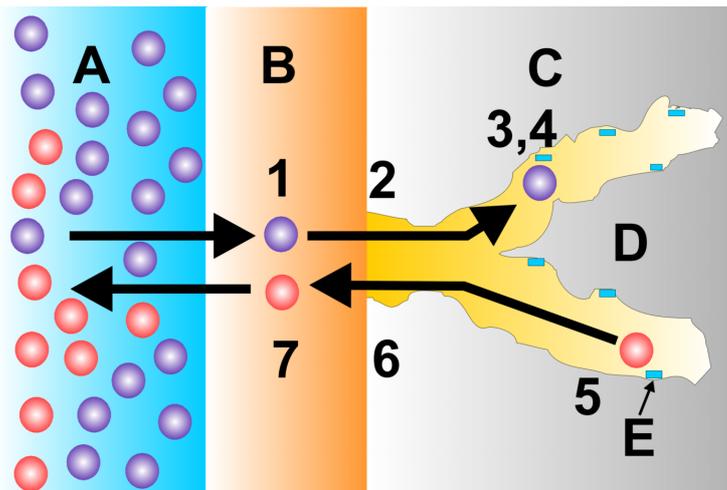


Abbildung 2.4: Teilschritte einer heterogen katalysierten Gasreaktion:
 A - Gas
 B - Diffusionsschicht
 C - Katalysator
 D - Pore
 E - Katalysatorzentren

Für den einfachen Fall einer katalytischen Gasreaktion an einem porösen Katalysator sind folgende Teilschritte zu berücksichtigen:

1. Diffusion der Edukte durch die Diffusionsschicht zur Katalysatoroberfläche
2. Diffusion der Edukte in die Poren (Porendiffusion)
3. Adsorption der Reaktanden an der inneren Oberfläche der Poren
4. Ablauf der chemischen Reaktion an der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Oberfläche des Katalysators
6. Diffusion aus dem Poreninneren nach außen
7. Diffusion der Produkte vom Katalysator weg durch die Diffusionsschicht in den Gasstrom

Gasmoleküle binden sich im ersten Schritt an eine aktive Oberfläche (Katalysator- oder Sensoroberfläche). Die Energie dieser Bindung ist unterschiedlich und wird in Physisorption und Chemisorption unterschieden.

Die Physisorption beschreibt eine schwache Wechselwirkung zwischen Teilchen und Oberfläche und liegt im Bereich von van-der-Waals-Kräften. Die Bindungsenergien sind kleiner als 50 kJ mol^{-1} . Bei höheren Temperaturen nehmen die Bindungskräfte zu und die Bindungsenergien befinden sich im Bereich der Energie der Chemisorption, wobei die Moleküle in einen reaktionsfähigen Zustand gelangen können.

In der heterogenen Katalyse spielt die Chemisorption die entscheidende Rolle. Für eine effektive Katalyse ist die Stärke der Adsorption auf der Katalysatoroberfläche sehr wichtig. Sie darf weder zu stark noch zu schwach sein, damit die Edukte möglichst rasch an die Oberfläche gelangen und die Produkte diese ebenso zügig wieder verlassen können.

Bei der Chemisorption wird eine echte chemische Bindung zwischen den Molekülen und der aktiven Oberfläche ausgebildet. Bei den aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche kann es sich um freie Valenzen oder Elektronendefekte handeln, durch die die Bindung innerhalb chemisorbierter Moleküle gelockert und Folgereaktionen erleichtert werden. Der Katalysator muss mindestens einen der Reaktionspartner chemisorbieren.

In der Abbildung 2.5 ist ein Reaktionsprofil einer chemischen Reaktion mit Katalysator dargestellt [15].

Bei der Annäherung von Edukten aus der Gasphase an die Katalysatoroberfläche verringert sich deren Energie, es entsteht zunächst ein Potentialminimum, was in etwa der Physisorption entspricht. Bei kürzeren Abständen erfolgt eine Aufspaltung der Moleküle in Molekülfragmente (dissoziative Chemisorption) oder die Atombindungen im Adsorbatmolekül bleiben beim Übergang in den chemisorbierten Zustand erhalten (assoziative und molekulare Chemisorption). Das Aufspalten und Knüpfen neuer Bindungen erfolgt über verschiedene, energetisch

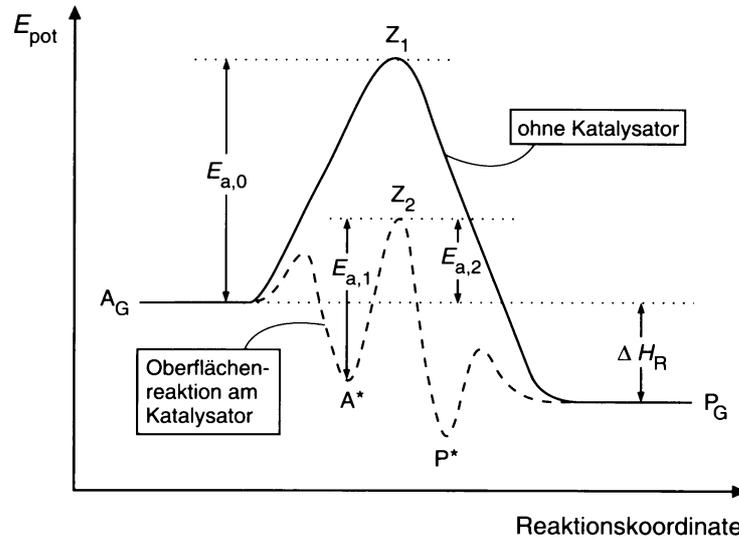


Abbildung 2.5: Reaktionsprofil der Reaktion $A_G \rightarrow P_G$ einer heterogen katalysierten Gasreaktion

- $E_{a,0}$ = Aktivierungsenergie der nicht katalysierten Gasreaktion
- $E_{a,1}$ = tatsächliche Aktivierungsenergie
- $E_{a,2}$ = scheinbare Aktivierungsenergie der katalysierten Gasreaktion
- Z_1 = Übergangszustand der Gasphasenreaktion
- Z_2 = Übergangszustand der Oberflächenreaktion
- ΔH_R = Reaktionsenthalpie

höher liegende Übergangszustände. Die tatsächlich aufgewandte Aktivierungsenergie liegt wesentlich unter der Aktivierungsenergie ohne Katalysatorbeteiligung.

Molekulare Chemisorption tritt vor allem bei Molekülen mit Mehrfachbindungen oder freien Elektronenpaaren auf. Die dissoziative Chemisorption läuft überwiegend bei Molekülen mit Einfachbindungen ab.

Vor allem die dissoziative Chemisorption ist für die Untersuchungen katalytischer Materialien hinsichtlich ihrer Eignung als selektive Rezipienten für Kohlenwasserstoffe interessant. Bei der Dehydrierung und Hydrierung von Kohlenwasserstoffen an Metalloxiden oder auch an Brønsted-Säuren (sauren Zeolithen) erfolgt eine heterolytische Spaltung von Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

2.6 Reaktionen an der sensitiven Schicht

Bei der Oxidation brennbarer Gase in Luft an katalytischen Metalloxidoberflächen müssen die Brenngaskomponenten und der Sauerstoff in einer reaktiven Form zur Verfügung stehen. Detaillierte Untersuchungen dazu sind in der Lite-

ratur ausführlich beschrieben [16, 17].

Der Ladungstransport in nichtmetallischen, kristallinen Materialien erfolgt über Defekte. Diese Defekte können ionischer oder auch elektronischer Art sein, während des Herstellungsprozesses auftreten oder thermisch aktiviert werden (Fehlorderungen, Verunreinigungen, Dotierungen). In Zinndioxid treten Sauerstoffvakanzan auf, was charakteristisch für ein n-halbleitendes Metalloxid ist.

Das Bändermodell zur Erklärung der Leitfähigkeit wurde bereits zu Beginn des Kapitels erläutert. In Abbildung 2.6 ist das Prinzip eines typischen SnO_2 -Gassensors dargestellt.

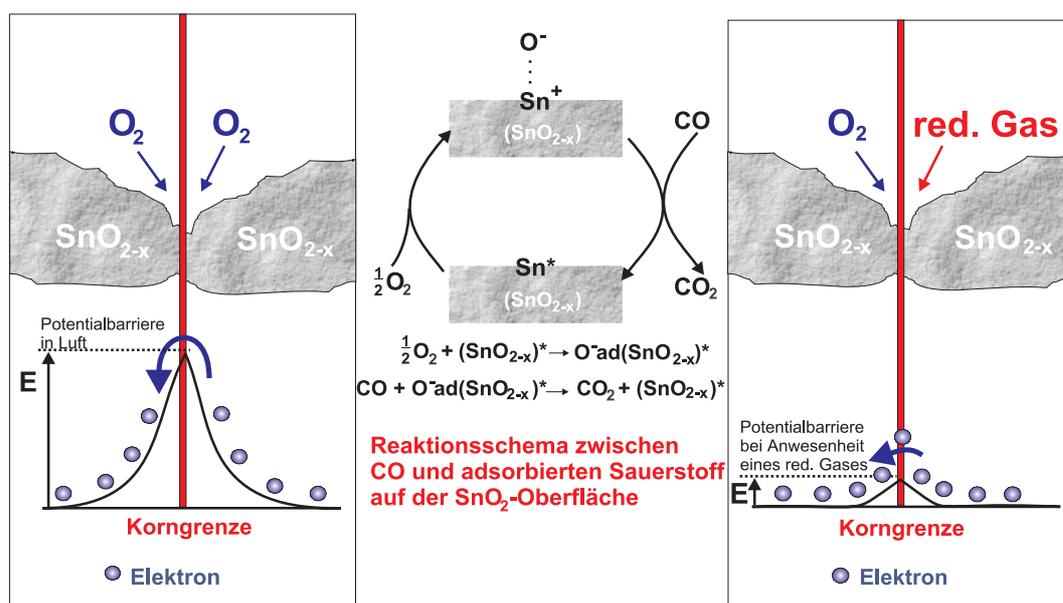


Abbildung 2.6: Reaktion von CO auf einer SnO_2 -Oberfläche

Sauerstoff wird molekular bei niedrigen Temperaturen adsorbiert. Durch Physisorption gebundener Sauerstoff ist chemisch inaktiv. Steigt die Temperatur, entzieht der adsorbierte Sauerstoff der Oxidoberfläche Elektronen und es bilden sich in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene chemisorbierte Sauerstoffspezies (O^\ominus , O_2^\ominus , ...). O_2^\ominus besitzt eine mittlere Reaktivität und kann organische Moleküle partiell oxidieren. Die nachfolgende vollständige Oxidation zu Kohlendioxid wird allerdings erst durch O^\ominus initiiert. In Abbildung 2.6 ist ein derartiges Reaktionsschema veranschaulicht.

Durch den negativ geladenen chemisorbierten Sauerstoff entsteht an den Korngrenzen eine Verarmung an Ladungsträgern verbunden mit einer Bandaufbiegung. Die daraus resultierende Potentialbarriere und die Abnahme der Elektronendichte begrenzen den Elektronenfluss und erhöhen den elektrischen Widerstand des Sensormaterials. Der gemessene Widerstand oder Leitwert entspricht jetzt dem Grundzustand des Sensors bei eingestellter Betriebstemperatur in reiner Luft.

Tritt ein reduzierendes Gas (Kohlenmonoxid) hinzu (rechtes Bild der Abbildung 2.6), so adsorbiert die SnO_2 -Oberfläche in einem ersten Schritt CO. Der Sauerstoff ist in einem hoch reaktiven Zustand und reagiert unmittelbar mit dem CO zu CO_2 . Dadurch wird die Konzentration adsorbierten Sauerstoffs am Zinndioxid vermindert, der Elektronenabfluss aus dem Metalloxid verringert sich, und es stehen mehr Ladungsträger im Metalloxid zur Verfügung. Je desorbiertes Sauerstoffatom wird ein Elektron an das Leitungsband des Halbleiters zurückgegeben. Die Leitfähigkeit des Sensormaterials wird erhöht. Liegt kein oxidierbares Gas mehr vor, so steigt der Widerstand wegen der erneuten Sauerstoffaufnahme wieder an.

2.7 Selektivitätssteigerung durch Metallzusätze

Die Gasadsorption an der unmodifizierten Halbleiteroxidoberfläche ist auf Grund der prinzipiell stets gleichen Wechselwirkung von reduzierenden Gasen und sensibler Schicht wenig selektiv. Die Größe dieses Effektes ist zusätzlich abhängig von der Korngröße und der Porosität des verwendeten Materials. Im Idealfall sollte ein Gassensor nur selektiv für eine Gasspezies sein.

Die Empfindlichkeit gegenüber schwach adsorbierenden Gasen (Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff) kann durch Metalldotierungen erheblich verbessert werden. Die Auswahl der katalytisch aktiven Komponente orientiert sich an den umfangreichen Erfahrungen aus dem Bereich der heterogenen Katalyse. Bevorzugte Metalle sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt [18]:

Tabelle 2.1: Fähigkeit der Metalle zur Chemisorption

Metall	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr	+	+	+	+	+	+	+
Mo, W, Fe, Ru, Os							
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
Zn, Sn, In, Si, Ge, Pb	+	-	-	-	-	-	-

[+] starke [±] schwache [-] keine Chemisorption

Die Reaktivität der Metalloberflächen gegenüber den oben aufgeführten Gasen ist unterschiedlich. Viele Übergangsmetalle weisen für einzelne Gase eine sehr hohe katalytische Aktivität auf.

Vorzugsweise sollte im Hinblick auf diese Dotierungen besser von Metall-Imprägnierungen gesprochen werden, da die sensitive Schicht mit Metallpartikeln oder mit deren Oxiden angereichert wird. Eine reine Dotierung würde bedeuten,

dass die Metalle Gitterplätze im Halbleiter einnehmen. Dies ist jedoch nicht gemeint, da die Präparation von katalytischen Sensorschichtmaterialien im Allgemeinen nur durch nasschemische Verfahren oder durch mechanisches Mischen von katalytisch aktiven Verbindungen mit dem pulverförmigen Sensormaterial erfolgt.

Eine Reihe von Übergangsmetallen (Pt, Pd, Ag, Cu, Ni, Zn, Mo, Ti, Rh, Ir) wirken daher als katalytisch aktive Zentren auf der Sensoroberfläche und tragen zur Selektivitätssteigerung der einzelnen Sensoren bei. Ausgelöst durch den sogenannten „spill-over-effect“ [15, 19] werden an den fein verteilten Metallpartikeln bestimmte Gase bevorzugt in einen reaktionsfähigen Übergangszustand gebracht. Beispiele für dotierte, beziehungsweise imprägnierte, n-halbleitende Oxide sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst:

Tabelle 2.2: Dotierungen/Zusätze

n-Leiter	Dotierung	Gaskomponente
SnO ₂	Pt	Ethanol, Isobutan, Methan
	Nb ₂ O ₅	Ethanol
	Pd	CO, H ₂
	Pt, Pd	O ₂
	Pt, Sb	CO
	Ag	H ₂
	In, Pd	Methan
	ZnO	Pt
	V, Mo	halogen. KW
	Ag ₂ O	Methan, Feuchte

Die Reaktion des adsorbierten Sauerstoffs und der kohlenwasserstoffhaltigen Spezies auf der Metalloxidoberfläche ist temperaturabhängig, bedingt durch die bereits erwähnten kinetischen und thermodynamischen Faktoren bei den Teilschritten der heterogenen Katalyse. Die Reaktionen der Metalloxid-Gassensoren auf verschiedene Prüfgase hängen auch von der katalytischen Aktivität des sensitiven Materials ab. Diese Wirkung kann durch geeignete Katalysatorzusätze, wie schon beschrieben, selektiv verstärkt werden [20]. Dies zeigt Abbildung 2.7 am Beispiel der temperaturabhängigen Leitfähigkeit verschieden modifizierter SnO₂-Schichten bei Einwirkung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffes [21]. Der Nachweis von Kohlenmonoxid an der sensitiven Schicht erfolgt durch die Oxidation zu Kohlendioxid und ist damit unmittelbar an die katalytische Aktivität des eingesetzten Katalysators geknüpft. Die Empfindlichkeitsmaxima sind von zwei konkurrierenden Faktoren abhängig: einem hohen Bedeckungsgrad der Edukte einerseits und einem hohen Desorptionsvermögen der Produkte andererseits. Ist die Temperatur zu niedrig, wird das Produkt CO₂ nicht schnell genug desorbiert und blockiert die Oberfläche für die erneute Adsorption von Sauerstoff. Bei zu hohen Temperaturen ist der Bedeckungsgrad mit Edukten gering. In bei-

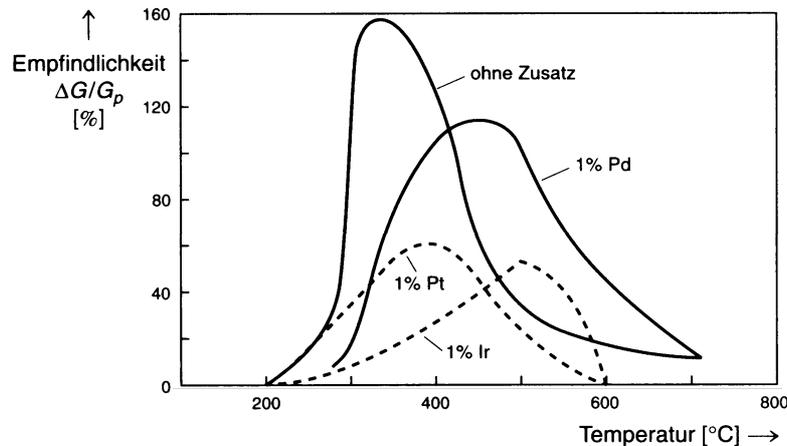


Abbildung 2.7: Relative Leitwertänderung eines SnO_2 -Sensors bei Einwirkung von 100 ppm CO in Luft bei verschiedenen Edelmetallzusätzen in Abhängigkeit von der Temperatur [21]

den Fällen kann das nachzuweisende Gas nicht oder nur unzureichend detektiert werden.

Windischmann und Mark fanden experimentell eine Abhängigkeit des Leitwertes vom Partialdruck des Kohlenmonoxids gemäß: $G \sim p_{\text{CO}}^{1/2}$ [22].

In Abbildung 2.8 sind weitere Beispiele für die Empfindlichkeitssteigerung von SnO_2 -Sensoren durch Zusätze von Platin, Palladium und Silber für verschiedene Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Wasserstoff dargestellt [2]:

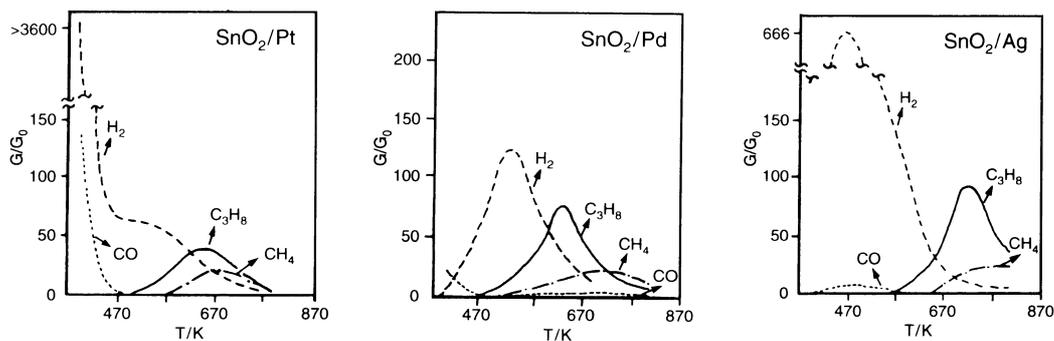


Abbildung 2.8: Einfluss der Temperatur und von Edelmetalldotierungen auf die Empfindlichkeit von SnO_2 -Sensoren [2]

Die starke Temperaturabhängigkeit der katalytischen Oxidation der nachzuweisenden Moleküle je nach Edelmetallzusatz kann zur gezielten Modifizierung von Halbleiter-Gassensoren genutzt werden. Yamazoe et al. geben eine gute Übersicht zur Optimierung der Betriebstemperaturen von keramischen SnO_2 -Sensoren [23].

2.8 Filter und Deckschichten

Neben der Verwendung verschiedener Edelmetallzusätze kann die Selektivität eines Gassensors durch den Einsatz von Filtern, Membranen und Deckschichten verbessert werden. Dabei kann es sich sowohl um katalytisch aktive Materialien (Übergangsmetall(e), -Oxide, -Cluster) als auch um katalytisch inaktive Filter mit molekular-trennenden Eigenschaften, wie zum Beispiel anorganische Molekularsiebe und Adsorbentien (Zeolithe, Aktivkohle, Fullerene) und Polymere (Nafion[®], Teflon[®]) handeln.

Eine Reihe von Arbeiten und Entwicklungen auf diesem Gebiet beschäftigen sich mit der Entwicklung von katalytischen/molekular trennenden Schichten vor dem Gassensor. Dadurch soll erreicht werden, dass störende Gase vor dem Erreichen der Metalloxidoberfläche mit dem Katalysator/Adsorbent reagieren und in wenig oder nicht detektierbare Fragmente umgewandelt beziehungsweise herausgefiltert werden. Nur das nachzuweisende Gas soll möglichst unverändert und vollständig an die sensitive Schicht des Sensors gelangen.

Wegen der begrenzten Einsatzmöglichkeiten von Polymeren auf Grund der hohen Betriebstemperaturen von Halbleiter-Gassensoren wird auf eine nähere Beschreibung an dieser Stelle verzichtet. Polymer-Membranen und -Filter werden bereits bei Elektrolytsensoren kommerziell eingesetzt.

Katalytisch aktive CuO-Membranen beschreibt F. Zudock [24]. Mit Hilfe eines heterogenen Katalysators als Deckschicht werden störende organische Gase (Alkohole) vor der SnO₂-Schicht zu Kohlendioxid und H₂O oxidiert.

Portnoff et al. [25] entwickelten einen MOS-Sensor für Methan, der mit einem Platin-beschichteten Aluminiumoxidfilter versehen ist. Störende Gase (Ethanol, Aceton, Benzol) werden an der Passage der Filterschicht gehindert und wirken nur wenig auf die sensitive Schicht.

Der getrennte Nachweis von Wasserstoff und Ethanol gelang Eklöv et al. erfolgreich mit einem vorgeschalteten Filter aus Platin-Folie und einem Pd-MOSFET-Sensor [26].

Sensor-Arrays mit unterschiedlichen Übergangsmetall-Filtern werden von Stetter et al. beschrieben [27]. Ebenso setzen Pijolat et al. metallische Filme und poröse Keramiken zur besseren Detektion von CO und NO_x in Autoabgasen ein.

Eine Deckschicht aus SiO₂ verwendet Fukui [28] zur selektiven Detektion von Wasserstoff. Weh et al. verbesserten einen Wasserstoffsensoren durch eine duale Filterschicht aus SiO₂ und Metalloxid (Ga₂O₃, Al₂O₃) [29].

Steiner et al. setzen unterschiedliche Metalloxide (ZnO, TiO₂, Cr₂O₃, V₂O₅, WO₃, MoO₃) zur verbesserten Detektion von Ammoniak und Ethanol ein [30].

Aktivkohlefilter zur Verminderung der Querempfindlichkeit von CO-Sensoren gegenüber flüchtigen organischen Verbindungen wurden von Schweizer-Berberich et al. vor SnO₂-Sensoren angebracht [31, 32].

Fleischer et al. nutzen Ga₂O₃ und SiO₂ als poröse Filterschichten vor dem Gassensor. Auch hier soll die Querempfindlichkeit gegenüber einer Vielzahl von

organischen Verbindungen vermindert werden [33]

Nur wenige Arbeiten sind über Sensoren mit Filter- oder katalytischen Schichten aus Zeolithen bekannt. Auf diese Entwicklungen soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

2.9 Zeolithe in der Gassensorik

Die Eigenschaften von Zeolithen werden in einem eigenen Kapitel beschrieben (siehe Kapitel 3). Für den Einsatz in Gassensoren sind neben den molekultrennenden besonders die katalytischen Eigenschaften von Interesse.

Erste Anwendungen von Zeolithen als Molekularsieve in MOS-Gassensoren (Abbildung 2.9) wurden durch Horner vorgestellt [34].

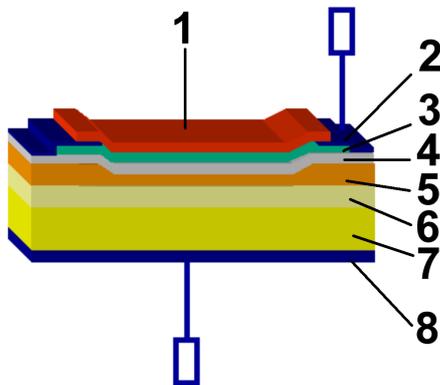


Abbildung 2.9: Struktur der MOS-Gassensoren:

- 1- Zeolithschicht
- 2- Al
- 3- Pd
- 4- Al₂O₃
- 5- SiO₂
- 6- n-Si
- 7- n⁺-Si
- 8- Al

Es handelt sich um MOS-Dioden auf epitaxialem n-Silicium. Die einzelnen Schichten werden dabei lithographisch aufgedampft. Untersucht wurden verschiedene Zeolithe zur Detektion von Acetylen und Methan.

Bein et al. beschrieben 1989 die Verwendung von SAW-Sensoren (Abbildung 2.10) zur selektiven Detektion von Spurengasen.

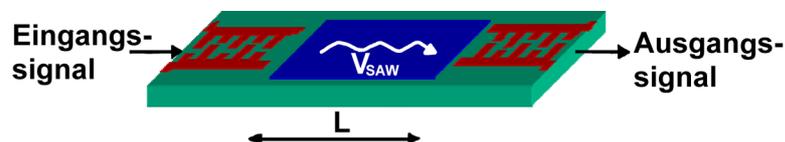


Abbildung 2.10: SAW-Prinzip

Akustische Oberflächenwellen (engl. surface acoustic waves, SAW) sind mechanische Wellen an der Oberfläche eines piezoelektrischen Festkörpers. Die Ausbreitungsparameter solcher Oberflächenwellen in verschiedenen Medien können verwendet werden, um Spezies zu detektieren [35, 36]. Es wurden diesbezüglich

u.a. Zeolithe vom Typ H-ZSM-5, Y, LTA und natürliche Zeolithe untersucht. Die Zeolith-Schicht wurde durch Sol-Gel-Technik auf das Substrat aufgebracht.

Weitere Entwicklungen sind die sogenannten QMB-Sensoren (engl. quartz micro balance), wie in Abbildung 2.11 gezeigt.

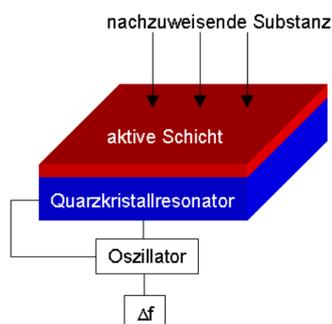


Abbildung 2.11: QMB-Prinzip

Hier werden Schwingquarze eingesetzt, auf deren Oberfläche eine sensitive Schicht, zum Beispiel Zeolithe, aufgesprüht wurde. Die Zeolithe adsorbieren unterschiedliche Moleküle, wodurch eine Massezunahme auftritt, die eine Änderung der Eigenfrequenz des Schwingquarzes bewirkt [37,38].

Plog und Haas, sowie Alberti et al. beschreiben mikroelektronische Gassensoren auf der Basis von Interdigitalkondensatoren (IDC, siehe Abbildung 2.12). Der Interdigitalkondensator wird zu einem Gassensor, wenn er mit einer gas-sensitiven Schicht, zum Beispiel Zeolithe, kombiniert wird, die das Dielektrikum verändert. Durch die hohe Diffusionsgeschwindigkeit vieler Molekülararten in Zeolithen werden hohe Ansprechgeschwindigkeiten erreicht [39,40]. Eingesetzt wurden



Abbildung 2.12: IDC-Prinzip

Hugon et al. stellen einen SnO_2 -Gassensor zum Nachweis von Methan mit zeolithischem Filter (Mordenit) vor. Dabei handelt es sich quasi um einen vorgeschalteten miniaturisierten Festbettreaktor mit separater Heizung, der den Gasstrom katalytisch filtert, bevor dieser den eigentlichen Sensor erreicht. Die Abmessungen sind mit $90 \times 30 \times 30$ mm für den Einsatz als kommerzieller Gassensor viel zu groß. Getrennt wurden Alkohole und Alkane [41].

Moos et al. entwickelten einen selektiven Abgas-Sensor (Festelektrolyt) der einen gas-sensitiven Zeolithfilm besitzt, welcher als Filter für Ammoniak fungiert. Zur Emissionsverminderung von NO in Autoabgasen wird Ammoniak eingesetzt und muss daher in der Konzentration im Abgas, neben NO, genau bestimmt werden [42].

Kitsukawa et al. [43] beschreiben den Einsatz von Filterschichten aus Nafion[®], Zeolithen und verschiedenen Oxiden (Verbindungen mit: Al, Ba, Si, Ca) vor Halbleiter-Gassensoren zur Verminderung der Querempfindlichkeit gegenüber Alkoholen bei der Detektion von Kohlenmonoxid. Der Nafion[®]-Filter eliminiert Ethanol vollständig und beeinflusst die Sensitivität des Sensors gegenüber Kohlenmonoxid nicht.

Die Faktoren Größe, Kosten und Reproduzierbarkeit eines zu entwickelnden Gassensors mit verringerter Querempfindlichkeit unter Verwendung von Zeolithen sind ein entscheidendes Kriterium in der Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten. Es müssen neue Wege beschritten werden, um die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe und deren Molekularsiebwirkung auf engstem Raum reproduzierbar und preisgünstig mit einem Gassensor zu kombinieren. Dies ist effektiv nur mit zeolithischen Membranen in kleinen Abmessungen möglich.

Auf diesem Gebiet befindet sich die Forschung erst am Anfang. Jedoch kann generell ein sehr großes Interesse an zeolithischen Membranen mit molekular-trennenden und selektiv-katalytischen Eigenschaften für Gastrennungen und Membranreaktoren verzeichnet werden (siehe Kapitel 4).

Kapitel 3

Zeolithe

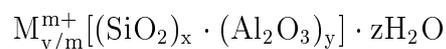
3.1 Struktur und Definition

D.W. Breck bezeichnete 1974 Zeolithe als: „kristalline hydratisierte Alumosilicate, synthetisiert oder natürlich vorkommend mit Gerüststruktur, die Alkali- bzw. Erdalkali-Ionen enthalten“ [44]. Diese Definition muss heute ergänzt werden, da zum Beispiel auch Alumophosphate und Zeolithe mit anderen Metall-Ionen bekannt sind.

Der erste, von A. F. Cronstedt 1756 entdeckte natürliche Zeolith, war Silbit ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Weitere in der Natur vorkommende Zeolithe sind Faujasit, Mordenit, Offretit, Ferrierit, Erionit und Chabazit.

Die primären Baueinheiten von Zeolithen sind SiO_4 - und AlO_4^\ominus -Tetraeder. Benachbarte Tetraeder sind über Sauerstoffatome an den Ecken verbrückt. Daraus ergibt sich ein dreidimensionales Gerüst. Durch den Einbau von AlO_4^\ominus in das Netzwerk muss die überschüssige negative Ladung durch zusätzliche Kationen (Alkali- oder Erdalkali-Ionen), die sich in den Poren aufhalten, kompensiert werden. Diese Kationen sind leicht gegen andere Kationen austauschbar, insbesondere auch gegen Protonen.

Die chemische Zusammensetzung eines Zeolithen wird durch folgende Formel beschrieben:



M ist das Kation mit der Ladung m, (x+y) ist die Anzahl der Tetraeder der Elementarzelle und x/y ist das Silicium/Aluminium-Verhältnis. Nach der Löwensteinregel [45] sind AlO_4^\ominus -Tetraeder niemals unmittelbar benachbart, da zwei negative Ladungen nebeneinander zu instabil wären. Daher ist das kleinstmögliche Si/Al-Verhältnis gleich 1. Bei den natürlich vorkommenden Zeolithen ist dieses Verhältnis höchstens 7.

Zeolithe werden hauptsächlich nach der Geometrie der Hohlräume und Kanäle unterschieden, die durch das starre Netzwerk der primären Baueinheiten (Abbil-

dung 3.1), den TO_4 -Tetraedern (T steht für Al oder Si), über die Sauerstoffverknüpfung gebildet werden.



Abbildung 3.1: SiO_4^- und AlO_4^\ominus -Tetraeder

Diese TO_4 -Tetraeder kombinieren miteinander zu Polygonen, den sogenannten sekundären Baueinheiten (SBU, engl.: secondary building units), wie in Abbildung 3.2 dargestellt ist.

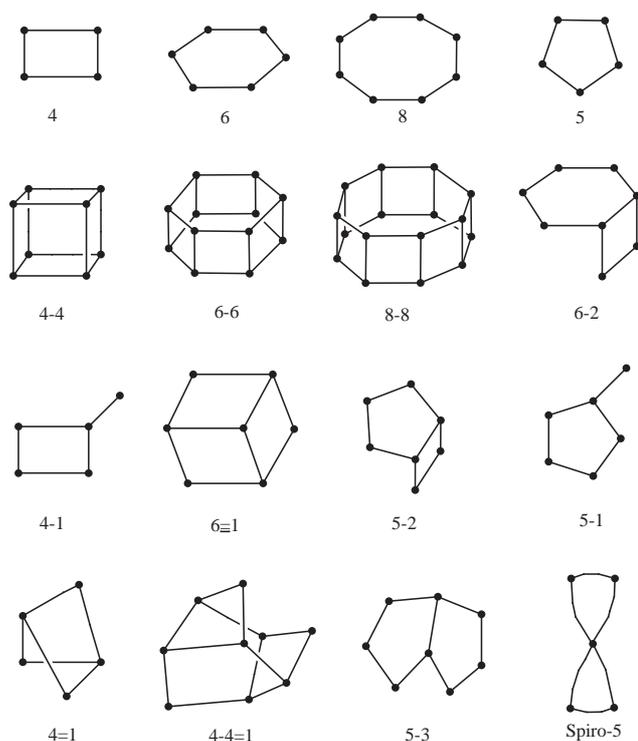


Abbildung 3.2: Sekundäre Baueinheiten

Die sekundären Baueinheiten lassen sich zu Polyedern zusammensetzen, die miteinander verbunden, die verschiedenartigen dreidimensionalen Gerüste der Zeolithe ergeben (Abbildung 3.3). Aus einem einzigen Kuboktaeder, dem sogenannten Sodalith- oder β -Käfig kann so die Struktur des Faujasits, des Sodaliths oder des Zeolithen A gebildet werden.

Durch Kombination verschiedener Polyeder können weitere Zeolithformen entstehen, zum Beispiel die des MFI-Zeolithen (ZSM-5, Silicalit).

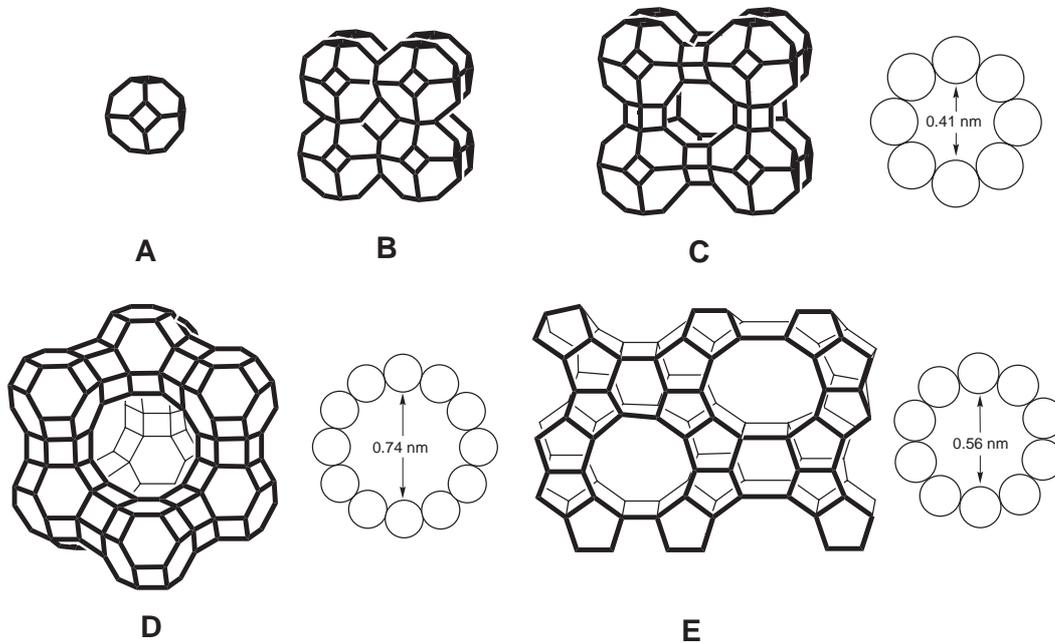


Abbildung 3.3: A – β -Käfig, B – Sodalith (4-Ring), C – Zeolith-A (8-Ring), D – Faujasit (12-Ring) und E – MFI (10-Ring)

Die Porenöffnungen der Zeolithe werden von 6-, 8-, 10- oder 12-Ringen (eng-, mittel- und weitporige Zeolithe) gebildet.

Der engporige Zeolith-A entsteht durch Verbindung der quadratischen Flächen des Kuboktaeders über Würfel als Zwischenkörper.

Die mittelporigen Pentasilie (MFI) zählen zu den siliciumreichen Verbindungen und setzen sich aus den Fünfring-Polygonen der Sekundärbaueinheiten zusammen.

Der weitporige Y-Zeolith (Faujasit) entsteht aus über hexagonale Prismen verbundenen Sechseckflächen der Kuboktaeder.

Allen Formen gemeinsam sind definierte Porenradien und Porenlängen in molekularen Größenordnungen. Dabei weist der MFI-Zeolith, im Gegensatz zu den Zeolithen A und Y, eine besonders gleichförmige Struktur seiner Kanäle auf, ohne dass sich hinter den Porenöffnungen größere Hohlräume befinden.

3.2 Einteilung der Porenradien

Nach der geltenden IUPAC-Klassifizierung werden die Poren nach ihrem Porendurchmesser d_p eingeteilt (Abbildung 3.4):

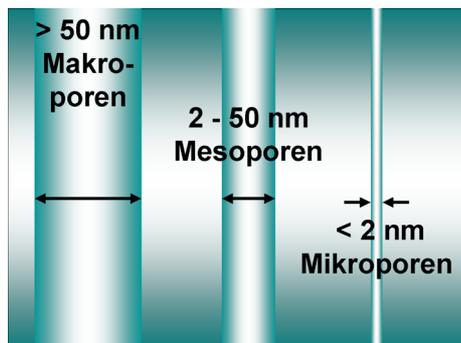


Abbildung 3.4: Porenradien nach der IUPAC-Klassifizierung

Die folgende Tabelle 3.1 enthält eine Zusammenstellung einiger wichtiger synthetischer Zeolithe mit den jeweiligen Porendurchmessern.

Tabelle 3.1: Wichtige Zeolithe

Typ	Porendurchmesser [nm]	Porenöffnungen
Y-Zeolith (Faujasit)	0.74	12-Ring
Pentasil (MFI)	0.55 x 0.56	10-Ring (ellipsoid)
Zeolith A	0.41	8-Ring
Sodalith	0.26	4-Ring

Diese Zeolithe besitzen also nach der IUPAC-Klassifizierung Mikroporen. Die Einstellung der Porenradien erfolgt über die Zusammensetzung des Synthesegels. Die gezielte Verwendung eines strukturdirigierenden Templates (engl. SDA) in der Hydrothermalsynthese führt zu definierten Strukturen.

3.3 Hydrothermale Synthese

Die hydrothermale Synthese von Zeolithen ist eine Nachbildung der in der Natur ablaufenden Prozesse. Eine Reihe von Mineralien, zu denen auch die Silicate zählen, kristallisieren aus einer heißen wässrigen Lösung, die in einem Autoklaven unter eigenem Dampfdruck steht.

Die Hydrothermalsynthese von mikroporösen, kristallinen Alumosilicaten erfolgt über den Zwischenschritt einer übersättigten Lösung aus einer Mischung von Silicaten, einer Aluminiumquelle, Alkali-Metall-Kationen, einem organischen Templat (Strukturdirigent) und Wasser. Dieser komplizierte Ablauf wird auch als Zeolithisierung [46] bezeichnet und ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Herkömmliche Siliciumquellen sind kolloidales SiO_2 , Wasserglas, pyrogenes SiO_2 oder Silicium-Alkoxide (Tetraethyl-, Tetramethylorthosilicate). Diese Materialien unterscheiden sich hinsichtlich ihres Grades der Polymerisation des SiO_2 .

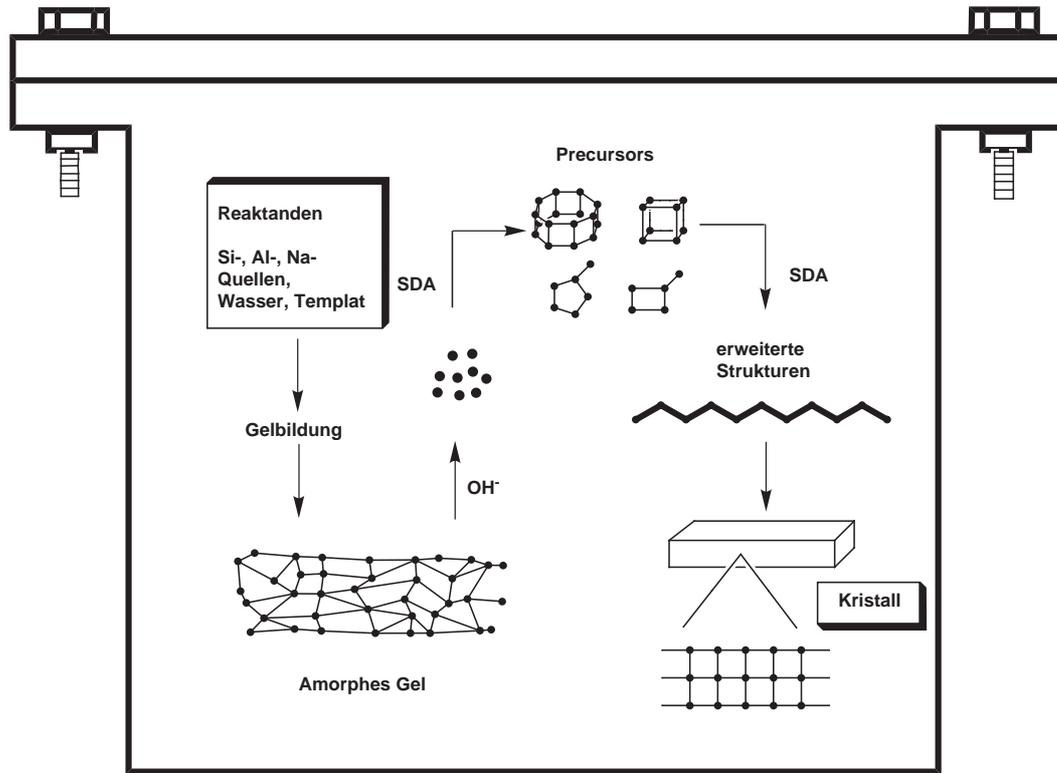


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Zeolithsynthese nach [46], SDA (Strukturdirigierendes Agens)

Aluminium kann als NaAlO_2 , in Form von Aluminiumsalzen oder als feines Metall-Pulver der Reaktionslösung hinzugesetzt werden. Kationische und neutrale organische Moleküle werden als Lösungsmittel und Templat (TMA, TPAOH, TPABr) dazugegeben.

Der Synthese im Autoklaven geht in der Regel eine Alterung des Hydrogels voraus. Hier wird die Richtung der gewünschten Kristallisation (Zeolithstruktur) vorab eingestellt. Dabei wird die Syntheselösung über mehrere Stunden bei Raumtemperatur oder bei zunehmender Temperatur gerührt und die jeweiligen Ausgangsstoffe nacheinander hinzugefügt. Wird zum Beispiel eine Natriumaluminatlösung zum Silica-Sol gegeben, steigt die Ionenstärke der Lösung an, und die Gelalterung setzt sofort ein, resultierend aus einer Destabilisierung des Sols und der Bildung eines kolloidalen Netzwerks (amorphes Gel). In diesem Alterungsprozess bildet sich sehr schnell ein Alumosilicat-Hydrogel oder Präzipitat.

Das Wiederauflösen dieser festen Phase durch ein mineralisierendes Reagens führt zu einer Lösung, die Silicat- und Aluminat-Monomere und Oligomere enthält. Diese $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ - und SiO_4 -Tetraeder können rekombinieren und Vorstufen der Alumosilicate („Precursor Spezies“, „Embryonen“) bilden.

Die Kristallisation ist thermisch aktiviert und findet unter Wasserdampfdruck

im Autoklaven bei 333 - 473 K statt. Eine detaillierte Beschreibung der Kristallisation von Zeolithen, insbesondere das Wachstum auf Substraten, erfolgt im Kapitel 4.

3.4 Ionenaustausch, Acidität, Basizität

Zeolithische Materialien können, bedingt durch die chemische Zusammensetzung des oxidischen Gitters, acide oder basische Eigenschaften besitzen. Durch das negativ geladene Gerüst und den, in den Poren befindlichen, kleinen beweglichen Kationen, sind Zeolithe typische Ionenaustauscher.

Diese Eigenschaft verhalf den Zeolithen zum Einsatz als Komponente in Waschmitteln, wo sie Calcium- und Magnesium-Ionen gegen Natrium-Ionen austauschen und das Wasser dadurch enthärten. Breiteste Anwendung finden dabei die sauren Zeolithe, insbesondere die Alumosilicate und zunehmend auch die Alumophosphate.

Einsatz und Entwicklung der basischen Materialien steckt noch in den Anfängen und ist für die praktische Nutzung weniger interessant. Zeolithe mit basischen Zentren wurden für viele Reaktionen vorgeschlagen [47]. Die Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Methanol war eine der ersten Anwendungen von basischen Zeolithen. Durch den Austausch mit großen Alkali-Kationen (Cs, Rb), Alkali-Metallclustern und Metalloxidclustern kann die Basizität erhöht werden.

Für den Einsatz in der industriellen heterogenen Katalyse werden insbesondere saure Zeolithe benötigt. Eine genaue Beschreibung der Acidität erfordert die Unterscheidung in Lewis- oder Brønsted-Zentren, die Bestimmung der Konzentration und der Stärke dieser Zentren sowie deren Verteilung und Lokalisierung im Zeolithgerüst.

Lewis- und Brønstedt-Zentren der Zeolithe sind in der Literatur [48] bereits ausführlich charakterisiert. Zeolithe in der H-Form sind Festkörpersäuren, deren Acidität durch Ionenaustausch, partielle Dealuminierung und isomorphe Substitution der Gitteratome (Si, Al) einstellbar ist. Wird die Aluminiumquelle bei der Synthese beispielsweise von ZSM-5 durch eine entsprechende Verbindung eines anderen Metalls ersetzt, handelt es sich um eine isomorphe Substitution. Auf diese Weise lassen sich mikroporöse Bor-, Gallium-, Eisen-, Vanadium- und Titansilicate herstellen. Der Einbaumechanismus ist jedoch noch nicht eindeutig geklärt [49].

Der direkte Austausch der Alkali-Ionen in Zeolithen gegen Protonen ist mit Mineralsäuren bei siliciumreichen Zeolithen, wie ZSM-5 und Mordenit, möglich. Problematisch ist die Schädigung des Gitters durch den Angriff der Mineralsäuren. Eine schonendere Verfahren ist der Ionenaustausch mit NH_4^+ -Ionen in wässrigem Milieu und anschließender thermischer Behandlung (Deammonisierung) bei 500 - 600 °C [50]. In Abbildung 3.6 ist ein Schema des Ionenaustausches mit Ammoniumsalzen dargestellt.

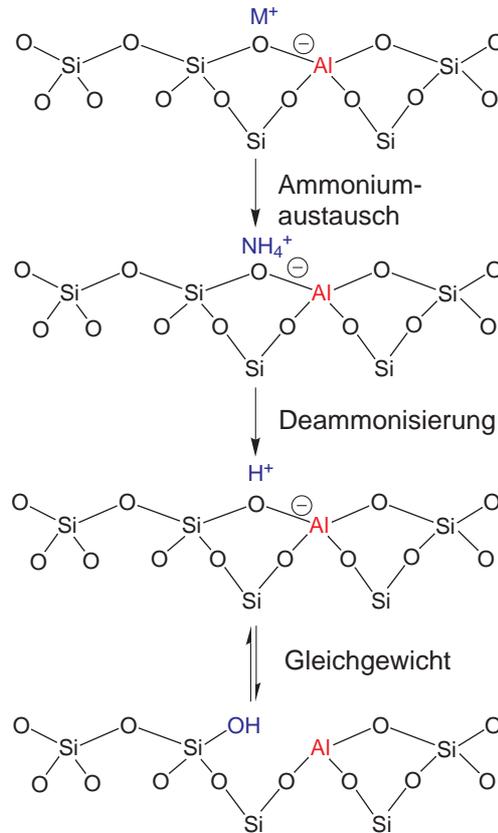


Abbildung 3.6: NH_4^+ -Austausch

Zeolithe mit einem hohen Anteil an Protonen sind hydrophil und besitzen eine hohe Affinität gegenüber polaren Molekülen. Haben Zeolithe eine geringe Konzentration an Protonen, so sind sie hydrophob (Silicalit) und in der Lage organische Lösungsmittel aus wässrigen Lösungen aufzunehmen.

Einen weiteren starken Einfluss auf die Säurestärke besitzt der Modul eines Zeolithen, d.h. das Si/Al-Verhältnis: $M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Die größten Protondonorstärken haben Zeolithe mit einem kleinen Anteil an AlO_4^- -Tetraedern, wie zum Beispiel H-ZSM-5 und ultrastabiler H-Y. Sie wirken als Supersäuren.

Der Ionenaustausch mit Metall- und Übergangsmetall-Ionen führt zur Bildung von aciden und metallischen Zentren. Durch die Einführung von Metall-Kationen ist eine gezielte Beeinflussung der katalytischen Aktivität möglich. Industrielle Prozesse unter Wasserstoffatmosphäre, zum Beispiel das Hydrocracken von Schweröldestillaten oder die Isomerisation von Leichtbenzinen, verwenden bivalente mit Edelmetallen dotierte Katalysatoren, die sowohl saure Brønstedt-Zentren als auch die Möglichkeit der Speicherung und Aktivierung von Wasserstoff besitzen.

Hierzu werden Edelmetalle in Form von Tetraaminen ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) eingetauscht und die Tetraaminliganden thermisch eliminiert.

