

Konzeption, Auslegung und Konstruktion einer Anlage zur Mikrowellen-assistierten katalytischen Abgasreinigung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der

Friedrich-Schiller-Universität Jena

von **Dipl.-Chem. Thomas Krech**

geboren am 03.07.1982 in Suhl

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernd Ondruschka
2. Prof. Dr. rer. nat. Dörte Stachel
3. Tag der öffentlichen Verteidigung: 21.09.2011

Danksagung

Ein besonderes Wort des Dankes möchte ich an alle richten, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützten.

Im Besonderen gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernd Ondruschka für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit sowie für die gewährten Freiräume und die entgegengebrachte Geduld, die mir eine erfolgreiche Bearbeitung dieses Themas erst gestattete;

Frau Prof. Dr. rer. nat. Dörte Stachel für das Interesse an dieser Arbeit und die Zweitbegutachtung;

Herrn Dr. rer. nat. Peter Scholz für die ausgezeichnete Betreuung und die zahlreichen anregenden Gespräche, in denen er mir mit seinem Fachwissen und seiner konstruktiven Kritik zu einem stetigen Fortschritt dieser Arbeit verholfen hat;

Herrn Dr. rer. nat. Ralf Kriegel und dem in die Fraunhofer Gesellschaft e. V. integrierten Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. (HITK) für die Bereitstellung der Perowskitpulver, die eine wesentliche Voraussetzung für das Gelingen dieser Arbeit bildeten;

Herrn Dr. rer. nat. Rudolf Emmerich vom ICT der Fraunhofer Gesellschaft e. V. für die gewährte wissenschaftliche Unterstützung über das Verhalten von elektromagnetischen Wechselfeldern und die Messungen der komplexen Permittivität;

Herrn Dipl.-Ing. Ronald Krippendorf und seinem Team der JENOPTIK KATASORB GmbH, die mir durch die Einbindung in dieses Projekt die Möglichkeit der Überführung meiner Erkenntnisse in eine technisch relevante Anwendung zur Mikrowellen-assistierten Abgasreinigung ermöglichten;

Herrn M. Sc. Nguyen Van Qui und Herrn Dipl.-Chem. Benjamin Jäger für die vielen gemeinsam entwickelten Ideen, die immer wieder aufs Neue meinen Drang am wissenschaftlichen Arbeiten weckten;

Frau Dipl.-Ing. (FH) Beate Fährndrich für ihre hohe Einsatzbereitschaft sowohl bei schnell zu lösenden Aufgaben als auch bei langwierigen katalytischen Messungen;

Danksagung

allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Hilfe und Unterstützung bei den großen und kleinen Problemen des Forschungsalltags.

Da die Bewältigung der abzuleistenden Arbeiten und das benötigte Know-how die Einbeziehung vieler Personen aus verschiedenen Instituten und Firmen notwendig machte, sollen diese hier durch die namentliche Nennung meine Wertschätzung erhalten:

Prof. Dr.-Ing. habil. Horst Büchner (IBU-tec Weimar), Dipl.-Ing. Stefan Ambrosius (IBU-tec Weimar), Dr. rer. nat. Wolfgang Burckhardt (IKTS Hermsdorf - HITK), Dipl.-Phys. Christian Hunyar (ICT Pfinztal), Dipl.-Phys. Matthias Graf (ICT Pfinztal), Dipl.-Krist. Jörg Adler (IKTS Dresden), Gisela Standke (IKTS Dresden), Dipl.-Ing. Daniela Böttge (IKTS Dresden).
Dr. rer. nat. Christian Bocker (Otto-Schott-Institut, FSU Jena), Dr. rer. nat. Günter Völksch (Otto-Schott-Institut, FSU Jena), Dr. rer. nat. Robert Müller (IPHT), Dr. rer. nat. Tobias Habisreuther (IPHT), Dipl.-Ing. (FH) Christine Apfel (Professur Anorganische Chemie, FSU Jena), Dr. rer. nat. Matthias Müller (Otto-Schott-Institut, FSU Jena), Dr. rer. nat. Thomas Keller (LS Materialwissenschaft, FSU Jena), Wolfgang Fähndrich (IPC, FSU Jena), Dr. rer. nat. Axel Buchholz (Anorganische Chemie II, FSU Jena), Christa Felbel (Anorganische Chemie II, FSU Jena), Dipl.-Chem. Thomas Dörfer (IPC, FSU Jena), Anna Schmidt (IPC, FSU Jena), Dr. rer. nat. Michael Abratis (Professur Geochemie, FSU Jena), Michael Ude (Professur Geochemie, FSU Jena), Dr. rer. nat. Boriss Nigrovski (OFRU Babenhausen), Dipl.-Ing. Thomas Mollenhauer (ITUC, FSU Jena), Dipl.-Chem. Markus Präger (ITUC, FSU Jena).

Ich danke auch meinen Eltern, die immer hinter mir standen und an mich glaubten.

Konzeption, Auslegung und Konstruktion einer Anlage zur Mikrowellen-assistierten katalytischen Abgasreinigung

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Chemisch - Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

eingereicht am 24.06.2011 von: Thomas Krech
geboren am 03.07.1982
in Suhl

Diese Arbeit besteht aus: 154 Seiten

95 Abbildungen

28 Tabellen

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die verfahrenstechnische Überführung der im Labor gewonnenen Erkenntnisse über die Mikrowellen-assistierte heterogene Gasphasenkatalyse in einen kleinindustriell relevanten Maßstab. Diese neuartige Kombination aus Katalyse und Mikrowellentechnik ermöglicht durch die Energieübertragung mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung einen volumetrischen dielektrischen Heizvorgang mit weitaus höheren Heizraten im Vergleich zu konventionell arbeitenden Anlagen. Die eingesetzten Katalysatoren müssen dabei sowohl eine hohe katalytische Aktivität als auch einen möglichst großen dielektrischen Verlustfaktor aufweisen. Ein großes Potential dafür besitzen in erster Linie Mischmetalloxide wie Perowskite und Spinelle. Ausgesuchte Verbindungen der Stoffklassen der Perowskite und Spinelle wurden durch verschiedene Synthesemethoden hergestellt und bezüglich ihrer katalytischen Aktivität und der komplexen Permittivität charakterisiert. Diese bildete die Grundlage für Berechnungen, die eine Konzeption und Konstruktion eines Demonstrators für eine Mikrowellen-assistierte Gasphasenkatalyse in einer Größe möglich machte, wie er in der Literatur bis zu diesem Zeitpunkt nicht beschrieben wurde.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Ziel- und Aufgabenstellung.....	5
2	Grundlagen	7
2.1	Mikrowellen - elektromagnetische Wellen der Frequenz 2,45 GHz.....	7
2.1.1	Erzeugung und Anwendungen von Mikrowellen	9
2.1.2	Erwärmung von Festkörpern im elektromagnetischen Wechselfeld.....	13
2.1.2.1	Elektrische Effekte	14
2.1.2.2	Magnetische Effekte	24
2.2	Perowskite	29
2.2.1	Kristallstruktur von Perowskiten.....	29
2.2.2	Eigenschaften und