Andere Metalle, wie beispielsweise Cu, Zn, Ti, Co, Ni und Seltene Erden, in reduzierter oder oxidierter Form, besitzen zum Teil ein hohes Potential bei selektiven Oxidationen.

Der Austausch von Metall-Ionen im Zeolith kann aus wässrigen Lösungen der Salze sowie durch Festkörper-Ionenaustausch [51] erfolgen. Beim Erhitzen von innigen Gemischen aus Zeolith und Übergangsmetallchlorid entsteht HCl. Es findet eine Reaktion zwischen den sauren Brønstedt-Zentren und der verwendeten Metallkomponente statt [52].

Neben den Brønsted-Säurezentren können bei der Dehydratisierung von Zeolithen auch Lewis-Säurezentren entstehen [53]. Bei hohen Temperaturen wird unter Wasserabspaltung aus den Protonen benachbarter Brønsted-Säurezentren und einem Sauerstoffatom des Zeolithgitters ein $[\text{AlO}]^+$ -Kation freigesetzt (Abbildung 3.7). Dieses koordinativ ungesättigte Al^{3+} -Ion liegt in den Poren vor und bildet einen Elektronenakzeptor und damit eine klassische Lewis-Säure.

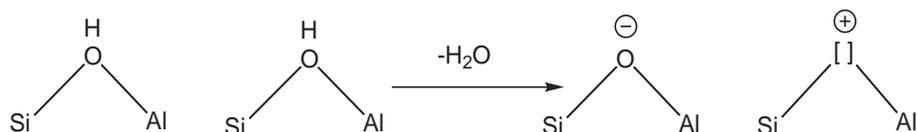


Abbildung 3.7: Bildung der Lewis-Säure-Zentren unter Wasserabspaltung

Die Charakterisierung der sauren Zentren wird hauptsächlich mit Hilfe der Titration, Adsorption und Desorption von Basen, der IR-, ESR- und NMR-Spektroskopie (OH-Gruppen, adsorbierte Basen, isolierte Kationen) durchgeführt.

3.5 Katalytische Eigenschaften

Zeolithe besitzen herausragende katalytische Eigenschaften und haben gegenüber konventionellen Katalysatoren zahlreiche Vorteile:

- Kristallgitter mit **streng regelmäßigen Poren-, Hohlraum- und Kanalsystemen** und genau definierter Anordnung der TO_4 -Tetraeder, dadurch gute Reproduzierbarkeit bei der Herstellung
- **Formselektivität:** Porengröße liegt in Größenordnung der Moleküldurchmesser
- Einbau von **katalytischen und aciden Zentren** direkt bei der Synthese oder durch anschließenden Ionenaustausch
- Zeolithe sind bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ **thermostabil** und durch Abbrennen von Kohlenstoffablagerungen (Verkokung) **regenerierbar**

Die größte Bedeutung für den Reaktionsablauf während der heterogenen Katalyse kann der Acidität und der Formselektivität der Zeolithe zugeschrieben werden.

Der Zutritt von Molekülen ins Porensystem unterliegt bestimmten geometrischen oder sterischen Restriktionen. Die Reaktanden stehen in unmittelbarer Wechselwirkung mit dem wohl definierten Porensystem. Daraus ergeben sich drei wichtige Selektivitäten, grafisch skizziert in Abbildung 3.8.

- **Eduktformselektivität:** Nur Ausgangsstoffe mit passender Größe und Form können in das Innere des Hohlräumsystems eindringen und dort an katalytisch aktiven Zentren umgesetzt werden (Molekularsiebwirkung)
- **Produktformselektivität:** Nur Produkte einer bestimmten Form und Größe, die in der Lage sind das Porensystem des Zeolithen ungehindert zu verlassen, können gebildet werden
- **Übergangsformselektivität:** Chemische Reaktionen laufen über Übergangszustände ab. Es sind nur Reaktionen erlaubt, die über Zwischenstufen ablaufen, welche in den Zeolith-Hohlräumen Platz finden

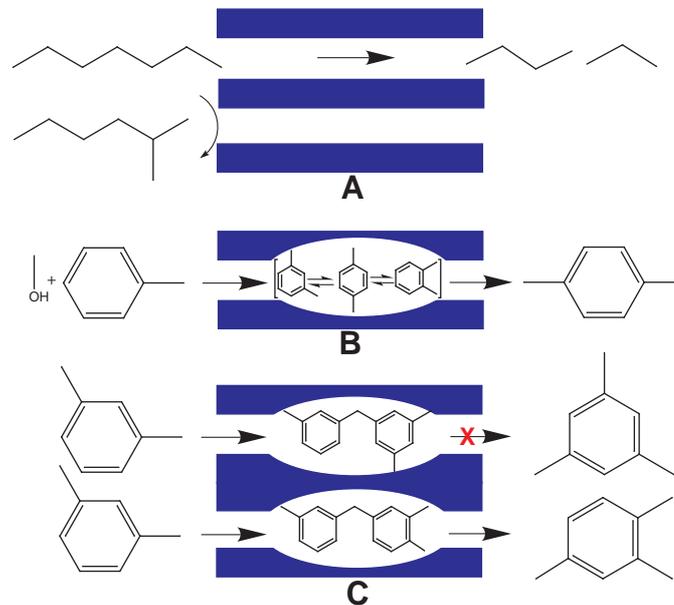


Abbildung 3.8: **A** – Eduktformselektivität: Spaltung von Kohlenwasserstoffen, **B** – Produktformselektivität: Methylierung von Toluol, **C** – Formselektivität des Übergangszustandes: Disproportionierung von m-Xylol

Anhand von Daten der Porendurchmesser gebräuchlicher Zeolithe und der gaskinetischen Durchmesser der Ausgangsstoffe, aufgeführt in Tabelle 3.2, lässt sich eine Vorauswahl bestimmter Edukte treffen.

Tabelle 3.2: Gaskinetischer Durchmesser von ausgewählten Molekülen sowie Porendurchmesser gebräuchlicher Zeolithe bei Raumtemperatur und Normaldruck

Molekül	Gaskinet.- Durchm. [nm]	Zeolith	Porengröße [nm]
H ₂	0.27	KA	0.30
N ₂	0.32	LiA	0.40
NH ₃	0.38	NaA	0.41
H ₂ O	0.39	CaA	0.50
Propan	0.43	Erionith	0.38×0.52
n-Hexan	0.49	ZSM-5	0.54×0.56
Isobutan	0.52	ZSM-12	0.57×0.69
Benzol	0.67	CaX	0.69
CCl ₄	0.69	Mordenit	0.65×0.70
Toluol	0.69	NaX	0.74
Cyclohexan	0.72	AlPO-5	0.80
n-Oktan	0.91	VPI-5	1.20

Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass der gaskinetische Durchmesser nur ein Durchschnittswert ist und die Moleküle keine starren Gebilde sind. Infolge von Molekülschwingungen gelangen auch etwas größere Moleküle in die Poren, und die Reaktion verläuft überwiegend diffusionskontrolliert [54].

Der Einsatz der Zeolithe in der heterogenen Katalyse organischer Verbindungen ist außerordentlich vielfältig. Die folgende Übersicht enthält einige wichtige, aus der organischen Chemie bekannte Reaktionen, die mit Zeolithen katalysiert werden [55]:

- Nucleophile Substitution von Aliphaten
 - Reaktion von Alkoholen mit Ammoniak zu Alkylaminen
 - Bildung von Estern und Ethern, Acetalisierung, Ketalisierung

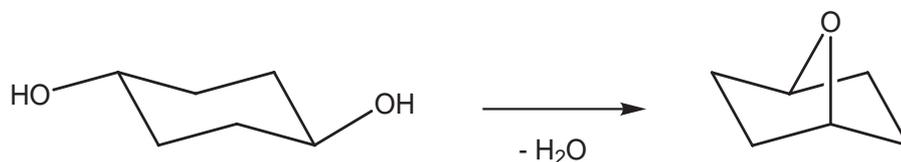


Abbildung 3.9: Synthese von 7-oxabicyclo[2.2.1]heptan mit Zeolith-A

- Elektrophile Substitution von Aromaten
 - Acylierungsreaktionen, Friedel-Crafts-Acylierung

- Halogenierung, Chlorierung von Benzolen
- Addition und Eliminierung
 - Dehydrierung von Alkoholen, Ethern, Oxolanen

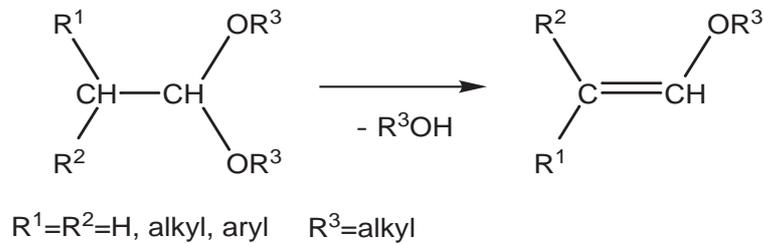


Abbildung 3.10: Dehydrierung mit Zeolith Na-ZSM-5

- Addition und Eliminierung von Alkoholen, Synthese von Doppelbindungen
- Additionsreaktion an Epoxiden, Bildung von Diolen, Alkoholaminen
- Isomerisierung
 - Ringöffnung von Epoxiden, Umlagerung von Pinakol
 - Umlagerung von zyklischen Acetalen, von Benzaminen
- Kondensation
 - Aldolkondensation von Aldehyden und Ketonen
 - Bildung von Stickstoffheterocyclen
- Oxidation
 - Oxidationen mit Wasserstoffperoxid von Olefinen, Aromaten, Oxidationen mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid, Ammonoxidation von Cyclohexanon



Abbildung 3.11: Oxidation mit sauren Zeolithen und Wasserstoffperoxid

- Dehydroisomerisierung
- Dehydrierung und Wagner-Meerwein-Umlagerung

Die chemische Industrie setzt Zeolithe in großem Maßstab in der Erdöl- und Erdgasverarbeitung ein. In den letzten Jahren ist es den Chemikern weltweit gelungen, eine Vielzahl von Zeolithen zu modifizieren und je nach den gewünschten Anforderungen und Einsatzbedingungen zu synthetisieren.

Aus der großen Vielfalt der Einsatzmöglichkeiten von Zeolithen in der technischen Katalyse können gezielt Reaktionen für den selektiven Nachweis bestimmter Gase ausgewählt werden. Im Kapitel 2 wurden in den Ausführungen über Zeolithe in der Gassensorik bereits einige Anwendungen erläutert. Neben der Molekularsiebwirkung von Zeolithen sind besonders die katalytischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse von großem Interesse. Zum Beispiel kann durch Reaktionen wie Dehydratisierung, Dehydrierung, Hydrierung, partielle Oxidation, Isomerisierung oder Kondensation eine Eliminierung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen aus den zu analysierenden organischen Spurengasen erreicht werden [56].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Querempfindlichkeit gegenüber Ethanol bei einem kommerziellen Methansensor vermindert werden. In diesem speziellen Fall wurde die Dehydratisierung von Alkoholen als Modellreaktion ausgewählt.

3.6 Die katalytische Dehydratisierung

Methansensoren reagieren sehr empfindlich auf Spuren von Ethanol in der Umgebungsluft und geben so verfälschte Werte wieder. Die Reduzierung des Einflusses dieser Komponente ist das Ziel der katalytischen Tests in der vorliegenden Arbeit.

Von allen bisher untersuchten Umsetzungen funktioneller Kohlenwasserstoffe an Zeolithen bildet die Gruppe der Alkohole und Ether die am besten erforschte, bedingt durch den industriellen Einsatz der Katalysatoren.

Chang et al. [57, 58], Tanaka et al. [59], Aguayo et al. [60], Bezouhanova et al. [61] und Schulz et al. [62, 63] untersuchten die Umsetzung von Alkoholen an Zeolithen und postulierten verschiedene Reaktionsmechanismen.

In der Dissertation von Schulz [64] ist eine zusammenfassende Darstellung der Umsetzung von Ethanol an Zeolithkatalysatoren zu aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu finden.

Mechanismen der Umsetzung von aliphatischen Alkoholen an den sauren Zentren von Zeolithen und deren katalytische Aktivität wurden von Lin et al. [65] näher beschrieben.

Die Gesamtreaktion (Abbildung 3.12) setzt sich aus einer Vielzahl von Reaktionsschritten zusammen. Der Primärschritt ist die Dehydratisierung des Ethanols.

Die Reaktion verläuft bei Temperaturen zwischen 200 und 450 °C und ist in der Bilanz exotherm (-60 kJ mol^{-1}). Das Produkt $\{-\text{CH}_2-\}$ steht für ein Gemisch aus Olefinen, Paraffinen und Aromaten, dessen quantitative Zusammensetzung von den Reaktionsbedingungen abhängig ist. Aus dem umgesetzten Ethanol werden bis zu 60 % Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Reaktion verläuft in folgenden Teilschritten:

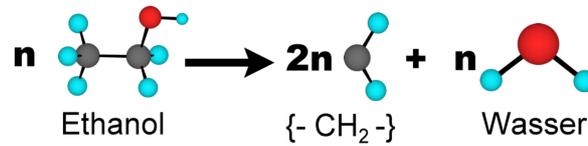


Abbildung 3.12: Ethanolumsetzung, Gemisch aus Olefinen, Paraffinen und Aromaten

- Dehydratisierung (Abbildung 3.13) des Alkohols an sauren Zentren des Zeolithen, endotherme Abspaltung des Wassers aus dem Ethanol unter Bildung des Primärolefins (Ethen)

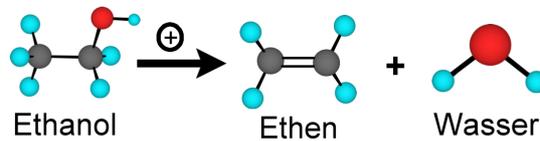


Abbildung 3.13: Dehydratisierung

- Kationische Oligomerisierung (Abbildung 3.14) des gebildeten Ethens zu größeren Molekülen mit gerader Kohlenstoffzahl, gleichzeitiger Abbau durch Crackreaktionen am Zeolithen, Bildung von Fragmenten mit ungerader und gerader Kohlenstoffzahl

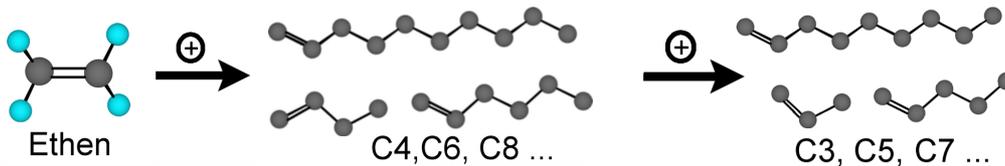


Abbildung 3.14: Oligomerisierung und Crackreaktionen

- Cyclisierung, Wasserstofftransfer, Bildung von Aromaten und Paraffinen

Zusätzlich laufen noch eine Reihe von Nebenreaktionen, wie Alkylierung, Dealkylierung, Isomerisierung und Umlagerung ab. Die verschiedenen Reaktionen mit zeolithischen Katalysatoren wurden bereits vorgestellt. Eine starke Beeinflussung der Reaktionsschritte wird durch die Formselektivität der verwendeten Zeolithe hervorgerufen.

Bei hohen Temperaturen und stetiger Sauerstoffzufuhr in Verbindung mit einer geeigneten Modifizierung mit Übergangsmetallen kann es zu einer vollständigen Umsetzung von Ethanol zu Kohlendioxid und Wasser am Katalysatorkontakt kommen. Dies wäre der Idealfall im Hinblick auf eine Verminderung der Querempfindlichkeit der sensitiven SnO₂-Schicht gegenüber Ethanol durch Einsatz eines zeolithischen Filters.

Kapitel 4

Membranen

4.1 Membranen für die Gassensorik

Dichte Polymermembranen besitzen eine hohe Selektivität für den Gastransport, jedoch eine geringe Transportrate, insbesondere für Permanentgase. Sie behindern somit die Gaszufuhr (Luft mit/ohne Prüfgas), die für einen definierten und reversiblen Sensorbetrieb (Basislinie, Spülmodus) notwendig ist. Deshalb kommen überwiegend poröse Membranen für die Kombination mit Sensoren in Betracht. Solche Membranen müssen folgende Anforderungen erfüllen [66]:

- Hohe Transportraten mit hoher Selektivität
- Thermische Stabilität bei den Betriebstemperaturen der Sensoren
- Hydrophober Charakter
- Langzeitstabilität, Regenerierbarkeit und Reproduzierbarkeit

Hinreichende thermische und chemische Stabilität ist nur mit anorganischen (keramischen) Membranen zu realisieren. Nachteile von keramischen Membranen sind ihre geringe Biegefestigkeit sowie hohe Herstellungskosten.

In den folgenden Betrachtungen werden aus den oben dargelegten Gründen nur noch poröse, anorganische Membranen diskutiert. Bezüglich der gebräuchlichen Terminologie (IUPAC-Klassifizierung) für die Porengröße der Membranen wird hier auf Kapitel 3 verwiesen. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass poröse Materialien, also auch Membranen, stets eine mehr oder minder ausgeprägte Verteilung der Porengröße besitzen. Bei der Angabe der Porendurchmesser handelt es sich demzufolge fast ausnahmslos um den statistisch häufigsten Wert.

4.2 Poröse anorganische Membranen

Das Interesse für neue anorganische Membranen konzentriert sich besonders auf ihre Anwendung bei technischen Gastrennungen (Erdgas- und Wasserstoffreini-

gung, Lufttrennung, selektive Abtrennung von CO_2 , Einsatz in Brennstoffzellen und Membranreaktoren). Als Membranen kommen folgende Materialien in Frage:

- Mikroporöse und Sol-Gel-Membranen (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2)
- Molekularsiebmembranen (Zeolithe, Kohlenstoff)
- Dichte, trägergestützte Palladium-, Platin- und Perowskitmembranen

Die Betriebsbedingungen für die oben genannten Anwendungen ähneln denen in der Gassensorik, welche somit von den großen Aktivitäten zur Entwicklung von neuen Membranen profitieren kann.

Die in Betracht kommenden anorganischen porösen Membranen gehören zu den anisotropen (asymmetrischen) Membranen, das heißt, sie sind nicht homogen aufgebaut. Dabei wird häufig nach den unterschiedlichen Aufbauprinzipien unterschieden (siehe Abbildung 4.1):

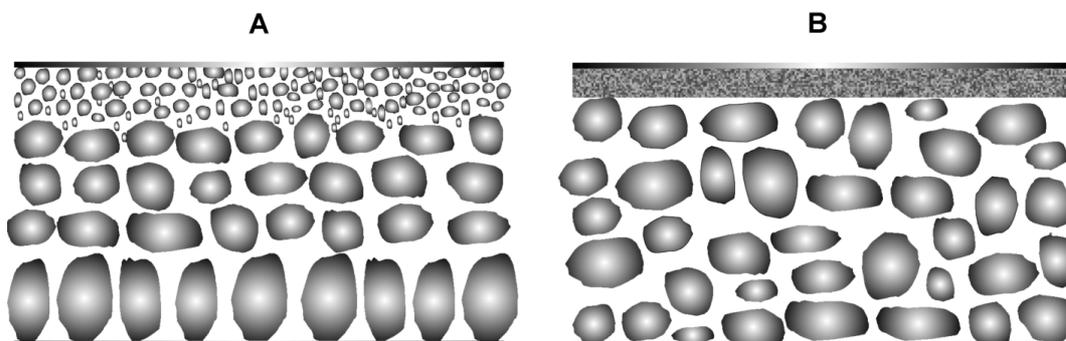


Abbildung 4.1: Anisotrope Membranen: **A**-mikroporös auf Substruktur und **B**-Composite-Membran

Bei der Membran (A) wird eine dünne Oberflächenschicht auf einen Träger mit poröser Substruktur aufgebracht. Dabei können die porenverengenden Schichten in einem separaten Prozess oder zusammen mit dem Substrat erzeugt werden. Diese Membranen weisen eine sehr hohe Beständigkeit auf.

Die Membran (B) besitzt einen wesentlich dünneren engporigen Oberflächenfilm und wird als Composite-Membran bezeichnet. Diese dünnen Filme sind in der Regel weder mechanisch stabil noch chemisch inert. Sie scheiden daher für eine breite Anwendung in der Gassensorik aus.

4.3 Gastransport und Gastrennung in porösen Membranen

4.3.1 Die Membranparameter

Zum besseren Verständnis der verwendeten Begriffe und Bezeichnungen ist in der folgenden Abbildung (4.2) die Trennung von zwei Gasen durch eine Membran als Schema dargestellt.

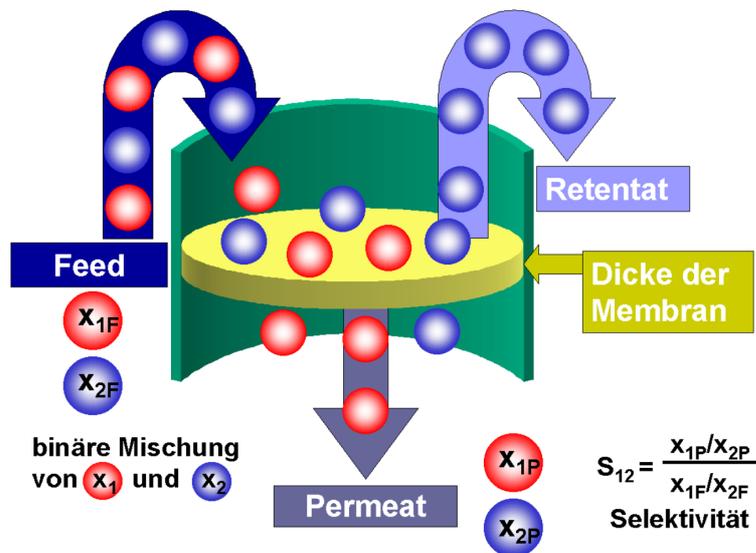


Abbildung 4.2: Gastrennung durch eine poröse Membran

Die in der Zeiteinheit eine Membran passierende Teilchenanzahl J_P ist proportional deren Fläche A , der Triebkraft $\Delta\mu$ (Δp , Δc) und umgekehrt proportional der Dicke L der Membranschicht.

$$J_P = P \cdot A \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (4.1)$$

J_P wird als die **Permeationsrate** bezeichnet. Die **Permeabilität** P mit der Einheit $[\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ist ein membranspezifischer Proportionalitätsfaktor. Gleichung 4.1 wird folgendermaßen umgeformt:

$$\left(\frac{J_P}{A}\right) = \left(\frac{P}{L}\right) \cdot \Delta p \quad (4.2)$$

$$\downarrow$$

$$J = F \cdot \Delta p \quad (4.3)$$

Mit J wird der Flux bezeichnet [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] und mit F die **Permeation** [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]. Die Permeation enthält implizit die Dicke L und ist daher keine reine membranspezifische Größe. Sehr häufig ist L unbekannt. In diesem Fall wird die Permeation $F = \frac{J}{\Delta p}$ aus dem gemessenen Flux und der experimentell vorgegebenen Triebkraft Δp (oder Δc) berechnet. Ist die Dicke jedoch bekannt, dann kann die Permeabilität $P = F \cdot L$ als membranspezifische Größe ermittelt werden. Sie allein erlaubt einen unverfälschten Vergleich des Transportverhaltens verschiedener Membranen.

Meistens kann lediglich die Permeation F ermittelt werden. Wird diese beispielsweise für zwei verschiedene Einzelkomponenten 1 und 2 an der gleichen Membran gemessen, so charakterisiert das Verhältnis $\frac{F_1}{F_2}$, die **Permselektivität**, näherungsweise das Trennverhalten der Membran für die Komponenten 1 und 2.

Eine genauere Aussage dazu wird durch Messungen mit binären Gemischen der Komponenten erhalten, indem die Stoffmengenanteile der beiden Komponenten im binären Gemisch hinter (Permeat) und vor (Retentat) der Membran gemäß Gleichung 4.4 verglichen werden.

$$\alpha = \left(\frac{x_{1P}}{1 - x_{1P}} \right) \left(\frac{1 - x_{1R}}{x_{1R}} \right) \quad (4.4)$$

Die Größe α entspricht dem **Trennfaktor** der Membran, x_{1P} und x_{1R} sind die Stoffmengenanteile der Komponente 1 im Permeat bzw. Retentat.

Der Trennfaktor ist im Allgemeinen ungleich der Permselektivität. Für nicht kondensierbare Gase können sich jedoch die Werte der beiden Membranparameter einander annähern.

4.3.2 Die Mechanismen

Der Transport von Gasen durch poröse Membranen wird durch Parameter wie Porendurchmesser, Druck und Teilchendichte sowie durch die spezifische Wechselwirkung zwischen den molekularen Eigenschaften der Gase und dem oberflächenchemischen Charakter der Porenwände bestimmt.

Für die Gaspermeation durch eine mikroporöse Membran muss die viskose Strömung durch die Poren weitgehend unterbunden werden. Also darf möglichst nur im Bereich der Molekular- und Knudsenströmung gearbeitet werden, und damit ist die Knudsenzahl Kn (Verhältnis von freier Weglänge λ der Moleküle zum Porendurchmesser d_p) stets größer als 1; $Kn = \frac{\lambda}{d_p} \gg 1$.

In Abhängigkeit von der Knudsenzahl treten eine Reihe von Transportmechanismen auf. Einen Überblick dazu liefert die Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Mechanismen des Gastransports durch poröse Membranen

Trennmechanismus	Porendurchmesser	Knudsenzahl
laminare Gasströmung ($\Delta p \neq 0$) freie Gasdiffusion ($\Delta p = 0$)	> 20 nm	< 1
Knudsendiffusion Oberflächendiffusion Mehrschichtdiffusion Kapillarkondensation	< 20 nm < 10 nm	> 1
Unterscheidung des Transports in Gasphase und adsorbierter Phase nicht mehr möglich	< 2 nm	
Molekularsiebeffekt	< 1 nm	

Durch die stetige Verringerung des Porendurchmessers d_p kann der gesamte Bereich von $Kn > 1$ bis $Kn < 1$ realisiert werden.

Für λ ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie ein Zusammenhang mit dem Moleküldurchmesser d_{GAS} , der sich seinerseits aus der Viskosität η des Gases abschätzen lässt.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n_\nu \cdot \pi \cdot d_{\text{GAS}}} \quad (4.5)$$

$$n_\nu = \frac{p}{RT} \quad (4.6)$$

$$d_{\text{GAS}} = \frac{10}{32} \sqrt[4]{\frac{MRT}{\pi N_A^2 \eta^2}} \quad (4.7)$$

In Tabelle 4.2 sind Werte für λ und d_{GAS} für verschiedene Gase angegeben.

Gas	d_{GAS} [nm]	λ [nm]
He	0.25	128.6
H ₂	0.27	119.5
N ₂	0.32	92.4
Ar	0.36	105.4
CH ₄	0.40	87.4
C ₂ H ₄	0.42	34.5

Tabelle 4.2: Molekül-/Atomdurchmesser und mittlere freie Weglänge von ausgewählten Gasen bei 101 kPa und 298 K [67].

Generell setzt sich der Gastransport durch eine poröse Membran additiv aus Anteilen der verschiedenen Mechanismen zusammen. Diese Anteile ändern sich in Abhängigkeit von Knudsenzahl (Porendurchmesser), Druck, Temperatur und Teilchendichte sowie den molekularen Gaseigenschaften (kondensierbar/nichtkondensierbar).

Der Transport eines nichtkondensierbaren Gases durch eine makroporöse Membran erfolgt überwiegend durch laminare Gasströmung ($\Delta p \neq 0$), beziehungsweise durch freie Gasdiffusion ($\Delta p = 0$) und zum geringen Teil durch Knudsendiffusion.

Bei mesoporösen Membranen kehren sich mit abnehmendem Porendurchmesser die oben genannten Verhältnisse um. Für ein nichtkondensierbares Gas dominiert die Knudsendiffusion mit einer Permeabilität $\frac{F_1}{F_2}$ proportional zur reziproken Wurzel des Molmassenverhältnisses der beiden Komponenten $(\frac{M_1}{M_2})^{\frac{1}{2}}$. Daraus folgt, dass die im Knudsenbereich theoretisch mögliche Trennwirkung gering ist. Die für binäre Gemische experimentell ermittelten Trennfaktoren α erweisen sich als noch geringer.

Der Gastransport eines kondensierbaren Gases in den Poren mesoporöser Membranen (mit $d_p < 10$ nm) setzt sich aus einem Knudsendiffusionsanteil im Poreninneren und einem mit abnehmendem Porendurchmesser wachsenden Diffusionsanteil an den Porenoberflächen zusammen. Bei Porendurchmessern < 3 nm kann diese stoffspezifische Oberflächendiffusion neben der Knudsendiffusion einen wesentlichen Beitrag zur Membranselektivität liefern. In Abhängigkeit von Gasart, Temperatur, Druck und Teilchendichte treten Übergänge von der Monolagenadsorption zur Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation auf. Damit verbunden ist ein erheblicher Einfluss auf den Gastransport. Es werden hohe Trennfaktoren und Permeabilitäten realisiert. Die Anwendung ist jedoch auf den Temperatur- und Druckbereich begrenzt, in dem die jeweiligen Gase Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation aufweisen.

Treten Porendurchmesser im Größenbereich kinetischer Moleküldurchmesser auf, ist eine Unterscheidung zwischen einem Transport in der Gasphase und der adsorbierten Phase nicht mehr möglich. Kapillarkondensation kann hier nicht mehr auftreten.

Bei Porenradien < 1 nm findet eine geometrische Selektion der in die Membranporen eintretenden Moleküle (Molekularsiebeffekt) oder eine Separation der Teilchen in den Poren durch unterschiedliche Beweglichkeiten infolge Adsorption und/oder Diffusion statt. Auf diese Weise wurden mit Zeolith-, SiO_2 - und Kohlenstoffmembranen sehr hohe Trennfaktoren realisiert.

Diese anorganischen Membranen werden auch als Membranen mit Molekularsieb-Wirkung bezeichnet. Gerade in diesem Bereich besitzen die Zeolithe wegen der definierten Porenradien ein großes Anwendungspotential.

4.4 Anorganische Molekularsieb-Membranen

Unter dem Begriff **Molekularsieb-Membranen** werden alle Membranen zusammengefasst, die Poren im Bereich der kinetischen Moleküldurchmesser besitzen und daher auf molekularer Ebene trennen. Die ersten Studien über die Anwendung von Molekularsieb-Membranen stammen von Gavalas und Mitarbeitern. Sie präparierten SiO_2 -Schichten auf Vycor[®]-Glasrohren durch SiH_4 -Oxidation. Diese

Membranen zeigten hohe Selektivitäten bei der Wasserstoff-Abtrennung. Andere Membranen wurden durch CVD-Beschichtung poröser Gläser mit TiO_2 , Al_2O_3 und B_2O_3 hergestellt [68–70].

Schon mit mikroporösen Glasmembranen zwischen 0.5 und 2 nm Porenradius [71, 72] konnte die Trennung von H_2 und N_2 sowie von He und CH_4 erreicht werden.

Zu den Molekularsieb-Membranen gehören auch **zeolithische Membranen**. Sie bestehen aus trägergestützten oder selbsttragenden Zeolith-Schichten und werden ebenfalls zu den mikroporösen Membranen gezählt.

Fehlerfreie Zeolith-Membranen vereinigen die Vorteile von anorganischen Membranen (Temperaturstabilität, Regenerierbarkeit und Lösungsmittelbeständigkeit) mit der geometrischen Formselektivität von Zeolithen. Durch ihre Molekularsieb-Funktion sind Zeolith-Membranen in der Lage, Komponenten von gasförmigen oder liquiden Mischungen in Abhängigkeit von Molekülgestalt und -größe zu trennen. Zeolithische Membranen eignen sich neben der Gastrennung, durch ihre katalytischen Eigenschaften auch für die heterogene Katalyse.

Im Kapitel 3 wurde bereits ausführlich auf die Eigenschaften der Zeolithe und deren Einsatzmöglichkeiten eingegangen. Die dort getroffenen Aussagen gelten auch für zeolithische Membranen.

4.5 Synthese zeolithischer Membranen

In den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts erfolgte eine sprunghafte Entwicklung auf dem Gebiet der Synthese zeolithischer Membranen mit der Veröffentlichung zahlreicher Patente. [73–76]. Ein großer Teil der Forschungsarbeiten konzentriert sich auf die Synthese und den Einsatz von Membranen in katalytischen Reaktoren [77, 78].

Der überwiegende Teil der selbsttragenden und trägergestützten zeolithischen Membranen wird durch die im Kapitel 3 bereits beschriebene Hydrothermalsynthese, sowie durch die Seeding-Technik hergestellt.

Die selbsttragenden Membranen werden von ihren nichtporösen Substraten (Trägern) entfernt und charakterisiert. Da die Stabilität dieser Zeolith-Membranen in der Regel zu gering ist, um sie für weitere Messungen einzusetzen, hat sich insbesondere die Synthese auf porösen Substraten (trägergestützte Membranen) durchgesetzt. Auf den gereinigten Substraten wächst dabei hydrothermal eine Zeolith-Schicht auf. Teilweise kommt es auch zum Wachstum von Zeolith-Kristallen in den Poren des Trägermaterials.

Eine Auswahl wichtiger Syntheseansätze der selbsttragenden und trägergestützten Membranen ist in der Tabelle 4.3 zu finden. Als Siliciumquellen werden in den aufgeführten Synthesen kolloidales Siliciumdioxid, Aerosile und TEOS (Tetra-Ethyl-Ortho-Silicat) und als Aluminiumquellen anorganische Aluminiumsalze eingesetzt.

Tabelle 4.3: Synthesen verschiedener Zeolith-Membranen

Referenz	Synthesegel Na ₂ O:SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :TPA:H ₂ O	Substrate	Synthese T/ t	Dicke [μm]
selbsttragende Membranen				
Sano [79-82]	0.05 : 1 : 0.0 : 10.1 : 40-100	Teflon Cellulose	373-473 K 2-17 d	30-100 500
Tsikoyannis [83]	2.2 : 100 : 0 : 5.22 : 2832	Teflon Edelstahl Vycor	453 K 0.3-9 d	20-250
Kiyozumi [84]	0.01 : 0.05 : 1 : 0-0.02 : 400	Quecksilber	393-453 K 2 d	
tränergestützte Membranen				
Geus [85, 86]	0 : 1 : 0 : 1.5 : 166 1.6 : 100 : 0 : 6 : 6330	ZrO ₂ Edelstahl	453 K 1-7 d	60-400
Jia [87, 88]	0.75 : 9 : 0 : 1 : 70	Keramik γ-Al ₂ O ₃	453 K 3-72 h	5- 10
Sano [89]	0.05 : 1 : 0 : 0.1 : 80	Edelstahl	443 K 2 d	400- 500
Yan [90, 91]	2 : 6 : 0.005 : 1 : 500 0 : 6 : 0.06 : 1 : 96-700	α-Al ₂ O ₃	448 K 4-72 h	10
Masuda [92, 93]	34 : 71 : 1 : 0 : 0	α-Al ₂ O ₃	473 K 2 d	10-25
Meriaudeau [94]	0 : 1 : 0 : 0.05 : 22.5	poröses Glas	448 K 3 d	150
Bai [95]	0.07 : 1 : 0 : 0.07 : 42	γ-Al ₂ O ₃	453 K 12 h	10
Vroon [96, 97]	5.3 : 100 : 0 : 15-30 : 1420	α-Al ₂ O ₃	371-458 K 3 d	5
Chiou [98]	5 : 100 : 0 : 10 : 10000	anod. Al ₂ O ₃	473 K 1-4 d	130
Kusakabe [99, 100]	0 : 1 : 0 : 1 : 100	α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃	448 K 12-24 h	20-30
Coronas [101, 102]	0-4 : 6 : 0-0.06 : 1 : 96-700	α -Al ₂ O ₃ γ -Al ₂ O ₃	443 K 1-2 d	45
Lai [103]	0.27 : 1 : 0.01 : 0 : 46	α -Al ₂ O ₃	453 K 24 h	

Die verwendeten anorganischen Substrate weisen bis zu 60 % Porosität auf, wobei die Poren der Oberflächenschicht in Größenordnungen zwischen 1 nm und 10 μm liegen. Auch anodisches Aluminiumoxid wird als Trägermaterial genutzt, um durch die Oberflächenladung des Substrates die Kristallisation auf der Oberfläche zu initiieren.

Das Aufwachsen einer möglichst dünnen und geschlossenen Zeolith-Schicht durch die direkte Synthese auf den porösen Trägern soll durch verschiedene Zusammensetzungen der Reaktionsmischung erreicht werden. Die Träger übernehmen in den meisten Synthesen eine rein mechanische Stützfunktion.

Qualität und Reproduzierbarkeit der auf diese Weise erhaltenen Zeolith-Membranen wird in vielen Arbeiten als nicht zufrieden stellend angegeben. Dies ist auch der Grund, weshalb der großtechnische Einsatz von zeolithischen Membranen bis heute nicht realisiert wurde.

Der Mechanismus des Aufwachsens auf Substraten ist noch nicht vollständig geklärt [83, 87, 104, 105] und soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Die Steuerung des Kristallisationsprozesses ist wichtig, damit die Kristalle bevorzugt auf den Oberflächen der Substrate gebildet werden.

4.6 Kristallisation

4.6.1 Teilschritte der Kristallisation

Die Kristallisation von Zeolithen kann mit klassischen Ansätzen: Übersättigung, Keimbildung (Nukleation) und Kristallwachstum beschrieben werden. Das Wachstum eines Kristalls geschieht durch die Anlagerung von atomaren beziehungsweise molekularen Bausteinen (Wachstumseinheiten, so genannten „Embryonen“) an seine Oberfläche.

Die Kristallisation bedeutet thermodynamisch den Übergang eines Stoffes aus einem beliebigen Zustand in einen kristallinen Zustand. In der Regel bildet sich eine thermodynamisch stabile Phase aus, die in Abhängigkeit von Druck und Temperatur die kleinste Freie Enthalpie besitzt. Entlang der Grenze zwischen den Stabilitätsbereichen zweier Phasen im Zustandsdiagramm sind die Freien Enthalpien der betreffenden Phasen gleich, sie befinden sich im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht:

$$(\Delta G)_{T,p} = \leq 0 \quad (4.8)$$

In der Abbildung 4.3 ist ein Übersättigungsdiagramm dargestellt, wie es auch für Alumosilicate typisch ist. Die Konzentration in der gelösten Phase ist temperaturabhängig. Verharrt das System bei gleichbleibender Temperatur (Pfeil), nimmt die Konzentration in dieser Phase durch das Auflösen der amorphen festen Phase und Umwandlungen der gelösten Alumosilicate zu (nähere Erläuterung im

nächsten Abschnitt). Damit wird im Zustandsdiagramm die stabile Region (Überschreiten der Gleichgewichtskurve) verlassen und bei zunehmender Konzentration (**Übersättigung**) die labile Region erreicht, in der die spontane Keimbildung einsetzt. Zwar würde ein bereits vorhandener Kristall schon bei einer sehr kleinen Überschreitung weiterwachsen (metastabile Zone), allerdings ist die Bildung einer neuen (festen) Phase thermodynamisch bei kleinen Überschreitungen gehemmt.

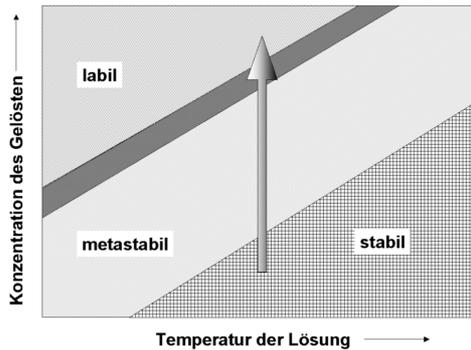


Abbildung 4.3: Übersättigungsdiagramm: In der stabilen Region erfolgen weder Nukleation noch Kristallwachstum. In der metastabilen Region kann nur Kristallwachstum aber keine Keimbildung stattfinden (OSTWALD-MIERS-Bereich). In der labilen Region erfolgen sowohl Nukleation als auch Kristallwachstum.

Erst bei einer hinreichend großen Überschreitung des Gleichgewichts (Übersättigung) bilden sich spontan submikroskopische Kristallpartikel als Keime der neuen Phase, die sich meist rasch vergrößern und dadurch die bestehende Konzentrationsüberschreitung abbauen. Die kritische Übersättigung $S_{\text{cri}} = \frac{c}{c^*}$ bestimmt den Zeitpunkt der einsetzenden Kristallisation.

Die **Nukleation** wird hauptsächlich durch Übersättigung, aber auch durch Fremdpartikel (Staub, Ladungen, Vibrationen) an der Gefäßwand und an der Oberfläche ausgelöst (**heterogene und sekundäre Keimbildung**). Dies muss von dem Vorgang der spontanen Keimbildung aus der Lösung (**homogene Keimbildung**) unterschieden werden. Die Abbildung 4.4 illustriert die verschiedenen Keimbildungsarten.

Die Bildung eines Keimes der neuen Phase ist mit einer Verringerung der Freien Enthalpie ΔG_K verbunden. Erst dann kann ein Vorgang wie die Keimbildung spontan ablaufen. ΔG_K setzt sich aus mehreren Termen zusammen. Durch den Phasenübergang in die Kristallphase geht ein gewisser Teil des Systems in einen Zustand geringerer Freier Enthalpie über. Damit ergibt sich ein negativer Wert für ΔG_n . Mit der neuen Phase ist auch eine neue Phasengrenze entstanden, deren Grenzflächenenergie einen positiven Beitrag ΔG_γ zur Freien Enthalpie liefert. Der Keim kann zudem noch gewissen elastischen Kräften ausgesetzt sein (Keimbildung in kristallinen Phasen und in Gläsern), so dass ein weiterer positiver Term ΔG_E zu berücksichtigen ist. Die Änderung der Freien Enthalpie ΔG_K bei der Bildung eines Keimes lautet dann:

$$\Delta G_K = \Delta G_n + \Delta G_\gamma + \Delta G_E \quad (4.9)$$

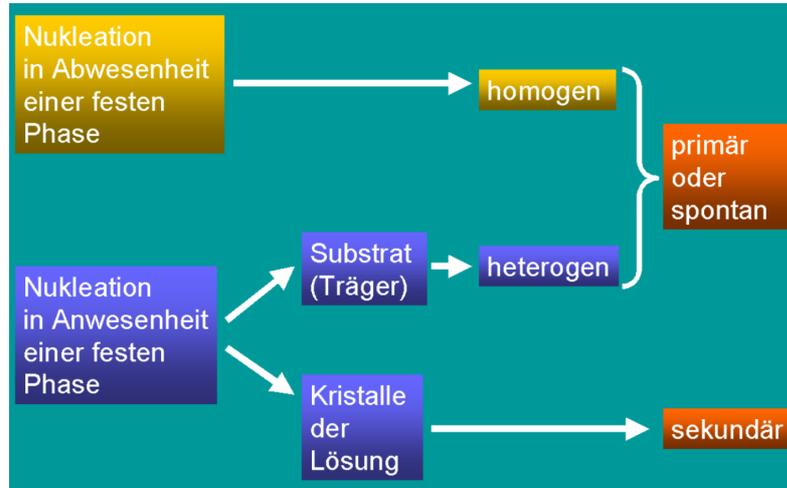


Abbildung 4.4: Verschiedene Nukleationsmechanismen

ΔG_n ist proportional der Stoffmenge n_K des Keimes, proportional zu seinem Volumen, beziehungsweise zur dritten Potenz des Radius (bei kugelförmigen Keimen). Dagegen ist die Grenzflächenenergie proportional r_K^2 . Bei Vernachlässigung von ΔG_E ergibt sich:

$$\Delta G_n = a_1 r_K^3 + a_2 r_K^2 \quad (4.10)$$

a_1 und a_2 sind Proportionalitätsfaktoren. Die Keimgröße ist somit von entscheidender Bedeutung bei der Beurteilung der thermodynamischen Stabilität. Bei der Bildung eines Keimes wird Arbeit (Keimbildungsarbeit ΔG_K^*) verrichtet. Dadurch wird die Enthalpie des Systems erhöht und durchläuft ein Maximum beim kritischen Keimradius r_K^* . Ist diese kritische Größe erreicht, wird der Keim zum Kristall (**Kristallwachstum**) weiterwachsen, und die Freie Enthalpie des Systems verringert sich: $\frac{\Delta G_K}{n_K} < 0$. Liegt eine unterkritische Größe vor: $\frac{\Delta G_K}{n_K} > 0$, ist die Auflösung thermodynamisch der wahrscheinlichere Vorgang.

Ein wesentlicher Faktor für die Kristallisationsphänomene ist die Keimbildungsgeschwindigkeit (auch Keimbildungsrate, Keimbildungshäufigkeit) J_K . Sie gibt die je Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime an. J_K ist proportional zur Konzentration der kritischen Keime und damit abhängig von ΔG_K^* . Dadurch ergibt sich für die Keimbildungsrate:

$$J_K = A \exp\left(\frac{-\Delta G_K^*}{k_{rmB}T}\right) \quad (4.11)$$

Bei der Zeolithsynthese kann die Induktionsperiode bis zur Keimbildung mittels Röntgenbeugung überwacht werden. Das Gel bleibt so lange röntgenamorph, bis die Keime eine kritische Größe erreichen und Kristalle entstehen.

Das Wachstum zeolithischer Schichten auf Substratoberflächen stellt eine besondere Form der Kristallisation dar und soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

4.6.2 Zeolith-Kristallisation auf Oberflächen

Die theoretische Beschreibung der hydrothermalen Kristallisation auf porösen Trägern ist bis heute nur unzureichend gelunten. Eine gute Übersicht zur Nukleation und Kristallisation aus Lösung liefern Schüth et al. [106].

Verschiedene Faktoren nehmen Einfluss auf die Keimbildung und das Kristallwachstum von Zeolithen, da das Synthesegel aus unterschiedlichen Spezies besteht. Die Abbildung 4.5 zeigt eine schematische Darstellung verschiedener Phasen des Kristallwachstums aus einer Lösung in Gegenwart von Tetrapropylammonium-Ionen als Templat [107].

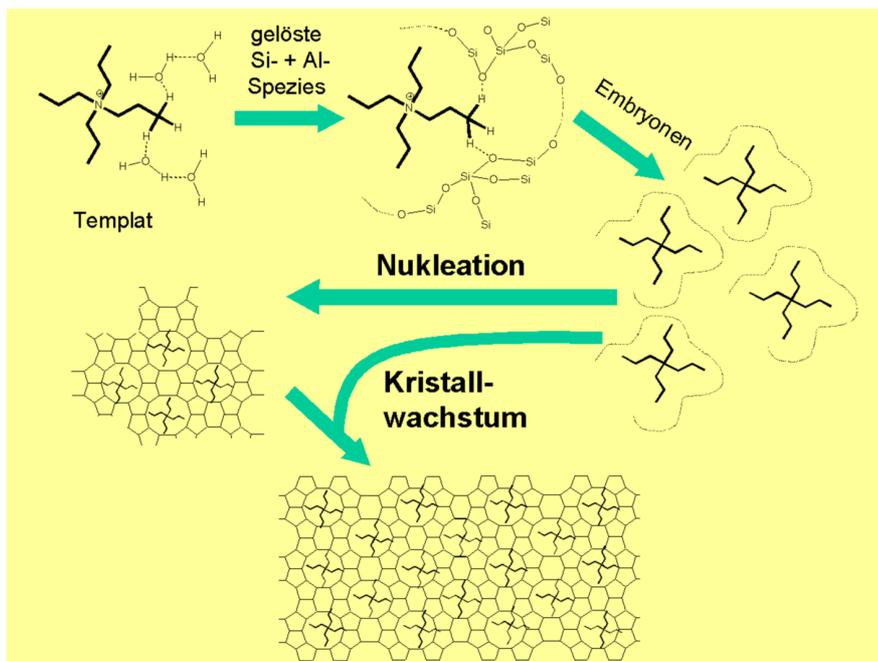


Abbildung 4.5: Keimbildung und Kristallwachstum von Zeolithen in Gegenwart eines Templates

Die Zusammensetzung der Kristallisationslösung entspricht der schon beschriebenen Hydrothermalsynthese (siehe Kapitel 3). Durch Depolymerisations- und Lösungsvorgänge, hervorgerufen von den Hydroxyl-Ionen der basischen Syntheselösung, entstehen lösliche Alumosilicat-Spezies. Diese gelösten Aluminium- und Siliciumverbindungen ordnen sich gemäß der Form des sich bildenden Zeolithen um das Templat an.

Die Gelalterung beginnt, und es tritt mit steigender Temperatur eine Zunahme der Konzentration in der Gelphase bis zur Übersättigung auf. Durch Polykondensation der im Gel enthaltenen ionischen Verbindungen entstehen Embryonen, aus denen die Keime hervorgehen, die die Kristallisation einleiten.

Das System erreicht die labile Phase. Dieser Vorgang wird als homogene Keimbildung bezeichnet. Nukleation und Kristallwachstum laufen so lange gleichzeitig ab, bis sich eine feste Phase herausbildet und die Überschreitung durch diesen Phasenübergang abgebaut wird. Im Übersättigungsdiagramm wird wieder die metastabile Region erreicht, und es findet nur noch Kristallwachstum statt.

Verunreinigungen der Ausgangsstoffe und der Kontakt mit bereits vorhandenen Zeolith-Kristallen oder Fremdpartikeln können zu einer zusätzlichen Keimbildung (heterogene und sekundäre Nukleation) führen.

Während der Alterung und des Aufheizens der Syntheselösung sinkt das Verhältnis von Al_2O_3 in der flüssigen Phase, zur Menge von Al_2O_3 in der festen Phase, bis zu einem konstanten Wert, der dem Modul (Si/Al-Verhältnis) des späteren Zeolithen entspricht [108]. Das SiO_2 dagegen wird in der flüssigen Phase bevorzugt gelöst, und es kommt zu einer SiO_2 -Verarmung der festen Phase. Die Konzentrationsverhältnisse in der festen Phase entsprechen denen im späteren Zeolithkristall.

Für die Kristallisation von Zeolithen in Gegenwart eines Substrates werden zahlreiche, teils kontroverse Mechanismen diskutiert (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Zeolith-Kristallisationsmechanismen auf Substraten

Autor	Modelle
Myatt et al. [109]	<ol style="list-style-type: none"> 1. Keimbildung und Kristallwachstum in der Lösung, gefolgt von der Anziehung von, oder Kollision und Assoziation mit einem Substrat. 2. Keimbildung in der Lösung, dann Diffusion zum und Akkumulation auf dem Substrat, bevor signifikantes Kristallwachstum einsetzt. 3. Diffusion der amorphen Alumosilicate zu und Konzentration auf dem Substrat, Keimbildung und Wachstum in der Nähe und auf dem Substrat. 4. Keimbildung auf dem Substrat und dort beginnendes Kristallwachstum.
Sano et al. [81]	<ol style="list-style-type: none"> 5. Akkumulation von großen Kristallen aus der Lösung auf der Oberfläche und weiteres Wachstum in den Zwischenräumen auf dem Substrat.
Valtchev et al. [110]	<ol style="list-style-type: none"> 6. Start der Keimbildung auf dem Substrat, lineare Zunahme der Kristallgröße und Schichtwachstum.
Jansen et al. [111]	<ol style="list-style-type: none"> 7. Keimbildung beginnt an der Grenzfläche Gel/Lösung, sich bildende Kristalle aus der Gelphase sinken auf das Substrat ab, wo weiteres Wachstum stattfindet.

Die in situ Beobachtung der Kristallisation auf Substraten gestaltet sich wegen der hydrothermalen Synthesebedingungen schwierig und kann nur mit speziellen Geräten mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung erfolgen.

Matsukata et al. diskutieren diese verschiedene Modelle und gehen bei der Formation von Zeolithkristallen auf Substraten von einer Kopplung aus homogener und heterogener Nukleation aus [105].

Zum besseren Verständnis veranschaulicht die Abbildung 4.6 den Prozess der homogenen und heterogenen Keimbildung sowie des Kristallwachstums auf einem porösen Träger.

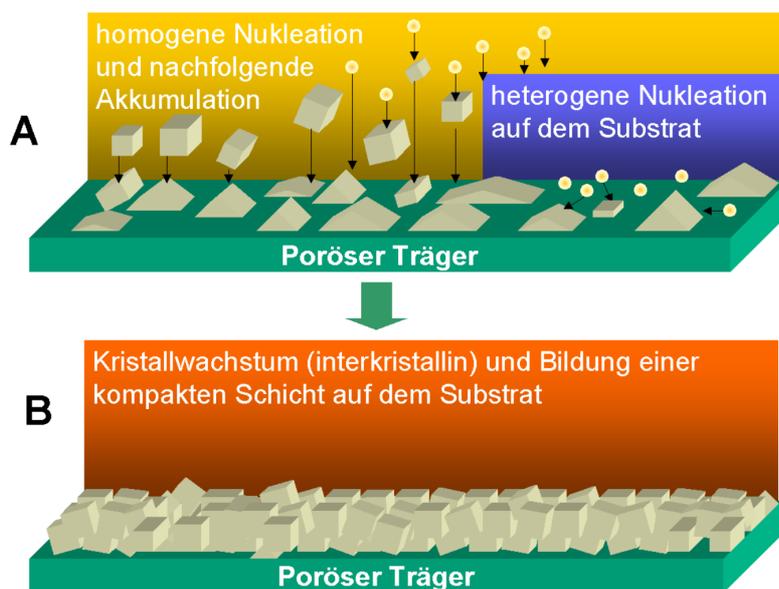


Abbildung 4.6: A-Nukleation und B-Kristallwachstum auf porösen Substraten

Das Synthesegel wird am Beginn der Hydrothermalsynthese aufgeheizt. Mit zunehmender Temperatur gehen mehr Ausgangsstoffe in Lösung, und die Konzentration im Synthesegel oberhalb des Substrates steigt bis zur Übersättigungskonzentration an. An diesem Punkt setzt die spontane homogene Keimbildung aus der Lösung ein. Fast gleichzeitig erreicht die Konzentration an Embryonen aus dem Synthesegel eine Übersättigung auf der Oberfläche des Substrates. Durch Kontakt mit dem Trägermaterial entstehen heterogen gebildete Keime. Ebenso kann das Gel bei genügend niedriger Viskosität in die Poren des Trägers eindringen und dort die Kristallisation von Zeolith-Nanopartikeln fördern. Die weitere Kristallisation erfolgt anschließend in der Lösung oberhalb und auch auf dem Substrat. Bedingt durch Konzentrationsunterschiede im Reaktionsgefäß und durch die Schwerkraft sinken homogen entstandene Keime und Kristalle vermehrt auf die Substratoberfläche ab. Sie lagern sich dort an die bereits durch heterogene Nukleation entwickelten Keime an. Durch beschleunigtes zwischenkristallines

Wachstum bildet sich auf der Oberfläche eine durchgehende Zeolith-Schicht. Die Herausbildung einer festen Phase unterbricht die weitere Keimbildung, und es findet nur noch Kristallwachstum statt. Die Steuerung der heterogenen Nukleation auf dem Substrat und die Beeinflussung des weiteren zwischenkristallinen Wachstums an der Oberfläche sind besonders wichtig, um einen defektfreien Zeolithfilm zu erhalten.

Das Aufwachsen einer defektfreien Zeolith-Schicht kann durch verschiedene Faktoren gesteuert werden:

Tsapatsis [112] gelang als Erstem die Trennung von Nukleation und Wachstum der Kristalle auf einem Träger. Dieses Verfahren wird Seeding-Technik genannt. Kristallisationskeime (z. B. Silicalit-Nanopartikel) werden dabei in einem separaten Schritt durch Hydrothermalsynthese in einer klaren Syntheselösung erhalten. Diese Keime werden durch Dip-Coating auf verschiedene Trägermaterialien aufgebracht. Damit wird die Phase der Keimbildung während der nun folgenden eigentlichen Hydrothermalsynthese umgangen und das Filmwachstum direkt an diesen Seed-Kristallen gestartet.

Gerade für die Synthese auf Substraten hat sich dies bewährt. In der eigentlichen Hydrothermalsynthese findet überwiegend Kristallwachstum auf der Trägeroberfläche statt. Dieses führt zu einer schnelleren Kristallisation und ermöglicht durch die Anwendung von Keimkristallen das Wachstum kristallographisch bevorzugter Orientierungen der Zeolithe auf dem Träger. Mit dieser Technik wurden erfolgreich Zeolith-A- und MFI-Membranen auf Substraten realisiert [113–116].

Die Seeding-Technik führt in der Regel zu wohl geformten Kristallen in der Zeolith-Schicht. Die Form der Kristalle kann aber auch durch den pH-Wert der Syntheselösung beeinflusst werden. Die Abbildung 4.7 zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf das Verhältnis der Länge zur Breite von Zeolithkristallen [117].

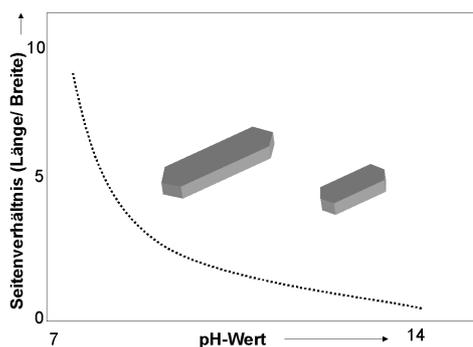


Abbildung 4.7: Einfluss des pH-Wertes im Hydrogel auf die Größe des Seitenverhältnisses von Silicalit-1-Kristallen

Stark basische Syntheselösungen erhöhen den Grad der Übersättigung und fördern die Nukleation und Kristallisation. Die Keimbildungsgeschwindigkeit wird dadurch erhöht und massive Keimbildung tritt auf. Das Resultat ist ein vermindertes Längenwachstum der Kristalle und manchmal eine veränderte Morphologie. Allerdings ist die Synthese von Zeolithen nicht zwingend an alkalische Lö-

sungen gebunden. Eine Reihe von Arbeiten stellt die Synthese in nichtwässrigen sauren Medien vor [118].

Temperatur und Kristallisationszeit sowie Verfügbarkeit der Spezies in der Lösung steuern das Kristallwachstum in bedeutendem Maße. Damit ist die Kristallisationsrate ebenfalls von der Temperatur abhängig [119]. Durch Temperaturerhöhung kann die Synthesezeit infolge höherer Geschwindigkeit der Kristallisation entsprechend verkürzt werden. Tiefere Temperaturen sorgen für eine starke Hemmung der Kristallisation. Längere Synthesezeiten führen dagegen in der Regel zu einem hohen Kristallisationsgrad und zu großen Kristallen (siehe Kapitel 6).

Der Einfluss von Templaten (siehe Kapitel 3), auch als „Strukturdirigierendes Agens“ (SDA) bezeichnet, wird vor allem bei der Bildung von Embryonen aus den Oligomeren der Alumosilicate deutlich. Der Einschluss von Templaten in den Mikroporen der Zeolithe führt zu einer Erhöhung der Stabilität durch neue Wechselwirkungen, zum Beispiel durch die Herausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen [120].

Neben der Temperatur bestimmen Oberflächenrauheit, die chemische Zusammensetzung und die Gelalterung der Syntheselösung, sowie das Material und die Anordnung der Substrate im Autoklaven das Zeolithwachstum auf Trägern [121]. Letzteres ist besonders wichtig, da der Transport der Keime/Kristalle aus der Lösung durch Konvektion oder Diffusion erfolgt. Daher werden die Substrate in der Regel bevorzugt auf dem Boden des Autoklaven [122] oder vertikal in einem Teflon[®]-Halter [111] angeordnet.

Das partielle Auflösen des Trägermaterials während der Kristallisation wird als notwendiger Zwischenschritt beschrieben [85, 98, 123]. Aluminiumoxid und poröses Glas werden leicht angelöst und von Si^{4+} und Al^{3+} infiltriert. Dies initiiert unmittelbar das weitere Wachstum und die Keimbildung von Zeolithkristallen auf den Substraten.

Eine weitere sehr interessante Variante, bei der das Synthesegel in ein poröses Rohr, dessen Enden mit Teflon[®] verschlossen werden, eingefüllt wird, beschreibt Jia [88].

Die Optimierung der hier vorgestellten Syntheseparameter bei der Herstellung von defektfreien zeolithischen Membranen gestaltet sich sehr komplex. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Variation der Konzentration und Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, der Temperatur und Kristallisationszeit der Hydrothermalsynthese berücksichtigt. Ebenso wurden unterschiedliche Vorbehandlungen der porösen Substrate bei der Herstellung zeolithischer Membranen eingehend untersucht. Einen besonderen Schwerpunkt bildeten dabei die Seeding-Technik und die Aluminium-Bedampfung.

Kapitel 5

Experimente

5.1 Versuchsaapparaturen

5.1.1 Synthese und Ionenaustausch

Die Synthese der Zeolithe erfolgte in einem Edelstahl-Autoklaven der Firma Berghof (Abbildung 5.1). Der Teflon[®]-Einsatz hat ein Volumen von 150 ml. Die Heizkalotte ist elektronisch regelbar und die Temperatur kann sowohl in der Syntheselösung als auch außen gemessen werden. Bei Bedarf kann der Inhalt mit einem Magnetrührer durchmischt werden. Der im Innern herrschende Druck wird über ein Manometer angezeigt.



Abbildung 5.1: Berghof-Autoklav (links), Edelstahlbehälter und Tefloneinsatz (rechts), Teflonhalter (2 x 2 cm)

Als Sicherheitseinrichtung verfügt der Autoklav über eine Berstscheibe, die bei Überdruck zerstört wird und den Inhalt entspannt. Das Aufwachsen der Zeolithe

auf Membranen geschah unter Zuhilfenahme eines Teflonhalters. Darin konnten die Substrate senkrecht angeordnet werden und so in die Syntheselösung eintauchen.

Nach der Synthese wurden die Pulver über Glasfritten G3 und G4 abgesaugt, mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 105 °C in einem Trockenschrank (Fa. Heraeus) vorgetrocknet. Für die Kalzinierung unter Schutzgasatmosphäre und die Reduzierung mit Wasserstoff stand ein Rohrofen (Fa. Heraeus, bis 1300 °C) mit Quarzrohr zu Verfügung.

Die Zeolith-A-Synthese fand in einem abgeschlossenen Polypropylen-Gefäß in einem programmierbaren Klimaschrank (Fa. Memmert) statt.

Für den Festkörper-Ionenaustausch wurden eine Tablettenpresse und ein Presswerkzeug (Fa. LotOriël) sowie eine Kugelmühle mit Kugeln und Einsätzen aus Achat benutzt.

Der wässrige Ionenaustausch erfolgte zum Teil durch Kochen unter Rückfluss beziehungsweise in beheizbaren Erlenmeyerkolben mit Magnetrührung. Die Lösungsmittelabtrennung wurde mit einem Rotationsverdampfer der Fa. Büchi durchgeführt.

Zur Reinigung der Substrate in verschiedenen Lösungsmitteln wurde ein Ultraschallgerät genutzt. Ein Teil der gereinigten Substrate wurde anschließend in einem Gerät vom Typ Sputterup 500 mit Aluminium bedampft.



Abbildung 5.2: Sputterup 500, Innenansicht rechts oben

5.1.2 Aufbau des Messplatzes für Gasanalytik und Katalyse

Als Standardapparatur für die Konversion von Ethanol diente ein Rohrreaktor mit einem waagrecht angeordneten Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 6 mm [56]. Die Katalysatorschüttung (0.1 g) ohne Füllkörper befand sich in der Mitte des Quarzrohres. Der Reaktor wurde über einen Heizmantel (Keramik mit Kanthaldrahtwicklung) auf die entsprechenden Temperaturen (bis 600 °C) elektrisch erwärmt. Die Temperaturmessung erfolgte an der Reaktorinnenwand. Alle Verbindungen und Rohrleitungen sind aus Edelstahl bzw. Messing (SWAGELOCK[®]) gefertigt. Die Zeolith-Pulver

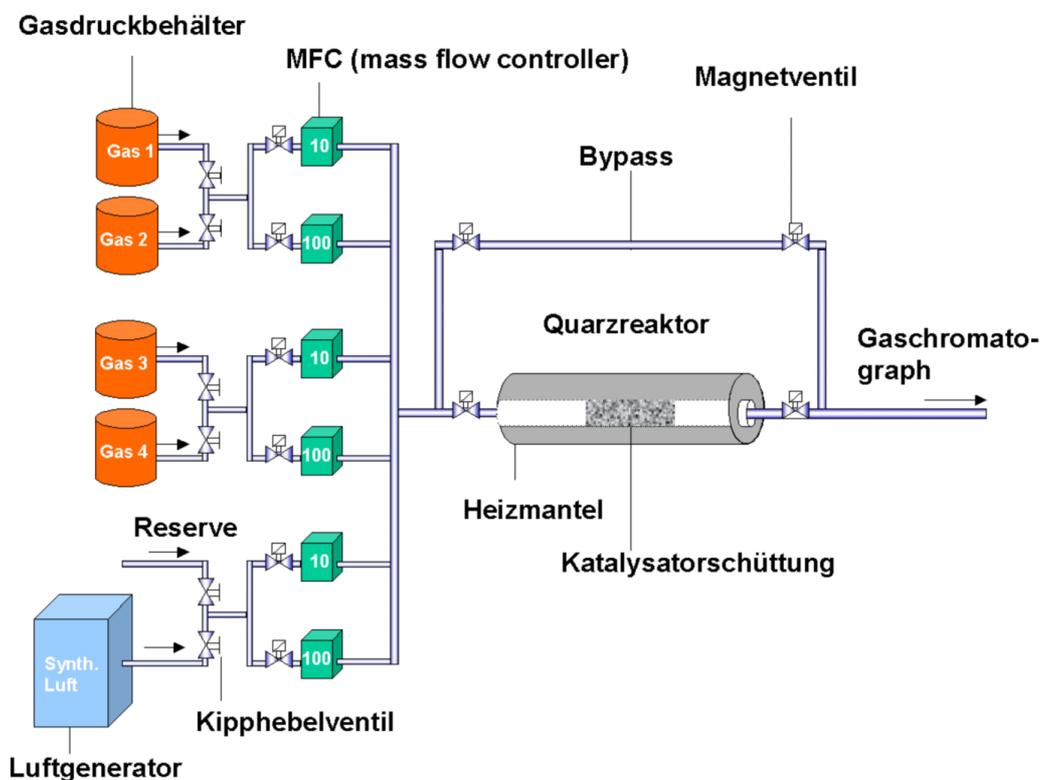


Abbildung 5.3: Katalysemessplatz

wurden zunächst bei 600 °C in synthetischer Luft aktiviert, gleichzeitig wurden dadurch organische Verunreinigungen beseitigt. Die Messzeiten betragen 60 min je Temperatur. Die Ausgleichszeit bei einer neuen Temperatur lag zwischen 30 und 60 Minuten. Zur vollständigen Desorption der Reaktionsprodukte wurde in dieser Zeit mit Luft gespült, da die Zeolithe teilweise eine hohe Adsorptionsfähigkeit für Kohlenwasserstoffe aufweisen.

Alle eingesetzten Zeolith-Pulver wurden auf katalytische Reaktionen im Konzentrationsbereich von 10 bis 1000 ppm der jeweiligen Ausgangsstoffe Ethanol, Ethen und Methan in synthetischer Luft untersucht. Ein möglicher störender

Einfluss von Methan bei der Ethanolkonversion wurde durch verschiedene Gasmischungen von Ethanol und Methan in synthetischer Luft überprüft.

Der Produktstrom aus dem Reaktor wurde unmittelbar über ein Sechsheventil und eine 250 μl Probenschleife zur Analytik in den Gaschromatographen überführt. Die Gasmischstrecke verfügt über mehrere Gaseinlässe, die über Kipphebel- und Magnetventile sowie Massflow-Controller (10 und 100 ml min^{-1}) eine genaue, computergestützte Gasmischung der kalibrierten Ausgangsprodukte (Gase) ermöglichen. Als Trägergas diente synthetische Luft, die mit Hilfe eines TOC-Generators der Fa. Messer-Griesheim aus trockener Druckluft hergestellt wurde. CO_2 und H_2O wurden damit zu 99.99 % aus der Luft entfernt. Die Konzentration der Gase in den Gasdruckbehältern konnte über Bypässe direkt im Gaschromatographen bestimmt werden.

5.1.3 Gaschromatographen und deren Kalibrierung

Drei verschiedene Gaschromatographen der Firma Agilent mit unterschiedlichen Detektoren kamen zum Einsatz. Es handelt sich um Geräte mit den Typenbezeichnungen GC 6890 und GC 5890 series II plus (siehe Abbildung 5.4) mit FID (Flammen-Ionisations-Detektor). Für qualitative Untersuchungen und Spurenbestimmungen wurde ein GC 5890 mit einem Massenspektrometer MSD HP 5972 als Detektor sowie ein Gerät der Baureihe 6890 mit FID, gekoppelt mit einer Thermodesorption TDS und Kryofokussierung der Firma Gerstel, eingesetzt. Der Messplatz wurde über Edelstahlverbindungen direkt an den Gaschromatographen angeschlossen. Die Probenaufgabe erfolgte mittels Gasschleife, die durch Ventil-schaltungen zeitabhängig geöffnet wurde.



Abbildung 5.4: Gaschromatograph HP5890 FID

Bei der Gaschromatographie erfolgt die Trennung der Substanzen über ei-

ne spezielle Säule (siehe Anhang). Die Charakterisierung der Substanzen erfolgt durch unterschiedliche Retentionszeiten. Die Menge der Substanz wird durch ein Detektorsignal unterschiedlicher Höhe angegeben. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden volumengeeichte Druckgasbehälter aus Edelstahl (Gasmäuse 5 l) eingesetzt. Bei gegebener Temperatur und Normaldruck wird eine definierte Menge der zu kalibrierenden flüssigen Substanz (Ethanol) mittels Spritze injiziert. Bewährt hat sich die Injektion in eine evakuierte Gasmäuse, die anschließend bis zu einem vorgegebenen Druck mit synthetischer Luft aufgefüllt wurde.

Gasförmige Proben (Methan, Ethen) wurden mit einer gasdichten Spritze aus kalibrierten Druckdosen mit konstanter Konzentration (Fa. Messer Griesheim) entnommen und wie oben beschrieben, mit synthetischer Luft verdünnt. Werden die Druckgasbehälter mit einem bestimmten Überdruck (min. 1 bar) gefüllt, kann das Gasgemisch unter konstantem Fluss (Messung mittels Schwebekörper-Strömungsmesser) aus dem Behälter in das Gaseinlassventil des Gaschromatographen strömen und die Probenschleife spülen. Für die Kalibrierung wurden 10 Messpunkte zu 5 verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Für die Nachkalibrierung reichten 3 Konzentrationen á 10 Messpunkte aus. In Anlehnung an DIN 38402, Teil 51 (Kalibrierung von Analyseverfahren), wurden Standardabweichung, Varianz und Vertrauensintervall (95 %) bestimmt. Mit Hilfe der standardisierten computergestützten Auswertung wurden Kalibrierfehler weitgehend vermieden.

Die einzustellende Prüfgaskonzentration in der Gasmäuse $c_{\text{Prüf}}$ im ppm-Bereich kann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$V_L = \frac{p_N \cdot V_G}{R \cdot T_N} \cdot \frac{M_i}{\rho_i} \cdot \frac{c_{\text{Prüf}}}{10^6} \quad (5.1)$$

Das Volumen der Gasmäuse ist V_G , p_N der Normaldruck, T_N die Temperatur, R die allgemeine Gaskonstante und M_i die Molmasse der injizierbaren Substanz mit der Dichte ρ_i . V_L ist das Injektionsvolumen.

5.1.4 Untersuchung der Sensoren

Für die Untersuchungen der Gassensoren wurde der Katalysemessplatz mit Sensor-Messkammern aus Edelstahl ergänzt (Abbildung 5.5). Diese zweiteiligen zylindrischen Messkammern haben ein Volumen von 530 cm³ und sind für bis zu 10 Sensoren (UST, Figaro) ausgelegt. Die Messkammern sind strömungstechnisch optimiert [124]. Sie verfügen über die notwendigen Sensorsockel mit Anschlüssen für die Stromversorgung der Heizungen und für die Messwerterfassung. Die elektrischen Leitungen wurden in Durchführungen der Messkammern gasdicht verklebt.

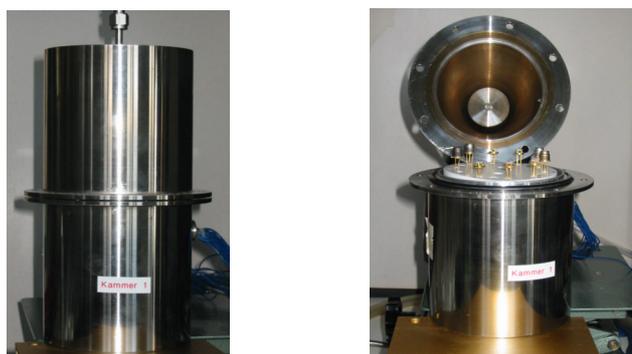


Abbildung 5.5: Sensormesskammer für 10 Sensoren

Als Sensorsignal wurde der Widerstand R des Sensors unter den entsprechenden Umgebungsbedingungen (Gasmische) aufgenommen. Die Messwerterfassung (R_0 , R_t , T) und Stromversorgung erfolgte PC-gesteuert über Digitalmultimeter und Datenlogger per IEEE- und RS 232-Schnittstellen. Die Gasmischungen wurden über kalibrierte Gasbehälter und Druckdosen mit trockener synthetischer Luft mittels Massflow-Controller eingestellt. Die Bestimmung der Konzentration der nachzuweisenden Gase wurde über eine direkte Kopplung an einen Gaschromatographen realisiert. Der Aufbau dieses Messplatzes ist in der folgenden Abbildung 5.6 dargestellt.

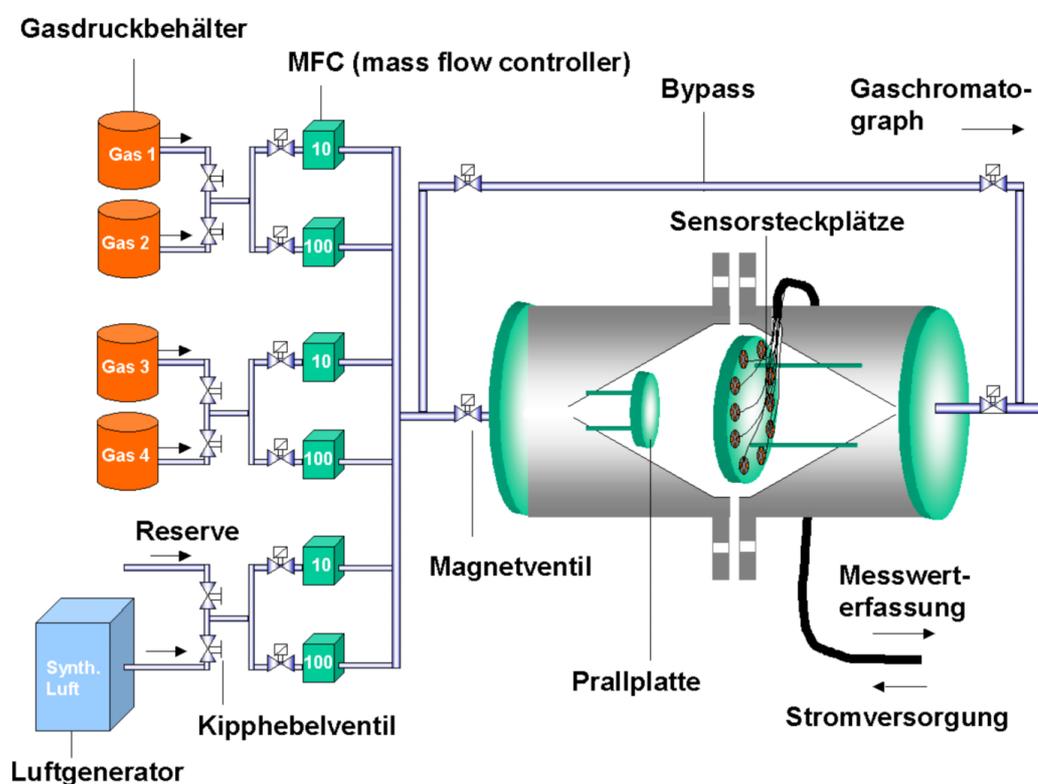


Abbildung 5.6: Sensormessplatz

Die Widerstände wurden jeweils bei reiner Luft (R_0) und bei Anwesenheit von Prüfgasen (R_t) bestimmt und miteinander verglichen. Die Betriebstemperatur der Sensoren wurde auf verschiedene Werte zwischen 150 und 450 °C eingestellt. Im praktischen Einsatz werden die Sensorschichten oberhalb von 300 °C betrieben, dort tritt die größte Widerstandsänderung für das nachzuweisende Gas Methan auf. R_t wurde im Allgemeinen nach 20 min bestimmt. Diese Zeit wird ebenfalls von den Sensorherstellern zu Kalibrierzwecken bevorzugt. Bei Messungen über mehrere Stunden wurden im Abstand von 1 bis 5 Minuten Messwerte aufgenommen. Vor Beginn der Messungen wurden die Sensoren unter synthetischer Luft solange ausgeheizt bis der gemessene Widerstand einen annähernd konstanten Wert angenommen hatte.

Eingesetzt wurden Sensoren der Fa. UST Umweltsensortechnik GmbH, Gera-berg, mit der Typenbezeichnung GGS 3330 für C_1 - C_8 Kohlenwasserstoffe mit sensitiver Schicht aus Pd-modifiziertem SnO_2 . Nach jeder Messung wurde die Messkammer mit synthetischer Luft gespült. Bei Messungen mit hohen Konzentrationen der Prüfgase verlängerten sich die Spülzeiten auf mehrere Stunden oder Tage. Erst danach befand sich der Sensor wieder im R_0 -Bereich.

5.1.5 Permeationsmessungen

Der Permeationsmessplatz wurde zum Test von Membranen mit einem Durchmesser von 16 mm (Schichtdicke < 2 mm) konzipiert (Abbildung 5.7) [125].

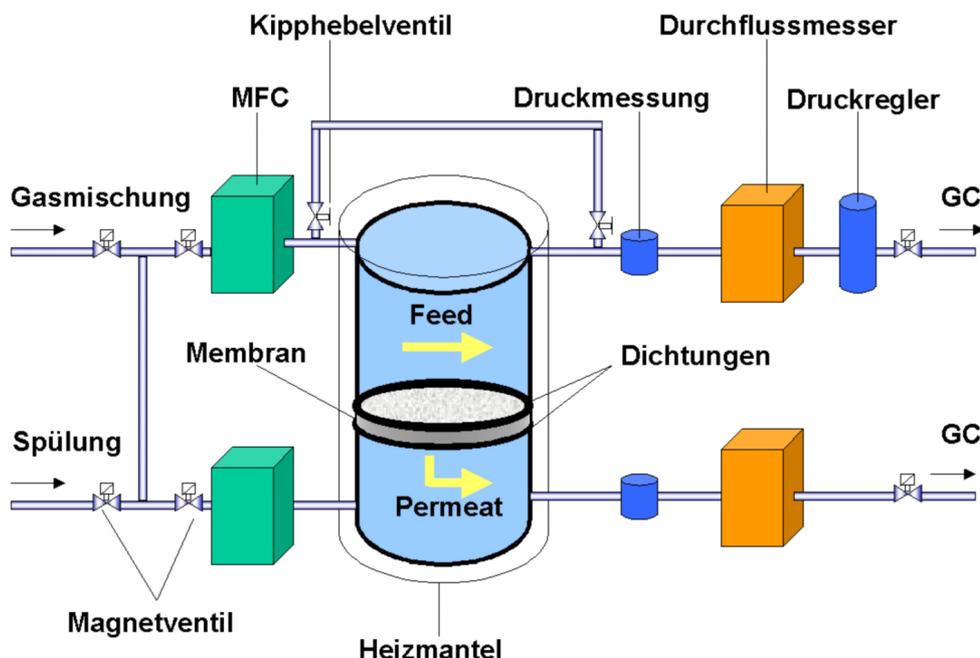


Abbildung 5.7: Permeationsmessplatz

Für diese Messungen wurde eine Permeationsmesskammer aus Edelstahl gefertigt, in die passgenau eine Membran zwischen zwei Dichtungsringen gepresst werden konnte. Diese Kunststoffdichtungen aus Viton[®] unterlagen bei Temperaturen über 150 °C einem hohen Verschleiss, daher wurde in den Messungen in der Regel nur bis zu einer Temperatur von 120 °C geheizt. Mit Ersatzdichtungen aus Kalrez[®] konnte keine Verbesserung erreicht werden. Sie hielten dem Anpressdruck beim Abdichten der Membran in der Messkammer nicht stand.

Die Membranen wurden nach einer Ausheizperiode in synthetischer Luft getestet. Der Messplatz ist ebenso für Gasmischungen ausgelegt worden, die wechselseitig über den Katalysenmessplatz oder über Druckdosen eingespeist werden konnten. Die Zusammensetzung kann dann mit einem online gekoppelten Gaschromatographen für Permeat und Feed bestimmt werden.

Über Massflow-Controller, Druckregler und Druckmessenrichtungen wurde die Gaszufuhr in Abhängigkeit vom eingestellten Druck beziehungsweise der geforderten Druckdifferenz reguliert. Die Messkammer konnte gespült und bei Bedarf auch evakuiert werden. Die Temperatur wurde über ein Eurotherm[®]-Gerät geregelt. Über RS 232- und IEEE-Schnittstellen war die Steuerung und Messwertaufnahme (Druck, Temperatur, Feed, Permeat) automatisiert worden.

Ausgehend von Raumtemperatur und Normaldruck wurden die Membranen programmgesteuert bei steigenden Drücken und verschiedenen Temperaturen mehrfach vermessen. Dabei wurde der Druck in Schritten von jeweils 50 mbar bei einer Temperatur erhöht, so lange bis keine Differenz mehr zwischen Feed und Permeat auftrat. Der Vordruck konnte zwischen 0 und 2 bar, die Durchflussmenge im Bereich bis 10 ml min⁻¹ variiert werden.

5.2 Untersuchungsmethoden

5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein wesentliches Verfahren zur Strukturaufklärung. Insbesondere die Kristallinität und der Kristallhabitus (Form, Größe, Orientierung) können bestimmt werden. Die Bestrahlung einer Probenoberfläche mit energiereichen Elektronen ergibt ein Abbild der Topographie der Oberfläche.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wird zur Mikroanalyse der oberflächennahen Bereiche von Festkörpern oder zur Charakterisierung dünner Schichten genutzt. Die EDX ist der wichtigste analytische Zusatz eines Rasterelektronenmikroskops. Die Energie der Röntgenstrahlung, die der Elektronenstrahl auf der Probe erzeugt, ist charakteristisch für jedes einzelne Probenelement, welches der Strahl trifft. Die Gehaltsbestimmung ist für die Elemente ab Natrium durchführbar.

Die Rasterelektronenmikroskopie wird im Hochvakuum durchgeführt. Um

Aufladungen der Proben zu vermeiden, müssen die synthetisierten Zeolithe und zeolithischen Schichten vor der Analyse elektrisch leitend präpariert werden. Dies geschieht durch eine Bedampfung der Proben mit Gold (REM) bzw. Kohlenstoff (REM, EDX).

Die einzelnen Zeolithe und zeolithischen Schichten, sowie die verwendeten Substrate wurden mit Hilfe der Elektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie eingehend untersucht. Anhand der Form der Kristalle wurde ein Vergleich mit Referenzaufnahmen aus der Literatur vorgenommen. Von den hergestellten Membranen wurden zusätzlich Aufnahmen der Bruchflächen angefertigt. Mit EDX konnten das Si/Al-Verhältnis der Proben und die ausgetauschten Ionen nachgewiesen werden.

5.2.2 Röntgenfluoreszenz

Die Röntgenfluoreszenz RFA ist ebenfalls ein zerstörungsfreies Analyseverfahren. Das Funktionsprinzip entspricht der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Die Atome der Probe werden aber durch Strahlung, die von einer Röntgenröhre oder von einer radioaktiven Substanz stammt, zur Aussendung ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt.

Die RFA bedarf keiner besonderen Probenvorbereitung und ist so wesentlich einfacher und schneller durchzuführen als die EDX in einem Rasterelektronenmikroskop. Die RFA wurde insbesondere nach dem Ionenaustausch der Zeolithpulver zur Bestimmung des Gehaltes an Übergangsmetallen eingesetzt.

5.2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine der wichtigsten Methoden zur zerstörungsfreien Analyse von Festkörpern, die nicht als Einkristalle, sondern als kristalline, partiell kristalline und/oder amorphe Pulver anfallen.

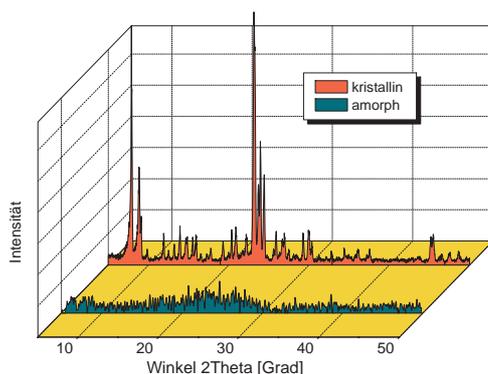


Abbildung 5.8: Pulverdiffraktogramm einer kristallinen und einer amorphen Alumosilicatprobe

Pulverdiffraktogramme (siehe Abbildung 5.8) liefern Informationen über die Kristallinität, Orientierung, Defekte und die Zusammensetzung von Proben.

Die Röntgenquanten der verwendeten Primärstrahlung ($\text{Cu - K } \alpha$) treffen auf die Probenatome und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Diese Atome senden eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz der Anregungsstrahlung aus. Die regelmäßige Anordnung von Atomen (Streuzentren) im Kristallgitter ruft Interferenz der von benachbarten Atomen ausgehenden Strahlung hervor. Es kommt zu Beugungsmaxima und Beugungsminima, die anhand des Pulverdiffraktogramms sichtbar gemacht werden. Die Beugungswinkel der am Kristallgitter gebeugten Strahlen werden vermessen und sind charakteristisch für jede Kristallstruktur. Alle neu synthetisierten Zeolithpulver und zeolithischen Membranen wurden zuerst mit dieser Methode untersucht und mit Referenzproben verglichen. Amorphe und teilmorphe Proben wurden in der Regel aussortiert und nicht weiter vermessen.

5.2.4 Infrarotspektroskopie

Eine weitere Methode der Charakterisierung von Katalysatoren ist die Infrarotspektroskopie. Als Ergänzung zur Röntgenbeugung lassen sich hier weitere Details zum Aufbau des Molekülgitters finden. Die einzelnen Gitterschwingungen sind gut aus den unterschiedlichen Banden insbesondere im mittleren Infrarotbereich (MIR) zu finden (Abbildung 5.9) [126].

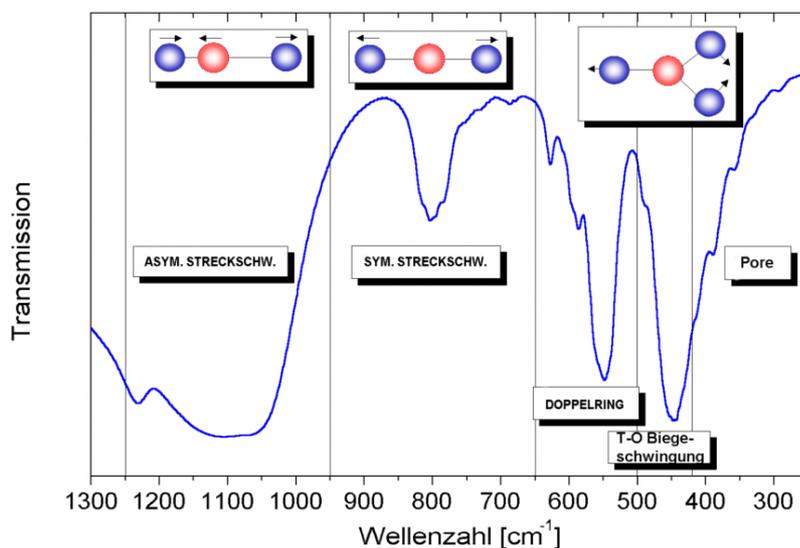


Abbildung 5.9: MIR-Spektroskopie von Zeolithen

Das Infrarotspektrum enthält weitere Informationen über ausgetauschte Kationen an bestimmten Gitterplätzen, das Si/Al-Verhältnis und die Kristallinität [127–129].

Frunza et. al. [130] stellten in Übereinstimmung mit XRD-Untersuchungen eine Abhängigkeit des Verhältnisses der Banden bei 450 und 550 cm^{-1} von der Kristallinität von Zeolithproben fest. Je höher dieses Verhältnis ist, um so besser ist die Probe kristallisiert.

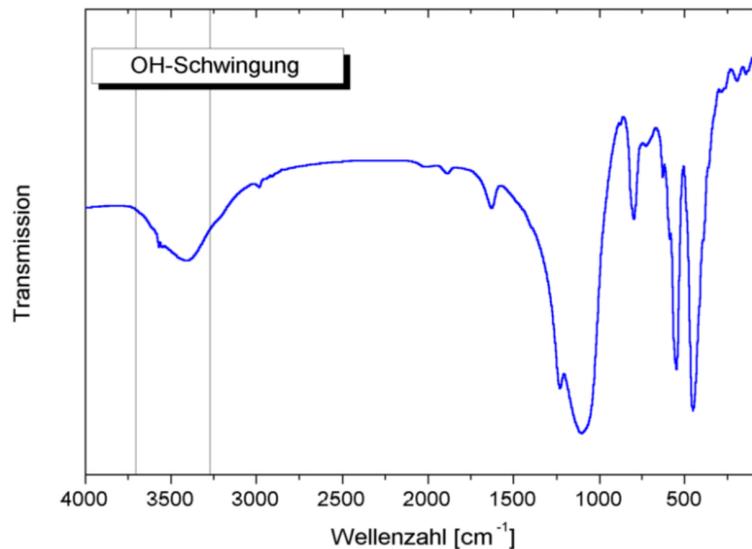


Abbildung 5.10: Acide Zentren im ZSM-5

Die Charakterisierung der aciden Zentren (Abbildung 5.10) von Zeolithen mittels IR-Spektroskopie beschreibt E. Löffler ausführlich [131]. Die ausgeprägte Bande der OH-Schwingung im Bereich von 3600 cm^{-1} (siehe Abbildung 5.10) lässt sich als verlässliches Kennzeichen für die sauren Eigenschaften von ausgetauschten Zeolithen verwenden.

Die Zeolith-Proben wurden in KBr (Messbereich: 6500 – 400 cm^{-1}) und in PE (Polyethylen, Messbereich: 400 – 50 cm^{-1}) eingebettet. Die besten Spektren wurden im Vakuum erhalten, dabei konnten die störenden Einflüsse von CO_2 und Wasser reduziert werden.

Die IR-Spektroskopie findet besonders in der in situ Katalysatorforschung breite Anwendung. Die Probenuntersuchung erfolgt direkt am Ort der chemischen Reaktion. Mit entsprechenden Sondenmolekülen sind weitere Informationen zur Struktur und Reaktionsprinzipien aus den Spektren ablesbar.

5.3 Synthese der Pulver

5.3.1 Synthese ZSM-5

Die Synthese des ZSM-5 wurde von Argauer und Landolt erstmals detailliert beschrieben [132]. In veränderlichen Zusammensetzungen erfolgte die Hydrothermalsynthese aus den Ausgangsstoffen: Cab-O-Sil (disperses SiO_2) bzw. Ludox AS 40 (kolloidales SiO_2), Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) als Template, NaAlO_2 , NaOH und H_2O . In einer Lösung von NaOH in H_2O wurde SiO_2 suspendiert und anschließend eine Lösung von Tetrapropylammoniumbromid in Wasser zugegeben. Danach wurde unter starkem Rühren eine Lösung von Natriumaluminat in 10 g H_2O hinzugegeben, bis das Gel homogen war. Der pH-Wert der Syntheselösung sollte zwischen 11 und 12 liegen. Das Volumen der Syntheselösung betrug etwa 120 ml, bedingt durch die Größe des eingesetzten Autoklaven (150 ml). Die Kristallisation erfolgte oberhalb $150\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Edelstahlautoklaven über 72 h. Der hierbei entstehende Zeolith hat ein Si/Al-Verhältnis von etwa 60. Die Variation der Menge an Natriumaluminat erlaubt eine Einstellung dieses Verhältnis auf Werte zwischen 10 und 150. Die allgemeine chemische Zusammensetzung des Zeolith ZSM-5 lautet: $(\text{TPA}, \text{Na})_2\text{O} \cdot 0.5 - 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 20 - 100 \text{ SiO}_2 \cdot 1 - 500 \text{ H}_2\text{O}$.

Die Tabelle 5.1 enthält eine Übersicht der unterschiedlichen Syntheseansätze.

Tabelle 5.1: ZSM-5 Synthesen, Angaben in [g]

Probe	SiO_2	TPABr	Base	H_2O	NaAlO_2	T [$^\circ\text{C}$]	t [h]
DN1	9.24 ^D	2.08	1.42 [†]	100	0.24	180	72
DN2	13.73 ^K	2.40	1.11 [†]	113	1.98	180	72
DN3	9.23 ^D	2.07	1.36 [†]	101	0.16	150	72
DN4	11.00 ^K	4.74	6.24 [‡]	90	0.48	180	144
DN5	13.30 ^D	2.41	—	105	1.94	180	72
DN6	9.55 ^K	4.77	6.25 [‡]	90	0.45	180	144
DN7	10.31 ^K	4.67	6.25 [‡]	90	0.95	180	72
DN8	15.00 ^K	4.50	6.25 [‡]	90	2.50	180	144
Sil1-14	9.24 ^D	2.07	1.36 [†]	100	0.16	180	120
AS1-6	9.55 ^K	4.67	6.25 [‡]	90	0.45	180	144

^D-disperses Cab-O-Sil, ^K-kolloidales AS-40, [†]- NaOH -Lösung, [‡]- NH_3 -Lösung

Die Proben wurde nach der Synthese mehrfach mit Wasser gewaschen, abfiltriert und im Trockenschrank bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Anschließend wurde die Kristallinität mit der Pulverdiffraktometrie überprüft. Kristalline Proben wurden im Rohofen bei $560\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon und synthetischer Luft mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} kalziniert. Dabei konnten die Template rückstandsfrei aus den Poren und Hohlräumen des Zeolithen gebrannt werden. Diese Art der Kalzinierung

vermeidet bei den meisten Zeolithen das Auftreten umfangreicher Gitterschädigungen. Diese Prozedur wurde solange durchgeführt, bis die Pulver komplett weiß waren. Diese Zeolithe wurden dann für den Ionenaustausch und die katalytischen Untersuchungen weiter verwendet.

Für die Synthese sehr kleiner Kristalle wurde ein Syntheseansatz bestehend aus: 88 g H₂O, 25.11 g SiO₂ AS-40, 0.13 g NaOH in 10 g H₂O, 16 ml Tetrapropylammoniumhydroxid und 11 g Al₂(SO₄)₃ eingesetzt. Die Lösung wurde über 24 h bei 180 °C in den Autoklaven gegeben. Die so hergestellten Zeolithe tragen die Bezeichnung „TP1 – 4“.

5.3.2 Synthese Silicalit-1

Der Silicalit-1 ist topologisch eng mit dem ZSM-5 verwandt. Die Synthese des Zeolithen erfolgte in Anlehnung an das US Patent von 1977 [133]. Der Silicalit enthält kein Aluminium im Gerüst. Die Kristallgröße kann mit der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe im Bereich zwischen 4 und 160 µm variiert werden [134]. Die Kristallisation erfolgt schneller als beim ZSM-5. Das Synthesegel bestehend aus: SiO₂ = 10 g, TPABr = 2.1 g, NaOH = 0.95 g, H₂O = 125 g wurde unter ständigem Rühren 24h vorgealtert und dann 12 h unter autogenem Druck bei 180 °C im Autoklaven zur Kristallisation gebracht. Anschließend wurde das Produkt mit destilliertem Wasser gewaschen, abfiltriert und getrocknet. Die Kalzinierung wurde bei 550 °C im Rohröfen unter synthetischer Luft über 12 h durchgeführt und dabei, analog der ZSM-5 Synthese, das Templat entfernt. Die allgemeine Formel der chemischen Zusammensetzung lautet: (TPA)₂O · Na₂O · 48 SiO₂ · H₂O. Diese Pulver wurden mit „S1 – 8“ bezeichnet.

5.3.3 Synthese Zeolith-A

Das Synthesegel für die Herstellung des Zeolith-A bestand aus: 9.6 g Kieselöl (30 % SiO₂), 3.6 g Natriumaluminat, 80 g Tetramethylammoniumhydroxid und 100 g H₂O und wurde über 48 Stunden bis zur Homogenität gerührt [135]. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 21 Tagen bei 78 °C im Klimaschrank. Danach wurde der gebildete Niederschlag mit destilliertem Wasser gewaschen, abfiltriert und wasserfrei getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte bei maximal 560 °C im Rohröfen analog der MFI-Synthesen. Zeolith-A (Bezeichnung „ZA1-ZA6“) besitzt die Zusammensetzung: {Na₁₂[Al₁₂Si₁₂O₄₈] · 27 H₂O}₈.

5.4 Synthese der Zeolith-Membranen

5.4.1 Synthese auf unbehandelten Substraten

Für die Synthese von zeolithischen Membranen wurden Substrate aus Al_2O_3 und TiO_2 (inocermic GmbH Hermsdorf) mit Porengrößen von $7\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$, $200\ \text{nm}$ und $5\ \text{nm}$ eingesetzt (siehe Anhang). Angefertigt in den Durchmessern $16\ \text{mm}$, passend zur Permeationsmesszelle und $5\ \text{mm}$ für die Sensorgehäuse. Diese scheibenförmigen Träger in der Stärke von $1\ \text{mm}$ wurden mit einem Laserstrahl geschnitten.

Die Reinigung erfolgte in Aceton und destilliertem Wasser im Ultraschallbad. Anschließend wurden die Substrate getrocknet und zum Teil wiederholt gereinigt. Die Syntheselösungen entsprachen den Zusammensetzungen der Pulveransätze. Während der Gelalterung wurden die gereinigten Substrate im Synthesegel mitgerührt. Nach $24\ \text{h}$ wurden die Lösungen in den Autoklaven überführt und die Substrate dort an unterschiedlichen Orten platziert. Die günstigste Anordnung der Substrate war auf dem Boden des Gefäßes. Allerdings war der Platz nur ausreichend für eine 16-mm -Membran, so dass für mehrere Membranen der Teflonhalter zum Einsatz kam.

Nach der Synthese wurden die Membranen dem Autoklaven entnommen, vorsichtig gewaschen und getrocknet. Die Kalzinierung im Rohrofen wurde zur Vermeidung von thermischen Spannungen mit einer Aufheizrate von $0.5\ \text{K}\ \text{min}^{-1}$ auf $550\ ^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft durchgeführt.

Die nachfolgende Tabelle 5.2 enthält eine Zusammenstellung der nach der ZSM-5-Synthese-Vorschrift hergestellten Membranen. Nach dem Auffüllen mit destilliertem Wasser betrug das Gesamtvolumen der Syntheselösung jeweils $120\ \text{ml}$.

Tabelle 5.2: Membransynthese ZSM-5

Membran	SiO_2 [g]	TPABr [g]	NaOH [g]	Al_2O_3 [g]	Zeit [h]
MA1/2	9.24	2.07	1.36	0.16	72
MA3/4	4.62	1.03	0.68	0.10	72
MA5/6	2.31	0.80	0.40	0.10	144
K1-6	9.24	2.07	1.36	0.16	72
K7-8	2.31	1.00	0.50	0.08	72
K9-16	4.62	1.03	0.68	0.10	72

Die Membranen MA1-4 wurden dreimal nacheinander in der oben angegebenen Weise im Autoklaven mit Zeolithen beschichtet. Weiterhin wurden Versuche unternommen, um Silicalit-1-Membranen (S1-4) und Membranen mit sehr kleinen Kristallen (TP 1-4) herzustellen. Dabei wurden die gereinigten Substrate zusätzlich zur Syntheselösung der Zeolithpulver gegeben. Das gleiche Verfahren

wurde bei der Herstellung der Zeolith-A-Membranen (ZA1-6) angewendet, allerdings wurden die Synthesenzeiten von 21 (ZA12) auf 13 (ZA56), 11 (ZA34) und 5 Tagen (ZA3) verkürzt.

Im Kapitel 3 wurde die Kristallisation auf Oberflächen bereits detailliert beschrieben. Zur besseren Kristallisation des Zeolith-Films auf den keramischen Trägermaterialien wurden zwei Varianten näher untersucht: die Seeding-Technik und die Kristallisation auf mit Aluminium beschichteten Substraten.

5.4.2 Vorbehandlung der Substrate mit Aluminium

Die bereits erwähnten Substrate von inocermic wurden ebenfalls für die nachfolgenden Synthesen verwandt. Nach der Reinigung der keramischen Träger erfolgte die Bedampfung mit Aluminium in einer Schichtdicke zwischen 100 und 200 nm im Hochvakuum (5 - 15 min bei 100 - 150 W) [136]. Die Reaktionslösungen waren analog den Cab-O-Sil- und AS40-Ansätzen zusammengesetzt. Auf den Zusatz einer Aluminiumquelle wurde verzichtet. Die Tabelle 5.3 enthält eine Zusammenstellung dieser Synthesen.

Tabelle 5.3: Membran-Synthesen auf Al-beschichteten Substraten

Membran	SiO ₂ [g]	TPABr [g]	NaOH [g]	H ₂ O [g]	Zeit [h]
Cab1	4.62	1.03	0.68	100	120
Cab2	4.62	1.03	0.68	100	360
Cab3	4.62	1.03	0.68	100	72
Cab4	4.62	1.03	0.68	100	120
Cab5	4.62	1.03	0.68	100	96
Cab6	2.34	1.27	0.60	120	72
Cab7	9.24	2.07	1.36	100	120
Cab8	9.24	2.07	1.36	100	120
CabK2	9.24	2.07	1.36	100	120
AS2	37.55 ^K	3.48	0.90‡	54.6	144
AS3	37.55 ^K	3.48	1.00‡	64.6	144

^K-kolloidales AS-40, ‡-NH₃-Lösung

Membranen, die nicht vollständig mit einem Zeolithfilm bewachsen waren, wurden ein weiteres Mal der Synthese unterzogen. Nach erfolgreicher Synthese wurden die Membranen zur Entfernung des Templates vorsichtig kalziniert. An den Membranen aus der CabK2-Synthese wurde zusätzlich ein H-Austausch mit NH₄NO₃ durchgeführt.

5.4.3 Vorbehandlung durch Seeding

Bei der Seeding-Technik wird eine Lösung, die bereits Zeolithkristalle enthält, zur Vorbehandlung der Substrate benutzt. Dabei werden Keimbildung und Kristallwachstum getrennt (siehe Kapitel 4). Die Seedlösung wurde in abgewandelter Form nach Lai und Gavalas [103] bestehend aus 3.0 g Cab-O-Sil, 10.15 g TPAOH, 0.16 g NaOH und 50 ml H₂O angesetzt. Die Lösung wurde für mindestens 48 h bei 95 °C im Autoklaven belassen und anschließend die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag zentrifugiert und wieder in destilliertem Wasser aufgenommen. Die gereinigten Substrate wurden für eine Stunde in einem Ultraschallbad mit dieser Lösung infiltriert. Danach erfolgte die Trocknung der so vorbehandelten Substrate an der Luft und anschließend eine Temperung bei 250 °C im Trockenofen für eine Stunde. Nach dieser Prozedur wurden die Substrate nochmals mit H₂O gewaschen und bei 110 °C getrocknet. Die Zeolithsynthese erfolgte analog der Vorschrift für den Zeolith ZSM-5, aber mit kolloidalem SiO₂ (AS-40). Die Membranen wurden vor der Überführung in den Autoklaven 24 h in dieser Lösung unter Rühren aufbewahrt. Die Synthese im Autoklaven dauerte 5 Tage bei 180 °C. Die fertigen Membranen (Seed1-5/10) wurden gewaschen, getrocknet und sorgfältig kalziniert.

Für die Synthese der Membranen Seed6/7-Co und Seed8/9-Zn wurde 1/10 des ZSM-5-Ansatzes und zusätzlich eine 0.06 N Lösung des jeweiligen Metallchlorides, bezogen auf 105 ml Syntheselösung, eingesetzt.

5.5 Ionenaustausch der Zeolithe

Um die kalzinierten Zeolithe in ihre Brønsted-sauren H-Formen zu überführen, wurden zunächst die durch die Synthese eingebrachten Alkali-Ionen möglichst weitgehend mit NH₄⁺ ausgetauscht. Dazu wurden die Zeolithpulver der ZSM-5-Synthesen Sil 1–14 in eine 3 molare Lösung von NH₄NO₃ in H₂O suspendiert. Der H-Austausch wurde unter ständigem Rühren im Erlenmeyerkolben bei 60 °C dreimal nacheinander durchgeführt. Die in der Lösung enthaltene Stoffmenge an NH₄⁺-Ionen entsprach in etwa der 100-fachen Stoffmenge an austauschbaren Kationen. Nach jedem Austausch wurden die Pulver abgesaugt und getrocknet. Anschließend wurden die ausgetauschten Zeolithe im Rohofen bis 500 °C (5 K min⁻¹) im Argonstrom vorsichtig getrocknet. Die so behandelten Proben wurden mit „Sil H+“ bezeichnet.

Der H-Austausch der Membranen wurde gemeinsam mit den Pulvern durchgeführt, da unter den milden Bedingungen des Austausches keine Schädigungen der Zeolith-Filme zu erwarten waren. Die anschließende Kalzinierung erfolgte jedoch getrennt mit einer wesentlich geringeren Aufheizrate (0.1 K min⁻¹).

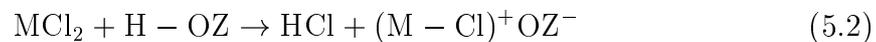
Zum Metall-Kationenaustausch wurden Metallhalogenide bzw. -acetate von Co, Zn, Sn, Cu, Ni, Nd, La und Er in wässrigen Lösungen verwendet (siehe Ta-

Tabelle 5.4: Ionenaustausch der hergestellten Zeolith-Pulver

Probe	Zeolith	Metallsalz	Zeit [h]	Reduktion
Z-Sn-1/2/3	Sil-3	SnCl ₂	48-	H ₂
Z-Sn-4/5/6	AS1-2	SnCl ₂	144	
Z-Zn-1/2/3	Sil-3	ZnCl ₂	48-	H ₂
Z-Zn-4/5/6	AS1-2	ZnCl ₂	144	
Sil-Zn	Sil1H+	Zn(CH ₃ COO) ₂	48	H ₂
Sil2-Zn	Sil2H+	ZnCl ₂	FK	
Z-Co-1/2/3	Sil-3	CoCl ₂	48-	H ₂
Z-Co-4/5/6	AS1-2	CoCl ₂	144	
Sil-La	Sil4/5/7	LaCl ₃	16	H ₂
Sil2-La	Sil2H+	LaCl ₃	FK	
Sil-Nd	Sil4/5/7	NdCl ₃	16	H ₂
Sil-Er	Sil4/5/7	ErCl ₃	16	H ₂
Sil4-Cu	Sil4	CuCl ₂	144	
Sil9/10/H+/Cu	Sil9/10/H+	CuCl ₂	144	H ₂
Sil5-Ni	Sil5	NiCl ₂	144	
Sil9/10/H+/Ni	Sil9/10/H+	NiCl ₂	144	H ₂

FK-Festkörperionenaustausch

belle 5.4). 0.5 g Zeolith wurden in einem Rundkolben eingewogen und mit 50 ml einer 0.6 N Metallsalzlösung versetzt. Bei einer Temperatur von 80 °C erfolgte der Ionenaustausch unter Rühren und unter Rückfluss, um der Verdunstung des Wassers vorzubeugen. Nach Austauschzeiten zwischen 12 und 144 h wurden die Pulver abgesaugt und im Trockenschrank getrocknet. Danach wurden diese Proben im Rohrofen auf 500 °C geheizt (5 K min⁻¹) und mindestens 6 h bei dieser Temperatur gehalten. Dabei wird aus dem Zeolithen HCl freigesetzt. Das Tempern ist beendet, wenn kein HCl mehr nachgewiesen wird. Die Freisetzung von HCl wird durch folgende Gleichung (5.2) beschrieben:



Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität der eingetauschten Metalle wurde ein Teil der Zeolithe im Wasserstoff-Strom bei 500 °C reduziert.

Eine weitere Variante ist der Festkörperionenaustausch nach Kucherov und Slinkin [52]. Durch Verreiben eines Metallsalzes im Mörser und anschließender Verpressung und Kalzinierung kann ebenfalls ein Ionenaustausch hervorgerufen werden. Bevorzugt wird in dieser Arbeit jedoch der wässrige Austausch, der auch schonender für die bestehende Gitterstruktur des Zeolithen ist.

5.6 Präparation der Sensoren

Zur Untersuchung der Eignung der hergestellten Pulver und Membranen für die Gassensorik wurden kommerzielle Gassensoren modifiziert. Die Pulver wurden verpresst und anschließend wieder zermörsert, um eine Körnung von etwa $0.3 \mu\text{m}$ zu erhalten. Die Zeolithpulver (etwa 50 mg) wurden dann in die verjüngte Spitze der Sensorkappe zwischen engmaschigen Metallnetzen eingebracht. Diese

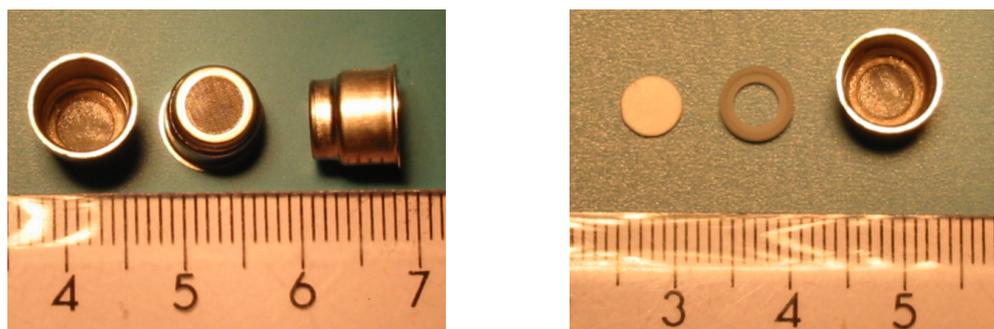


Abbildung 5.11: Linkes Bild: Sensorkappe mit Zeolithpulver. Rechtes Bild: Sensorkappe mit Membran.

Metallnetze wurden fest mit der Sensorkappe verlötet. Die Membranen mit einem Durchmesser von 5 mm wurden in einen Keramikring gepresst, der passgenau für die Sensorkappe angefertigt wurde. Dieser Ring wurde anschließend mit einem Keramikkleber fest eingeklebt. Die beiden Abbildungen in 5.11 geben einen Eindruck von den Abmessungen der Sensorgehäuse.

Durch die Abmessungen des Sensorchips stand allein der Platz in dem schmalen Ring der Sensorkappe für Einbauten zur Verfügung. Die Sensoren wurden vor der Modifizierung am Sensormessplatz vermessen und Kennlinien bei bestimmten Gaskonzentrationen aufgenommen. Sensoren mit großer Drift des Sensorsignals wurden aussortiert und nicht modifiziert.

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

6.1 Synthese der Zeolith-Pulver

6.1.1 Zeolith ZSM-5-Pulver und Ionenaustausch

Alle Zeolith-Pulver wurden in verschiedenen Stadien der Synthese mit unterschiedlichen Methoden der Charakterisierung von Festkörpern eingehend untersucht. Erstes und entscheidendes Kriterium für eine erfolgreiche Synthese war die Kristallinität einer Probe. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen und anschließendem Vergleich mit der Literatur [137,138] sowie mit Referenzproben der Firmen Degussa und Grace konnten die Beugungsmuster der Zeolithe eindeutig zugeordnet werden. Die charakteristischen Intensitäten des MFI Zeolithen treten bei den angegebenen Millerschen Indizes auf. Die höchste relative Intensität der nicht-kalzinierten Proben ist bei (501) zur erkennen, die der kalzinierten Proben bei (011).

Die Synthese des Zeolithen ZSM-5 wurde durch Variation des Syntheseansatzes (Eduktzusammensetzungen, Temperatur und Zeit der Kristallisation) optimiert. Anhand der Pulverdiffraktogramme lassen sich die beste Ausgangsmischung und die bevorzugten Reaktionsbedingungen zusammenstellen. In der Abbildung 6.1 ist eine Zusammenfassung dieser Auswahl zu sehen. Die Herstellungsverfahren für die Probe DN3 (Sil1-14, Cab-O-Sil) brachte das beste Ergebnis. Das so erhaltene Pulver hat eine Zusammensetzung von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54 \text{SiO}_2$. Im Vergleich mit Referenzproben beträgt die Kristallinität der Proben zwischen 85 % und 95 %. Die Kristallinität kann durch folgende Gleichung (6.1) aus der Intensität eines markanten Peaks (011) bzw. (501) berechnet werden [139]:

$$\text{Kristallinität} = \frac{\text{Intensität Peak (hkl) der Probe}}{\text{Intensität Peak (hkl) Standard}} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

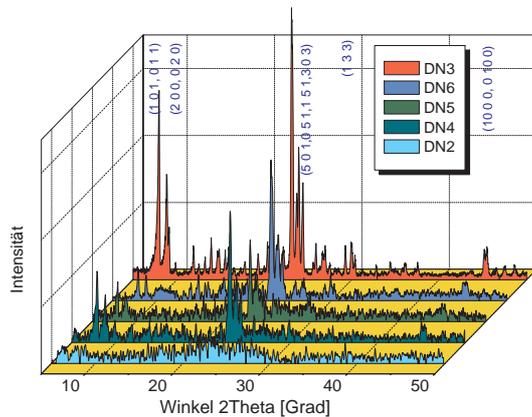


Abbildung 6.1: Pulverdiffraktogramm verschiedener Synthesen von unterschiedlichen Zeolith-ZSM-5-Proben

Wandelt sich nicht das gesamte amorphe Gel während der Kristallisation um, so entstehen unschärfere Peaks und das Peak-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtert sich. Dies ist sehr deutlich an der Probe DN2 zu sehen, die amorph ist. Der Vergleich unterschiedlicher Si-Quellen (siehe Abbildung 6.2) ergab das bessere Kristallisationsverhalten für hochdisperses SiO_2 (Cab-O-Sil), im Gegensatz zu kolloidalem SiO_2 (AS-40).

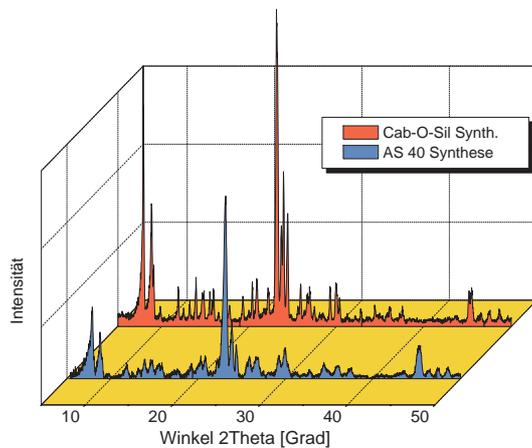


Abbildung 6.2: Pulverdiffraktogramm von Proben mit unterschiedlichen Si-Quellen

Nach der Trocknung wurden die kristallinen Zeolithpulver zur Entfernung des organischen Templates im Rohrofen kalziniert. Oberhalb $500\text{ }^\circ\text{C}$ verbrennen diese organischen Verbindungen rückstandsfrei. Der Kalzinierungsprozess konnte in der Regel beendet werden, wenn die Pulver durchgehend weiß und damit Kohlenstofffrei waren. Durch schonendes Aufheizen in synthetischer Luft oder Schutzgas konnte eine thermische Schädigung der Zeolithstruktur (siehe Abbildung 6.3) weitgehend vermieden werden.

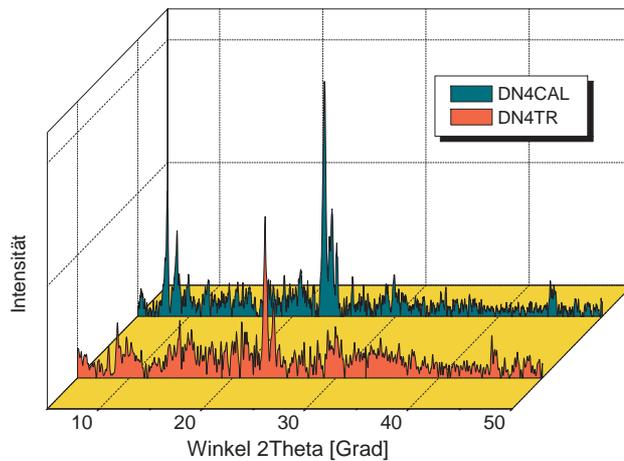


Abbildung 6.3: Pulverdiffraktogramm einer ZSM-5-Probe vor und nach der Kalzinierung

Durch den Ionenaustausch kann die Zeolithstruktur weitere Strukturschädigungen erleiden. Dabei werden die nach der Synthese und Kalzinierung enthaltenen Kationen (meist Na^+ - und H^+ -Kationen) ersetzt. In Abbildung 6.4 ist ein Vergleich von H-ausgetauschten Zeolithproben zu sehen.

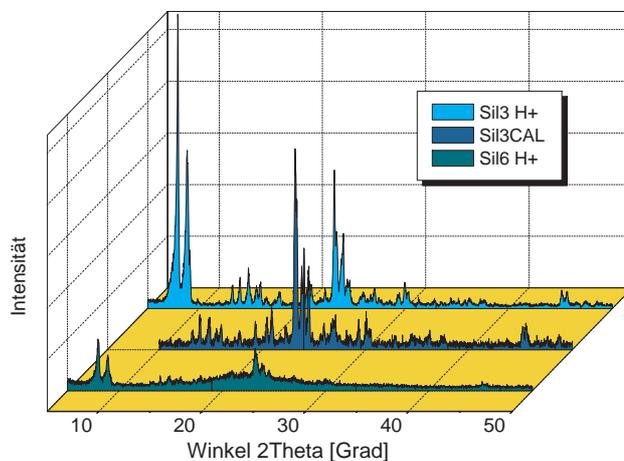


Abbildung 6.4: Pulverdiffraktogramm einer ZSM-5-Probe nach Kalzinierung und H-Austausch

Die Probe SiI6 H⁺ wurde bei erhöhter Temperatur (100 °C) mit NH_4NO_3 behandelt und anschließend mit einer höheren Aufheizrate (15 K min^{-1}) im Rohofen kalziniert. Das Pulverdiffraktogramm zeigt deutliche Unterschiede zu dem im schonenderen Verfahren ausgetauschten Zeolithen SiI3 H⁺. Diese Aussagen werden durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt (Abbildung 6.5, 6.6). Wahrscheinlich haben sich im Verlauf der Synthese diese Strukturschäden manifestiert. Daneben ist ein REM-Bild eines optimal hergestellten Zeolithen

ZSM-5 abgebildet. Die gleichmäßig gewachsene Form des Kristalls ist gut erkennbar. Die Kristallitgröße beträgt in beiden Fällen etwa $3\ \mu\text{m}$. Der hexagonal prismatische Kristallhabitus ist für einen Pentasilzeolithen typisch [139]. Durch Variation des Syntheseansatzes ist es möglich, Zeolithkristalle mit Längenabmessungen über $10\ \mu\text{m}$ zu züchten. Mit steigendem Aluminiumgehalt kann der ZSM-5 Kristall zusätzlich Deformationen aufweisen.

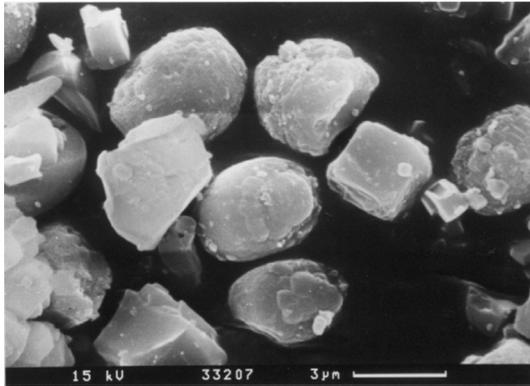


Abbildung 6.5: REM-Aufnahme: Perstrukturschäden einer ZSM-5-Probe, H-ausgetauscht

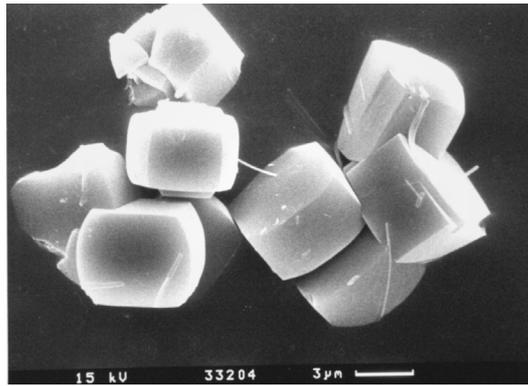


Abbildung 6.6: REM-Aufnahme: Perfekter Kristall einer ZSM-5-Probe, H-ausgetauscht

Die Synthese kleiner Kristalle mit Tetrapropylammoniumhydroxid als Templat führte zu Proben mit einem hohen amorphen Anteil. Die Idee war hier, mit Hilfe sehr kleiner Kristalle ein besseres Wachstum in den Poren zu erhalten. Durch die geringe Kristallinität der erhaltenen Pulver wurde diese Synthesevariante jedoch nicht mehr für die Herstellung von Membranen verwendet, da die Synthese nach dem Cab-O-Sil-Ansatz wesentlich bessere Ergebnisse erbrachte.

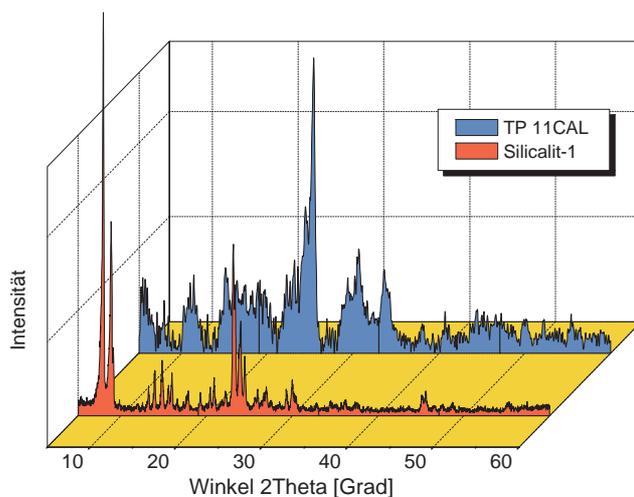


Abbildung 6.7: Pulverdiffraktogramm einer Probe des Syntheseansatzes TP (Tetrapropylammoniumhydroxid als Templat) und als Vergleich eine Probe aus dem Silicalit-1-Ansatz

In Kapitel 5 wurde bereits auf die Methode der IR-Spektroskopie verwiesen. Aus den infrarotspektroskopischen Untersuchungen sind neben der Kristallinität einer Probe auch saure Zentren und ausgetauschte Kationen ersichtlich. In Vorbereitung der Aufnahme der IR-Spektren wurden Versuche durchgeführt, um die besten Verdünnungsverhältnisse (Einbettungsverhältnisse) der herzustellenden Presslinge aus KBr und Polyethylen (PE) zu finden. Ausgeprägte Absorptionsbanden ohne Sättigungseffekte in den Transmissionsspektren wurden bei KBr mit 250:1 und bei PE mit 100:1 erreicht. Beide Teilspektren wurden in Absorption umgerechnet und anschließend aneinander gesetzt. In der Abbildung 6.8 sind Zeolithproben mit unterschiedlichen Gerüstaluminiumgehalten zusammengestellt. Die OH-Schwingungsbande bei etwa 3600 cm^{-1} ist am deutlichsten bei höheren Al-Gehalten ausgeprägt.

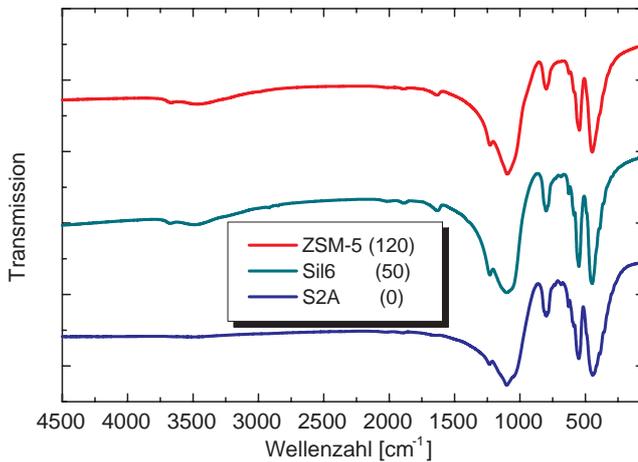


Abbildung 6.8: IR-Spektren zur Bestimmung der Kristallinität der Proben; (unterschiedlicher Al-Gehalt der Proben in Klammern); Verhältnis der Schwingungsbanden beträgt bei der Probe ZSM-5: $\frac{550}{450} = 73$, bei der Probe Sil6 = 81; bei der Probe S2A = 85; Probe S2A enthält kein Aluminium

Die Kristallinität anhand der Banden bei 550 und 450 cm^{-1} ist bei allen Zeolithproben sehr gut. Vergleichende Pulverdiffraktogramme dieser Proben bestätigen dieses Ergebnis.

Die folgenden Transmissionsspektren (Abbildung 6.9) von H^+ -ausgetauschten Pulvern lassen deutliche Unterschiede in der Kristallinität erkennen. Die mit kolloidalem SiO_2 hergestellte Probe zeigt, wie schon im Pulverdiffraktogramm (Abbildung 6.2), einen mehr amorphen Charakter.

Die Infrarot-Spektren der verschiedenen Zeolith-Proben belegen sehr deutlich die Eignung dieser Untersuchungsmethode für ein erstes Beurteilen der Kristallinität und der sauren Eigenschaften der Zeolithe. Von Vorteil sind hierbei der Einsatz einer nur geringen Menge an Probenmaterial und die relativ kurzen Messzeiten.

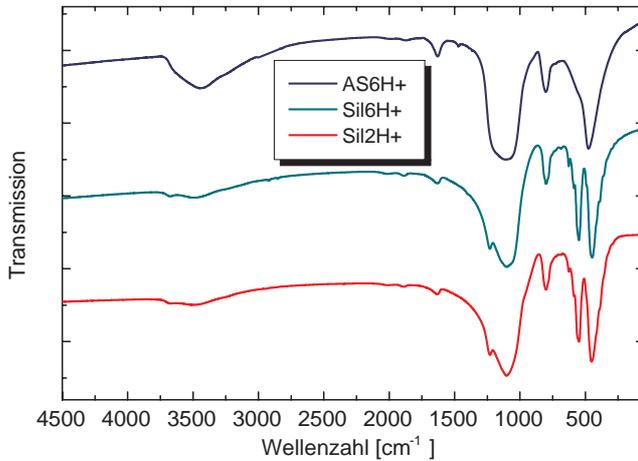


Abbildung 6.9: IR-Spektren von unterschiedlichen Zeolith-Pulvern nach NH₄-Austausch; AS6H⁺ zeigt wenig Kristallinität

Der Eintausch der Metall-Kationen in die Zeolith-Pulver (ZSM-5) verlief ohne weitere Strukturschädigungen. Die thermische Behandlung und anschließende Reduzierung im Wasserstoffstrom führte nicht zum Verlust der Kristallinität. Dies belegen die Pulverdiffraktogramme der Abbildungen 6.10 und 6.11.

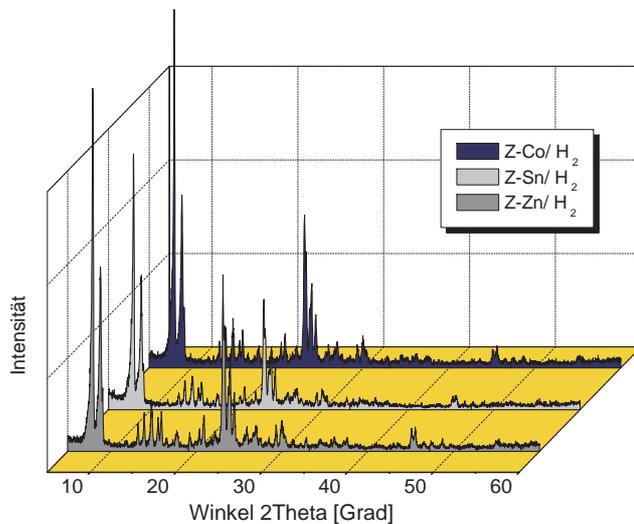


Abbildung 6.10: Pulverdiffraktogramme von Proben nach dem Eintausch von Co, Sn und Zn mit anschließender Wasserstoffreduktion

Durch Röntgenspektroskopie der Zeolithproben wurde der Gehalt an eingetauschten Metall-Kationen zu etwa 0.5 Ma.-% ermittelt. Die besten Ergebnisse des wässrigen Ionenaustausches wurden bei 80 °C über 144 h erreicht.

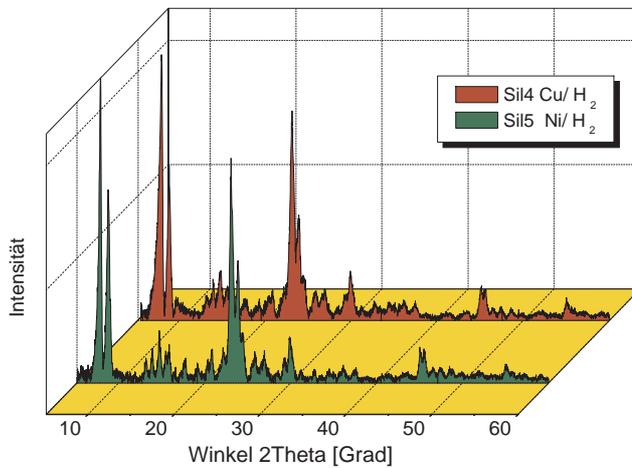


Abbildung 6.11: Pulverdiffraktogramme von Zeolith-Pulvern nach dem Ionenaustausch mit Ni beziehungsweise Cu, reduziert im H_2 -Strom

Durch die zu geringe Konzentration der eingetauschten Metall-Kationen im Zeolith war eine eindeutige Zuordnung dieser Metall-Komponenten zu bestimmten Intensitäten im Pulverdiffraktogramm nicht möglich. Neben feinverteilten metallischen Partikeln der eingetauschten Metalle wurden ebenso verschiedene Metall-Sauerstoff-Verbindungen gefunden.

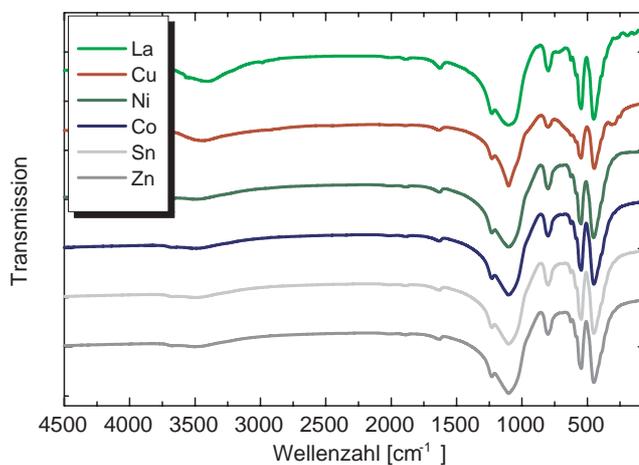


Abbildung 6.12: IR-Spektren von Zeolith-Pulvern, ausgetauscht mit unterschiedlichen Übergangsmetallen

Die Infrarotspektroskopie (Abbildung 6.12) konnte auch hier den Beweis erbringen, dass der Ionenaustausch die Zeolithstruktur nicht veränderte. Die charakteristischen Doppelschwingungsbanden für die TO_4 -Tetraeder deuten darauf hin, dass kein Gerüstaluminium während der Prozedur entfernt wurde [140]. Durch den Ionenaustausch kam es nur zu einer geringen Abnahme an sauren Zentren (Bande bei 3600 cm^{-1}).

Die Erhaltung der Kristallmorphologie und der Zeolith-Struktur nach dem Ionenaustausch unterstreicht die elektronenmikroskopische Aufnahme in Abbildung 6.13. Die Kristallgröße beträgt auch hier ca. $3 \mu\text{m}$.

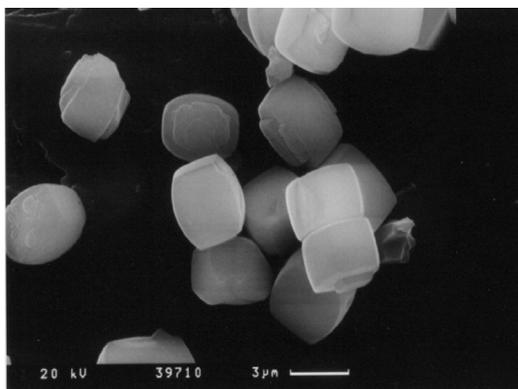


Abbildung 6.13: REM-Aufnahme der Probe Na-ZSM-5/Cu

Versuche zum Festkörper-Ionenaustausch erbrachten nicht die gewünschten Resultate. Der Gehalt an ausgetauschten Kationen lag unter 0.15 Ma.-% (EDX), und es traten eine Reihe von Strukturschädigungen auf. Der Variante des wässrigen Ionenaustausches wird daher in dieser Arbeit, auch wegen der einfacheren Handhabung, der Vorzug gegeben. Stärken und Schwächen dieser Austauschvariante werden ausführlich von Kromminga und von Karge et al. diskutiert [141,142].

6.1.2 Silicalit-1-Pulver

Die Pulverdiffraktogramme der Abbildung 6.14 lassen sich eindeutig Silicalit zuordnen. Die Intensitäten sind charakteristisch für MFI-Zeolithe.

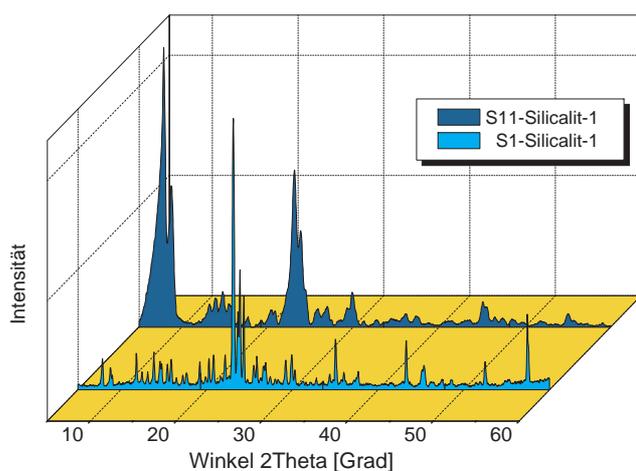


Abbildung 6.14: Pulverdiffraktogramme von Silicalit-1-Proben

Der Silicalit-1 ist eng mit dem ZSM-5 verwandt und zeigt daher ein vergleichbares Pulverdiffraktogramm. Silicalit-1 ist die Silicium-reiche Form dieses Zeolithen. Bei der Herstellung dieses Aluminium-freien MFI-Zeolithen sind die wesentlich kürzeren Synthesezeiten von Vorteil.

Die Kalzinierung verlief analog zu den ZSM-5-Synthesen, und es wurden auch hier Strukturschäden registriert.

Wohlgeformte Kristalle mit einer Kantenlänge über $4\ \mu\text{m}$ sind in der elektronenmikroskopischen Aufnahme (6.15) zu sehen. Der Kristallhabitus ist mit dem des ZSM-5 vergleichbar. Durch das fehlende Aluminium gibt es weniger Störungen der Kristallform [134].

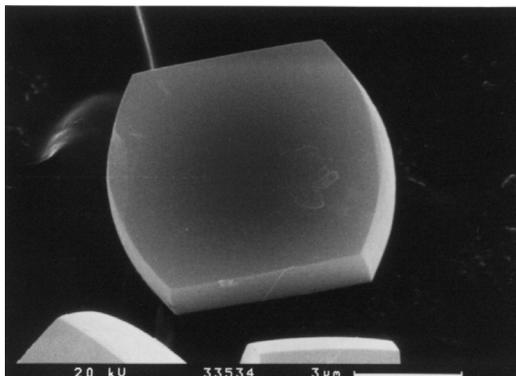


Abbildung 6.15: REM-Aufnahme einer Silicalit-1-Probe

In den gemessenen Infrarotspektren (Abbildung 6.16) sind die typischen Schwingungsbanden für MFI-Zeolithe zu erkennen. Zum Vergleich ist das Spektrum eines Aluminium-reichen ZSM-5 zu sehen.

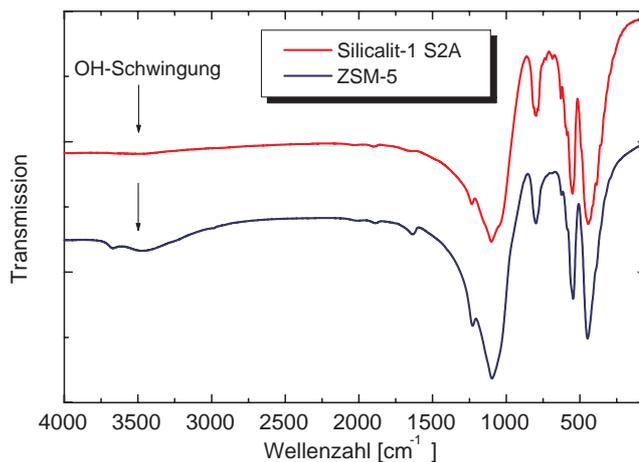


Abbildung 6.16: IR-Spektren einer Silicalit-1-Probe im Vergleich zu einer ZSM-5-Probe, beachtenswert ist die fehlende Bande der OH-Schwingung beim Al-freien Zeolithen

Deutliche Unterschiede sind im Bereich der OH-Schwingungsbanden zu erkennen. Der ZSM-5 besitzt im Gegensatz zum Silicalit-1 wesentlich stärkere

saure Eigenschaften. Der Zeolith Silicalit-1 zeichnet sich dagegen durch seinen ausgeprägten hydrophoben Charakter aus.

Die Pulver ZA (Zeolith-A) wurden nicht gesondert hergestellt, sondern direkt aus der Syntheselösung mit Substraten erhalten. Die langen Synthesenzeiten beim Zeolith A (bis 21 Tage) wurden so besser genutzt. Auf diese Zeolithe wird im nächsten Abschnitt bei der Synthese der Zeolith-Membranen näher eingegangen.

6.2 Synthese der Zeolith-Membranen

6.2.1 Substrate

Für die Synthese der Membranen wurden die schon beschriebenen Substratmaterialien γ - und α - Al_2O_3 sowie TiO_2 ausgewählt (Abbildungen 6.17 und 6.18).

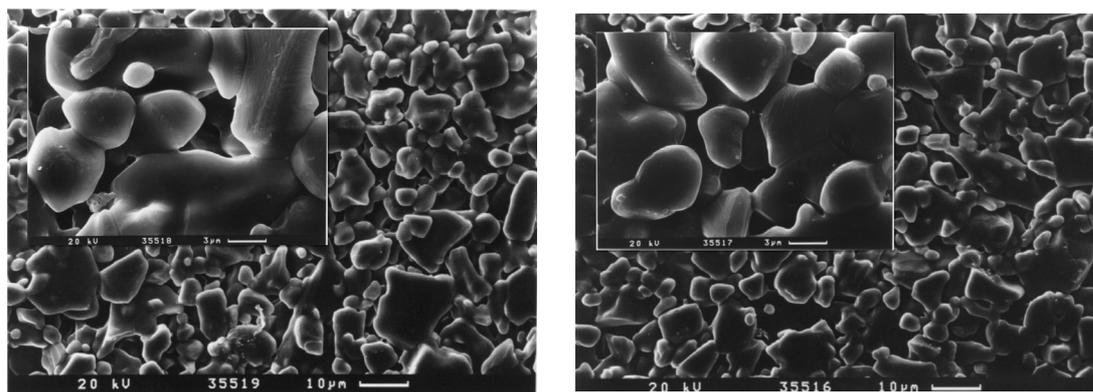


Abbildung 6.17: Linke REM-Aufnahme: α - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße: 3 μm); rechte REM-Aufnahme: TiO_2 -Substrat (mittlere Porengröße: 3 μm); das kleine Bild zeigt jeweils einzelne Poren in Vergrößerung

Diese Substrate sind schichtweise aufgebaut (siehe Kapitel 4). Die letzte, die Porengröße und damit auch die Permeation bestimmende Schicht, wird im Allgemeinen durch Sol-Gel-Techniken sowie durch Schlickerverfahren aufgebracht. Diese Prozesse sind sehr empfindlich, insbesondere bei sehr kleinen Poren, da durch Temperung Risse in der Oberflächenschicht der Substrate auftreten können.

In Abbildung 6.18 (rechtes Bild) sind Defekte einer durch Sol-Gel-Verfahren aufbrachten γ -Aluminiumoxidschicht (Porengröße 5 nm, Herstellerangabe) zu sehen. Solche Fehler der Oberflächenbeschichtung traten nur bei Substraten unterhalb von 200 nm Porengröße auf. Die defekten Substrate konnten durch Permeationsmessungen bereits vor der Synthese aussortiert werden.

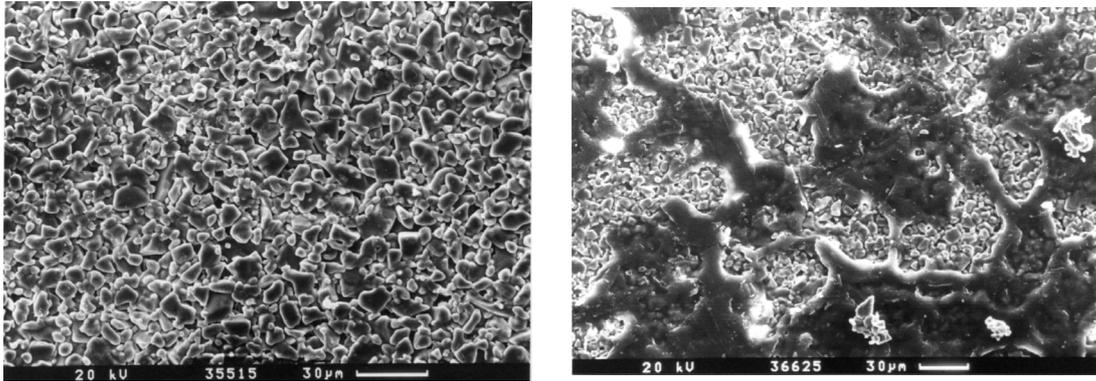


Abbildung 6.18: Linke REM-Aufnahme: α - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße: $3 \mu\text{m}$); rechte REM-Aufnahme: γ - Al_2O_3 -Substrat mit defekter Sol-Gel-Schicht (mittlere Porengröße: 5 nm), die Porenstruktur des Trägermaterials tritt hervor

6.2.2 MFI-Membranen auf unbehandelten Substraten

Die Synthese der ZSM-5-Membranen erfolgte mit dem bereits beschriebenen Syntheseansatz für die Pulver. Das Aufwachsen der Zeolith-Schicht auf die Substrate wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie (Abbildung 6.19) kontrolliert.

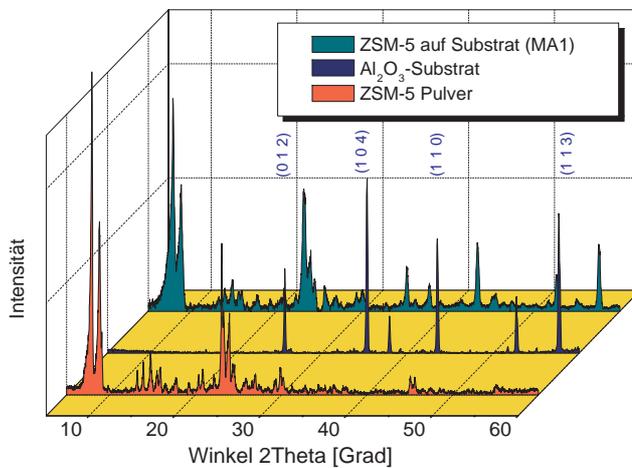


Abbildung 6.19: Pulverdiffraktogramm von Zeolith ZSM-5 (Probe MA1) auf einem α - Al_2O_3 -Substrat (200 nm mittlere Porengröße)

In der Abbildung 6.19 sind sowohl die Beugungsmuster des Zeolithen ZSM-5 als auch die des Al_2O_3 -Trägermaterials in der Membranprobe wiederzufinden. Die Millerschen Indizes der Hauptintensitäten des Aluminiumoxid-Substrates wurden bestimmt.

Ein vergleichbares Ergebnis zeigte die Probe K 1 mit identischen Synthesebedingungen, dagegen besitzt die Probe ZSM-5 K 7 (Abbildung 6.20) einen hohen amorphen Anteil. Die charakteristischen Intensitäten des MFI-Zeolithen sind nur

schwach ausgeprägt. Hier wurde eine Syntheselösung mit 25 %-igem Ansatz und eine kürzere Syntheszeit (72 h) gewählt. Dies führte zu einer starken Beeinträchtigung des Kristallwachstums auf den Substraten.

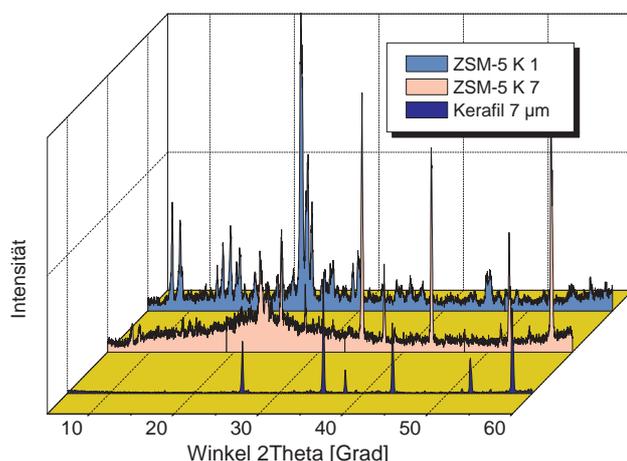


Abbildung 6.20: Pulverdiffraktogramm von Zeolith ZSM-5, Probe K 1 (100 % Ansatz, 144h) und Probe K 7 (25 % Ansatz, 72h) auf α - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße: 7 μm)

Neben den Röntgenuntersuchungen sind REM-Aufnahmen der Zeolith-Schichten sehr aussagefähig im Hinblick auf die Kristallinität und das Kristallwachstum auf der Substratoberfläche und in den Poren.

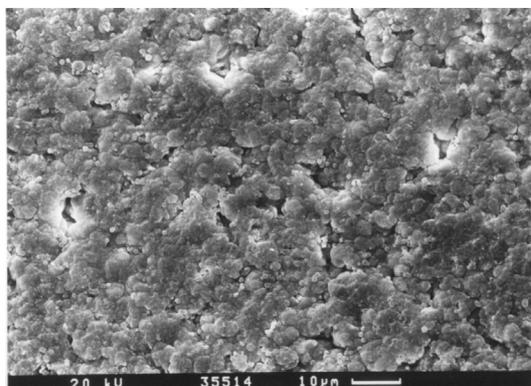


Abbildung 6.21: REM-Aufnahme: Zeolith ZSM-5 auf α - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße: 200 nm), Probe MA1

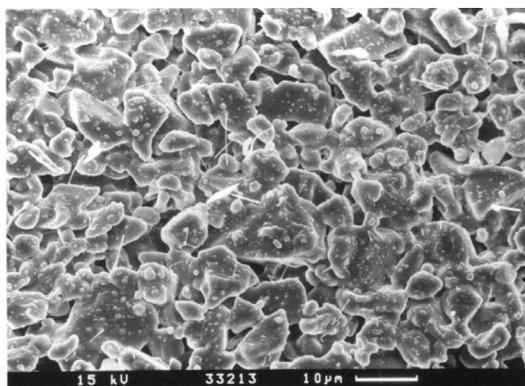


Abbildung 6.22: REM-Aufnahme: Zeolith ZSM-5 auf α - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße: 7 μm), Probe K 7

Die REM-Aufnahmen der Abbildungen 6.21 und 6.22 zeigen das unterschiedliche Wachstum der synthetisierten Zeolithe auf den Trägern. Die Probe MA1 ist vollständig mit einer Zeolith-Schicht bedeckt. Die Kristallgröße unterschreitet 400 nm. Daher sind einzelne Kristalle nicht unterscheidbar [97].

In der rechten Aufnahme von der Probe K 7 sind sehr kleine Kristalle zu sehen, die jedoch keine zusammenhängende Schicht bilden. Noch gut zu erkennen sind

die Poren des Substrates. Daher treten auch im Pulverdiffraktogramm (Abbildung 6.20) der Probe K 7 der hohe amorphe Anteil und die ausgeprägten Reflexe des Trägermaterials heraus.

Neben den unterschiedlichen Konzentrationen der Ausgangsstoffe in den jeweiligen Syntheselösungen, muss in diesem Fall auch die unterschiedliche Anordnung der Träger im Autoklaven (siehe auch Kapitel 4) beachtet werden: Probe MA1 befand sich auf dem Boden des Reaktionsgefäßes, Probe K 7 auf einem Teflonhalter im oberen Teil der Syntheselösung. Damit wird die Kristallisation also auf dem Boden des Reaktionsgefäßes bevorzugt.

Eine Verbesserung des Kristallwachstums auf den Substraten konnte durch Variation der Konzentration der Ausgangsstoffe und des pH-Wertes erreicht werden. Zudem wurden die Substrate vor der Synthese im Autoklaven in eine 1 %-ige Aluminat-Lösung getaucht und anschließend wieder im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Durch die Vorbehandlung wurden zusätzliche Kristallisationskeime für die Synthese im Autoklaven zur Verfügung gestellt.

Die REM-Aufnahmen der Abbildung 6.23 bestätigen das bessere Kristallisationsverhalten. Hexagonale ZSM-5-Kristalle sind auf der Substratoberfläche gut erkennbar (links). Diese Kristalle weisen keine bevorzugte Orientierung auf. Zeolithkristalle wachsen auch in den Poren des porösen Substrates, wie in der Darstellung der Bruchfläche (rechts) zu sehen. Das Synthesegel ist in der Lage, in den porösen Träger einzudringen. An diesen Stellen beginnt das Zeolithwachstum. Es wird zusätzlich initiiert durch heterogene Nukleation am Kontakt mit den Porenwänden.

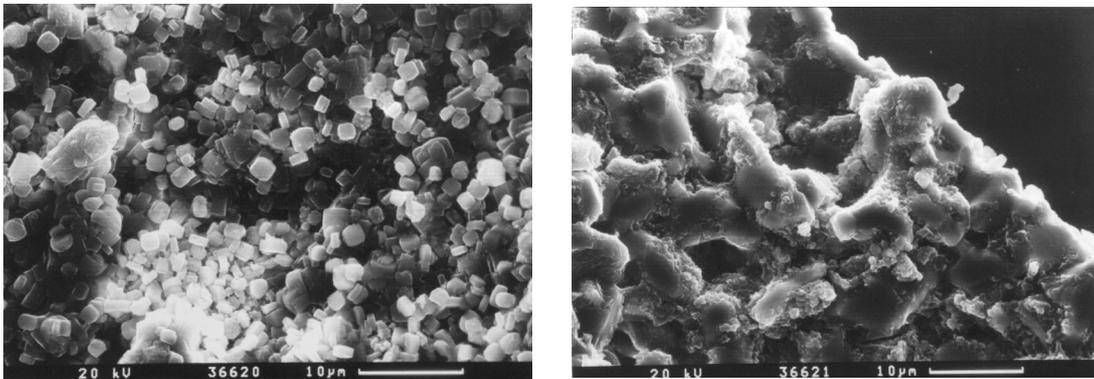


Abbildung 6.23: Linke REM-Aufnahme: Zeolith ZSM-5 auf α - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße 3 μm) in der Draufsicht; rechte REM-Aufnahme: Bruchfläche dieser Probe; deutlich sichtbar ist das Kristallwachstum in den Poren des Trägermaterials

Insgesamt zeigen die hier vorgestellten ZSM-5-Membranen keine befriedigenden Ergebnisse. Das Aufwachsen von aluminiumhaltigen MFI-Zeolithen führte auch nach dreimaliger Wiederholung der Synthese je Träger zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen des Zeolithwachstums auf dem Substrat.

Dagegen können aluminiumfreie MFI-Membranen (Silicalit) heute bereits relativ gut reproduziert werden [143, 144]. Aus diesem Grund und wegen der geringen katalytischen Aktivität wurden diese Membranen hier nicht weiter untersucht. Noack et al. diskutieren eine Reihe von Synthesevarianten mit unterschiedlichen Si-Quellen und berichten über eine Erfolgsquote von 10 - 30 % der hergestellten Membranen.

Wichtig ist auch der Einfluss der Konzentration der verwendeten Template [97, 145]. Das Verhältnis zwischen SiO_2 und Templat ist ausschlaggebend für die Größe der Kristalle und sollte im Bereich von 10 liegen. Dieses Verhältnis und der pH-Wert der Lösung bestimmen die Viskosität des Synthesegels. Eine geringe Viskosität ermöglicht die Bildung von kleinen Kristallen, insbesondere auch in den Poren und fördert damit die Herausbildung einer defektfreien Zeolith-Schicht.

Für die erfolgreiche Herstellung von ZSM-5-Membranen müssen neue Synthesewege gefunden werden. Mase et al. infiltrieren das Synthesegel mittels Druck in das Substrat und erhalten so ZSM-5-Membranen [146]. In der Literatur wird jedoch die Nutzung von Seed-Kristallen zur Bildung von ZSM-5-Membranen bevorzugt [147].

Die Synthesevorschrift für ZSM-5-Pulver kann also nicht ohne Veränderungen auf die in situ Kristallisation von Membranen übernommen werden. Die erhaltene Schichtdicke (bis etwa $50 \mu\text{m}$) machte zusätzlich eine sehr vorsichtige Kalzinierung dieser Membranen notwendig, da die Gefahr der Rissbildung durch thermische Ausdehnung und Sintern bestand.

Dong et al. [148] untersuchten die Kalzinierung von Zeolith-Membranen systematisch und gaben verschiedene Ausdehnungskoeffizienten für die Zeolithkristalle auf dem Substrat an. Die Elementarzelle der Zeolithe schrumpft anisotrop während der Kalzinierung um bis zu 0.45 %.

Einige der ZSM-5-Membranen mit der Bezeichnung MA zeigten in späteren Permeationsmessungen nach der Kalzinierung trotz der unterschiedlich aufgewachsenen Zeolith-Schichten gute Ergebnisse (siehe Permeationsmessungen).

6.2.3 Zeolith-A auf unbehandelten Substraten

Im Kapitel 3 wurde dieser Zeolith bereits vorgestellt. Zeolith-A besitzt mit 0.41 nm kleinere Porenradien als der ZSM-5 (0.54 x 0.55 nm). Die Zusammensetzung der Synthese dieses Zeolithen ist Kapitel 5 zu entnehmen.

Die Herstellungsprozedur ist sehr langwierig und somit kostenaufwendig, so dass damit keine billigen Membranen produziert werden können. Die Synthese von Zeolith-A auf Substraten durch konventionelle Hydrothermalsynthese wird nur in wenigen Veröffentlichungen im Hinblick auf gastrennende Eigenschaften erfolgreich beschrieben [149].

Die Schwierigkeit besteht in der Synthese nur eines Reaktionsproduktes. Auf Grund der langen Syntheszeiten tritt eine Vielzahl von Silicatverbindungen auf,

so dass der reine Zeolith-A schwer synthetisierbar ist. Dabei bestimmt eine Vielzahl von Faktoren (siehe Kapitel 3 und 4) den Herstellungsprozess.

In den Pulverdiffraktogrammen der Abbildung 6.24 sind deutliche Unterschiede zwischen den Proben ZA1 und ZA34 zu sehen. Die Probe ZA1 enthält eine Vielzahl von unterschiedlichen Silicaten, dagegen besteht die Probe ZA34 vorwiegend aus Zeolith-A. Das Beugungsmuster des Pulverdiffraktogramms stimmt mit den Untersuchungen von Pluth und Smith [150] entsprechend den Millerschen Indizes und den dazugehörigen Intensitäten überein. Die höchste Intensität wurde bei (200) gefunden.

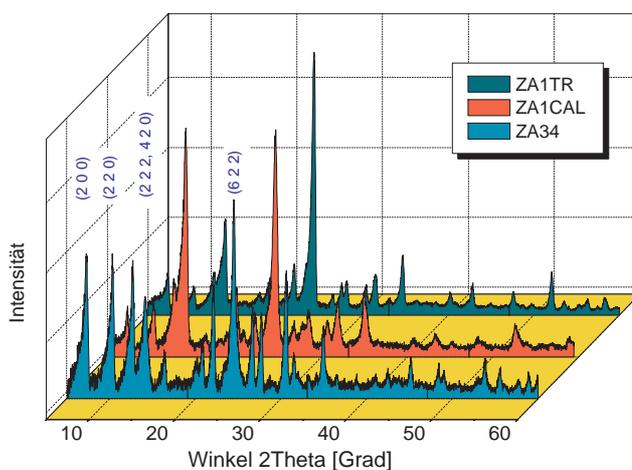


Abbildung 6.24: Pulverdiffraktogramm von unterschiedlichen Zeolith-A-Ansätzen; Probe ZA 34 ist eindeutig Zeolith-A

Auf den REM-Aufnahmen (Abbildungen 6.25 und 6.26) sind markante Unterschiede zwischen beiden synthetisierten Zeolith-A-Membranen zu sehen.

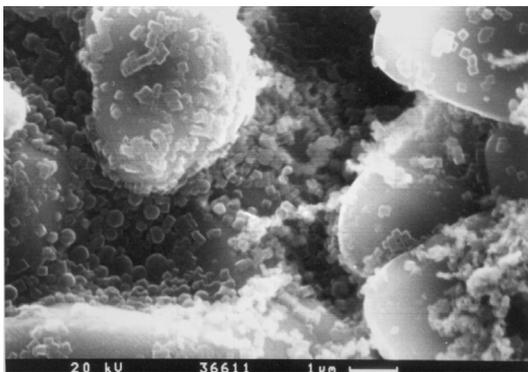


Abbildung 6.25: REM-Aufnahme: Zeolith-A, Probe ZA34 auf α - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße: $3 \mu\text{m}$); kleine Kristalle mit bevorzugter Orientierung parallel zur Unterlage erkennbar

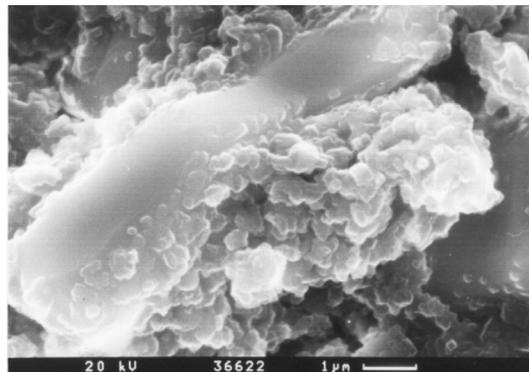


Abbildung 6.26: REM-Aufnahme: Zeolith-A, Probe ZA1 auf α - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße: $3 \mu\text{m}$); große Verwachsungen und keine bevorzugte Orientierung der Kristalle feststellbar

Die Probe ZA34 zeigt eine hohe Kristallinität mit definierten Kristallen, dagegen lässt die Probe ZA1 nur wenige gut geformte Kristalle erkennen, die miteinander stark verwachsen sind. Die Probe ZA34 wurde auf Substraten mit einem mittleren Porendurchmesser von $7\ \mu\text{m}$ synthetisiert. Die kubischen Kristalle des Zeolith-A wachsen bis in diese relativ großen Poren hinein.

Ein zusammenhängender Zeolith-Film ist auf beiden Aufnahmen jedoch nicht zu sehen. Allerdings erwiesen sich diese Membranen in späteren Permeationsmessungen als sehr gasdicht, was auf ein Verschließen der Poren des Substrates durch Zeolith-Kristalle deuten lässt. Die wesentlich kürzere Synthesezeit der Probe ZA34 (5 Tage) gegenüber der Probe ZA1 (21 Tage) führte zu erheblich kleineren Kristallgrößen im Bereich von 300 nm.

Auf der REM-Aufnahme der Abbildung 6.25 ist zu erkennen, dass die Zeolithkristalle in einer Ebene überwiegend parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind.

Eine vergleichbare Synthese von Zeolith-A-Membranen stellen Aoki et al. [151] in ihren Arbeiten vor. Sie konnten in kürzeren Synthesezeiten, aber mehrfacher Wiederholung der Hydrothermalsynthese, defektfreie Membranen erhalten, die ebenfalls eine Orientierung der Kristalle auf der Oberfläche des Substrates aufwiesen.

Für die reproduzierbare Herstellung von zeolithischen Membranen mit guten gastrennenden Eigenschaften ist auch in diesem Fall die Seeding-Technik besser geeignet. Hedlund et al. [152] und Boudreau et al. [153] berichten über die erfolgreiche Synthese von Zeolith-A-Membranen, teilweise mit bevorzugter Orientierung der Kristalle auf den Oberflächen.

6.2.4 Vorbehandlung durch Seeding

Die Vorteile der Seeding-Technik wurden im Kapitel 4 bereits erwähnt. Im folgenden Abschnitt sollen eigene Versuche zur Herstellung von orientierten ZSM-5-Kristallen auf Substraten durch den Einsatz von Seed-Kristallen vorgestellt werden.

Die Synthese von Zeolith-A-Membranen nach diesem Verfahren wurde nicht näher untersucht. Hier führte bereits die herkömmliche Hydrothermalsynthese, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, zu Zeolith-Schichten mit bevorzugt orientierten Kristallen auf den Substraten.

Entscheidend bei der Seeding-Technik ist eine Trennung von Keimbildung und Kristallwachstum. Dadurch können Kristalle in bevorzugter Orientierung auf den Oberflächen aufwachsen. In der Literatur wird die Herstellungsprozedur mit Hilfe kationischer Polymere (Poly-Allyl-Dimethyl-Ammoniumchlorid oder Poly-Aluminiumhydrochlorid) auf glatten oder porösen Oberflächen bevorzugt [152, 154, 155]. Diese kationischen Polymere dirigieren die Seed-Nanokristalle aus der Lösung an die Oberfläche der Substrate.

In der vorliegenden Arbeit wurde auf den Einsatz eines kationischen Polymers verzichtet, um durch zusätzliche Ionen im Synthesegel spätere katalytische Eigenschaften des erhaltenen Zeolithen nicht zu beeinträchtigen. Dies wird in der Literatur wegen fehlender katalytischer Untersuchungen allerdings nicht diskutiert. In den bereits veröffentlichten Arbeiten werden die kalzinierten Membranen allein in Permeationstests temperaturabhängig für unterschiedliche Gase untersucht, so dass hier die Trennung überwiegend durch den Molsiebeffekt der Zeolithe und nicht durch katalytische Reaktionen hervorgerufen wird.

Wie in Abbildung 6.27 ersichtlich, werden durch die Seeding-Technik große Kristalle mit Kantenlängen bis zu 10 μm erhalten.

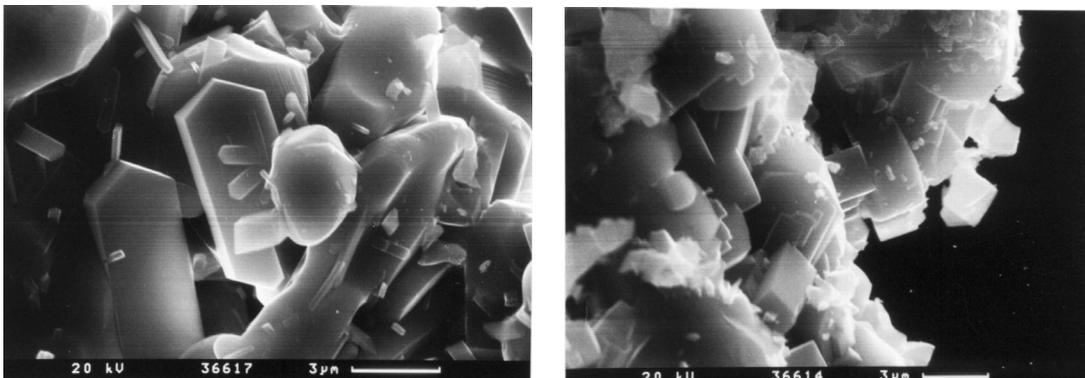


Abbildung 6.27: Linke REM-Aufnahme: Synthese von ZSM-5 mit Hilfe von Seed-Kristallen auf einem α -Aluminiumoxid-Substrat (mittlere Porengröße: 3 μm) zu sehen in der Draufsicht; rechte REM-Aufnahme: Darstellung der Bruchfläche dieser Zeolith-Probe

Durch das Vorhandensein von Seed-Nanokristallen kommt es zu massivem Kristallwachstum auf der Substratoberfläche (rechte REM-Aufnahme). Die erhaltenen Zeolith-Filme wiesen teilweise Schichtdicken von bis zu 200 μm auf. Gleichzeitig vergrößerten sich die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kristallen, so dass die Entstehung von Pinholes begünstigt wurde. Stellenweise kam es auch zu großflächigen Verwachsungen (linke Aufnahme). Eine bevorzugte Orientierung der Kristalle auf der Substratoberfläche kann nicht beobachtet werden. Hier macht sich das fehlende kationische Polymer bemerkbar.

Da die Anordnung der Keimkristalle auf dem Substrat ohne Polymer willkürlich geschieht, bilden sich während der Hydrothermalsynthese lokale Zentren des Kristallwachstum heraus (Abbildung 6.28). Dabei bilden sich Inseln mit starken zwischenkristallinen Verwachsungen, die das Entstehen einer homogenen Zeolith-Schicht verhindern.

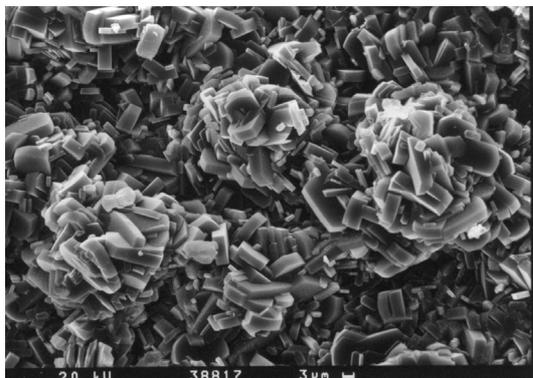


Abbildung 6.28: REM-Aufnahme: Seed-Membran mit Kristall-Inseln auf der Oberfläche des Substrates, hervorgerufen durch bevorzugte lokale Kristallisation an bereits vorhandenen Kristallen

Wie im Pulverdiffraktogramm (Abbildung 6.29) zu sehen ist, traten bei den meisten Seed-Membranen weniger für ZSM-5 charakteristische Intensitäten auf. Die Hauptreflexe sind aber noch gut ausgeprägt.

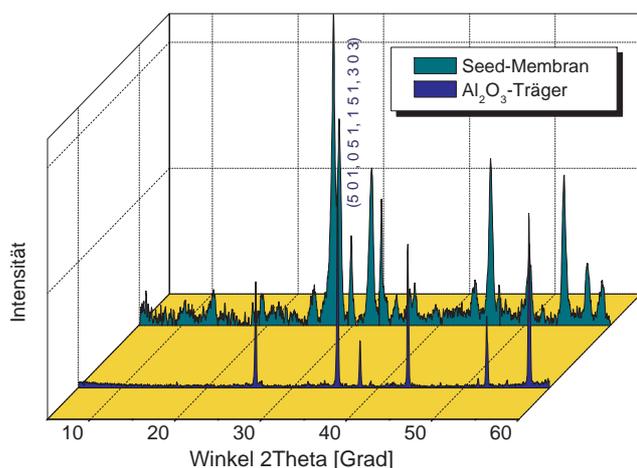


Abbildung 6.29: Pulverdiffraktogramm einer Seed-Membran (ZSM-5) auf α -Al₂O₃-Substrat (mittlere Porengröße: 3 μ m)

Die Membranen, hergestellt durch die Verwendung der Seeding-Technik, wiesen insgesamt starkes zwischenkristallines Wachstum und hohe Schichtdicken auf. Dadurch kommt es bei der Kalzinierung zu erheblichen thermischen Spannungen in der Zeolith-Schicht. Dabei traten verstärkt Risse in dieser Schicht auf. Auch das Sintern der Zeolith-Schicht wurde beobachtet, dies führte teilweise zu völlig gasdichten Membranen (siehe Permeationsmessungen).

Über katalytische Untersuchungen der durch Keimvorbildung synthetisierten Membranen sind bisher keine Angaben in der Literatur enthalten. Hier konzentriert sich die Forschung mehr auf die Trennung durch Permeation.

Um dennoch Informationen über die Eignung dieser Membranen für den Einsatz in katalytischen Reaktionen zu erhalten, wurde durch die Zugabe von Zn-

beziehungsweise Co-Salzen in die Syntheselösungen der Seed-Membranen versucht, bereits in situ katalytische aktive Zentren zu bilden. Allerdings stören die zusätzlichen Metall-Ionen die Bildung des Zeolithgitters im erheblichen Umfang. Dabei verschieben sich durch den Einbau der Metall-Ionen in das Zeolithgerüst die charakteristischen ZSM-5-Reflexe im Pulverdiffraktogramm (Abbildung 6.30). Insgesamt besitzen diese Proben weniger Kristallinität als die konventionell hergestellten Zeolithpulver.

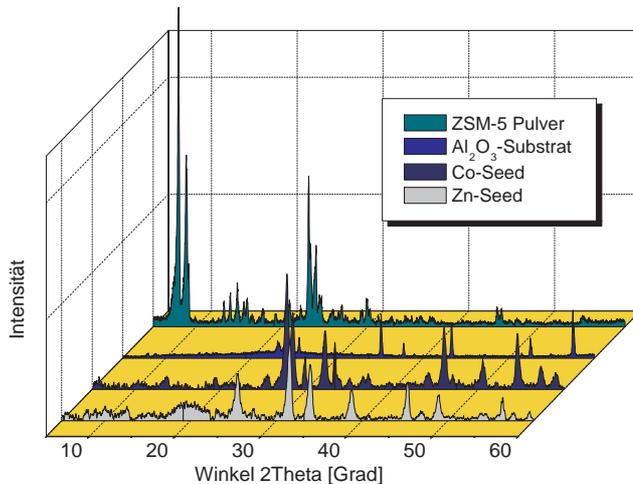


Abbildung 6.30: Pulverdiffraktogramm der Co- und Zn-Seed-Membran auf α -Al₂O₃-Substrat (mittlere Porengröße: 3 μm)

Die bei dieser Synthese zusätzlich anfallenden Pulver wurden katalytisch bei der Ethanolumsetzung getestet, um das Vorhandensein katalytisch aktiver Metall-Zentren zu bestätigen. In EDX-Untersuchungen wurden im kalziniertem Pulver 1.2 Masse-% Co und 1.4 Masse-% Zn gefunden.

Da der Ionenaustausch zur Schaffung von katalytischen Zentren in den Zeolithen der Seed-Membranen erschwert ist, sind diese Membranen für katalytische Reaktionen weniger geeignet. Sie scheiden daher auch für den Einsatz als Filter in Gassensoren aus. Ebenso von Nachteil für die Verwendung in Halbleiter-Gassensoren ist die schlechte Permeation für Methan und Sauerstoff dieser MFI-Seed-Membranen, wie von Lovallo et al. [115] festgestellt wurde.

Der nächste Abschnitt stellt eine neue Variante der Synthese von Zeolith-Membranen auf Substraten vor, bei der sowohl eine Orientierung der Kristalle auf dem Substrat als auch die Erhaltung der katalytischen Eigenschaften der Zeolithe erreicht werden kann.

6.2.5 Vorbehandlung der Substrate mit Aluminium

Mit der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Weg der trägergestützten Synthese von Zeolith-Membranen beschrrieben [136]. Damit sollten das Aufwachsen einer geschlossenen, also defektfreien beziehungsweise Pinhole-freien Zeolith-Schicht auf dem Träger und ein reproduzierbares Kristallwachstum realisiert werden.

In den vorangegangenen Experimenten wurde die Hydrothermalsynthese für ZSM-5 im Allgemeinen in der Zusammensetzung aus: Si-Quelle, Templat, NaOH und Al-Quelle durchgeführt. Ausgehend von dieser klassischen Zeolith-Synthese wurde versucht, Substrate zu finden, die gleichzeitig als Träger und als Quellen für Aluminium oder Silicium fungieren.

In ersten Synthesen wurde die Si-Quelle durch eine Siliciumscheibe (Si-Wafer), bekannt aus der Mikroelektronik, ersetzt. Die Syntheselösung wurde ohne zusätzliches SiO_2 zum gereinigten Si-Substrat in einen Autoklaven gegeben und hydrothermal behandelt. Im Ergebnis dieser Versuche konnten jedoch keine zusammenhängenden Zeolith-Filme auf den Trägern festgestellt werden. Es erfolgte nur eine partielle Kristallisation auf den Si-Substraten, da nicht genügend Silicium für die Synthese aus dem Material herausgelöst werden konnte. Diese Siliciumoberflächen sind sehr glatt, das erschwert die Kristallisation zusätzlich.

Die Variation des pH-Wertes, der Reaktionszeiten und der Reaktionstemperatur führten zu keiner wesentlichen Verbesserung. Erst bei hohen Temperaturen (200 °C) und langen Synthesezeiten (120 h) wurde das Substrat durch stetige Einwirkung des alkalischen Mediums fast vollständig aufgelöst. In dem sich gleichzeitig bildenden Pulver waren ZSM-5-Kristalle nachweisbar.

Ausgehend von diesen Vorversuchen wurde nun die klassische Aluminiumquelle in der Syntheselösung ersetzt. Die schon beschriebenen Al_2O_3 -Träger könnten theoretisch als Quellen für Aluminium eingesetzt werden (siehe Kapitel 4). Allerdings wird Aluminium nur in vernachlässigbarer Konzentration während der Synthese aus dem Träger gelöst.

Das Beschichten von unterschiedlichen Materialien mit Metallschichten durch Bedampfungsverfahren (Sputtern), ist ein in der Technik bewährtes Verfahren. Da eine gastrennende Membran hergestellt werden sollte, wurde direkt auf porösen Al_2O_3 - und TiO_2 -Trägern Aluminium abgeschieden. Dadurch wurde nicht nur eine Al-Quelle für die Zeolith-Synthese bereitgestellt, sondern gleichzeitig wurden für die Synthese im Autoklaven zusätzliche Zentren der heterogenen Nukleation auf dem Substrat verfügbar.

Aus der Literatur ist kein derartiges Verfahren bekannt. Lediglich die Synthese von Zeolithen auf Aluminiumfolien und anderen Metall-Substraten wird von Jansen et al. erstmals beschrieben, aber die Wirkung der Al-Schicht als mögliche Al-Quelle nicht diskutiert. [156].

Die folgenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildungen 6.31 und 6.32) illustrieren den Prozess der Beschichtung. Die Beschichtungsparameter wurden so gewählt, dass eine bis etwa 100 nm dicke Metallschicht erhalten wurde.

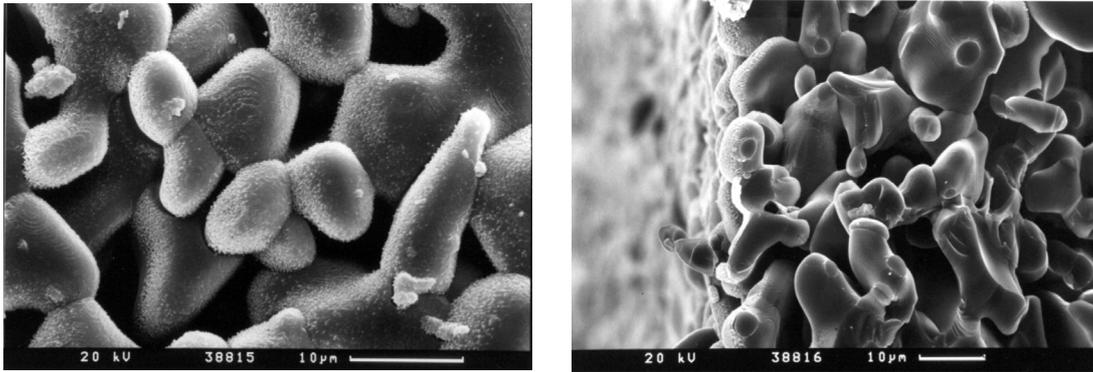


Abbildung 6.31: Linke REM-Aufnahme: Al-Schicht auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (mittlere Porengröße: $7\ \mu\text{m}$) in der Draufsicht; rechte REM-Aufnahme: Bruchfläche dieser Probe, keine zusammenhängende Al-Schicht erkennbar

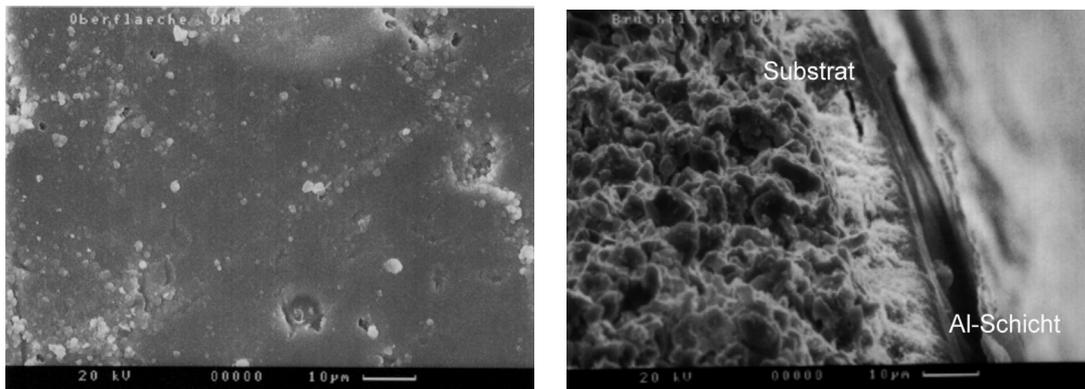


Abbildung 6.32: Linke REM-Aufnahme: Al-Schicht auf einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (mittlere Porengröße: $5\ \text{nm}$) in der Draufsicht; rechte REM-Aufnahme: Bruchfläche mit deutlich sichtbarer Al-Schicht

Durch unterschiedliche Porengrößen der Substrate wurden verschiedene Ergebnisse in der Beschichtung erzielt. Bei den großen Porendurchmessern (3 und $7\ \mu\text{m}$) konnte eine gezielte Bedampfung durch Aluminium auf den äußeren Körnern des Substratmaterials erzielt werden. Wegen der größeren Oberflächenrauigkeit bildete sich keine zusammenhängende Al-Schicht. Die Substrate mit kleineren Poren ($5\ \text{nm}$) wurden im Zuge des Sputterverfahrens gänzlich mit einer Aluminiumschicht bedeckt und zeigten metallischen Glanz.

Die Synthesen in unterschiedlichen Zusammensetzungen wurden bereits in Kapitel 5 beschrieben. Jede Membran wurde nach den Synthesen mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie auf Kristallinität geprüft. Alle Pulverdiffraktogramme zeigen ein ähnliches Bild. Daher wird an dieser Stelle nur ein Beispiel (Abbildung 6.33) der erfolgreichen Synthese von ZSM-5 auf mit Aluminium beschichteten Trägern gegeben.

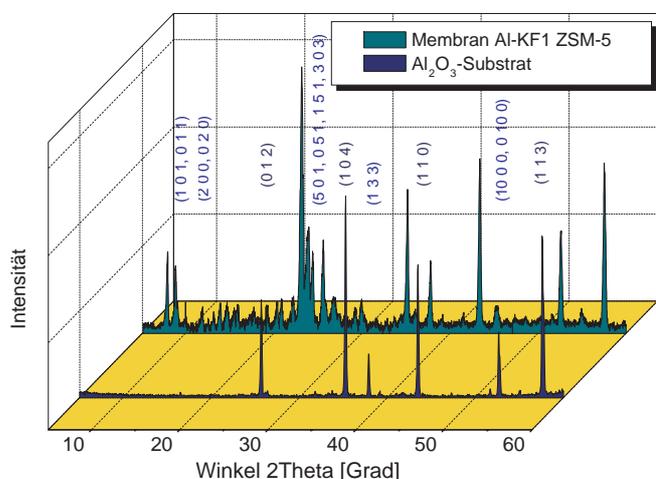


Abbildung 6.33: Pulverdiffraktogramm von Zeolith-ZSM-5 auf Al-beschichtetem α -Al₂O₃-Substrat (mittlere Porengröße: 7 μ m); im Diffraktogramm wurden die Millerschen Indizes der charakteristischen Intensitäten für das reine Substrat und für die Zeolith-Membran zugeordnet

Die Qualität der Zeolith-Schichten auf den TiO₂-Trägern blieb hinter denen auf Al₂O₃-Trägern zurück. Hier scheint die Morphologie des Substratmaterials einen entscheidenden Einfluss zu nehmen. Für weitere Synthesen wurden daher nur noch die Al₂O₃-Träger eingesetzt.

Erst die Elektronenmikroskopie verdeutlicht den wesentlichen Vorteil der nach diesem Verfahren hergestellten Zeolith-Membranen. Wie in der Abbildung 6.34 zu sehen ist, wird die Aluminiumschicht auf dem Träger im Verlaufe der Synthese, begünstigt durch die alkalische Lösung und Temperaturen von 180 °C, vollständig aufgelöst.

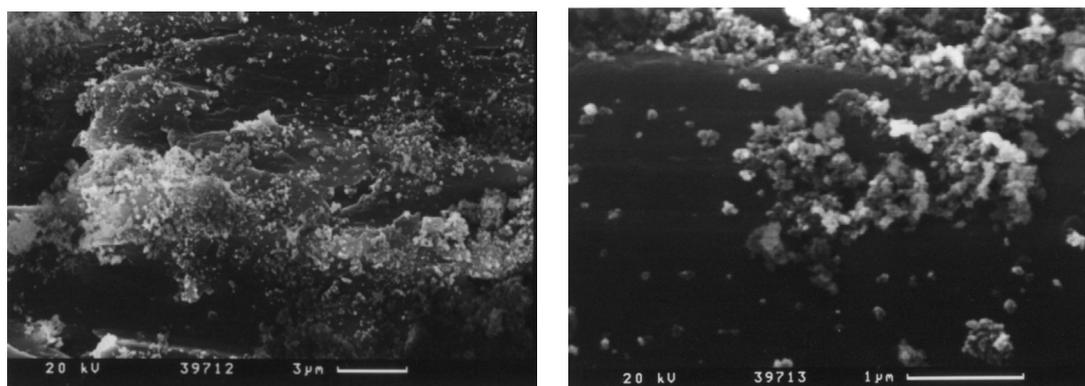


Abbildung 6.34: Linke REM-Aufnahme: Substrat mit einer Al-Schicht (100 nm), 50 %-ige Syntheselösung, 4 h/ 180 °C im Autoklaven, beginnendes Auflösen des Aluminiums (Lochbildung, Keimbildung und Kristallwachstum von ZSM-5 an diesen Fehlstellen; rechte Aufnahme: vergrößerte Darstellung, Keimbildung direkt auf der Al-Oberfläche)

Dieser Prozess verläuft jedoch nicht homogen. Abgelöstes Aluminium aus die-

ser Grenzfläche wird für den Aufbau des späteren Zeolithgerüst verwendet. Dabei setzt an den Orten hoher Aluminium-Konzentration, hervorgerufen durch das Entstehen von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen im basischen Medium aus den Aluminiumatomen, heterogene Nukleation ein. An den Rändern dieser Auflösungszone bilden sich verstärkt Embryonen (siehe Kapitel 4), die zu Kristallen mit bestimmtem Si/Al-Verhältnis weiterwachsen. Ebenso wird an den Korngrenzen des Substratmaterials die heterogene Keimbildung gefördert.

Es kann festgestellt werden, dass im Gegensatz zur herkömmlichen Membransynthese [157], die Nukleation und das Kristallwachstum hier nicht vorwiegend aus der Gelphase über dem Substrat sondern direkt auf der Oberfläche des Substrates erfolgen.

Die Substrate befanden sich während der Synthese auf dem Boden des Autoklaven. Würde die Kristallisation überwiegend aus der Gelphase über den Substraten starten, wäre die gesamte Fläche des Trägermaterials bereits mit Keimkristallen aus der Lösung bedeckt. Dies kann jedoch nicht beobachtet werden. Am Ende der Synthesezeit bildet sich eine Zeolith-Schicht auf den Trägern (Abbildung 6.35).

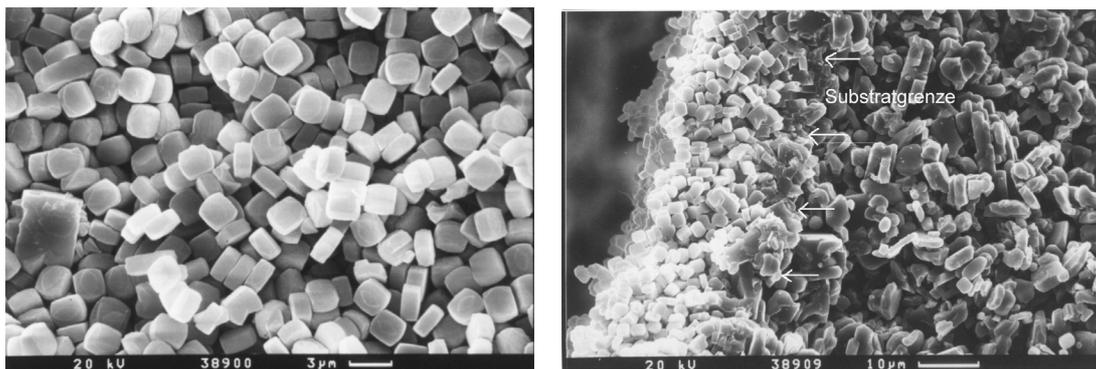


Abbildung 6.35: Linke REM-Aufnahme: Al-beschichtetes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat nach der Synthese (mittlere Porengröße: $7\ \mu\text{m}$) in der Draufsicht: einzelne Zeolith-Kristalle erkennbar; rechte REM-Aufnahme: Bruchfläche dieser Probe, Schichtwachstum an der Grenzfläche sichtbar, die vor Beginn mit Aluminium bedampft wurde; Substratgrenze vollständig mit Zeolith-Kristallen bewachsen und kaum noch erkennbar

Die auf diese Weise erzeugten Zeolith-Schichten unterscheiden sich in der Morphologie nur wenig von denen durch Seeding oder modifizierter Hydrothermal-synthese hergestellten Membranen anderer Arbeitsgruppen [143, 152, 158]. Vergleichbar ist ebenso die gute Qualität der aufgewachsenen Zeolith-Schicht.

Durch den Start der Kristallisation auf der Aluminiumschicht entsteht, insbesondere an der Grenzfläche des Substrates, eine zusammenhängende Zeolith-Schicht (Abbildung 6.36). Der Übergang zwischen Substratgrenze und Zeolith-Schicht ist fließend. Gleichzeitig wird dabei der Entstehung von Pinholes [159], also mikroskopischen Zwischenräumen, durch die Stapelung einzelner Zeolithkristalle vorgebeugt.

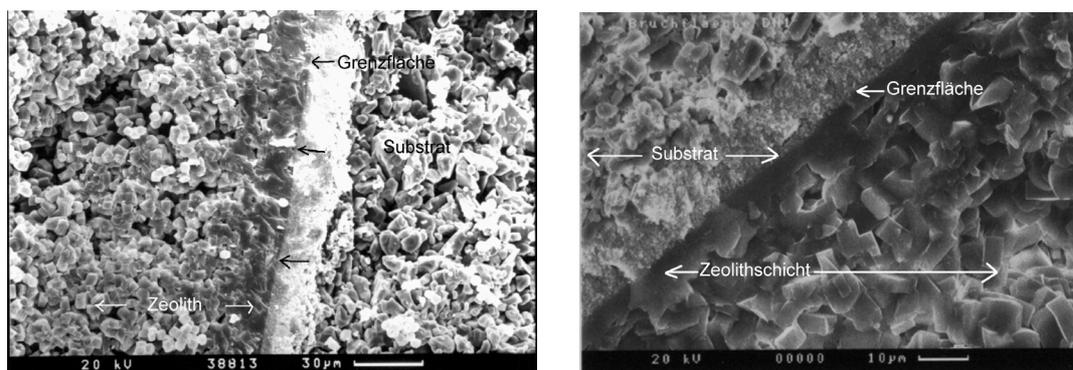
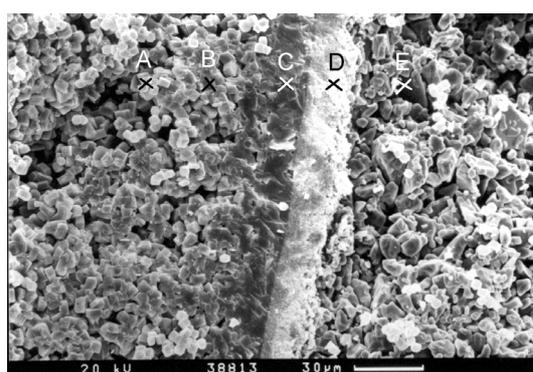


Abbildung 6.36: Linke REM-Aufnahme: Membran Cab7, Zeolith-Schicht ohne Störungen an der Grenzfläche zum Substrat aufgewachsenen, Si-Quelle: Cab-O-Sil, Substrat: α - Al_2O_3 , mittlere Porengröße: 200 nm; rechte REM-Aufnahme: vergrößerte Darstellung der Grenzfläche Substrat/Zeolith-Schicht

Für den Kristallisationsmechanismus zeolithischer Membranen existieren verschiedene Modelle, die bereits in Kapitel 4 vorgestellt worden sind. Im Gegensatz dazu kann in der hier beschriebenen Synthese von ZSM-5 auf Al-beschichteten Substraten vorwiegend von heterogener Nukleation auf der Substratoberfläche und vernachlässigbarer homogener Keimbildung in der Lösung ausgegangen werden.

Zur Überprüfung des Aluminiumeinbaus in den Zeolithen wurden EDX-Messungen der hergestellten Membranen durchgeführt. In der folgenden Abbildung 6.37 ist ein Beispiel einer EDX-Messung (5 Messpunkte) an einer Bruchfläche zu sehen. Die für Aluminium und Silicium gemessenen Werte sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengefasst.



Punkt	Al Ma.-%	Si Ma.-%
A	1.76	98.24
B	2.27	97.73
C	2.45	97.55
D	98.01	1.99
E	99.10	0.90

Abbildung 6.37: REM-Aufnahme: EDX Messungen an der Probe Cab7, Angaben in Masseprozent; nur Al- und Si-Gehalt bestimmt

Dabei wurde die Verteilung von Silicium und Aluminium innerhalb einer Bruchfläche in der Nähe der Substratgrenzfläche ermittelt. Mit dem Nachweis

von Aluminium in der Zeolith-Schicht kann ausgeschlossen werden, dass der Aluminium-freie Silicalit synthetisiert wurde.

Mit Hilfe der Aluminium-Vorbehandlung gelingt es also, Aluminium-reiche ZSM-5-Zeolith-Schichten herzustellen. Allerdings weisen die so erhaltenen Zeolith-Schichten eine Dicke bis zu $80\ \mu\text{m}$ auf. Dies wirkt sich auf die zu erwartenden Trennfähigkeiten für Gase ungünstig aus. Nur sehr dünne Schichten gewährleisten einen hohen Gastransport durch eine zeolithische Membran, ohne dass dabei mit hohen Druckdifferenzen gearbeitet werden muss.

Sehr starke Zeolith-Schichten können mittels Ionensputtern abgetragen werden. Dieser Prozess ist allerdings sehr aufwendig und hat sich nur für Modelluntersuchungen bewährt. Besser ist es, mit Hilfe unterschiedlicher Syntheseparameter dünnere Zeolith-Schichten zu erzeugen. Daher wurden in weiteren Versuchen die Konzentrationen der Syntheseansätze und die Synthesenzeiten reduziert (Abbildung 6.38). Die Träger blieben in horizontaler Anordnung im Autoklaven.

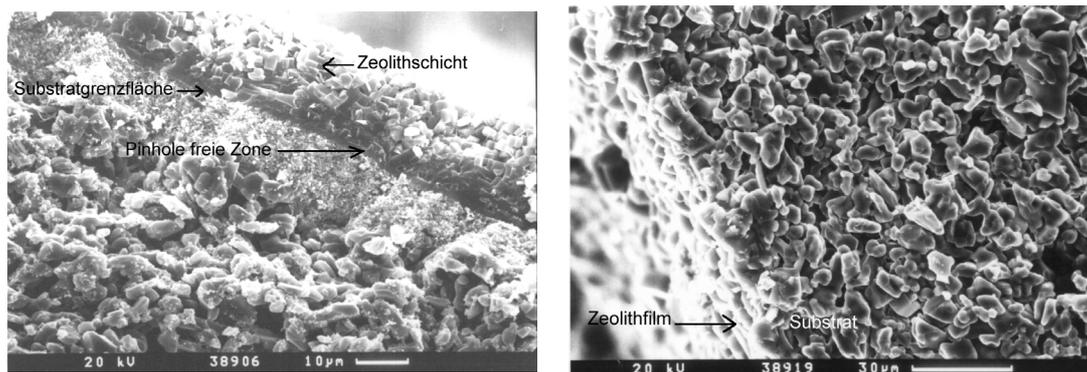


Abbildung 6.38: Linke REM-Aufnahme: 50 % Ansatz Cab-O-Sil, 72 h, Filmdicke etwa $10\ \mu\text{m}$; rechte REM-Aufnahme: Ansatz 25 % Cab-O-Sil, 72 h, Filmdicke unter $2\ \mu\text{m}$

Durch die geringeren Konzentrationen der Ausgangsstoffe im Synthesegel wird der pH-Wert der Lösung und das Templat-Verhältnis zum SiO_2 erniedrigt. Gleichzeitig wird die Anzahl der Pinholes wesentlich verringert, da auch das zwischenkristalline Wachstum gefördert wird. Dies wird ebenso von Noack et al. beobachtet [143].

Wie schon in Kapitel 4 beschrieben wurde, führen kleinere pH-Werte zu größeren Kantenlängen der Kristalle. Dies kann durch folgende Aufnahmen (Abbildung 6.39) bestätigt werden.

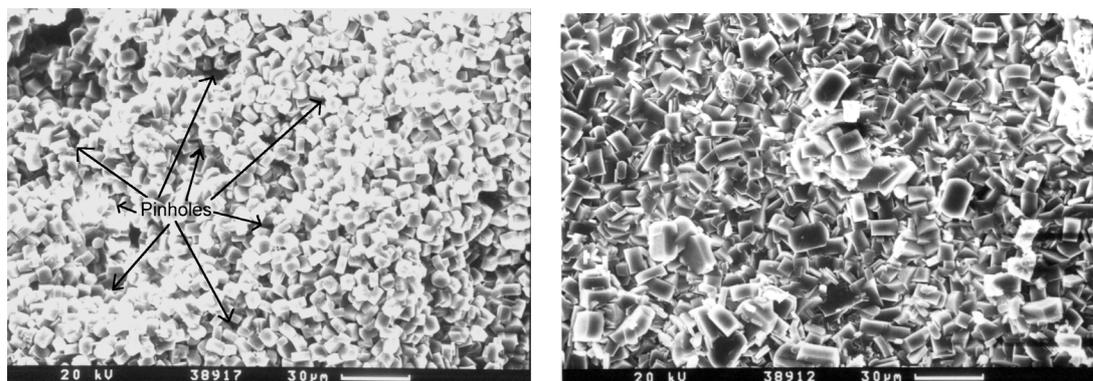


Abbildung 6.39: Linke REM-Aufnahme: 100 % Ansatz Cab-O-Sil, pH = 12, Vielzahl von Pinholes; rechte REM-Aufnahme: Ansatz 25 % Cab-O-Sil, pH = 9, zwischenkristallines Wachstum, keine Pinholes ersichtlich

Wird die Si-Quelle durch kolloidales SiO_2 ausgetauscht (AS 40), kommt es zu einer bevorzugten Orientierung der aufwachsenden Zeolithkristalle [114]. Die Kristalle wachsen in der Mehrzahl mit der größten Kantenfläche auf dem Substrat auf. Allerdings wird dadurch das zwischenkristalline Wachstum behindert. Dies führt wiederum verstärkt zur Ausbildung von Pinholes.

Eine bevorzugte Orientierung der Zeolith-Kristalle kann durch die Aluminiumbedampfung der Substrate ebenfalls erreicht werden (Abbildung 6.40).

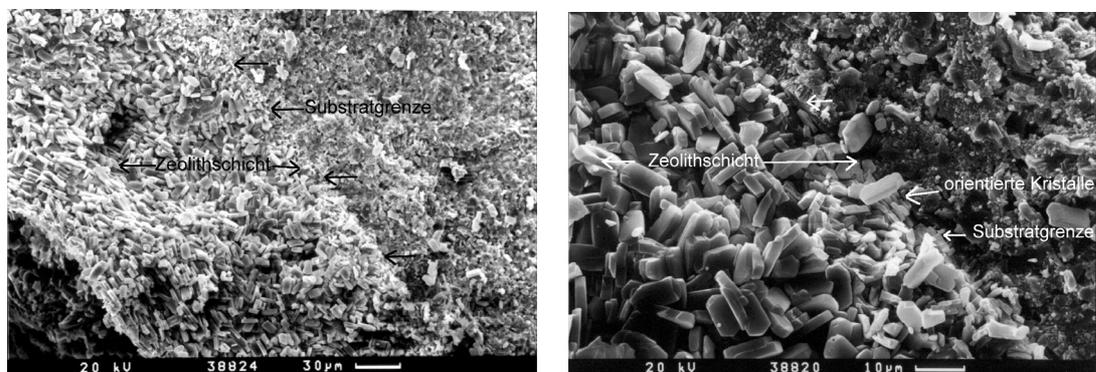


Abbildung 6.40: Linke REM-Aufnahme: Bruchfläche einer Zeolith-Membran mit kolloidalem SiO_2 als Si-Quelle, weniger Verwachsungen, aber Vorzugsorientierung der Zeolithkristalle parallel zum Substrat erkennbar; rechte REM-Aufnahme: Bruchfläche in der Vergrößerung

Die bevorzugte Orientierung der Kristalle parallel zum Substrat wird durch die massiven ZSM-5-Schichten und durch die große Anzahl von Kristallen allerdings gestört.

Der Vorteil der Längsorientierung der Zeolithe besteht in der Ausrichtung der Kanäle des Porensystems senkrecht zur Membranoberfläche, was den Gastransport begünstigt (Abbildung 6.41). Nishide et al. gelingt durch eine zweistu-

fige Synthese die Bildung von Monolagen aus MFI-Kristallen auf glatten Oberflächen [160]. Hier wäre ein Ansatzpunkt, um ähnliche Ergebnisse mit den Al-beschichteten Substraten zu erhalten.

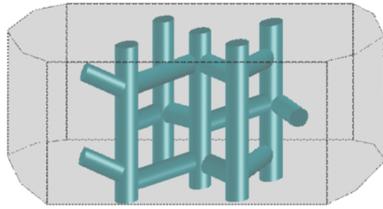


Abbildung 6.41: Porenkanäle in einem MFI-Zeolith-Kristall.

Jede mit Aluminium-Vorbehandlung hergestellte Membran wurde vor und nach der Kalzinierung mittels Elektronenmikroskopie und Permeationsmessungen auf Defekte - hervorgerufen durch thermische Veränderungen der Zeolith-Schicht - untersucht. Aufbauend auf den Erfahrungen aus der Herstellung der Pulver und der unbehandelten Membranen, konnte durch vorsichtiges Kalzinieren mit geringeren Aufheiz- und Abkühlraten eine thermische Schädigung der Zeolith-Schicht weitgehend vermieden werden. Die Bildung von Rissen, wie bei den durch herkömmliche Hydrothermalsynthese erzeugten Zeolith-Membranen, konnte nicht beobachtet werden.

Erstmals wurden Membranen nach dem hier beschriebenen Verfahren hergestellt und konnten zum Teil erfolgreich einem H-Austausch unterzogen werden [161, 162]. Über den Ionenaustausch von ZSM-5-Zeolith-Membranen gibt es nur wenige Literaturangaben [151]. Dabei wird jedoch nur ein geringer Austauschgrad der Kationen erzielt.

Im Vergleich zur Seeding-Technik handelt es sich nur um eine einstufige Synthese. Damit ist eine hohe Reproduzierbarkeit der Zeolith-Membranen gegeben, vergleichbar Noack et al. [143]. Eine Orientierung der Kristalle parallel zur Substratoberfläche, wie durch Keimvorbildung (Seeding) hervorgerufen, kann ebenso beobachtet werden.

Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Zeolith-Membranen - abhängig von der Art der Synthese - wurden bei den Permeationsmessungen festgestellt (Abschnitt 6.3).

Die katalytische Wirksamkeit der Membranen zeigte sich bei den Messungen in Kopplung mit resistiven Gassensoren (Abschnitt 6.4).

6.3 Permeationsmessungen der Membranen

Im vorangehenden Abschnitt wurden die verschiedenen Synthesen von Zeolith-Membranen und die Charakterisierung ihrer Struktur beschrieben. Dabei wurde bereits auf verschiedene Defekte hingewiesen, die durch das unterschiedliche Aufwachsen der Zeolith-Schicht hervorgerufen werden. Dazu zählen zum Beispiel die Bildung von Pinholes und eine ungenügende Kristallinität der Zeolithe. Weiterhin traten durch die notwendige Kalzinierung Risse in der Zeolith-Schicht der Membranen auf. In den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurde das Permeationsverhalten der Zeolith-Membranen in synthetischer Luft bei unterschiedlichen Temperaturen getestet.

Auf die unterschiedlichen Mechanismen von Gastransport und Gastrennung wurde bereits in Kapitel 4 eingegangen. Die durch Hydrothermalsynthese hergestellten Zeolith-Membranen zeigen alle ein Gastrennverhalten im Knudsenbereich (Knudsenzahl $\gg 1$). Damit erfolgt der Gastransport weder durch laminare Gasströmung noch durch freie Gasdiffusion. Da die untersuchten Gase in hoher Verdünnung vorliegen, entspricht ihr Verhalten nahezu den permanenten (nicht kondensierbaren) Gasen. Für diese Gase existieren zahlreiche Permeationsmessungen mit Zeolith-Membranen in der Literatur. Permeationswerte unterhalb von $F_{\text{Membran}} = 0.03 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ werden im Allgemeinen dem Molekularsieb-Effekt zugeschrieben [103, 143, 147–149, 163–165].

In den Tabellen 6.1, 6.2 und 6.3 sind die Permeationsmessungen der einzelnen Membranen zusammengefasst. Der Permeationswert von $0.03 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ soll für die Beurteilung der Qualität der Membranen herangezogen werden.

Tabelle 6.1: Permeationsmessungen der Membranen aus den ZSM-5-Synthesen auf **unbehandelten Substraten** bei 120 °C, Standardabweichung von $F_{\text{Membran}} = \pm 0.0002 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

Membran	Substrat	Permeation, F [$10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$]	Molekular- siebmembran
MA 1	α -Al ₂ O ₃ , 3 μm	> 1.0	—
MA 2	TiO ₂ , 3 μm	> 1.0	—
MA 3	γ -Al ₂ O ₃ , 5 nm	0.3321	—
MA 4	α -Al ₂ O ₃ , 200 nm	0.1021	—
MA 5	α -Al ₂ O ₃ , 3 μm	> 2.0	—
MA 6	α -Al ₂ O ₃ , 200 nm	> 2.0	—
S 1	γ -Al ₂ O ₃ , 5 nm	> 1.0	—
S 2	TiO ₂ , 0,9 nm	0.0418	±
S 3	α -Al ₂ O ₃ , 200 nm	0.1120	—
S 4	γ -Al ₂ O ₃ , 5nm	> 1.0	—
TP 1-TP 2	α -Al ₂ O ₃ , 200 nm	> 0.5	—
TP 3	α -TiO ₂ , 3 μm	> 2.0	—
TP 4	γ -Al ₂ O ₃ , 5 nm	> 1.0	—
Seed1-Seed10	α -Al ₂ O ₃ , 200 nm	dicht	—

Tabelle 6.2: Permeationsmessungen der Membranen aus den ZSM-5-Synthesen auf **Al-beschichteten Substraten** bei 120 °C, Standardabweichung von $F_{\text{Membran}} = \pm 0.0002 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

Membran	Substrat (Al-Beschichtung)	Permeation, F [$10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$]	Molekular- siebmembran
Cab1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 μm	0.0805	–
Cab2	TiO_2 , 3 μm	0.0910	–
Cab3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 nm	0.0202	+
Cab4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 200 nm	0.0243	+
Cab5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5nm	0.0327	\pm
Cab6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 200 nm	0.0456	\pm
Cab7	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 nm	0.0231	+
Cab8	TiO_2 , 0,9 nm	0.0958	–
AS2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 200 nm	0.0362	\pm
AS3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5nm	0.0294	+

Tabelle 6.3: Permeationsmessungen der Membranen aus den Zeolith-A-Synthesen auf **unbehandelten Substraten** bei 120 °C, Standardabweichung von $F_{\text{Membran}} = \pm 0.0002 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

Membran	Substrat	Permeation, F [$10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$]	Molekular- siebmembran
ZA 1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 μm	0.0987	–
ZA 2	TiO_2 , 3 μm	> 2.0	–
ZA 3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 200 nm	> 1.0	–
ZA 34	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 μm	0.0093	+
ZA 4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 nm	> 1.0	–
ZA 5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 200 nm	> 1.0	–
ZA 56	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 nm	0.0058	+
ZA 6	TiO_2 , 0,9 nm	0.0425	\pm

Die Ergebnisse zeigen, dass die Membranen aus der Synthese auf unbehandelten Substraten in der Regel hohe Permeationen aufweisen. Daher kann dort von einer Vielzahl unterschiedlicher Defekte der Zeolith-Schicht ausgegangen werden. Allein die Permeation der Silicalit-1-Membran (S2) kommt dem Bereich einer Molekularsieb-Membran sehr nahe. Ein Einfluss der Porengröße der verwendeten Substrate auf die gemessene Permeation kann nicht festgestellt werden. Die gastrennende Schicht ist daher in jedem Fall die Zeolith-Schicht. Die durch Seeding-Technik hergestellten Membranen (Seed1–Seed10) stellten sich in den Permeationsmessungen als völlig gasdicht heraus. Eine massiv aufgewachsene Zeolith-Schicht auf den Substraten verhindert hier die Permeation der synthetischen Luft.

Die Synthese von Zeolith-Membranen auf Aluminium-bedampften Substraten führte zu einer deutlichen Verringerung der gemessenen Permeation für synthetische Luft. Die Werte für die Permeation von synthetischer Luft nehmen etwa um einen Faktor 10 im Vergleich zu den herkömmlich hergestellten Zeolith-Membranen ab und liegen damit im Bereich des Molekularsieb-Effektes.

Die Tabelle 6.2 zeigt, dass die ausgewählten Synthesebedingungen geeignet sind, Membranen zu erzeugen, die eine Permeation unterhalb von $F_{\text{Membran}} = 0.03 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ aufweisen. Hier bestätigt sich das schon in den Strukturuntersuchungen ausgewählter Membranen beobachtete defektfreie Aufwachsen der Zeolith-Schichten. Allgemein liegen die Werte für die Permeation von $F_{\text{Membran}} < 0.1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Es kann also auch davon ausgegangen werden, dass die homogene Zeolith-Schicht nach der thermischen Behandlung nicht durch Risse geschädigt wurde. Vielmehr ist die höhere Gasdurchlässigkeit einzelner Membranen vermutlich auf die Bildung von Pinholes zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass sich durch Zeolith-Synthesen auf Substraten mit mittleren Porendurchmessern von 200 und 5 nm wesentlich bessere Resultate erzielen lassen als auf Substrate mit großen Poren. Dabei wirkt sich die Herausbildung einer geschlossenen Al-Schicht auf dem Substrat nach dem Sputtern günstig auf das Aufwachsen einer defektfreien Zeolith-Schicht aus. Der Einsatz unterschiedlicher Si-Quellen (kolloidales und disperses SiO_2) hat kaum Auswirkungen auf das Zeolithwachstum.

Die untersuchten Zeolith-A-Membranen weichen in ihrem Permeationsverhalten deutlich voneinander ab. Die hohen Werte für die Permeation vieler dieser Membranen lassen auf eine verstärkte Entwicklung von Rissen nach der Kalzinierung schließen, da durch die langen Synthesezeiten hohe Schichtdicken des Zeolith-Films erreicht wurden. Eine wesentlich niedrigere Permeation ist bei den Membranen ZA 34 und ZA 56 zu beobachten. Durch kürzere Synthesezeiten ist die Schichtdicke der Zeolith-Schicht auf dem Substrat wesentlich dünner und damit weniger anfällig für thermische Spannungen während der Kalzinierung. Bei diesen beiden Membranen kann eine Gastrennung durch Molekularsieb-Effekt erwartet werden.

Die Charakterisierung von Membranen durch Permeationsmessungen ist sehr komplex. Zur Vereinfachung wurde in dieser Arbeit lediglich die Temperatur- und Druckabhängigkeit näher untersucht. Ist die Permeation weitgehend unabhängig von Druck und Temperatur, liegt vornehmlich Knudsendiffusion vor (Stickstoff besitzt einen Moleküldurchmesser unterhalb der Poren des Zeolith ZSM-5). Steigt die Permeation bei Temperaturerhöhung, so sollte ein thermisch aktivierter Gas-transport durch die Zeolithporen (mikroporös) vorliegen.

Werden die gemessenen Permeationen für synthetische Luft bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit vom mittleren Druck (ermittelt aus der Druckdifferenz Δp) graphisch aufgetragen, so ergibt sich für die ZSM-5-Membran MA 4 folgendes Bild (Abbildung 6.42). Erkennbar ist eine geringe Temperaturabhängigkeit der Permeation. Sie nimmt mit steigender Temperatur ab. Dies

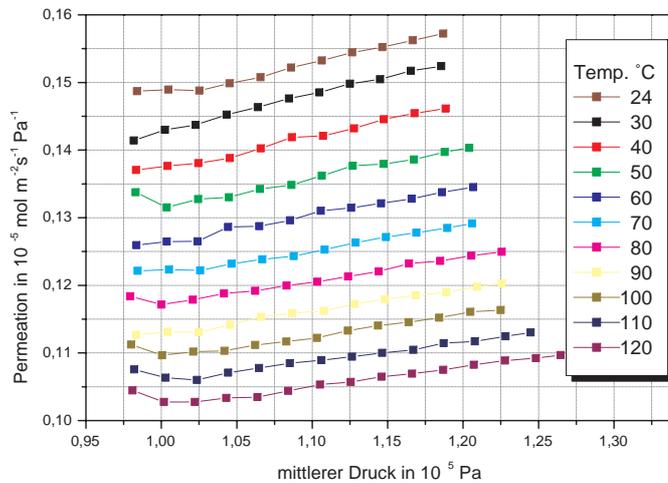


Abbildung 6.42: Permeation für synthetische Luft der Zeolith-Membran MA 4, herkömmliche Hydrothermalsynthese ZSM-5 auf unbehandeltem Substrat, α - Al_2O_3 (mittlere Porengröße 200 nm)

kann ein Indiz dafür sein, dass der Gastransport durch die Membran vor allem durch Knudsendiffusion erfolgt, wie zum Beispiel von Ulhorn und Burgraaf postuliert [166].

Permeationen durch mikroporöse Membranen sind in jedem Fall abhängig von der untersuchten Gasart. Der in Abschnitt 5.1.5 vorgestellte Permeationsmessplatz ist zunächst nur für synthetische Luft und Prüfgase im Spurenbereich konzipiert worden, so dass vornehmlich von der Permeation von N_2 und O_2 ausgegangen werden kann. Werden andere Gase untersucht, so zum Beispiel von Costa et al. für CO_2 und CH_4 mit ZSM-5-Membranen vorgestellt [163], dann kann sich die Temperaturabhängigkeit der Permeation auf Grund von unterschiedlichen Wechselwirkungen der eingesetzten Gase mit den Porenwänden ändern.

Ein thermisch aktivierter Gastransport durch mikroporöse Membranen wird in der Regel erst bei Temperaturen oberhalb 200 °C wirksam [164]. Dies konnte wegen des auf 120 °C begrenzten Temperaturbereiches des Permeationsmessplatzes nicht genauer untersucht werden.

Die synthetisierten Membranen auf mit Aluminium-beschichteten Substraten zeigten in den Permeationsmessungen wesentlich niedrigere Werte für die Permeation im Vergleich zu den Membranen aus der herkömmlichen Hydrothermalsynthese (Abbildung 6.43). Zu erkennen ist auch eine geringere Temperaturabhängigkeit der Permeation. Dies bedeutet, dass neben der Knudsendiffusion auch zunehmend der thermisch aktivierte Gastransport an Einfluss gewinnt. Das lässt auf Porendurchmesser im Bereich unterhalb von 1 nm schließen.

Auch eine Verminderung der Konzentration der Ausgangsstoffe im Syntheseansatz auf 50 % führte zu vergleichbaren Ergebnissen (Abbildung 6.44). Dies zeigt, dass die Membranen trotz einer Variation des Syntheseansatzes reproduzierbar hergestellt und geringere Filmdicken defektfrei erzeugt werden konnten.

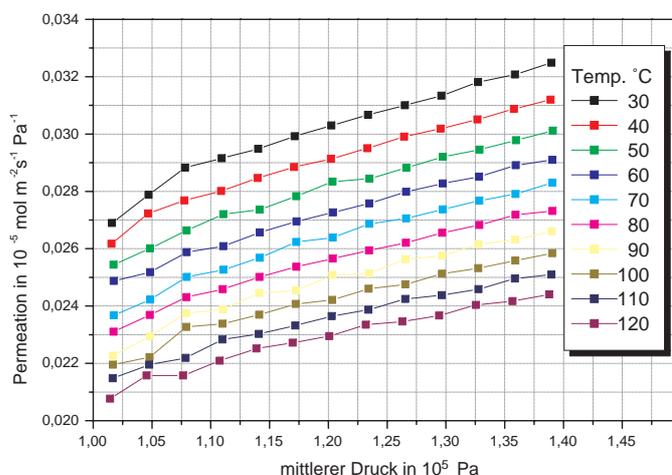


Abbildung 6.43: Permeation für synthetische Luft der Membran Cab7 auf Al-beschichtetem γ - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße 5 nm)

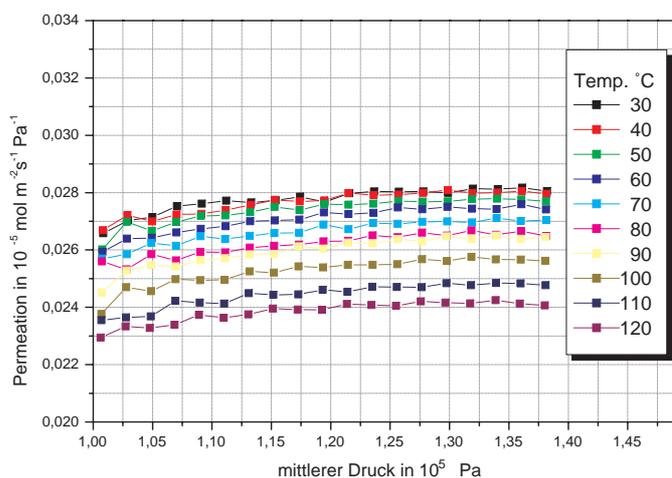


Abbildung 6.44: Cab3: Al-beschichtetes γ - Al_2O_3 -Substrat (mittlere Porengröße 5 nm)

Generell wiesen die Membranen auf γ - Al_2O_3 -Substraten die angestrebten geringeren Permeationen auf. Sie sind damit geeigneter in der Verwendung als Molekularsiebmembranen

Die hergestellten Zeolith-A-Membranen sollten ebenfalls Porendurchmesser in molekularen Größenordnungen besitzen. Aoki et al. stellen eine Reihe von Zeolith-A-Membranen in ihren Arbeiten vor. Sie ermittelten für die Permeation von N_2 einen Wert von $0,009 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ [151]. Die in der Abbildung 6.45 vorgestellte Membran ZA56 besitzt ähnliche Werte für die Permeation von synthetischer Luft. Deutliche Unterschiede für die Permeation sind zwischen den Werten für 110 und $120 \text{ }^\circ\text{C}$ zu sehen. Ab $120 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Permeation für synthetische Luft zu. Diese Zunahme lässt auf einen thermisch aktivierten Gastransport und damit auf eine Gastrennung durch Molekularsieb-

Effekt schließen. Der Zeolith-A besitzt Poren in der Größe von 0.41 nm und der Zeolith ZSM-5 Poren in der Größe von etwa 0.56 nm (siehe Kapitel 2). Damit sind auch die unterschiedlichen Permeationswerte für synthetische Luft erklärbar. Der gaskinetische Moleküldurchmesser von N_2 beträgt bei Raumtemperatur etwa 0.357 nm, der von O_2 etwa 0.362 nm, so dass die Permeation durch eine ZSM-5-Membran auf Grund der größeren Poren wesentlich erleichtert sein sollte.

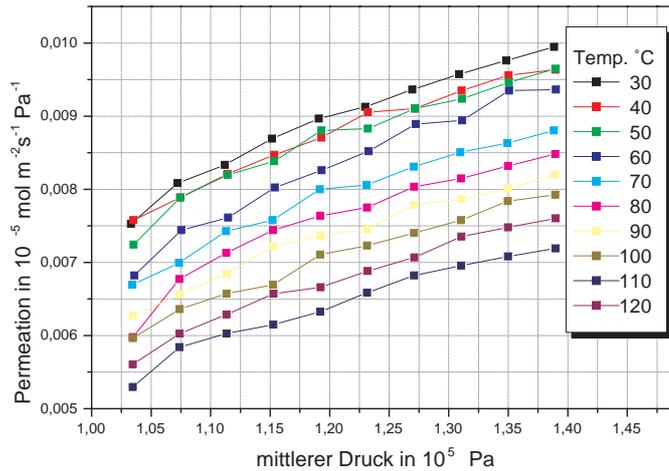


Abbildung 6.45: Permeation für synthetische Luft der Membran ZA56: Zeolith-A-Membran auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (mittlere Porengröße 5 nm)

Die hier vorgestellten Zeolith-Membranen wurden in Permeationsmessungen mit kommerziell erhältlichen Membranen (Porendurchmesser < 1 nm) verglichen. In der Abbildung 6.46 ist die Untersuchung des Permeationsverhaltens einer mit 0.9 nm Porendurchmesser (Herstellerangabe) angebotenen Membran zu sehen.

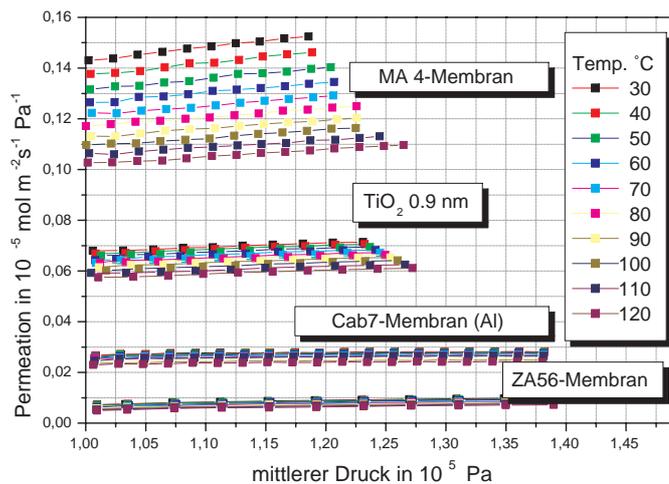


Abbildung 6.46: Vergleich der hergestellten Zeolith-Membranen; MA 4: herkömmliche Hydrothermalsynthese von Zeolith ZSM-5. TiO_2 -Membran: 0.9 nm (Herstellerangabe); Membran Cab7: Al-beschichtetes Substrat, Hydrothermalsynthese von Zeolith ZSM-5 und Membran ZA56: Zeolith-A-Membran

Die Werte dieser Membran liegen im Bereich zwischen den ZSM-5-Membranen,

hergestellt auf Substraten mit und ohne Al-Vorbehandlung, beziehungsweise den Zeolith-A-Membranen. Damit liegen die Poren der Membranen Cab7 und ZA56 eindeutig im Bereich der Moleküldurchmesser.

Wird die Permeation der hier vorgestellten Zeolith-Membranen mit Angaben aus der Literatur für Membranen mit ähnlich dicken Zeolith-Schichten ($< 100 \mu\text{m}$) verglichen, ergibt sich folgende Einordnung (Abbildung 6.47).

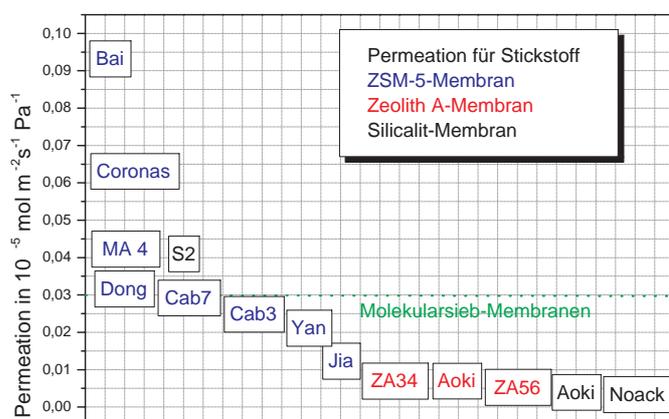


Abbildung 6.47: Vergleich der hergestellten Zeolith-Membranen (MA 4, S 2, Cab3, Cab7, ZA56, und ZA34) mit Permeationsmessungen aus der Literatur [95, 105, 143, 147–149, 151, 157, 164, 165]

Diese Einordnung bestätigt, dass durch die dort vorgestellten Synthesen Molekularsieb-Membranen erfolgreich erzeugt werden konnten. Dabei wird durch die in dieser Arbeit entwickelte Synthese auf Al-behandelten Substraten eine wesentliche Verbesserung des Zeolith-Wachstums erreicht. Die so erhaltenen Membranen sind vergleichbar mit den Molekularsiebmembranen unterschiedlicher Herstellungsverfahren aus der Literatur.

Eine weitere katalytische Untersuchung der Membranen wäre wünschenswert. Dazu muss jedoch der Messplatz für höhere Temperaturen und für zusätzliche Gase ausgelegt werden. Dies ermöglicht auch eine bessere Beurteilung der Molekularsieb-Wirkung von Zeolith-Membranen durch die Verwendung von sogenannten Sondenmolekülen, zum Beispiel SF_6 . So konnte erst in den Untersuchungen zum Sensorverhalten (Abschnitt 6.5) eine katalytische Aktivität der H-ausgetauschten ZSM-5-Membranen auf Aluminium-bedampften Substraten festgestellt werden. Daraus ist zu schließen, dass die Wirkung als Filter vor Methan-gassensoren aus einem Zusammenspiel von Molekularsiebeffekt und heterogener Katalyse bei höheren Temperaturen beruht.

6.4 Katalytische Untersuchungen der Zeolithe

6.4.1 Auswahlkriterien für den Einsatz als katalytische Filter vor Methan-Gassensoren

Die Verringerung von Querempfindlichkeiten der Metalloxid-Gassensoren gegenüber organischen Spurengasen mit Hilfe von katalytischen Zeolith-Filtern ist ein Ziel der vorgelegten Arbeit. Ausgewählt wurden Methan-Gassensoren, deren Verhalten mit und ohne Filter gegenüber den relevanten Komponenten (Methan, Ethanol) systematisch untersucht werden sollte. Dazu musste zunächst die katalytische Wirksamkeit von verschiedenen Zeolithen experimentell getestet werden. Für diese Versuche wurden Prüfgasgemische von Methan und Ethanol einzeln und gemeinsam in synthetischer Luft im Spurenbereich verwendet. Die zu variierenden Parameter waren die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und die Temperatur der katalytischen Reaktion.

Als Modellreaktion wurde die katalytische Konversion von Ethanol ausgewählt. Ein Reaktionsschema dazu ist in Kapitel 3 zu finden. Als sehr hilfreich für die Planung der katalytischen Untersuchungen erwies sich eine Arbeit von Schulz et al. [63]. Dort wird der gegenwärtige Erkenntnisstand zur katalytischen Konversion von Ethanol mit Hilfe von H-ZSM-5-Zeolithen dargestellt. Die dort vorgestellten Untersuchungen wurden mit wesentlich höheren Ethanolkonzentrationen durchgeführt. Bei diesen Experimenten bildeten sich neben Ethen eine Vielzahl von verschiedenen Nebenprodukten (Aromaten und Aliphaten).

In der hier vorliegenden Arbeit wurde mit geringen Ethanolkonzentrationen gearbeitet. Dies kommt dem praktischen Anwendungsfall - der Methandetektion im Spurenbereich bei Anwesenheit von Lösungsmitteln - sehr nahe. Die Ethanolkonzentration wurde daher im Bereich zwischen 10 und 250 ppm und die maximale Methankonzentration auf 100 ppm eingestellt.

Dem Temperaturbereich zwischen 200 - 300 °C wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Wie in der Abbildung 6.48 zu sehen ist, beträgt die Temperaturdifferenz im Sensorgehäuse zwischen Sensorchip und katalytischem Filter ca. 75 °C.

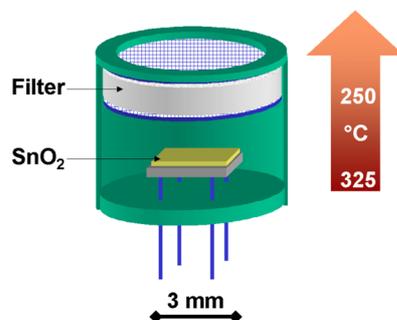


Abbildung 6.48: Sensor GGS 3330, Temperaturprofil im Sensorgehäuse bei 325 °C Betriebstemperatur; die Temperaturdifferenz zwischen dem katalytischem Filter und dem Sensorchip beträgt 75 °C

Die Eignung der zeolithischen Pulver für den Einsatz als katalytische Filter vor Methan-Gassensoren wurde nach folgenden Kriterien eingehend untersucht:

- Zeigt das Zeolith-Pulver im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C genügend katalytische Aktivität im Hinblick auf die Reaktion mit Ethanol?
- Welche Reaktionsprodukte werden bevorzugt gebildet?
- Ist eine Beeinflussung des Sensorsignals durch diese Reaktionsprodukte zu erwarten?
- Welche Zeolith-Proben fördern die vollständige Oxidation von Ethanol?
- Wird die Methankonzentration durch eine katalytische Reaktion oder durch Adsorption vermindert?
- Ändern sich die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Konzentrationen an Methan und Ethanol?

Bevor die katalytischen Untersuchungen der Zeolith-Pulver im Einzelnen vorgestellt werden, gibt die folgende Tabelle (Tabelle 6.4) bereits eine Übersicht der erzielten Ergebnisse. Die mit ++ gekennzeichneten Proben werden den Anforderungen eines katalytischen Filters vor Methan-Gassensoren am besten gerecht.

Tabelle 6.4: Katalytische Untersuchungen ausgewählter Zeolith-Proben (250 °C)

Probe	Ethanol-umsatz [%]	Ethen-ausbeute[%]	Methan-umsatz [%]	Eignung für Sensor
Na-ZSM-5	35	3	0	–
Silicalit	42	25	0	–
H-ZSM-5	100	62	0	+
H-ZSM-5/Co	100	10	0	++
Na-ZSM-5/Co	100	15	5	+
H-ZSM-5/Ni	100	25	92	–
Na-ZSM-5/Ni	93	10	5	+
H-ZSM-5/Cu	100	20	0	+
Na-ZSM-5/Cu	100	4	0	++
Na-ZSM-5/Zn	100	30	Methan	–
Na-ZSM-5/Sn	100	25	entsteht	–
Na-ZSM-5/La	100	30	5	○
Na-ZSM-5/Nd	100	27	3	○
Na-ZSM-5/Er	100	32	5	○
Zeolith-A	100	25	5	+
Seed-Co	85	2	0	–
Seed-Zn	64	5	0	–

[++] sehr gut [+] gut [○] bedingt [–] nicht geeignet

Ausschlusskriterien für den weiteren Einsatz in Methan-Gassensoren waren eine unvollständige Umsetzung von Ethanol, die Bildung von vielen Nebenprodukten und eine Reaktion des Zeolith-Pulvers mit Methan. So beträgt bei den mit ++ gekennzeichneten Proben der Ethanolumsatz 100 %, wobei als Reaktionsprodukte CO_2 und H_2O entstehen. Eine wesentliche Verminderung der Methankonzentration tritt dabei nicht auf. Andere Proben zeigten einen geringeren Ethanolumsatz beziehungsweise entstanden Ethen oder sogar Methan.

6.4.2 Zeolith Na-ZSM-5 und Zeolith H-ZSM-5

Die Untersuchungen der nicht H-ausgetauschten Na-ZSM-5-Zeolith-Pulver ergaben im bereits erwähnten Temperaturbereich erwartungsgemäß eine nur geringe katalytische Aktivität im Hinblick auf die Ethanolumsetzung.

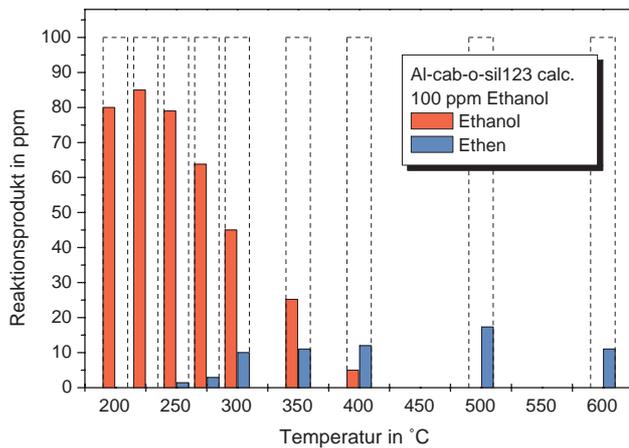


Abbildung 6.49: Probe: Na-ZSM-5 (Probe Sil nicht H-ausgetauscht), Si-Quelle: Cab-O-Sil, aufgetragen sind die Konzentrationen (in ppm) nach der Reaktion von Ethen und Ethanol in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol: 100 ppm (gestrichelt dargestellt); Ethanolumsatz unvollständig; Produkt ist Ethen

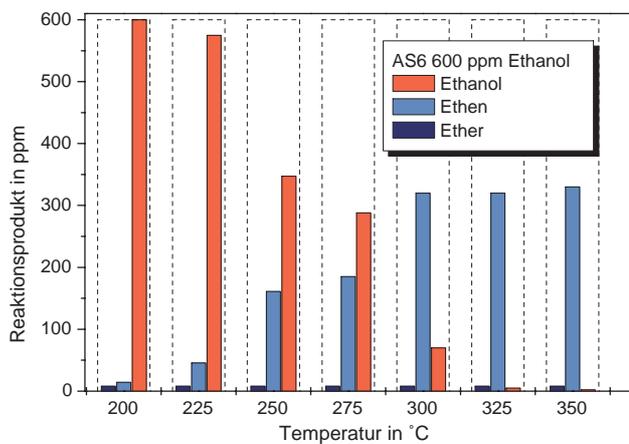


Abbildung 6.50: Probe Na-ZSM-5 (AS6, nicht H-ausgetauscht); Si-Quelle: AS-40; aufgetragen sind die Konzentrationen (in ppm) von Ethen und Ethanol nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol: 600 ppm (gestrichelt dargestellt); Ethanolumsatz unvollständig; Produkte: Ethen und Diethylether (< 1 ppm)

Das Pulver AS6, hergestellt aus kolloidalem SiO_2 als Si-Quelle, zeigte ebenfalls erst bei sehr hohen Ethanol-Konzentrationen eine geringe katalytische Aktivität (Abbildung 6.50). Zu den Reaktionsprodukten zählten Ethen, Diethylether und eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Konzentrationen jedoch unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ppm lagen und nur in Spuren mit dem massenselektiven Detektor nachgewiesen werden konnten. Der Ethanolumsatz im Temperaturbereich zwischen 200 - 300 °C war unvollständig.

Ähnlich reagierten auch die Silicalit-Pulver. Sie zeigten wenig katalytische Aktivität im Hinblick auf die Ethanolkonversion. Die nicht H-ausgetauschten Zeolith-Pulver scheiden auf Grund mangelnder katalytischer Wirksamkeit (wegen der geringen Anzahl saurer Zentren) für eine Verwendung als katalytische Filter in Methan-Gassensoren aus.

6.4.3 Zeolith H-ZSM-5

Auf die wichtige Rolle der sauren Zentren der Zeolithe bei katalytischen Umsetzungen wurde bereits im Kapitel 3 eingegangen. Der Austausch mit NH_4NO_3 und die anschließende Kalzinierung stellen den einfachsten Weg zur Erhöhung der Säurestärke des Zeolithen dar.

Im Folgenden sind zwei Beispiele für den gelungenen H-Austausch am Zeolith ZSM-5 und die daraus resultierenden katalytischen Eigenschaften aufgeführt. Im Kapitel 3 wurde über die Notwendigkeit des Ionenaustausches bereits berichtet. Dabei ist die Anzahl und die Anordnung der dadurch geschaffenen sauren Zentren im Zeolithen maßgebend für dessen katalytische Eigenschaften. Die Proben Sil6H⁺ und Sil13/14H⁺ zeigen unterschiedliche katalytische Aktivität (Abbildungen 6.51, 6.52) bei der Umsetzung von Ethanol. Methan reagierte nicht am Katalysatorkontakt.

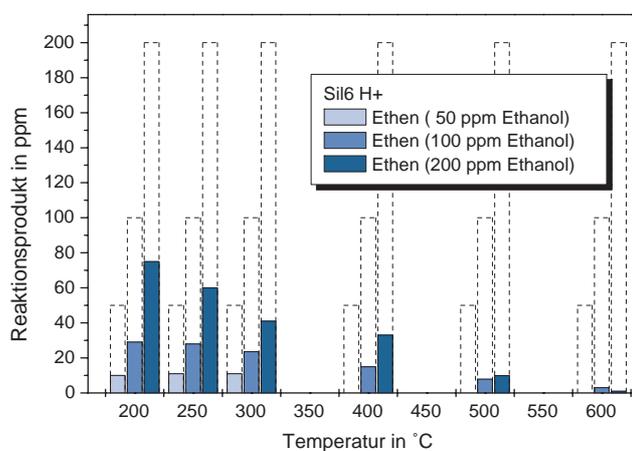


Abbildung 6.51: Zeolith H-ZSM-5 (Probe Sil6 H⁺ ausgetauscht; aufgetragen ist die Konzentration (in ppm) von Ethen nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol: 50, 100 und 200 ppm (gestrichelt dargestellt); Hauptprodukt ist Ethen

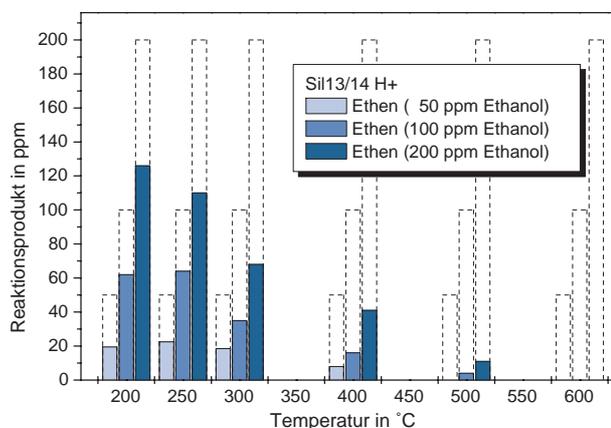


Abbildung 6.52: Zeolith H-ZSM-5 (Probe Sil13/14 H- ausgetauscht); aufgetragen ist die Konzentration (in ppm) von Ethen nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol: 50, 100 und 200 ppm; Hauptprodukt ist Ethen

Aus den Strukturuntersuchungen zu Beginn des Kapitels ist bekannt, dass die Probe Sil6H+ im Gegensatz zur Probe Sil3H+ (identisch mit Sil13/14H+) weniger gut geformte Kristalle besitzt. Die Kristallinität der hergestellten Pulver ist also von großer Bedeutung für die katalytischen Eigenschaften. Demzufolge weist das Pulver Sil13,14H+ eine 1.5-fach höhere katalytische Aktivität gegenüber Ethanol auf. Die Ethenausbeute lag bei 250 °C zwischen 50 und 60 %. Die chemische Reaktion war damit sehr selektiv im Hinblick auf die Bildung von Ethen und bestätigt die Untersuchungen von Schulz et al. [62,63]. Weitere Reaktionsprodukte konnten allerdings im Gegensatz zu Schulz et al. nicht gefunden werden. Sie beobachteten eine Zunahme der Bildung von Olefinen, Paraffinen, Aliphaten und Aromaten bei Temperaturen oberhalb 350 °C um bis zu 40 % bezogen auf die Ethanolausgangskonzentration. Der in dieser Arbeit vorgestellte H-ZSM-5 (Sil3H+) könnte also wegen der guten Ethenausbeute ohne das Auftreten von weiteren Reaktionsprodukten (unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ppm) zum Beispiel zur Herstellung von Ethen aus Ethanol im technischen Maßstab eingesetzt werden. Allerdings ist diese Eigenschaft für die Verwendung als katalytisches Filtermaterial für den Einsatz in Methan-Gassensoren von Nachteil, da die sensitive Schicht bereits sehr empfindlich auf geringe Ethenkonzentrationen (vergleiche Abschnitt 6.5) reagiert.

6.4.4 Zeolith ZSM-5 mit Co, Cu und Ni

Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität für eine vollständige Oxidation von Ethanol zu Kohlendioxid und Wasser wurden die Zeolith-Pulver mit Übergangsmetallsalzen ausgetauscht. Für den Einsatz als Filter in Sensoren ist der vollständige Umsatz von Ethanol erwünscht, um möglichst keine von der sensitiven SnO₂-Schicht detektierbaren Reaktionsprodukte zu erhalten.

Zeolithe, ausgetauscht mit Übergangsmetallen, haben sich in ihrem techni-

schen Einsatz bei einer Vielzahl von heterogen katalysierten Reaktionen bereits bewährt. Zahlreiche Veröffentlichungen belegen die ausgesprochen guten katalytischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse [54, 167–172]. Die in der folgenden Übersicht zusammengestellten wichtigen Aussagen konnten durch die katalytischen Untersuchungen der mit Übergangsmetallen ausgetauschten ZSM-5-Pulver betätigt werden.

- Das Auffüllen der d-Orbitale mit Elektronen hat erhebliche Auswirkungen auf das Chemisorptionsvermögen des Katalysators und damit auf die katalytische Aktivität. Varga et al. untersuchten verschiedene Übergangsmetall-ZSM-Katalysatoren auf ihr Oxidationsvermögen. Es wurde folgende Aktivitätsreihe festgestellt: $\text{Co} > \text{Ni/Fe} > \text{Cu}$ [169]. Cu-ZSM-5 besitzt ein starkes Bindungsvermögen gegenüber Sauerstoff, Co bindet Sauerstoff schwächer, so dass Co-Katalysatoren leichter Sauerstoff abgeben und eine aktivere Rolle bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen spielen.
- Cu-, Co- und Ni-imprägnierte ZSM-5-Zeolithe sind sehr gute Katalysatoren für die Totaloxidation von Alkanen, werden aber auch für die Oxidation von Stickoxiden aus Abgasen eingesetzt [168–170].
- Die zweifach positiv geladenen Übergangsmetall-Ionen sind über den Gittersauerstoff des Zeolithen an verschiedenen Gitterplätzen koordinativ gebunden. Dabei wird die größte Aktivität den Übergangsmetall-Ionen in den großen Kanälen des Zeolithgerüsts zugeschrieben [168–170].
- Kupfer-Ionen in der Verwendung als Oxidationskatalysatoren binden CO_2 schwächer als Nickel- und Cobalt-Ionen, Sauerstoff hingegen stärker. Daher werden Katalysatoren mit Cu-Ionen zum Beispiel zur Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid eingesetzt [15]. Durch die geringere Chemisorption von CO_2 am Katalysatorkontakt wird das Reaktionsprodukt schnell desorbiert und somit Platz für weitere CO-Moleküle geschaffen und damit das Gleichgewicht der chemischen Reaktion beeinflusst.
- Die nicht H-ausgetauschten und nicht reduzierten Pulver waren weniger selektiv für die Reaktion mit Ethanol. Diese Zeolith-Pulver oxidieren auch Methan wesentlich leichter. Wahrscheinlich sind die katalytischen Zentren stärker im Inneren des Porengefüges des Zeolithen lokalisiert als bei den H-ausgetauschten Pulvern (Zhang et al. [171]). Dies kann zu einer bevorzugten Reaktion mit kleinen Molekülen (Methan) führen.
- Die größere Oxidationsfähigkeit durch die nicht H-ausgetauschten Zeolithe wird von Neyestanaki et al. [172] in neueren Untersuchungen im Gegensatz zu Zhang et al. am Beispiel der Kupfer-Ionen durch folgenden Effekt erklärt: Durch die geringere Anzahl von sauren Zentren in diesen Zeolithen und den damit verbundenen unterschiedlichen Gerüstladungen kann es zu

einer Wanderung der isolierten Ionen aus den Zeolithkanälen an die Oberfläche des Zeolithen kommen. Bei Nickel und Cobalt scheint dieser Effekt stärker ausgeprägt zu sein. Diese Pulver oxidieren bei höheren Temperaturen Methan in erheblichem Maße.

Während bei den nur H-ausgetauschten Zeolith-Pulvern bei der Konversion von Ethanol als Reaktionsprodukt hauptsächlich Ethen gefunden werden konnte, zeigten die katalytischen Untersuchungen an Co-ausgetauschten Pulvern eine fast vollständige Reaktion von Ethanol zu CO_2 und H_2O .

Die Abbildung 6.53 belegt dies am Beispiel der Umsetzung von 100 ppm Ethanol in Gegenwart von 100 ppm Methan an Co-ausgetauschten Zeolith-ZSM-Pulvern. Bei Temperaturen oberhalb von 200 °C war als Reaktionsprodukt kein Ethen mehr nachweisbar. Methan konnte dagegen in unverminderter Konzentration im Temperaturbereich bis 300 °C nach dem katalytischen Filter detektiert werden. Die Unterschiede zwischen den Pulvern H-ZSM-5/Co und Na-ZSM-5/Co sind gering. Allerdings erfolgt beim nicht H-ausgetauschten Pulver oberhalb von 400 °C eine Umsetzung von Methan. Dies ist auf die bereits erwähnten guten oxidierenden Eigenschaften von Cobalt(II) zurückzuführen.

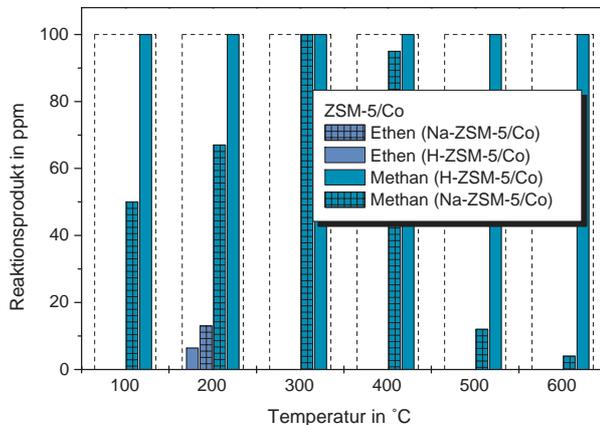


Abbildung 6.53: Proben H-ZSM-5/Co und Na-ZSM-5/Co; aufgetragen sind die Konzentrationen (in ppm) von Methan und Ethen nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol und von Methan: 100 ppm (gestrichelt dargestellt); Hauptprodukte der Umsetzung: CO_2 und H_2O

Als Beweis für die vollständige Oxidation wurde zusätzlich die Reaktion von Ethen am Co-Katalysator getestet. Dazu wurden die Pulver mit Konzentrationen von 20 und 50 ppm Ethen vermessen (Abbildung 6.54). Die Ergebnisse bestätigen die ausgeprägten oxidativen Eigenschaften des H-ZSM-5/Co bei Temperaturen oberhalb 200 °C. Neben dem oxidierenden Effekt der Cobalt-Imprägnierung werden hier zusätzliche acide Zentren, gebildet durch den H-Austausch, wirksam. Dies ist für den späteren Einsatz als Filter vor dem Gassensor von Vorteil, da sich die Reaktionsprodukte dann auf CO_2 und H_2O beschränken.

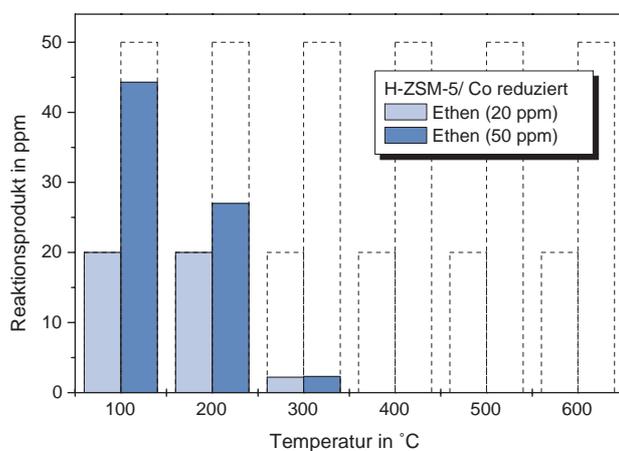


Abbildung 6.54: Probe H-ZSM-5/Co; aufgetragen ist die Konzentration (in ppm) von Ethen nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethen: 20 und 50 ppm; Hauptprodukte: CO₂ und H₂O.

Im Gegensatz dazu ist beim Na-ZSM-5/Co erst bei Temperaturen oberhalb 500 °C eine vollständige Oxidation von Ethen zu beobachten (Abbildung 6.55).

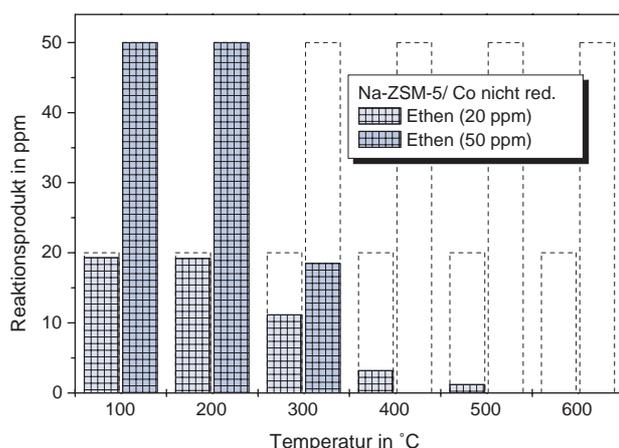


Abbildung 6.55: Probe Na-ZSM-5/Co; aufgetragen ist die Konzentration (in ppm) von Ethen nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethen: 20 und 50 ppm; Hauptprodukte oberhalb 400 °C: CO₂ und H₂O

Die mit Kupfer- und Nickel-Ionen ausgetauschten Zeolithe zeigen, wie erwartet, eine geringere Fähigkeit zur Oxidation. In den katalytischen Untersuchungen mit Ethanol sind deutliche Unterschiede zu den Co-Zeolithen zu finden. Methan wird ähnlich den Co-ausgetauschten Pulvern erst bei höheren Temperaturen oxidiert.

Die H-ZSM-5/Ni-Pulver erreichten eine nahezu konstante Ethenausbeute von 35 % in einem größeren Temperaturbereich von 200–500 °C (Abbildung 6.56). Das ist günstig für den Einsatz der Filter, zum Beispiel vor anderen sensitiven Schichten (Ga₂O₃) mit höheren Betriebstemperaturen. Nachteilig ist die nicht vollständige Umsetzung von Ethanol unterhalb von 300 °C bei der Probe Na-ZSM-5/Ni. Hier konnte Ethanol noch nach der Reaktion bei 200 °C nachgewiesen

werden. Oberhalb von 400 °C begann die Oxidation von Methan. Auch hier wurden Unterschiede zwischen den nicht reduzierten und den reduzierten Pulvern, vergleichbar mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Co-Zeolithe, beobachtet.

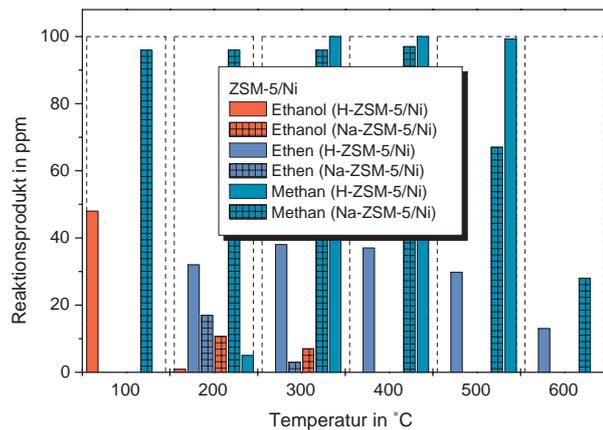


Abbildung 6.56: Proben H-ZSM-5/Ni und Na-ZSM-5/Ni; aufgetragen sind die Konzentrationen (in ppm) von Ethanol, Methan und Ethen nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol und von Methan: 100 ppm (gestrichelt dargestellt); Produkte der Umsetzung: Ethen, CO₂ und H₂O

Die mit Cu ausgetauschten Zeolith-Pulver zeigten eine vollständige Umsetzung von Ethanol (Abbildung 6.57). Oberhalb 300 °C entstehen im zunehmenden Maße CO₂ und H₂O. Bei noch höheren Temperaturen wurde kein Ethen mehr nachgewiesen, allerdings wird dann Methan oxidiert.

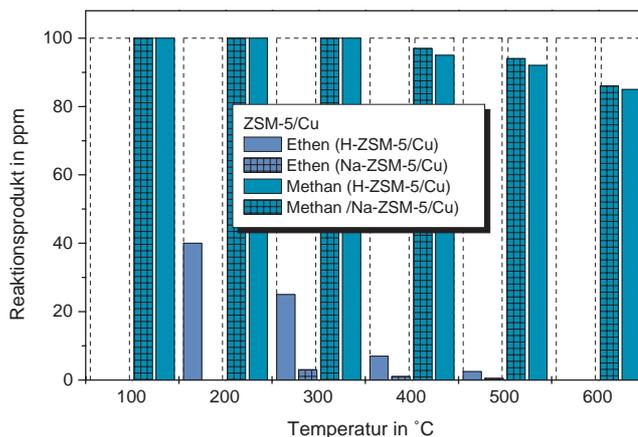


Abbildung 6.57: Proben H-ZSM-5/Cu und Na-ZSM-5/Cu; aufgetragen sind die Konzentrationen (in ppm) von Methan und Ethen nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol und von Methan: 100 ppm (gestrichelt dargestellt); Produkte: Ethen, CO₂ und H₂O

Die katalytischen Untersuchungen der Pulver aus den Seed-Co- und Seed-Zn-Synthesen brachten den Beweis der Bildung katalytisch aktiver Übergangsmetallzentren durch in-situ-Synthese. Die katalytische Aktivität der Seed-Pulver ohne

Metallimprägnierung ist wegen der geringen Anzahl saurer Zentren durch den fehlenden H-Austausch sehr eingeschränkt. Von Nachteil sind ebenso die großen Zeolithkristalle, die ein weites Eindringen kleiner Moleküle in die Porenöffnungen ermöglichen und somit die Desorption erschwert wird. Trotzdem setzten beide ausgetauschten Seed-Pulver Ethanol zu Ethen um. Der Umsatz ist allerdings nicht vollständig, bis 300 °C kann noch Ethanol nachgewiesen werden. Im für die Gassensoren interessanten Temperaturbereich (200 - 300 °C) werden nur etwa 40 % des Ausgangsstoffes Ethanol umgesetzt. Methan wird nur zu einem kleinen Teil oxidiert (etwa 10 %).

Ausgehend von den hier vorgestellten katalytischen Untersuchungen der mit Übergangsmetallen ausgetauschten Zeolith-Pulver besitzen die Proben H-ZSM-5/Co und Na-ZSM-5/Cu die ausgeprägtesten Oxidationseigenschaften im Hinblick auf die Reaktion mit Ethanol. Im Temperaturbereich von 200–300 °C wird Ethanol nahezu vollständig oxidiert. Damit sind diese Pulver als katalytische Filter vor Methan-Gassensoren zur Verminderung der Querempfindlichkeit gegenüber Ethanol besonders geeignet.

6.4.5 Zeolith ZSM-5 mit Sn, Zn und Seltenerd-Metallen

Die mit Zn- und Sn-Salzen ausgetauschten Zeolith-Pulver reagierten in den katalytischen Untersuchungen ähnlich den Übergangsmetall-Zeolithen. Allerdings entstand bei der Umsetzung von Ethanol neben Ethen auch Methan. Dies verdeutlichen die Abbildungen 6.58 und 6.59.

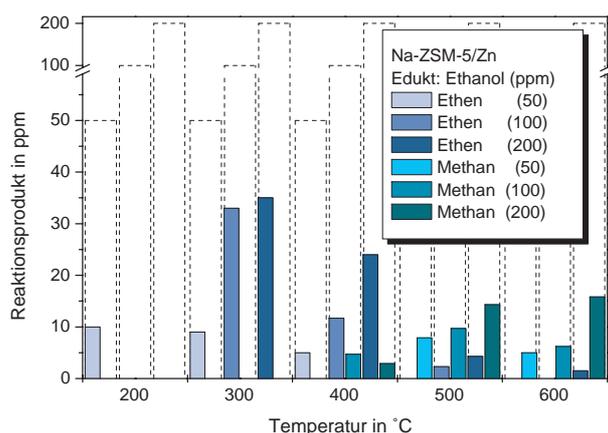


Abbildung 6.58: Probe Na-ZSM-5/Zn; aufgetragen sind die Konzentrationen (in ppm) von Ethen und Methan nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol: 50, 100 und 200 ppm (gestrichelt dargestellt); Hauptreaktionsprodukte: Methan und Ethen

In der Technik werden diese Zeolithe vor allem zur Aromatisierung von Alkanen eingesetzt, da die zweifach positiv geladenen Übergangsmetall-Ionen auf Kationenplätzen im Zeolithgitter relativ starke Lewisäuren sind [173]. Daher verläuft die Reaktion von Ethanol zu Ethen vermutlich nicht vollständig ab, und aus

den bei der Dehydratisierung (siehe Kapitel 3) entstehenden $\{-\text{CH}_2-\}$ -Fragmenten wird über einen Zwischenschritt, bei dem Carbeniumionen entstehen, auch Methan gebildet.

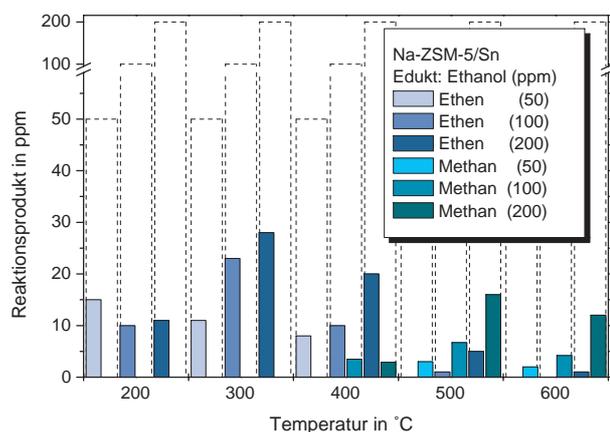


Abbildung 6.59: Probe Na-ZSM-5/Sn; aufgetragen sind die Konzentrationen (in ppm) von Ethen und Methan in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration: Ethanol = 50, 100 und 200 ppm (gestrichelt dargestellt); Hauptreaktionsprodukte: Methan und Ethen

Für die Verwendung als Filter in Methan-Gassensoren sind diese Pulver weniger geeignet, obwohl Messungen mit Methan in einer Konzentration von 100 ppm zu keiner Abnahme der Konzentration nach dem Katalysatorkontakt führten. Allerdings überwiegen störende Effekte durch die Bildung von Methan bei der Reaktion mit Ethanol.

Die Reihe der katalytischen Tests der ausgetauschten ZSM-5-Pulver wurde mit Seltenerd-Metall-haltigen Zeolithen abgeschlossen. Diese Zeolithe besitzen eine große Bedeutung als aktive Bestandteile von Crack-Katalysatoren. Sie werden beispielsweise bei Disproportionierungs-Reaktionen eingesetzt [174]. Lanthanide sind ebenso bekannt als effektive Lewissäuren, die eine Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen bewirken [175]. Seltenerd-Metalle können schon bei niedrigen Temperaturen als Katalysatoren bei der Reduktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Im Hinblick auf einen möglichen Einsatz als katalytische Filter in Methan-Gassensoren wurde die katalytische Aktivität der nach erfolgreichem Einbau in Na-ZSM-5 hergestellten Lanthan-, Erbium- und Neodymkatalysatoren auf die Reaktion mit Ethanol untersucht.

Im Vergleich zu den H-ausgetauschten Zeolithen wurde eine geringere Selektivität bezogen auf Ethen bei der Ethanolkonversion beobachtet. Hervorzuheben ist der erweiterte Temperaturbereich der katalytischen Reaktion. Oberhalb 400 °C wurden noch bis zu 20 % des Ethanols in Ethen umgesetzt. Die Ergebnisse der katalytischen Tests von mit Erbium und Neodym ausgetauschten Zeolithen sind denen der Lanthan-ausgetauschten Proben sehr ähnlich. Methan wird oberhalb 400 °C oxidiert.

6.4.6 Zeolith-A-Pulver

Den Abschluss der katalytischen Untersuchungen bildeten die Zeolith-A Pulver. Ein Ionenaustausch wurde an diesen Pulvern nicht durchgeführt.

Der Zeolith A besitzt mit 0.41 nm die kleinsten Porenöffnungen der untersuchten Zeolithe. Die Poren sind damit gerade groß genug für Ethen (0.39 nm kinetischer Moleküldurchmesser) und Methan (0.38 nm), aber zu eng für Ethanol (0.46 nm). Bei den katalytischen Untersuchungen kann daher davon ausgegangen werden, dass neben der katalytischen Aktivität insbesondere Molekularsieb-Eigenschaften beobachtet werden.

Bereits bei 100 °C sperrt der Zeolith Ethanol (Abbildung 6.60), aber Methan wird in unverminderter Konzentration nach dem Reaktor registriert. Die Adsorption von Ethanol wurde durch eine Desorption mit synthetischer Luft bei 300 °C eindeutig nachgewiesen. Ab 200 °C wird Ethanol zu Ethen (40 % Ausbeute) umgesetzt. Die Methankonzentration nimmt bei steigender Temperatur um bis zu 25 % ab. Im Unterschied zum ZSM-5 nimmt der Ethanolumsatz im Temperaturbereich oberhalb 400 °C zu und beträgt bei 600 °C noch 30 %.

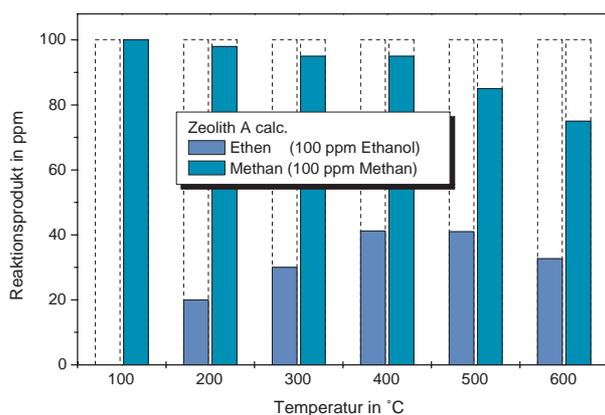


Abbildung 6.60: Probe ZA34 Zeolith-A; aufgetragen ist die Konzentration (in ppm) von Ethen und Methan nach der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C); Ausgangskonzentration von Ethanol und Methan: 100 ppm (gestrichelt dargestellt); Hauptprodukt: Ethen

Für den Einsatz als Filter in Methan-Gassensoren ist dieser Zeolith wegen der gemessenen Verminderung der Methankonzentration bei hohen Temperaturen weniger geeignet. Denkbar ist hier der Einsatz vor allem zur Gastrennung von kleinen Molekülen, zum Beispiel Wasserstoff (0.24 nm kinetischer Moleküldurchmesser) oder NO (0.35 nm). Hier kann der bereits bei niedrigen Temperaturen auftretende Molekularsieb-Effekt [134] genutzt werden, ohne dass katalytische Reaktionen stattfinden und Nebenprodukte entstehen.

6.5 Untersuchungen zum Sensorverhalten

6.5.1 Sensoren ohne Filter

Ausgehend von den Ergebnissen der katalytischen Tests der hergestellten Zeolith-Pulver und der Permeationsmessungen der Membranen sollen die folgenden Untersuchungen Aufschluss geben über die Eignung der zeolithischen Materialien als Filter vor kommerziellen Methan-Gassensoren (UST GGS 3330) zur Verminderung der Querempfindlichkeit gegenüber Ethanol.

Die eingesetzten Methan-Gassensoren besitzen eine gassensitive Schicht aus Pd-modifiziertem SnO_2 . Die Sensoren werden vom Hersteller für Betriebstemperaturen zwischen 300 und 400 °C zum Nachweis von C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffen angeboten. Im regulären Messbetrieb werden diese Sensoren in einem alternierenden Temperaturzyklus gesteuert. Dabei wird zwischen den einzelnen Messungen die Betriebstemperatur der Sensoren erhöht, um damit eine vollständige Regeneration der sensitiven Oberfläche zu erreichen. Während dieser Ausheizphase desorbieren alle noch an der sensitiven Schicht adsorbierten Kohlenwasserstoffe. Gleichzeitig stellt sich die Konzentration des adsorbierten O_2 wieder auf den Wert ein, der der Basislinie des Gassensors entspricht. Die Temperatur der sensitiven Schicht wird wieder auf die Betriebstemperatur abgesenkt. Der Gassensor erreicht den Ausgangswiderstand (R_0).

Im praktischen Einsatz dieser Sensoren zur Erdgasüberwachung, besonders in Haushalten, treten häufig Fehlalarme auf. Ausgelöst werden sie zum Beispiel durch Lösungsmitteldämpfe, die in vielen Haushaltsreinigern enthalten sind. Die dort verwendeten Sensoren arbeiten als Schwellwertschalter, bei denen die Ansprechgeschwindigkeit von untergeordneter Bedeutung ist. Die Explosionsgrenze von Methan in Luft liegt bei etwa 4 Vol.-%, so dass diese Sensoren im Bereich oberhalb 2 Vol.-% (20000 ppm) ansprechen müssen.

Die Sensoren wurden über einen Zeitraum von mehreren Tagen in synthetischer Luft bei erhöhter Betriebstemperatur ausgeheizt. Dies ist notwendig, um eine vollständige Regeneration der sensitiven Schicht zu erreichen. Gleichzeitig wurde dabei das Widerstandsverhältnis R_t/R_0 bestimmt. Sensoren, die in dieser sogenannten Einlaufphase eine große Drift des Sensorsignals aufwiesen, wurden aussortiert. In weiteren Messungen wurden dann unterschiedliche Konzentrationen der Prüfgase bei verschiedenen Betriebstemperaturen der sensitiven Schicht untersucht. Dabei wurde der Widerstand, außer bei den Langzeitmessungen, nach 20 min bestimmt. Das Gesamtvolumen des Gasflusses durch die Messkammern betrug konstant in allen Messungen 40 ml min^{-1} .

In der vorliegenden Arbeit wurde mit kleinen Konzentrationen von Methan und Ethanol (bis 200 ppm) und niedrigen Betriebstemperaturen gearbeitet. Dies ermöglicht eine genaue Untersuchung der Widerstandsänderung der Sensoren hinsichtlich der Reaktion unter Einfluss der eingesetzten Kohlenwasserstoffe, da die Empfindlichkeit der SnO_2 -Schicht temperaturabhängig ist (Kapitel 2). In Abbil-

dung 6.61 sind Messungen von Ethanol und Methan in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration dargestellt. Aus den Widerstandsänderungen können nur bei 325 °C und 350 °C die Konzentrationen von Methan und Ethanol eindeutig unterschieden werden. Bei höheren beziehungsweise niedrigeren Betriebstemperaturen ist die Zuordnung zu einzelnen Konzentrationen sehr ungenau.

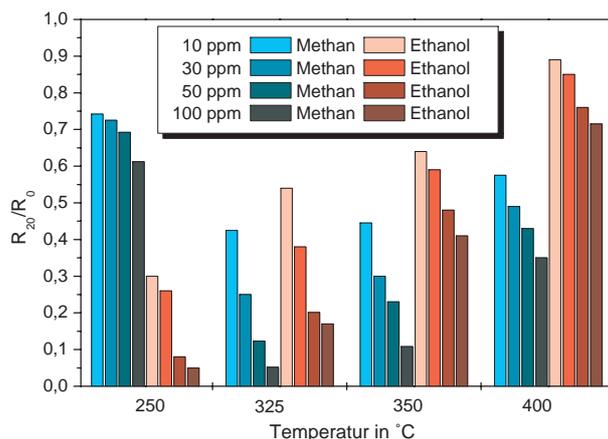


Abbildung 6.61: Sensor GGS 3330 Nr.2, bei verschiedenen Betriebstemperaturen, ohne Filter; unterschiedliche Konzentrationen von Methan und Ethanol

Die sensitive Schicht der untersuchten Sensoren weist gegenüber verschiedenen Kohlenwasserstoffen eine sehr hohe Empfindlichkeit auf. Wie die Abbildung 6.62 zeigt, reagieren die Methan-Gassensoren bereits bei 325 °C Betriebstemperatur sehr empfindlich auf geringe Konzentrationen an Methan, Ethanol und Ethen in reiner Luft. Die deutliche Querempfindlichkeit des GGS 3330-Sensors gegenüber Ethen bestätigen auch die von C. Hummel im Rahmen seiner Dissertation durchgeführten Untersuchungen [176].

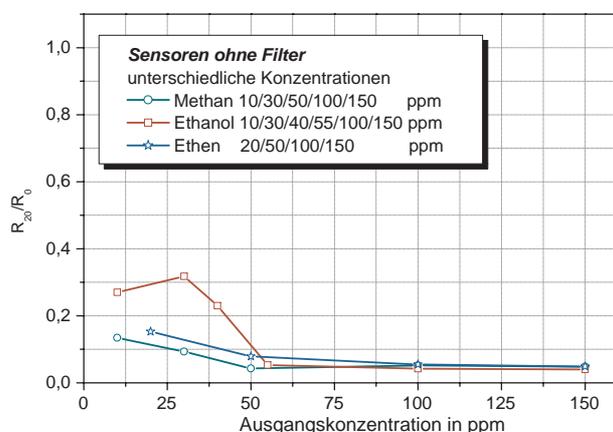


Abbildung 6.62: Sensor GGS 3330 Nr.2, 325 °C Betriebstemperatur, ohne Filter; verschiedene Konzentrationen von Methan, Ethanol und Ethen

Der Sättigungswert der sensitiven Schicht wird schon ab 50 ppm Ausgangskonzentration der eingesetzten Gase bei der angegebenen Temperatur erreicht. Durch die Oxidation der Kohlenwasserstoffe an der Sensoroberfläche wird der dort adsorbierte Sauerstoff schnell verbraucht und eine Einstellung des Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption des O_2 verhindert. Nach Clifford et al. kann eine hohe Konzentration an reduzierenden Prüfgasen zu einer vollständigen Belegung der Metalloxid-Oberfläche führen, und das Prüfgas wirkt, wenn es adsorbiert wird, als Elektronendonator [11]. Damit werden nicht nur durch die Desorption des Sauerstoffs (siehe Kapitel 2), sondern auch durch die adsorbierten reduzierenden Gase Elektronen in das Leitungsband des halbleitenden Oxids injiziert. Die Nachweisempfindlichkeit der Gassensoren für Methan, Ethanol und Ethen wird damit entscheidend durch die Adsorption dieser Gase auf der SnO_2 -Oberfläche beeinflusst. Einerseits nimmt die Menge an adsorbiertem Gas bei steigender Temperatur ab. Dies führt zu einer Verringerung der Signale. Andererseits weisen die verschiedenen Kohlenwasserstoffe auch ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten auf.

Bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen der sensitiven Schicht ergibt sich dementsprechend ein anderes Verhalten hinsichtlich der Widerstandsänderung des Sensors (Abbildung 6.63) bei Zutritt der untersuchten Gase. Betriebstemperaturen oberhalb $300\text{ }^\circ\text{C}$ bewirken eine verbesserte Detektion von Methan, aber auch von Ethen. Gleichzeitig reagiert der Sensor wesentlich unempfindlicher auf die Anwesenheit von Ethanol.

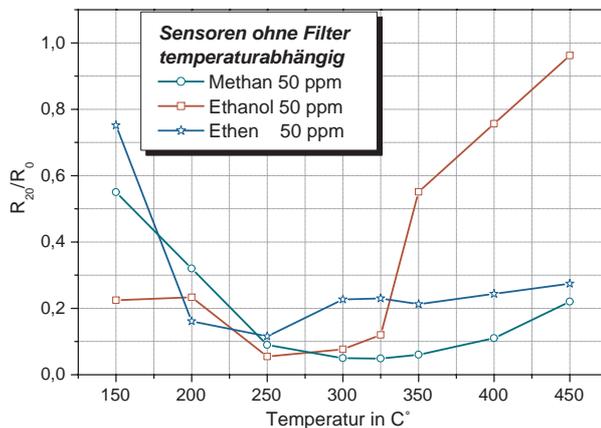


Abbildung 6.63: Sensor GGS 3330 Nr.2, bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen, ohne Filter; Konzentration von Methan, Ethanol und Ethen: 50 ppm.

So besitzt der Sensor oberhalb $300\text{ }^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur eine zunehmende Nachweisempfindlichkeit für Methan. Die Querempfindlichkeit gegenüber Ethanol verringert sich maßgeblich ab etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$. Folglich kann der störende Einfluss von Ethanol auf das Sensorsignal durch höhere Betriebstemperaturen der sensitiven Schicht vermindert werden. Allerdings geht dies auf Kosten der Sensitivität,

da diese mit Zunahme der Temperatur sinkt. Ebenso steigt die Leitfähigkeit der SnO_2 -Schicht bei höheren Temperaturen bereits ohne die Anwesenheit von Prüfgasen. Dadurch nimmt die relative Leitwertänderung G_0/G_t beziehungsweise die Widerstandsänderung R_t/R_0 des Sensors ab (vergleiche auch Abbildung 2.7).

Heiland und Kohl [177] untersuchten ebenfalls die temperaturabhängige Änderung der Leitfähigkeit einer mit Sb modifizierten SnO_2 -Schicht bei Zutritt reduzierender Gase (u. a. Methan und Ethanol). Mit steigender Temperatur nahm die Empfindlichkeit des Sensors gegenüber Ethanol ab, und oberhalb 500 °C wurde eine Zunahme der Leitfähigkeit nur noch in Gegenwart von Methan beobachtet. Allerdings war die Höhe der gemessenen Leitwertänderung bei dieser Temperatur unter Methaneinfluss um ein Vielfaches geringer als bei 300 °C für Ethanol. Die Konzentrationen der untersuchten Gase lagen bei 1000 ppm in synthetischer Luft, also bei mehr als dem 10-fachen, der in dieser Arbeit eingesetzten Konzentrationen.

Durch unterschiedliche Modifizierung der sensitiven SnO_2 -Schicht, wie eben am Beispiel für Pd- und Sb-modifizierte Sensorschichten diskutiert (siehe auch Kapitel 2), wird also bei verschiedenen Betriebstemperaturen der Sensoren eine Empfindlichkeitssteigerung im Hinblick auf nur eine bestimmte Gasspezies erreicht. Dies soll an dieser Stelle jedoch nicht weiter untersucht werden.

Eine technisch interessante Lösung ist der Einsatz von selektiven Filtern, die die störende Gaskomponente aus dem Gasgemisch bereits vor dem Sensor entfernen. Verschiedene Varianten aus der Literatur wurden bereits im Kapitel 2 vorgestellt. Diese Entwicklungen sind aber für eine kommerzielle Verwendung teilweise ungeeignet.

Ziel dieser Arbeit soll die Anordnung von katalytischen Filtern unmittelbar vor der sensitiven SnO_2 -Schicht sein. Die Filter finden ohne großen technologischen Aufwand im schon vorhandenen Sensorgehäuse Platz, ähnlich dem Aufbau von Schweizer-Berberich et al. [32]. Allerdings sollten keine zusätzlichen Heizungen des vorgeschalteten katalytischen Filters, wie zum Beispiel von Hugon et al. [41] eingesetzt, oder spezielle Mikroreaktoren (Cui et al. [178]) vor der sensitiven Schicht verwendet werden. Die Vorgabe war, einen möglichst einfachen Aufbau der Sensoren ohne technische Veränderungen der äußeren Abmessungen zu realisieren.

Im nächsten Abschnitt wird ein dementsprechender Aufbau mit katalytischen Zeolith-Filtern eingehend untersucht.

6.5.2 Sensoren mit Zeolith-Pulvern

Im Abschnitt über die katalytischen Untersuchungen der Zeolith-Pulver wurde deren besondere Eignung für die Reaktion mit Ethanol festgestellt (vergleiche Tabelle 6.4). Die dort vorgestellten und für den Einsatz in Methan-Gassensoren geeigneten Zeolith-Pulver wurden in der bereits beschriebenen Weise (Kapitel 5)

in die Sensorgehäuse eingebaut.

Aus dem katalytischen Test des Zeolith H-ZSM-5 (Sil13/14H+) ist dessen 50 %-ige Umsetzung von Ethanol in Ethen zwischen 200 und 300 °C bekannt. Genau dieser Temperaturbereich wird oberhalb der sensitiven Schicht im normalen Sensorbetrieb der Schichtheizung erreicht. Dies konnte durch Temperaturmessungen in der Sensorkappe bestätigt werden und erspart den Einbau einer zusätzlichen Heizung für den zeolithischen Filter. Dadurch ist die Einfachheit des Sensoraufbaus gewährleistet, und so konnten kommerzielle Sensoren eingesetzt werden. Bei den untersuchten geringen Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe reichten die dort gemessenen Temperaturen ebenso für eine vollständige Regenerierung der Zeolith-Pulver zwischen den einzelnen Messungen aus.

Die Abbildung 6.64 zeigt die temperaturabhängigen Tests mit dem Zeolith-Pulver H-ZSM-5. Zwischen 200 und 300 °C Betriebstemperatur kommt es zu einer geringen Widerstandsänderung der Sensoren mit Filter durch die Bildung von Ethen aus Ethanol. Im Hinblick auf die Detektion von Methan sind die Sensoren mit Filter in ihrer Reaktion vergleichbar mit den Sensoren ohne Filter. Bemerkenswert ist die nahezu vollständige Eliminierung des Einflusses von Ethanol. Oberhalb 325 °C werden etwa 95 % der Ethanolkonzentration vom Zeolith-Filter umgesetzt und dadurch nicht mehr vom Sensor detektiert (vergleiche Tabelle 6.4).

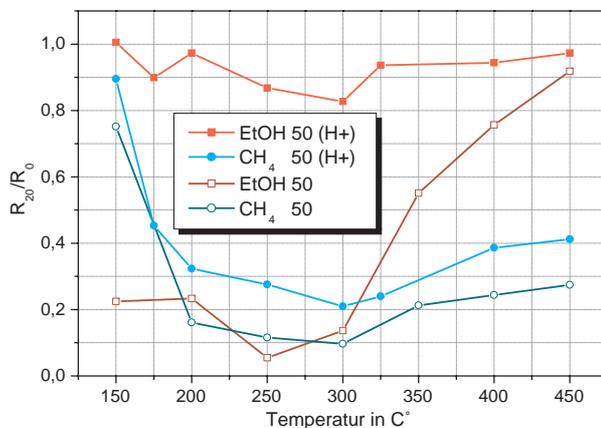


Abbildung 6.64: Sensor GGS 3330 Nr.2, Vergleich ohne Filter (Symbol offen) und mit Filter H-ZSM-5 (Symbol geschlossen, H+) bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen; Konzentration von Ethanol und Methan: 50 ppm

Auch nach 40 min (Abbildung 6.65) bleibt die katalytische Aktivität der Zeolith-Filter erhalten. Selbst bei höheren Ausgangskonzentrationen bleibt der Sensor selektiv und sensitiv für Methan.

Die Leitfähigkeit der untersuchten Sensoren ändert sich konzentrations- und temperaturabhängig. Berücksichtigt werden muss dabei das bei der katalytischen Umsetzung von Ethanol entstehende Ethen. Es bringt einen zusätzlichen, jedoch geringen Beitrag zur Leitfähigkeit und beweist dadurch den Ablauf einer chemischen Reaktion am Zeolith-Filter. Die Konzentrationen von 50 und von 100

ppm Methan in Gegenwart von Ethanol können noch deutlich anhand der Widerstandsänderung unterschieden werden. Dies war bei den bereits vorgestellten Sensoren ohne Filter oberhalb 50 ppm Ausgangskonzentration Ethanol und Methan nicht mehr möglich.

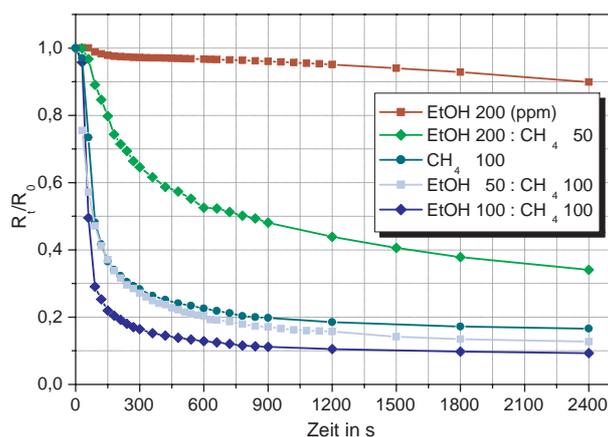


Abbildung 6.65: Sensor GGS 3330 Nr.2 mit Filter H-ZSM-5, Betriebstemperatur 325 °C; unterschiedliche Konzentrationen von Ethanol und Methan

Einerseits wird die Querempfindlichkeit gegenüber Ethanol durch dessen katalytische Reaktion am Zeolith-Filter deutlich vermindert, andererseits wird vermutlich eine bessere Gasselektivität durch die unterschiedliche Diffusion der Prüfgase zur sensitiven Schicht erreicht. Dabei wechselwirken Methan und Ethanol durch den Molekularsiebeffekt unterschiedlich mit den inneren Oberflächen des Zeolith-Porensystems. Eine Adsorption der Moleküle aus der Gasphase erfolgt nicht mehr ausschließlich auf der SnO₂-Schicht, und dadurch wird ein zusätzlicher Selektivitätseinfluss ausgeübt [24].

Im Gegensatz dazu untersuchten Hugon et al. [41] den Einfluss von lediglich einer Ausgangskonzentration an Ethanol und Methan am von ihnen eingesetzten Zeolith-Filter mit Mordenit. Sie stellen allein den Effekt der Adsorption von Ethanol durch den Zeolith-Filter fest, diskutieren aber keine katalytischen Reaktionen, obwohl dieser Zeolith Poren besitzt, die größer als der kinetische Durchmesser von Ethanol sind. Methan wird auch hier in unveränderter Konzentration in Gegenwart von Ethanol nachgewiesen.

Für den späteren technischen Einsatz ist eine Kalibrierung des in dieser Arbeit vorgestellten Sensors mit vorgeschaltetem H-ZSM-5-Filter unbedingt erforderlich. Dabei muss unter Umständen die Bildung von detektierbaren Nebenprodukten, wie zum Beispiel Ethen, berücksichtigt werden. Zusätzlich muss der Einfluss der relativen Luftfeuchte beachtet werden. Dies gilt allgemein für alle hier vorgestellten Sensoren, da in der vorliegenden Arbeit nur Untersuchungen mit trockener synthetischer Luft als Trägergas durchgeführt wurden. Das Ansprechverhalten

des Sensors auf Methan in unterschiedlichen Konzentrationen wird durch den Zeolith-Filter beeinträchtigt. Hier kann ein Unterschied zum Sensor ohne Filter von etwa 30-40 s abgeschätzt werden, wie in der Abbildung 6.66 für eine Konzentration von 50 ppm Methan dargestellt. Bei der Messung muss das Totvolumen der Messanlage von etwa 40 ml berücksichtigt werden.

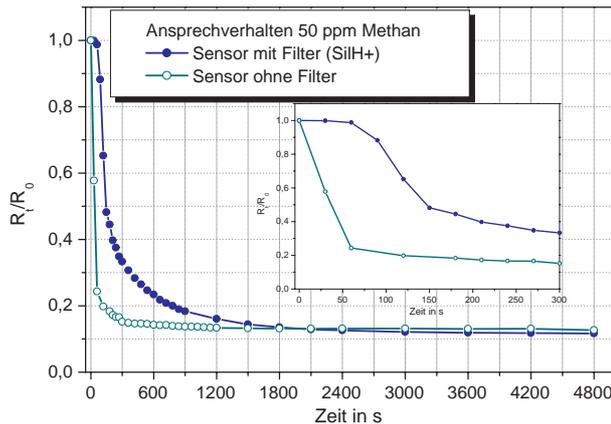


Abbildung 6.66: Ansprechverhalten Sensor GGS 3330 Nr.2 ohne und mit Zeolithfilter (SiH+); Betriebstemperatur 325 °C; Konzentration von Methan: 50 ppm

Bei höheren Methankonzentrationen (200 ppm) verringert sich die Ansprechzeit und liegt im Bereich unterhalb von 15 s. Für noch genauere zeitabhängige Messungen ist der Messplatz nicht konzipiert worden. Für den Einsatz dieser Sensoren in Lecksuchgeräten, wo die Ansprechgeschwindigkeit im Millisekundenbereich liegen muss, wäre diese Verzögerung viel zu groß.

Diese Zeolithfilter sind aber gut einsetzbar für Sensoren in Explosionswarngeräten, in denen eine vorgegebene Konzentration eines nachzuweisenden Gases (Grenzwert) detektiert wird.

Von Nachteil bei den vorgestellten Untersuchungen der Filter mit H-ZSM-5-Pulvern, war die Bildung insbesondere von Ethen als Reaktionsprodukt und die damit verursachte geringfügige Änderung der Leitfähigkeit der sensitiven Schicht des untersuchten Methan-Gassensors.

Aus den katalytischen Untersuchungen ist bekannt, dass die Übergangs-Metall Zeolith-Katalysatoren Ethanol bis zum Kohlendioxid ohne zusätzliche Bildung von Ethen oxidieren. Vor allem die Zeolithe mit Kupfer-, Nickel- und Cobalt-Ionen besitzen ausgeprägte oxidative Eigenschaften und wurden daher für den Einsatz als Filtermaterialien ausgewählt. Die Abbildung 6.67 illustriert zusammenfassend den Einsatz dieser Pulver als Filter vor Methan-Gassensoren. Die oberen roten Kurven enthalten die Daten verschiedener Sensoren mit Filtern (Übergangsmetall + ZSM-5) gegenüber Ethanol, die unteren grünen Kurven gegenüber Methan. Gleichzeitig erkennbar ist die Streuung der verschiedenen Sensoren.

Alle Sensoren mit Filtern aus mit Übergangsmetallen modifizierten Zeolith-ZSM-5-Pulvern zeigten oberhalb einer Betriebstemperatur von 250 °C, in Gegen-

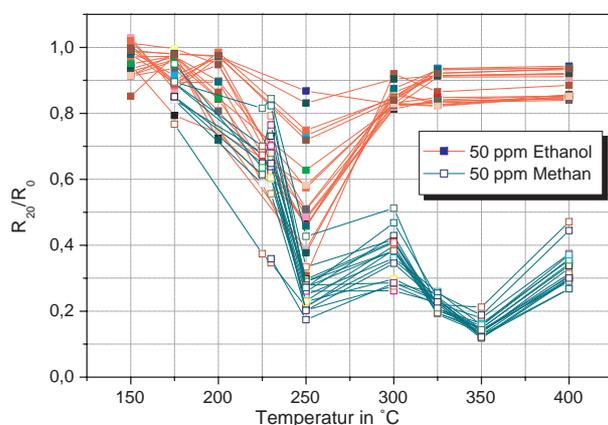


Abbildung 6.67: Sensoren GGS 3330 Nr.3-21 mit Filter (ZSM-5/Cu, ZSM-5/Co, ZSM-5/Ni); bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen; Konzentration von Methan und Ethanol: 50 ppm

wart von Ethanol, nur eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit. Dies bestätigt die katalytischen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der vollständigen Oxidation von Ethanol (siehe Abschnitt 6.4.4). Die Störgröße Ethanol gelangt nicht mehr an die Oberfläche der sensitiven SnO_2 -Schicht und liefert daher dort auch keinen Beitrag zur Leitfähigkeitsänderung. Methan wird dagegen in nahezu unveränderter Konzentration von den Sensoren detektiert.

Im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C gibt es dennoch Unterschiede in den Signalen der einzelnen Sensoren mit Filter in Gegenwart von Ethanol, daher werden diese Sensoren nun im Detail bei einer Ausgangskonzentration von 50 ppm Ethanol vorgestellt.

Die Abhängigkeit der vollständigen Oxidation von Ethanol von der Art des jeweils eingetauschten Übergangsmetalls in den Zeolith-Pulvern wurde in den katalytischen Tests bereits herausgestellt. Diese Tendenz ist bei den Sensoruntersuchungen wiederzufinden. Dabei sind die Unterschiede in der Leitfähigkeitsänderung bei Anwesenheit von Ethanol zwischen den Sensoren mit H-ZSM-5/Übergangsmetall- und Na-ZSM-5/Übergangsmetall-Filtern nicht so deutlich, wie ausgehend von den katalytischen Untersuchungen erwartet wurde. Hier zeigten die H-ausgetauschten Zeolith-Pulver in der Regel die größere katalytische Aktivität hinsichtlich der Reaktion mit Ethanol.

Dieser Effekt ist allerdings noch gut bei den Sensoren mit Filtern aus Co-ausgetauschten Pulvern zu beobachten. Die H-ZSM-5/Co-Pulver sind sehr gute Oxidationskatalysatoren, und die Umwandlung von Ethanol in Kohlendioxid und Wasser verläuft nahezu vollständig. Dadurch ist die Signaländerung dieser Sensoren (Abbildung 6.68) in Gegenwart von Ethanol allein nur sehr schwach.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Tests der Sensoren mit den Kupfer- und Nickel-ausgetauschten Zeolith-Pulvern (Abbildung 6.69, 6.70). Allerdings ist die Fähigkeit zur vollständigen Oxidation von Ethanol der Ni-ausgetauschten Zeolith-Proben im Vergleich zu den Co/HZSM-5-Pulvern etwas schwächer ausgeprägt. Dadurch ist hier die Verminderung der Querempfindlichkeit der Sensoren

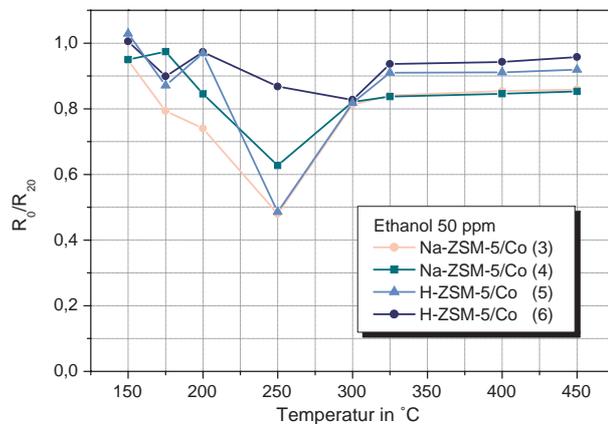


Abbildung 6.68: Sensoren GGS 3330 Nr. 3-6 mit Filter Na-ZSM-5/Co und H-ZSM-5/Co, bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen; Konzentration von Ethanol: 50 ppm

gegenüber Ethanol etwas geringer.

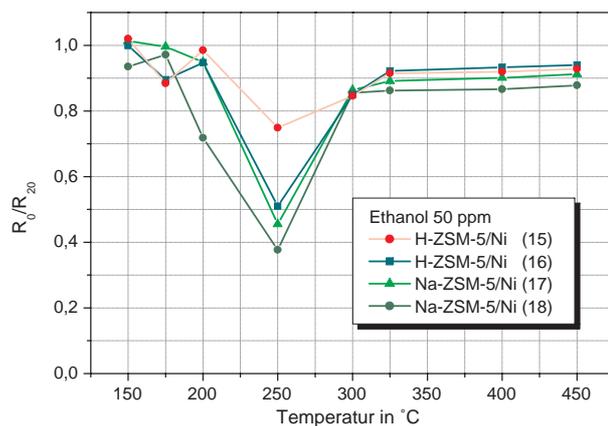


Abbildung 6.69: Sensoren GGS3330 Nr. 15-18 mit Filter H-ZSM-5/Ni und Na-ZSM-5/Ni, bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen; Konzentration von Ethanol: 50 ppm

In den katalytischen Experimenten zeigten die Na-ZSM-5/Cu-Pulver bereits sehr gute Oxidationseigenschaften, dies kann anhand der Untersuchungen mit den Sensoren bestätigt werden (Abbildung 6.70).

Es kann festgestellt werden, dass alle mit den Übergangsmetallen Cobalt, Kupfer und Nickel ausgetauschten Zeolith-Pulver gut geeignet sind für den Einsatz als katalytische Filter vor der sensitiven Schicht. Das bei der vollständigen Oxidation von Ethanol entstehende Wasser liegt nur in Spuren vor und liefert einen vernachlässigbaren Beitrag zum Sensorsignal. Die katalytische Reaktion der Zeolith-Filter mit Ethanol findet bei Betriebstemperaturen der sensitiven Schicht über 300 °C statt. Zwischen 100 und 200 °C Betriebstemperatur des Sensors kommt es vorwiegend zu einer Adsorption von Ethanol am Zeolith-Filter. Bei höheren Temperaturen überwiegt die Desorption und mit einsetzender katalytischer Reaktion im Zeolith-Filter wird Ethanol vor der sensitiven Schicht nahezu vollständig umgesetzt. Die Konzentrationsverminderung von Methan durch eine

Reaktion am Zeolithfilter ist unbedeutend. Diese Resultate sind aus den katalytischen Untersuchungen bereits bekannt und wurden durch die Experimente mit den Methan-Gassensoren bestätigt.

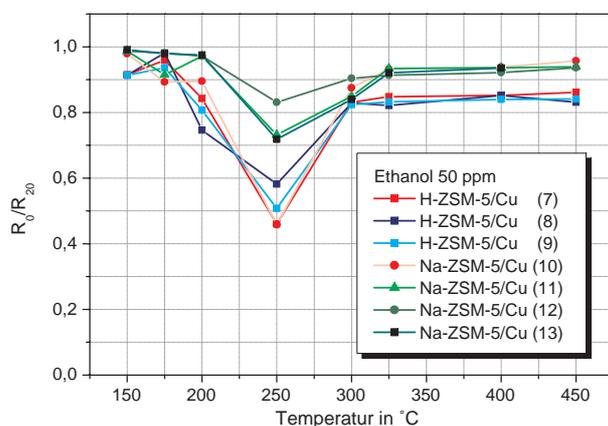


Abbildung 6.70: Sensoren GGS 3330 Nr. 7-13 mit Filter H-ZSM-5/Cu und Na-ZSM-5/Cu, bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen; Konzentration von Ethanol: 50 ppm

Im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen, erreichten Frietsch et al. [179] mit CuO-Schichten auf Metalloxid-Gassensoren nur eine geringe Verminderung der Querempfindlichkeit gegenüber Ethanol. Das CuO wurde über eine Aluminiumoxid-Zwischenschicht auf die gassensitive SnO₂-Schicht gesputtert. Die katalytische Umsetzung des Ethanols ist offensichtlich unvollständig. Vermutlich erlangt das CuO, ähnlich vielen anderen Übergangsmetalloxiden, erst in einer entsprechenden Matrix (z. B. Zeolith) die notwendige hohe katalytische Wirksamkeit.

Auch das Aufbringen von unterschiedlichen Schichten aus Molekularsieb, katalytischer und sensitiver Schicht ist denkbar. Fleischer et al. [29] verwendeten einen Filter aus SiO₂ und Ga₂O₃, der in Abhängigkeit von der Temperatur katalytisch oder rein physikalisch wirkt und die Querempfindlichkeit eines Ga₂O₃-Wasserstoffsensors gegenüber Methan, Ethanol und CO₂ vermindern hilft.

Das Einbringen der pulverförmigen Zeolithe in die Sensorkappe ist sehr aufwendig. Wichtig war, dass die Katalysatorschüttung einen hinreichenden Gasfluss durch den Zeolith-Filter zulässt. Für einen technischen Einsatz ist diese Präparationsmethode einfach zu kompliziert und wenig reproduzierbar, da jeder Sensor einzeln präpariert werden muss. Das ist auch der Nachteil vieler in der Literatur beschriebener Verfahren. Vor allem SAW- und QMB-Sensoren mit Zeolithen [36, 38] oder auch IDC-Strukturen [39, 40] sind meist Einzelanfertigungen, da Sprüh- und Sol-Gel-Techniken in diesen kleinen Abmessungen im Allgemeinen wenig genau reproduzierbar sind.

Wie in eigenen Vorversuchen beobachtet werden konnte, ist die Hydrothermalsynthese einer katalytisch aktiven zeolithischen Schicht direkt auf der SnO₂-

Schicht wegen der aggressiven Reaktionsbedingungen nicht möglich. Besser ist es also, einen modularen Aufbau aus katalytisch aktiver Zeolith-Membran (reproduzierbar in großen Stückzahlen) und sensitiver Schicht zu wählen, wie im Folgenden vorgestellt werden soll.

6.5.3 Sensoren mit Zeolith-Membranen

Über die Synthese von zeolithischen Membranen wurde in Abschnitt 6.2 bereits berichtet. Die Verbindung von keramischem porösen Träger und katalytisch aktiver Zeolith-Schicht erweist sich als günstig für den Aufbau eines Membran-Sensor-Moduls. Gelingt es, Zeolith-Membranen in großen Stückzahlen defektfrei und reproduzierbar herzustellen, ergäben sich vielfältige Anwendungen auch in der Gassensorik.

Die in der vorliegenden Arbeit realisierte Synthese von defektfreien Zeolith-Membranen mit kleinen Durchmessern von 5 mm stellt einen Anfang dar. Über eine praktische Anwendung von katalytisch aktiven rein anorganischen ZSM-5-Membranen vor kommerziellen Halbleiter-Gassensoren auf der Basis von SnO_2 ist in der Literatur bislang nichts veröffentlicht.

Auf Grund der geringen Abmessungen der Membranen waren keine Voruntersuchungen zur Katalyse und Permeation möglich. In der Herstellungsphase wurden allein die Pulverdiffraktogramme und lichtmikroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Qualität der Membranen herangezogen. So konnten erst die Tests in Verbindung mit dem Sensor die Eignung solcher Membranen für die Verwendung in Methan-Gassensoren feststellen.

Drei verschiedene Synthesevarianten zur Herstellung von ZSM-5-Membranen auf 5 mm Substraten wurden genutzt: die herkömmliche Hydrothermalsynthese, die Synthese auf Al-beschichteten Trägern und die Seeding-Technik. Alle Membranen sind nach der Synthese einem H-Austausch unterzogen und vorsichtig kalziniert worden (siehe Kapitel 5).

Nach dem Einkleben in die Sensorgehäuse wurden diese Zeolith-Membranen mit Konzentrationen von jeweils 50 ppm Ethanol und Methan untersucht (Abbildungen 6.71, 6.72). Als Referenz wurde ein Sensor ohne Membran verwendet.

Die SeedH⁺-Membran und die SilH⁺-Membran (herkömmliche Hydrothermalsynthese) sind gasundurchlässig sowohl für Methan als auch für Ethanol, wie in den obigen Abbildungen ersichtlich. Das lässt den Schluss zu, dass im Herstellungsprozess bei beiden Membranen massives zwischenkristallines Wachstum aufgetreten ist und diese Zeolith-Schichten den Gastransport sperren. Dieser Effekt konnte durch Permeationsmessungen an den größeren Membranen gleicher Herstellungsart bereits beobachtet werden.

Die Sensoren mit den durch Al-Bedampfung und H-Austausch hergestellten H-ZSM-Membranen zeigten dagegen nur eine unwesentliche Verminderung des Signals für Methan (Abbildung 6.71), aber eine deutliche Verringerung des Ethanoleinflusses (Abbildung 6.72). Die Verminderung der Querempfindlichkeit der

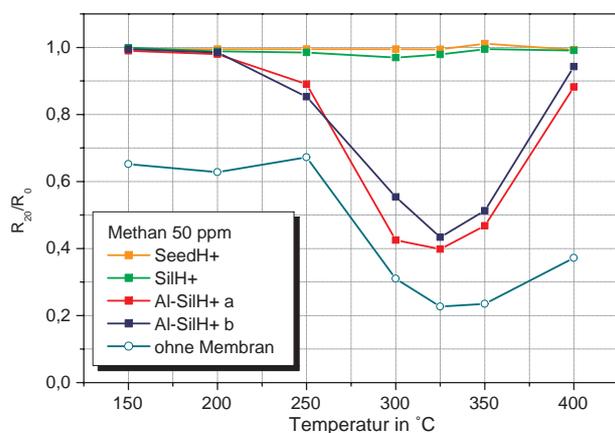


Abbildung 6.71: Sensoren GGS 3330 Nr. 25-30 mit H-ausgetauschten Membranen als Filter, bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen; Konzentration von Methan: 50 ppm; Membran: SeedH+ (Seeding-Technik); Membran: SilH+ (herkömmliche Hydrothermalsynthese), Membranen: Al-SilH+ a und Al-SilH+ b (auf Al-behand. Substrat)

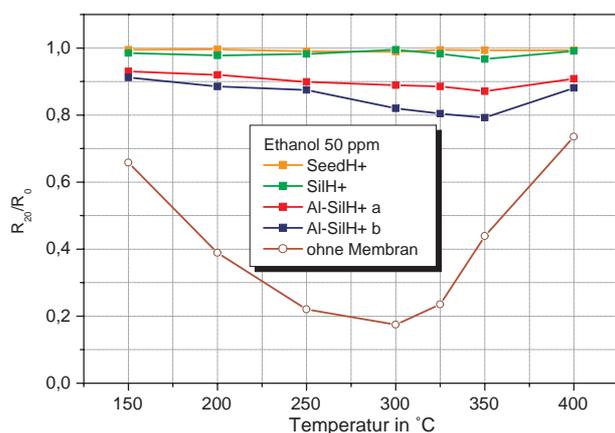


Abbildung 6.72: Sensoren GGS 3330 Nr. 25-30 mit H-ausgetauschten Membranen als Filter, bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen; Konzentration von Ethanol: 50 ppm; Membran: SeedH+ (Seeding-Technik); Membran: SilH+ (herkömmliche Hydrothermalsynthese), Membranen: Al-SilH+ a und Al-SilH+ b (auf Al-behand. Substrat)

Sensoren gegenüber Ethanol ist sogar größer als bei den Sensoren mit Filtern aus H-ZSM-5-Pulvern. Dies zeigt, dass die Membranen defektfrei hergestellt wurden und in ihren katalytischen Eigenschaften den H-ZSM-5-Pulvern entsprechen. Da keine katalytischen Untersuchungen dieser Membranen im Vorfeld durchgeführt werden konnten, wird dies nun durch eine beträchtliche Verminderung der Ethanolkonzentration am Sensor dokumentiert. Die beobachtete Signaländerung der sensitiven SnO_2 -Schicht bei Zutritt von Ethanol ist gering und liegt im Bereich der Filter mit Zeolith-Pulvern (vergleiche Abbildungen 6.64 und 6.67).

Die Temperatur im Sensorgehäuse reicht für die Aktivierung der katalytischen Reaktion in der Zeolith-Membran aus und hat ihr Maximum im Bereich der Betriebstemperatur des Sensors, oberhalb 325 °C . In diesem Fall entsteht in geringen Mengen Ethen als Reaktionsprodukt.

Die Messwerte der beiden Membranen (Al-SilH+ (a) und (b)) liegen sehr eng

beieinander. Beide Membranen konnten also im Herstellungsprozess mit guter Reproduzierbarkeit erhalten werden und sind somit geeignet für die Verwendung im Membran-Sensor-Modul des hier vorgestellten Methan-Gassensors.

Die Ansprechzeiten liegen um etwa 30 s höher als die der Sensoren ohne Filter und damit im Bereich der Zeolith-Pulver-Sensoren. Für den Einsatz in Gaswarngeräten sollte diese Verzögerung, wie bereits erläutert, ausreichend sein.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Herkömmliche Hydrothermalsynthesen von Zeolith-Membranen führen im Allgemeinen nur zu einer geringen Ausbeute an defektfreien Membranen für die Gastrennung. In der vorliegenden Arbeit wurde erfolgreich ein neuer Schritt bei der Synthese von ZSM-5-Membranen eingeführt, mit dem ein verbessertes Wachstum der Zeolith-Schicht auf porösen Substraten erzielt werden konnte. Durch das Aufdampfen einer Aluminiumschicht auf poröse Al_2O_3 - und TiO_2 -Substrate konnte eine neue Quelle für Aluminium während der Hydrothermalsynthese des Zeolith ZSM-5 erschlossen werden. Dabei wird die Aluminiumschicht im basischen Medium des Synthesegels unter hydrothermalen Bedingungen aufgelöst und Aluminium in das entstehende Zeolithgerüst eingebaut. Elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Phasen der Synthese bestätigen eine überwiegend heterogen stattfindende Nukleation auf dem porösen Trägermaterial.

Die nach diesem neuen Verfahren erzeugten Zeolith-Membranen zeigten sowohl gastrennende als auch katalytische Eigenschaften. Zum ersten Mal konnte mit H-ausgetauschten ZSM-5-Membranen als Filter vor kommerziellen Methan-Gassensoren, auf der Basis von SnO_2 , die Querempfindlichkeit dieser Sensoren gegenüber Ethanol merklich vermindert werden.

In Vorbereitung der Synthesen der Membranen wurden verschiedene Zeolith-Pulver hydrothermal hergestellt und mit Hilfe der Röntgenbeugung, der Röntgen- und der FTIR-Spektroskopie sowie der Elektronenmikroskopie eingehend charakterisiert. Anhand der Daten aus diesen Untersuchungen wurden die Synthesebedingungen mit den höchsten Kristallisationsgraden der Zeolith-Kristalle für die späteren Membran-Synthesen ausgewählt. Neben der herkömmlichen Hydrothermalsynthese wurde auch die Seeding-Technik zur Herstellung zeolithischer Membranen erprobt. Zusätzlich wurden Versuche unternommen, Übergangsmetall-Ionen schon während der Synthese in das Zeolithgerüst einzubauen.

Die Kristallisationsgrade der hergestellten Pulver wurden aus dem Verhältnis markanter Peaks der Röntgenbeugung und aus dem Verhältnis zweier Banden

(450 und 550 cm^{-1}) aus der FTIR-Spektroskopie ermittelt. Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung der errechneten Daten für die Kristallinität aus beiden Methoden festgestellt werden. Zusätzlich erfolgte die Kontrolle der Kristallinität visuell durch Elektronenmikroskopie und durch den Vergleich mit Literaturdaten.

Aus den vorbereitenden Synthesen wurden Zeolith-Pulver der Zeolithe ZSM-5, Silicalit-1 sowie Zeolith A gewonnenen und eindeutig charakterisiert. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität wurden die Zeolithe aus den ZSM-5-Synthesen teilweise durch H-Austausch oder Austausch mit verschiedenen Metall- und Seltenerdmetall-Salzen modifiziert. Die höheren Austauschgrade an Metall-Ionen ließen sich mit dem wässrigen Ionenaustausch erzielen. Der ebenfalls untersuchte Festkörper-Ionenaustausch führte zu einem geringeren Gehalt an Metall-Ionen und teilweise zu erheblichen Strukturschädigungen des Zeolithgerüsts.

Aufbauend auf den umfangreichen Erfahrungen des technischen Einsatzes der Zeolithe in der heterogenen Katalyse wurde zum Test der katalytischen Eigenschaften der hergestellten Zeolith-Pulver die Konversion von Ethanol näher untersucht. Dabei wurde vor allem dem für die Sensormessungen interessanten Temperaturbereich zwischen 200 - 300 °C besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Es konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Kristallinität der Zeolith-Pulver und der katalytischen Aktivität festgestellt werden. Die sehr kristallinen H-ZSM-5-Pulver, hergestellt aus dispersem SiO_2 , waren ausgesprochen selektiv bei der Bildung von Ethen aus Ethanol in diesem Temperaturbereich. Eine 60 %ige Ethenausbeute macht diesen Katalysator sogar für eine technische Verwendung zur Herstellung von Ethen interessant. Allerdings wird durch die hohe Ethenselektivität der Einsatz vor Methan-Gassensoren weniger effektiv, da Ethen ebenfalls von der sensitiven SnO_2 -Schicht detektiert wird.

Die mit Übergangsmetall-Ionen (Cobalt, Kupfer und Nickel) ausgetauschten Zeolith-Pulver erwiesen sich als ausgezeichnete Oxidationskatalysatoren. Die Umsetzung von Ethanol in CO_2 und H_2O war bei allen untersuchten Pulvern nahezu vollständig. Dabei zeigten die Zeolithe mit Cobalt- und Kupfer-Ionen die ausgeprägtesten oxidativen Eigenschaften. Das macht diese Zeolithe besonders interessant für die Verwendung als katalytische Filter vor Methan-Gassensoren, da die entstehenden Reaktionsprodukte nur einen geringen Einfluss auf das Sensorsignal ausüben.

Die Modifizierung der Zeolith-Pulver mit Seltenerd-Metall-Ionen brachte dagegen keine Verbesserung hinsichtlich der Reaktion mit Ethanol. Die Umsetzung von Ethanol an den Zeolith-Pulvern, ausgetauscht mit Zink- und Zinn-Ionen, führte neben Ethen auch zur Bildung von Methan als Reaktionsprodukt. Dies ist von Nachteil für den Einsatz als Filter vor Gassensoren zum Nachweis von Methan.

Der in situ Einbau von katalytischen Zn(II)- und Co(II)-Zentren in das Zeolithgerüst des ZSM-5 während der Synthese nach dem Seeding-Verfahren gelang und konnte in den katalytischen Untersuchungen bestätigt werden. Allerdings

wurde eine erhebliche Schädigung der Kristallstruktur durch das Einbringen der Übergangsmetall-Ionen beobachtet.

Die Zeolith-Pulver des synthetisierten Zeolith-A zeigten neben katalytischen Eigenschaften auch eine Molekularsieb-Wirkung. Bereits bei 100 °C wurde Ethanol in den Mikroporen des Zeolithen zurückgehalten und Methan gelangte ungehindert hindurch.

Die Erfahrungen aus den Synthesen der Zeolith-Pulver wurden bei der Herstellung der Membranen berücksichtigt. Zunächst wurden durch herkömmliche Hydrothermalsynthese und unter Verwendung der Seeding-Technik Zeolith-Schichten aus Silicalit-1, ZSM-5 und Zeolith A auf porösen Trägern aus Al_2O_3 und TiO_2 erzeugt. Das Aufwachsen einer defektfreien Zeolith-Schicht konnte durch diese Verfahren auch durch die Variation der Synthesebedingungen nicht erreicht werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten die Bildung von Pinholes während der Synthese sowie das Entstehen von Rissen nach der Kalzinierung. Hinreichend gute Ergebnisse wurden lediglich bei den Zeolith-A-Membranen beobachtet. Hier konnte auch eine überwiegende Orientierung der Zeolith-Kristalle parallel zur Substratoberfläche beobachtet werden.

In weiteren Experimenten wurden die Quellen für Silicium und Aluminium in der Hydrothermalsynthese ersetzt. Synthesen des aluminiumreichen Zeolith ZSM-5 auf Siliciumscheiben führten dabei nicht zum Erfolg. Vielversprechender waren die Synthesen dieses Zeolithen auf mit Aluminium bedampften keramischen Substraten. Dabei wurden 100 nm dicke Aluminiumschichten auf porösen Trägern aus Al_2O_3 und TiO_2 abgeschieden. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Aluminium im Verlauf der Hydrothermalsynthese aufgelöst und in das Zeolithgerüst des ZSM-5 eingebaut wird. Die Kristallisation wird dabei überwiegend durch heterogene Nukleation auf der Substratoberfläche erreicht und ist damit vergleichbar mit der Seeding-Technik. Die so erhaltenen Zeolith-Schichten waren frei von Pinholes und wiesen nach der Kalzinierung keine Risse auf. Durch Variation der Synthesebedingungen wurde ein geringeres Schichtwachstum und teilweise eine bevorzugte parallele Orientierung der Zeolith-Kristalle auf den Substratoberflächen erreicht. Dabei stellten sich die Al_2O_3 -Trägerkeramiken mit mittleren Poren im Bereich zwischen 5 und 200 nm als besonders geeignet heraus. Auf der Grundlage der erfolgreichen Synthesen auf Al-bedampften Substraten ist eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens im Hinblick auf das kontrollierte Aufwachsen von Zeolith-Schichten - bis hin zu Monolagen der Zeolithkristalle - denkbar.

Für den späteren Einsatz vor Methan-Gassensoren wurden ZSM-5-Membranen in den für die Sensorgehäuse passenden Abmessungen hergestellt und zusätzlich einem H-Austausch unterzogen.

Für die Beurteilung der gastrennenden Eigenschaften der hergestellten Zeolith-Membranen sowie zur Überprüfung auf Risse und Pinholes in der Zeolith-Schicht wurde die Permeation für synthetische Luft bei unterschied-

lichen Temperaturen bestimmt. In Übereinstimmung mit Literaturdaten von Molekularsieb-Membranen besitzen die durch die Synthese auf Aluminium-behandelten ZSM-5-Membranen Poren im Bereich von Moleküldurchmessern. Die Membranen aus den Synthesen auf unbehandelten Substraten zeigten hohe Permeationen, dies lässt auf eine Reihe von Defekten der Zeolith-Schicht schließen. Daneben waren einige Membranen, wie z. B. die Seed-Membranen, völlig gasdicht. Gute Ergebnisse auf unbehandelten Substraten konnten allerdings mit Zeolith-A-Membranen erreicht werden.

Die Zeolith-Pulver und ausgewählte Membranen wurden als katalytische Filter vor kommerziellen Methan-Gassensoren (GGs 3330, Fa. UST) eingesetzt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen zur Katalyse und zur Permeation wurde eine erhebliche Verminderung der Ethanolkonzentration auf der sensitiven SnO_2 -Schicht der Sensoren erreicht. Die mit Cobalt- und Kupfer-Ionen ausgetauschten Zeolithe zeigten eine hohe katalytische Aktivität bei der Umsetzung von Ethanol bei 325 °C Betriebstemperatur der sensitiven Schicht. Die Umwandlung von Ethanol in CO_2 und H_2O war nahezu vollständig, und es wurde keine Beeinflussung des Sensorsignals bei Anwesenheit von Ethanol registriert. Methan konnte im Allgemeinen in unveränderter Konzentration vom Sensor detektiert werden. Durch das Vorschalten eines zeolithischen Filters wurde auch eine Verbesserung des Nachweises von Methan an der sensitiven Schicht erreicht.

Die aus Al-beschichteten Substraten hergestellten H-ZSM-5-Membranen bewährten sich ebenfalls im Einsatz vor Methan-Gassensoren. Die katalytische Reaktion der Zeolith-Schicht konnte durch die Detektion von Ethen an der sensitiven Schicht bewiesen werden. Die untersuchten Membranen zeigten ähnliche Werte bei den Sensoruntersuchungen. Daher kann von einer guten Reproduzierbarkeit der Herstellung der Zeolith-Schichten ausgegangen werden.

Sensoren mit Zeolith-Pulvern und -Membranen zeigen eine Verzögerung in der Ansprechgeschwindigkeit bei Zutritt von Methan im Vergleich zu den Sensoren ohne Filter. Allerdings liegen diese Zeiten unter 1 min. Diese Verzögerung ist für den Einsatz in Gaswarngeräten, beispielsweise zur Erdgasüberwachung in Haushalten, unproblematisch.

Die Synthese von reproduzierbaren H-ZSM-5-Membranen mit katalytischen und gastrennenden Eigenschaften ist ein erster Schritt für den Einsatz von Membran-Modulen in der Gassensorik. Ausgehend von den vielseitigen Anwendungen der Zeolithe in der heterogenen Katalyse eröffnet sich ein großes Potential nicht nur für den Einsatz als Filter in Gassensoren auf der Basis von SnO_2 . So können Gase selektiv durch geeignete Modifizierungen und nach einer gezielten Auswahl von Zeolithen mit bestimmten Porengrößen aus Gasmischungen herausgefiltert werden. Anhand des hier vorgestellten Methan-Gassensors konnte gezeigt werden, dass mit geringem apparativen Aufwand eine erhebliche Vermin-

derung der Querempfindlichkeit der sensitiven Schicht erreicht wurde.

Der Bedarf an preisgünstigen Gassensoren für Industrie und Haushalt wächst ständig. Da gerade Metalloxid-Gassensoren gegenüber einer Reihe von Kohlenwasserstoffen hohe Querempfindlichkeiten aufweisen, kann hier durch den Einsatz von verschiedenen selektiven, thermisch stabilen und chemisch resistenten Zeolith-Membranen eine Verbesserung hinsichtlich der selektiven Detektion von einzelnen Gasen erreicht werden.

Die Kombination von Experimenten aus Synthese, Permeation, Katalyse und Gassensorik hat sich als sehr hilfreich für die Entwicklung eines anwendungsorientierten Membraneinsatzes erwiesen. Gerade das Zusammenspiel von Gasanalytik, katalytischen und sensorischen Untersuchungen führte zur schnellen Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse.

Die Palette technischer Anwendungen von Zeolith-Membranen ist heute noch begrenzt. Gerade die Schwierigkeiten bei der Erzeugung einer defektfreien und reproduzierbaren Zeolith-Schicht sind für einen breiten Einsatz der Membranen in großen Stückzahlen hinderlich. Ein Weg zur Herstellung defektfreier Zeolith-Membranen wurde in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt. Allerdings sind der Synthese mit vorangehender Aluminium-Bedampfung der Substrate im großen Maßstab technologische Grenzen gesetzt. Interessant wären in dieser Hinsicht auch Experimente mit anderen anorganischen oder sogar organischen Substraten. Denkbar sind auch weitere Einsatzgebiete der nach diesem Verfahren hergestellten Zeolith-Schichten beispielsweise in miniaturisierten Mikroreaktoren.

Literaturverzeichnis

- [1] OEHME, F.: *Chemische Sensoren: Heute und Morgen*. expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994.
- [2] SCHIERBAUM, K. D. und W. GÖPEL. In: AHLERS, H. (Herausgeber): *Multisensorikpraxis*, Seiten 61–100. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [3] BATES, J. R und M. CAMPPELL. In: CAMPPELL, M. (Herausgeber): *Sensor Systems for Environmental Monitoring*, Band 1, Seiten 127–176. Blackie Academic and Professional, London, Weinheim, New York, 1997.
- [4] GÖPEL, W. In: SBERVEGLIERI, G. (Herausgeber): *Gas Sensors*, Seiten 365–409. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- [5] WAGNER, C. und K. HAUFFE. *Z. Elektrochem.*, 44:172, 1938.
- [6] BRATTAIN, W. H. und J. BARDEEN. *Bell. Syst. Tech. J.*, 32:1, 1958.
- [7] SEIYAMA, T., A. KATO, K. FUKUSHI und M. NAGATINI. *Anal. Chem.*, 34:1502–1503, 1962.
- [8] TAGUCHI, N. *UK Patent 1280809*, 1970.
- [9] WILLIAMS, D. E. und P. MCGEEHIN. In: PLETCHER, D. (Herausgeber): *Electrochemistry Vol. 9, Specialist Periodical Reports*, Seite 246. Royal Soc. of Chem., London, 1987.
- [10] In: SBERVEGLIERI, G. (Herausgeber): *Gas Sensors: Principles, Operation and Development*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- [11] CLIFFORD, P. K. und D. T. TUMA. *Sensors and Actuators*, 3:255, 1983.
- [12] GÖPEL, W.: *Entwicklungstrends in der Chemo- und Biosensorik*. GIT Fachz. Lab., Seiten 330–335, 1996.
- [13] GÖPEL, W.: *AMA-Seminar Chemische und Biochemische Sensoren*. Tagungsband 3./4. September Friedrichsdorf (Taunus), 1987.

- [14] GÖPEL, W. *Sensors and Actuators B*, 16:167–193, 1989.
- [15] HAGEN, J.: *Technische Katalyse*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.
- [16] KOHL, D. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34:125, 2002.
- [17] KOHL, DIETER. In: SBERVEGLIERI, G. (Herausgeber): *Gas Sensors*, Seiten 43–89. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- [18] BOND, G. C.: *Homogeneous Catalysis - Principles and Applications*. Oxford Science Publ., Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [19] P.DENTON, E. ODIER und MIRODATOS. In: GUERRO-RUIZ, A. und I. RODRIGUEZ-RAMOS (Herausgeber): *Studies in Surface Science and Catalysis: Spillover and Mobility of Species on Solid Surfaces*, Band 138, Seite 13, Amsterdam, London, New York, Oxford, 2001. Elsevier.
- [20] VOROTYNTSEV, V., N. MAKSIMOVICH, L. YERIMINA, O. KASKEVICH und N. NIKITINA. *Sensors and Actuators B*, 36:290–296, 1997.
- [21] SCHAUMBURG, H.: *Sensoren*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1992.
- [22] WINDISCHMANN, H. und P. MARK. *Sensors and Actuators B*, 3:205, 1991.
- [23] YAMAZOE, N., Y. KUROKAWA und T. SEIYAMA. *Sensors and Actuators*, 4:283–289, 1983.
- [24] ZUDOCK, F.: *Katalytisch Aktive CuO-Membranen zur Selektivitätssteuerung von Metalloxid-Gassensoren*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 1998.
- [25] PORTNOFF, M. A., R. GRACE, A. M. GUZMAN, P.D. RUNCO und L.N. YANNOPOULOS. *Sensors and Actuators B*, 5:231–235, 1991.
- [26] EKLÖV, T. und I. LUNDSTRÖM. *Sensors and Actuators B*, 57:274–282, 1999.
- [27] STETTER, J. R., S. STRATHMANN, C. MCENTEGART, M. DECASTRO und W. R. PENROSE. *Sensors and Actuators B*, 69:410–419, 2000.
- [28] FUKUI, K.: *A high-selectivity hydrogen sensor using a semiconductor with a hot-wire heater and its application*. Keiso, 28 (12):56–61, 1985.
- [29] WEH, T., M. FLEISCHER und H. MEIXNER. *Sensors and Actuators B*, 68:146–150, 2000.
- [30] STEINER, K. und G. SULZ. *Techn. Mess.*, 62 (1):27, 1995.

- [31] SCHWEIZER-BERBERICH, M., S. STRATHMANN, U. WEIMAR, R. SHARMA, A. SEUBE, A. PEYRE-LAVIGNE und W. GÖPEL. *Sensors and Actuators B*, 58:318–324, 1999.
- [32] SCHWEIZER-BERBERICH, M., S. STRATHMANN, R. SHARMA, A. PEYRE-LAVIGNE und W. GÖPEL. *Sensors and Actuators B*, 66:34–36, 2000.
- [33] FLEISCHER, M., S. KORNELY, T. WEH, J. FRANK und H. MEIXNER. *Sensors and Actuators B*, 69:205–210, 2000.
- [34] HORNER, G., E. LANGE, W. ALBERTSHOFER und F. NUSCHLER. *NTG-Fachberichte*, 93:108–115, 1993.
- [35] BEIN, T. und K. BROWN. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:7640–7641, 1989.
- [36] BEIN, T. und Y. YAN. *Notes of Papers of the American Chemical Society*, 201, Part 1:161, 1992.
- [37] YAN, Y. und T. BEIN. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 233:175–180, 1991.
- [38] BEIN, T. und Y. YAN. *ACS Symposium Series*, 561:16–26, 1994.
- [39] PLOG, C. und J. HAAS. *Chem.-Ing.-Tech.*, 63:838–839, 1991.
- [40] ALBERTI, K. und F. FETTING. *Sensors and Actuators B*, 21:39–50, 1994.
- [41] HUGON, O., M. SAUVAN, P. BENECH, C. PIJOLAT und F. LEFEBVRE. *Sensors and Actuators B*, 67:235–243, 2000.
- [42] MOOS, R., R. MÜLLER, C. PLOG, A. KNEZEVICH, H. LEYE, E. IRION, T. BRAUN, K. J. MARQUARDT und K. BINDER. *Sensors and Actuators B*, 83:181, 2002.
- [43] KITSUKAWA, S., H. NAKAGAWA, K. FUKUDA, S. ASAKURA, S. TAKAHASHI und T. SHIGEMORI. *Sensors and Actuators B*, 65:120, 2000.
- [44] BRECK, D. W.: *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, New York, 1974.
- [45] LÖWENSTEIN, W. *Am. Mineralogist.*, 39:92, 1954.
- [46] FEIJEN, E. J. P., J. A. MARTENS und P. A. JACOBS. In: ERTL, G., H. KNÖZINGER und J. WEITKAMP (Herausgeber): *Preparation of Solid Catalysts*, Seite 262, Weinheim, New York, 1999. Wiley-VCH.
- [47] BURGER, B.: *Herstellung und Charakterisierung von Zeolith-Katalysatoren mit basischen Eigenschaften*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1995.

- [48] THOMAS, J. M., R. G. BELL und C. R. P. CATLOW. In: ERTL, G., H. KNÖZINGER und J. WEITKAMP (Herausgeber): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 1, Seite 287, Weinheim, New York, 1997. Wiley-VCH.
- [49] INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE 13TH. In: GALARNEAU, A., F. DI RENZO, F. FAJULA und J. VEDRINE (Herausgeber): *Studies in Surface Science and Catalysis: Zeolites and Mesoporous Materials At the Dawn of the 21th Century*, Band 135, Seite 175, Amsterdam and New York and London, 2001. Elsevier.
- [50] SZOSTAK, R.: *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [51] KUCHEROV, A. V. und A. A. SLINKIN. *J. Mol. Catal.*, 90:323, 1994.
- [52] KUCHEROV, A. V. und A. A. SLINKIN. *Zeolites*, 6:175–180, 1986.
- [53] KÜHL, G. In: WEITKAMP, J. und L. PUPPE (Herausgeber): *Catalysis and Zeolites*, Seite 81. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999.
- [54] THOMAS, J. M. und W.J. THOMAS: *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH, Weinheim and New York and Basel, 1996.
- [55] HÖLDERLICH, W. F. In: JACOBS, P.A. und R.A. VAN SANTEN (Herausgeber): *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Band 49, Part A der Reihe *Studies of Surface Science and Catalysis*, Seite 69. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [56] NIPPRASCH, D., S. KLÖTZER und TH. KAUFMANN: *Application of Zeolites as Catalytic Filters/Membranes on SnO₂-based Gas Sensor*. In: SU, D. S. und S. WRABETZ (Herausgeber): *Proc. of Autumn School 2000 on Material Sciences and Electron Microscopy*, Seite 93. FHI Berlin, MPG Halle, Berlin, 2000.
- [57] CHANG, C. D. und A. J. SILVESTRI. *J. Catal.*, 49:247, 1977.
- [58] CHANG, C. D. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 36:127, 1988.
- [59] TANAKA, K., R. YOSHIKAWA, C. YING, H. KITA und K. OKAMOTO. *Catal. Today*, 67 (1-3):121, 2001.
- [60] AGUAYO, A. T., A. G. GAYUBO, A. M. TARRIO, A. ATUXA und J. BILBAO. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77 (2):211, 2002.
- [61] BEZOUHANOVA, C. P., C. DIMITROV, V. NENOVA, Y. KALVACHEV und H. LECHERT. In: JACOBS, P.A. und R.A. VAN SANTEN (Herausgeber): *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Band 49, Part B der Reihe *Studies of Surface Science and Catalysis*, Seite 1223. Elsevier, Amsterdam, 1989.

- [62] SCHULZ, J. und F. BANDERMANN. *Chem. Eng. Technol.*, 16:332, 1993.
- [63] SCHULZ, J. und F. BANDERMANN. *Chem. Eng. Technol.*, 17:179, 1994.
- [64] SCHULZ, J. Doktorarbeit, Universität-Gesamthochschule Essen, 1989.
- [65] LIN, H. E. und A. N. KO. *J. Chin. Chem. Soc.*, 47 (3):509, 2000.
- [66] SAERING, T., D. NIPPRASCH und TH. KAUFMANN: *Mesoporöse keramische Membranen für die Gassensorik*. In: HERINRICH, J., G. ZIEGLER und W. HERMEL (Herausgeber): *Werkstoffwoche 98*, Seite 699. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Basel, 1999.
- [67] RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, 1996.
- [68] NAM, S. W. und G. R. GAVALAS. *AIChE Symp. Ser.*, 85:68, 1989.
- [69] GAVALAS, G. R., C. E. MEGIRIS und S. W. NAM. *Chem. Eng. Sci.*, 44:1829, 1989.
- [70] TSAPATSIS, M., S. KIM, S. W. NAM und G. R. GAVALAS. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30:2152, 1991.
- [71] SHELEKIN, A. B., A. G. DIXON und Y. H. MA. *J. Membr. Sci.*, 75:233, 1992.
- [72] BHANDAKAR, M., A.B. SHELEKIN, A. G. DIXON und Y. H. MA. *J. Membr. Sci.*, 75:221, 1992.
- [73] SUZUKI, H. *PATENT US 4699982*, 1987.
- [74] LACHMANN, L. M. *PATENT US 4800187*, 1989.
- [75] KOHO, TOKKYO. *PATENT JP 59-213615*, 1989.
- [76] KOHO, TOKKYO. *PATENT JP 62-287504*, 1989.
- [77] SIE, S.T. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84:587, 1994.
- [78] KAPTEIJN, F., W. J. W. BAKKER, J. VAN DE GRAAF, G. ZHENG, J. POPPE und J. A. MOULIJN. *Catal. Today*, 25:213–218, 1995.
- [79] SANO, T., Y. KIYOZUMI, M. KAWAMURA, F. MIZUKAMI, H. TAKAYA, T. MOURI, W. INAOKA, Y. TOIDA, M. WATANABE und K. TOYODA. *Zeolites*, 11:842, 1991.

- [80] SANO, T., Y. KIZOZUMI, F. MIZUKAMI, H. TAKAYA, T. MOURI und M. WATANABE. *Zeolites*, 12:131, 1992.
- [81] SANO, T., F. KIZOZUMI, K. MAEDA, M. TOBA, S. NIWA und F. MIZUKAMI. *J. Mol. Catal.*, 77:L19, 1992.
- [82] SANO, T., Y. KIZOZUMI, K. MAEDA, M. TOBA, S. NIWA und F. MIZUKAMI. *J. Mater. Chem.*, 2:141, 1992.
- [83] TSIKOYIANNIS, J. G. und W. O. HAAG. *Zeolites*, 12:126–130, 1992.
- [84] KIZOZUMI, Y., F. MIZUKAMI, K. MAEDA, T. KOZASA, M. TODA und S. NIWA. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105:2225, 1997.
- [85] GEUS, E. R., M. J. EXTER und H. BEKKUM. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88:3101, 1992.
- [86] GEUS, E. R., H. VAN BEKKUM, W. J. W. BAKKER und J. A. MOULIJN. *Microporous Mater.*, 1:131, 1993.
- [87] JIA, M.D., K.V. PEINEMANN und R. D. BEHLING. *J. Membr. Sci.*, 82:15, 1993.
- [88] JIA, M. D., B. CHEN, R. D. NOBLE und J. L. FALCONER. *J. Membr. Sci.*, 90:1–10, 1994.
- [89] SANO, T., M. HASEGAWA, Y. KAWAKAMI, Y. KIZOZUMI, H. YANAGISHITA, D. KITAMOTO und F. MIZUKAMI. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84:1175, 1994.
- [90] YAN, Y., M. TSAPATSIS, G. R. GAVALAS und M. E. DAVIS. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 227, 1995.
- [91] YAN, Y., M. E. DAVIS und G. R. GAVALAS. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34:1652–1661, 1995.
- [92] MASUDA, T., A. SATO, H. HRA, M. KOUNO und K. HASHIMOTO. *App. Catal. A*, 111:143–150, 1994.
- [93] MASUDA, T., K. HASHIMOTO, F. KAPTEIJN und J. A. MOULIJN: *ICIM 1998*. Seite 128, Nagoya JP, 1998.
- [94] MERIAUDEAU, P., A. THANGARAJ und C. NACCACHE. *Micropor. Mater.*, 4:213, 1995.
- [95] BAI, C., M. D. JIA, R. D. NOBLE und J. L. FALCONER. *J. Membrane Sci.*, 105:79, 1995.

- [96] VROON, Z. A. E. P., K. KEIZER, M. J. GILDE, H. VERWEIJ und A. J. BURGGRAF. *J. Membrane Sci.*, 113:293–300, 1996.
- [97] VROON, Z. A. E. P., K. KEIZER, A. J. BURGGRAAF und H. VERWEIJ. *J. Membrane Sci.*, 144:65, 1998.
- [98] CHIOU, Y. H., T. G. TSAI, S. L. SUNG, H. C. SHIH, C. N. WU und K. J. CHAO. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92:1061, 1996.
- [99] KUSAKABE, K., S. YONESHIGE, A. MURATA und S. MOROOKA. *J. Membr. Sci.*, 116:39–46, 1996.
- [100] KUSAKABE, K., T. KURODA, A. MURATA und S. MOROOKA. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:649, 1997.
- [101] CORONAS, J., J. L. FALCONER und R. D. NOBLE. *AIChE J.*, 43(7):1797–1812, 1997.
- [102] CORONAS, J., J. L. FALCONER und R. D. NOBLE. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:166, 1998.
- [103] LAI, R. und G. R. GAVALAS. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:4275–4283, 1998.
- [104] YAN, Y., M. TSAPATSIS, G. R. GAVALAS und M. E. DAVIS. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, Seite 227, 1995.
- [105] MATSUKATA, M. und E. KIKUCHI. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70:2341, 1997.
- [106] SCHÜTH, F. *Curr. Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, 5 (5):389, 2001.
- [107] BURKETT, S. L. und M. E. DAVIS. *J. Phys. Chem.*, 98:4647, 1994.
- [108] ZHDANOV, S. P. *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites, Neapel*, 1980.
- [109] MYATT, G. J., P. M. BUDD, C. PRICE und S. W. CARR. *J. Mater. Chem.*, 2:1103, 1992.
- [110] VALTCHEV, V., S. MINTOVA, B. SCHOEMANN, L. SPASOV und L. KONSANTINOV. In: BONNEVIOT, L. und S. KALIGUINE (Herausgeber): *Zeolitea A Refined Tool For Designing Catalytic Sites*, Band 97 der Reihe *Studies in Surface Science and Catalysis*, Seite 527. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [111] JANSSEN, J. C., D. KASHCHIEV und A. ERDEM-SENATALAR. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85:215, 1994.

- [112] TSAPATSI, M., M. C. LOVALLO, T. OKUBO, M. E. DAVIS und M. SAKAKATA. *Chem. Mater.*, 7:1734, 1995.
- [113] HEDLUND, J. *J. Porous Mater.*, 7 (4):455, 2000.
- [114] MINTOVA, S., J. HEDLUND, V. VLATCHEV, B.J. SCHOEMAN und J. STERTE. *J. Mater. Chem.*, 8(10):2217–2221, 1998.
- [115] LOVALLO, M.C., A. GOUZINIS und M. TSAPATSI. *AIChE J.*, 44:1903, 1998.
- [116] LAI, R. und G.R. GAVALAS. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38:239–245, 2000.
- [117] HAYHURST, D. T. und J. C. LEE. In: Y. MURAKAMI, A. IIJIMA, J.W. WARD (Herausgeber): *New Development in Zeolite Science and Technology*, Band 28 der Reihe *Studies in Surface Science and Catalysis*, Seite 113. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [118] JANSEN, J.C., J. H. KOEGLER, H. VAN BEKKUM, H. P. CALIS, C. M. VAN DER BELLEK, F. KAPTEIJN, J. A. MOULIJN, E. R. GEUS und N. VAN DER PUIL. *Micropor. Mesopor. Materials*, 21:213, 1998.
- [119] BARRER, R. M.: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, London, 1982.
- [120] GILSON, J. P. In: DEROUANE, E. G., F. LEMOS, C. NACCACHE und F.R. RIBEIRO (Herausgeber): *Zeolite Microporous Solids, NATO ASI Series*, Seite 19, Dordrecht, The Netherlands , 1992. Kluwer.
- [121] WANG, Z. B. und Y. S. YAN. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48 (1-3):229, 2001.
- [122] MIMURA, H., T. TEZUKA und K. AKIBA. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32:1250, 1995.
- [123] YAMAZAKI, S. und K. TSUTSUMI. *Microporous Mater.*, 4:205, 1995.
- [124] ENDRES, H.-E., H. D. JANDER und W. GÖTTLER. *Sensors and Actuators B*, 23:163, 1995.
- [125] SAERING, T., D. NIPPRASCH und TH. KAUFMANN: *Ceramic Nanoporous Membranes For Gas Sensors*. AIChE-Conf. Proc., Annual Meeting Dallas, USA, Seite 433, 1999.
- [126] OZIN, G. A., M. D. BAKER, J. GODBER und GIL C. J. *J. Phys. Chem.*, 93:2899, 1989.

- [127] HEITNER-WIRGUIN, C. In: MARINSKY, J. A. und Y. MARCUS (Herausgeber): *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Band 7, Seite 84, New York and Basel, 1977. Marcell Dekker, Inc.
- [128] ESEMANN, H. und H. FÖRSTER. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seiten 1319–1320, 1994.
- [129] ESEMANN, H.: *Röntgenabsorptions- und Ferninfrarotspektroskopie als Kationensensitive Methoden zur Untersuchung Siliciumreicher Zeolithe*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, Hamburg, 1997.
- [130] FRUNZA, L., V. DINCA, M. VAGON, D. CRISAN, I. FLORESCU, D. MANOIU, M. CRISAN und N. RAGAN. *Rev. Roum. Chim.*, 38 (3):241, 1993.
- [131] LÖFFLER, E.: *IR-Spektroskopische Untersuchungen der aziden Zentren in ZSM-5-Zeolithen und SAPO-Molekularsieben*. Doktorarbeit, Universität Bremen, 1998.
- [132] ARGAUER, R. J. und G. R. LANDOLT. *US Patent 3702886*, 1972.
- [133] GROSE, R. W. und E. M. FLANIGAN. *US Patent 4061724*, 1977.
- [134] SZOSTAK, R.: *Handbook of Molecular Sieves*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [135] *US Patent 3375205*, 1968.
- [136] NIPPRASCH, D. und TH. KAUFMANN: *ZSM-5-Synthese auf mit Aluminium beschichteten Al₂O₃-Substraten*. Patentanmeldung, 2002.
- [137] KONIGVELD, H. VAN, H. VAN BEKKUM und J. C. JANSEN. *Acta Cryst.*, B 43, 1987.
- [138] KONIGVELD, H. VAN, J. C. JANSEN und H. VAN BEKKUM. *Zeolites*, 10:235, 1990.
- [139] HOOF, J. H. C. CAN und J. W. ROELOFSEN. In: BEKKUM, H. VAN, E. M. FLANIGAN und J. C. JANSEN (Herausgeber): *Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to Zeolite Science and Practice*, Band 58, Seite 241, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1991. Elsevier.
- [140] BARTL, P.: *Post-Synthetische Modifizierung von Zeolithen und deren Wirkung als Oxidationskatalysatoren*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 1996.
- [141] KROMMINGA, T.: *Untersuchungen zum Festkörperionenaustausch als Möglichkeit zum Einbringen von Edelmetallen in Achtringzeolithe*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1992.

- [142] KARGE, H. G. In: CHON, H. und S.-K. IHM (Herausgeber): *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, Band part C der Reihe *Studies of Surface Science and Catalysis*, Seite 1901. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [143] NOACK, M., P. KÖLSCH, R. SCHÄFER, P. TOUSSAINT, I. SIEBER und J. CARO. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 49:25, 2002.
- [144] NOACK, M., P. KÖLSCH, J. CARO, M. SCHNEIDER, P. TOUSSAINT und I. SIEBER. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35-36:253, 2000.
- [145] SONG, S. H. HYUB ABD J.K., B. J. KWAK, J. H. KIM und S. H. HONG. *J. Mater. Sci.*, 34:3095, 1999.
- [146] MASE, S., Y. ANDO, D. YOSHIKAWA, Y. SASAKI und H. TAKUCHI. *Euro Membrane, Leuven 1999, Book of Abstracts*, Seite 161, 1999.
- [147] HEDLUND, J., M. NOACK, P. KÖLSCH, D. CREASER, J. CARO und J. STERTE. *J. Membr. Sci.*, 159:263–273, 1999.
- [148] DONG, J., Y. S. LIN, M. Z.-C. HU, R. A. PEASCOE und E. PAYZANT. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 34:241, 2000.
- [149] AOKI, K., K. KUSAKABE und S. MOROOKA. *J. Membr. Sci.*, 141:197–205, 1998.
- [150] PLUTH, J. J. und J. V. SMITH. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:4704, 1980.
- [151] AOKI, K., V. A. TUAN, J. L. FALCONER und R. D. NOBLE. *Microporous Mater.*, 39:485–492, 2000.
- [152] HEDLUND, J., B. SCHOEMAN und J. STERTE. *Chem. Commun.*, Seite 1193, 1997.
- [153] BOUDREAU, L. C., J. A. KUCK und M. TSAPATSIS. *J. Membr. Sci.*, 152:41, 1999.
- [154] GOUZINIS, A. und M. TSAPATSIS. *J. Mater. Chem.*, 10:2497, 1998.
- [155] LOVALLO, M.C. und M. TSAPATSIS. *Chem. Mater.*, 8:1579, 1996.
- [156] JANSEN, J. C., W. NUGROHO und H. VAN BEKKUM. *Proceeding of the 9th International Zeolite Conference, Montreal 1993*, 1993.
- [157] CARO, J., M. NOACK, P. KÖLSCH und R. SCHÄFER. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38:3, 2000.
- [158] WANG, Z. und Y. YAN. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48:229, 2001.

- [159] MATSUKATA, M., J. D. WANG, N. NISHIYAMA und M. NOMURA. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, Baltimore 1998*, 1999.
- [160] NISHIDE, T., T. HAMATSU, Y. KIYOZUMI und F. MIZUKAMI. *J. Mater. Chem.*, 12:1465, 2002.
- [161] NIPPRASCH, D. und TH. KAUFMANN: *Influence of Zeolites as Catalytic Filters/Membranes on SnO₂-Gas Sensor Performances*. Proc. of the 8th Int. Meeting on Chemical Sensors, Basel, 2000.
- [162] NIPPRASCH, D. und TH. KAUFMANN: *Entwicklung zeolithischer Filter und Membranen für Gassensoren*. In: *Workshop Trägergestützte Kristallisation, 13. Zeolithtagung*. DECHEMA, Erlangen, 2001.
- [163] COSTA, J. C. D., G. Q. LIN, H. Y. ZHU und V. RUDOLPH. *J. Por. Mater.*, 6:143, 1999.
- [164] BAKKER, W. J. W., L. J. P. VAN DEN BROECKE, F. KAPTEIJN und J.A. MOULIJN. *AIChE J.*, 43:2203, 1997.
- [165] DONG, J., K. WEGNER und Y. S. LIN. *J. Membrane Sci.*, 148:233–241, 1998.
- [166] ULHORN, R. J. R. und A. J. BURGRAAF. In: BHAVE, R. R. (Herausgeber): *Gas Separations with Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications*, Seite 155, New York, 1991. Van Nostrand Reinhold.
- [167] KARGE, H.G., M. HUNGER und H. K. BEYER. In: J. WEITKAMP, L. PUPPE (Herausgeber): *Catalysis and Zeolites*, Seite 198. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999.
- [168] KUCHEROV, A. V., T. KUCHEROVA und A. A. SLINKIN. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94:657, 1995.
- [169] VARGA, J., A. FUDALA, J. HALASZ, G. SCHÖBEL und I. KIRICSI. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94:665, 1995.
- [170] KAUCKY, D., A. VONDRŮVA und J. DEDECEK B. WICHTERLOVA. *J. Catal.*, 194:318, 2000.
- [171] ZHANG, Y.: *Präparation und Testung von metallbeladenen durch Ionenaustausch im festen Zustand modifizierten Zeolith-Katalysatoren*. Doktorarbeit, TU Berlin, 1992.
- [172] A. K. NEYESTANAKI, N. KUMAR, L.-E. LINDFORS. *Fuel*, 74 No. 5:660, 1995.

- [173] ROJASOVA, E., A. SMIESKOVA, P. HUDEC und Z. ZIDEK. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 65:1506, 2000.
- [174] KARGE, H. G. und H. K. BEYER. *Proceedings DGMK-Fachbereichstagung-C1-Chemie - Angewandte Heterogene Katalyse - C4-Chemie*, 1991.
- [175] MOLANDER, G. A. *Chem. Rev.*, 92:29, 1992.
- [176] HUMMEL, C.: *Charakterisierung einer Membran-Sensor-Kombination zum Nachweis mit gelösten Gasen*. Doktorarbeit, Universität Gießen, 2001.
- [177] HEILAND, G. und D. KOHL. *Sensors and Actuators*, 8:227, 1985.
- [178] CUI, T., J. FANG, A. ZHENG, F. JONES und A. REPPOND. *Sensors and Actuators B*, 71:228, 2000.
- [179] FRIETSCH, M., F. ZUDOCK, J. GOSCHICK und M. BRUNS. *Sensors and Actuators B*, 65:379–381, 2000.

Anhang A

Anhang

A.1 Chemikalien

Si – Quellen :

Cab-O-Sil M5	Riedel-de Haën
Ludox AS 40 colloidal silica 40 % suspension in water	Aldrich
Ludox HS 40 colloidal silica 40 % suspension in water	Aldrich
TEOS (Tetraethylorthosilicat) zur Synthese 99 %	Merck

Al – Quellen :

NaAlO ₂	Riedel-de Haën
Al ₂ (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Fluka
Al ₂ O ₃	Fluka

Template:

TPABr (Tetrapropylammoniumbromid) 99 %	Merck
TPAOH (Tetrapropylammoniumhydroxid) 20 %	Merck
TMAOH (Tetramethylammoniumhydroxid) 97 %	Fluka

Salze:

CoCl ₂ · 6 H ₂ O	Fluka
SnCl ₂ · 2 H ₂ O	Merck
ZnCl ₂ wasserfrei	Merck
CuCl ₂ · 2 H ₂ O	Fluka
NH ₄ NO ₃	Merck
LaCl ₃ · x H ₂ O	Fluka
ErCl ₃ · x H ₂ O	Fluka
NdCl ₃ · x H ₂ O	Fluka

Basen:

NaOH granuliert Merck
 NH₃ 25 % Laborchemie Apolda

Säuren:

HCl rauchend 37 % Merck
 H₂SO₄ 65 % Merck

Standard-Gasgemische: Druckdosen der Fa. Messer Griesheim

Gemisch N17 je 100 vpm und

Gemisch N18 je 1000 vpm:

CH₄

C₂H₆

C₃H₈

n – C₄H₁₀

i – C₄H₁₀

n – C₅H₁₂

n – C₆H₁₄

jeweils in Stickstoff

A.2 Substrate

Von inoeramic GmbH Hermsdorf und *Kerafil Typ 90/ 15 KD Keramische Folien GmbH:

Werkstoff	α -Al ₂ O ₃	TiO ₂	γ -Al ₂ O ₃
mittlere Porengröße μ m	7.0 * 5.0 3.0 1.8 1.0	4.0	
offene Porosität in %	20-50	42	
mittlere Porengröße in nm	800 600 400 200 100	400 250 0.9	10 5
offene Porosität in %	40-50	30-50	50-55

A.3 Geräte

Aluminiumbeschichtung:

Sputterup LBA 500 Fa. Leybold

Sensoren:

GG5 3000, Fa. Umweltsensortechnik Geraberg
auf SnO₂-Basis

Charakterisierung:

Elektronenmikroskop CAMSCAN 44 mit EDX (EDAX)

Siemens Diffraktometer D5000 (Cu K_{α1}, Cu K_{α2})

FT-IR-Spektrometer Bruker IFS 113v, Fa. Bruker

Röntgenfluoreszenz, Fischerscope X-RAY XAN, Fa. Helmut Fischer

UV-VIS-NIR Spektrometer mit Ulbrichtkugel, V 570, Fa. Jasco

Sensor- und Katalysenmessplatz:

Mass Flow Controller (MFC) und Ansteuerungseinheit RO 7030/7031 mit MFC
Typ FC 260, Fa. Tylan General und Dynamass[®] KM4/FM mit MFC Typ FC
series 29000

Druckmessgerät PR 2004-0 mit Messkopf Baratron[®] Typ 127, Fa. MKS

Vakuumpumpe Edwards 5, Fa. Edwards

Multifunktionsmessgeräte, Hydra 2620 A, Data Aquisition Unit, Fa. Fluke (IEEE-
488) und Multimeter 34401 A, Fa. Hewlett Packard (IEEE-488)

Digitalthermometer 2190 A, Fa. Fluke

Steuerung Magnetventile, Universalinterface 1150-1x mit RCP Switches System,
Fa. Heiden (IEEE-488), Magnetventile von Fa. VERSA und WSM
Strom- und Spannungsquellen, EAPS-6016-10 (IEEE-488), Statron[®] Typen 3222
und 3221, UST Sensorheizungsregelung, Heizungsregelung Typ 60-4a für den
Rohrreaktor

Permeationsmessplatz:

Pressure Controller 600 Series Typ 640, Druckmessgerät PR 4000, Multi Gas Controller 647 B, Fa. MKS

Mass flow Controller SN 557565G, SN 47707001, 557564G, 557545G, 119A12CS1BV, alle Fa. MKS

Signal Indicator Typ MKS 121, Fa. MKS

Multifunktionsmessgeräte, Hydra 2620 A, Data Aquisition Unit, Fa. Fluke (IEEE-488) und Multimeter 8017, Fa. Prema (IEEE-488)

Vakuumpumpe, CD Pumpstand CD 160 und Messgerät PIZA 2000, Fa. Labovac

Temperaturregelung, Eurotherm 2408, Fa. Eurotherm

Gaschromatographen:

HP 5890 series II mit Massenspektrometer MSD HP G 1019 B, Fa. Agilent
Säule: HP 5 (5 % Phenyl Methyl Silicone), 30 m x 0.53 mm x 2.65 μm (Filmdicke)
Ofentemperatur: 35 - 280 $^{\circ}\text{C}$, Flow: 1 ml min^{-1} , splittlos, Trägergas: He

HP 5890 series II mit Flammenionisationsdetektor (FID), Detektortemperatur: 280 $^{\circ}\text{C}$, Fa. Agilent
Säule HP 1 (Crosslinked Methyl Silicone Gum), 30 m x 0.25 mm x 1 μm (Filmdicke)
Ofen: isotherm 40 $^{\circ}\text{C}$, Flow 1 ml min^{-1} , Split: 1:30, Probenschleife 250 μl

HP 6890 mit Flammionisations- und Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Fa. Agilent, mit Thermodesorption und Kryofokussierung (TDS 2), Fa. Gerstel
Säule HP 1 (Crosslinked Methyl Silicone Gum), 30 m x 0.25 mm x 1 μm (Filmdicke)
Ofen: isotherm 40 $^{\circ}\text{C}$, Flow 1 ml min^{-1} , Split: 1:30, Probenschleife 250 μl

A.4 Symbolverzeichnis

Kapitel 2

e	Elementarladung
G	Leitwert
σ_b	Volumenleitfähigkeit
μ_b	Beweglichkeit der Elektronen
n_b	Elektronenkonzentration
p	Druck
T	Temperatur
σ_{\square}	Schichtleitfähigkeit
l	Länge
d	Schichtdicke
R	elektrischer Widerstand
A	Fläche
a	Aktivität
r	Reaktionsgeschwindigkeit
S_P	Selektivität
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient
$E_{a,0}$	Aktivierungsenergie der nicht katalysierten Gasreaktion
$E_{a,1}$	tatsächliche Aktivierungsenergie
$E_{a,2}$	scheinbare Aktivierungsenergie der katalysierten Gasreaktion
Z_1	Übergangszustand der Gasphasenreaktion
Z_2	Übergangszustand der Oberflächenreaktion
ΔH_R	Reaktionsenthalpie

Kapitel 4

J_P	Permeationsrate
A	Membranfläche
$\Delta\mu$	Änderung des chemischen Potentials
Δp	Änderung des Druckes
Δc	Änderung der Konzentration
L	Dicke der Membranschicht
P	Permeabilität
J	Flux
F	Permeation
α	Trennfaktor
x_{1P}	Stoffmengenanteil im Permeat
x_{1R}	Stoffmengenanteil im Retentat
Kn	Knudsenzahl
d_P	Porendurchmesser
η	Viskosität

R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
N_A	Avogadrozahl
M	Molmasse
S_{cri}	kritische Übersättigung
c	Konzentration
c^*	kritische Konzentration
ΔG_K	Freie Keimbildungsenthalpie
ΔG_n	Phasenbildungsenthalpie
ΔG_γ	Grenzflächenenthalpie
ΔG_E	Enthalpie durch elastische Kräfte
n_K	Stoffmenge des Kristallisationskeimes
G_K^*	Keimbildungsarbeit
r_K^*	kritischer Keimradius
k	Boltzmannkonstante
J_K	Keimbildungsrate
A	präexponentieller Faktor

Kapitel 5

V_L	Injektionsvolumen
p_N	Normaldruck
T_N	Temperatur
V_G	Volumen der Gasmaus
R	allgemeine Gaskonstante
M_i	Molmasse der injizierten Substanz
ρ_i	Dichte der injizierten Substanz
R_0	Sensorwiderstand in reiner Luft
R_t	Sensorwiderstand nach der Zeit t bei Anwesenheit eines Prüfgases

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Chemie des Instituts für Physik der Technischen Universität Ilmenau von Juli 1997 bis Dezember 2001.

Mein Dank gilt dem ehemaligen Fachgebietsleiter Herrn Univ.-Prof. (emer.) Dr. rer. nat. habil. Heinrich Arnold für die Vergabe des interessanten Themas und die Möglichkeit zur uneingeschränkten Forschung.

Besonders bedanken möchte ich mich bei seinem Nachfolger, dem jetzigen Fachgebietsleiter Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Scharff, der ohne Zögern die weitere Betreuung der Arbeit übernahm, mir ausgezeichnete Arbeitsbedingungen ermöglichte und in zahlreichen Diskussionen als Freund hilfreich zur Seite stand. Ich bedanke mich ganz herzlich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Thorsten Kaufmann, der es immer wieder schaffte mich zu motivieren und hilfreiche Anregungen zu dieser Arbeit lieferte. In theoretischen und experimentellen Fragestellungen war er unermüdlicher Diskussionspartner und geduldiger Lehrer zugleich.

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Fachgebiet für Chemie, die die Fertigstellung dieser Arbeit in angenehmer Atmosphäre ermöglichten.

Ganz besonders danke ich Frau Dipl.-Ing. Susann Klötzer und Frau Katrin Risch, die mir einen Teil der Routineaufgaben bei den Experimenten im Labor abnahmen und so zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Ich bedanke mich bei Jan Sedlaczik, der die Automatisierung des Permeationsmessplatzes vorangetrieben hat.

Frau Dr.-Ing. Kerstin Pfeiffer danke ich für die vielen elektronenmikroskopischen Aufnahmen und EDX-Untersuchungen. Herrn Dipl.-Ing. Jens Schawohl danke ich für die Messung der Pulverdiffraktogramme, Herrn Dipl.-Ing. Willy Schlieffe für die Sputterversuche.

Ich danke den Kollegen der mechanischen Werkstatt und dem Glasbläser Herrn Jurkowski für die prompte Erledigung aller Aufgaben und der Berücksichtigung spezieller Wünsche.

Für die Bereitstellung der Sensoren bedanke ich mich bei der Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda.

Für die freundliche Überlassung der Substrate gilt mein Dank der ino-ceramic GmbH Hermsdorf.

Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. oec. Dagmar Hülsenberg (TU Ilmenau) und Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter Kohl (Uni Gießen) danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Schrift.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, Verwandten sowie Freunden und Bekannten, die mich vorbehaltlos unterstützten.

Lebenslauf

Name: Dirk Nipprasch
Geburtstag: 24. Dezember 1969
Geburtsort Ueckermünde
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung:
1976 - 1986 10. Klasse Allgemeinbildende Polytechnische
Oberschule in Neubrandenburg
1986 - 1989 Berufsausbildung zum Elektromonteur mit
Abitur in Neubrandenburg

Studium:
1990 - 1991 Studium der Mathematik und Physik an der MLU
(Martin-Luther-Universität) Halle-Wittenberg
1991 - 1996 Chemiestudium an der MLU Halle-Wittenberg
1995 Diplomprüfung
1996 Diplomarbeit am Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der MLU
Thema: „*Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte
und Dichte von Elektrolytlösungen: Experiment
und Modellierung*“
1997-2002 Promotionsstudium am Insitut für Physik
der Technischen Universität Ilmenau

Berufstätigkeit:
1996-1997 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie der
MLU und Gastwissenschaftler am Umwelt-
forschungszentrum Halle-Leipzig GmbH
1997-2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet
Chemie des Instituts für Physik der TU Ilmenau
seit 2002 Projektleiter Quarzschmelze Ilmenau GmbH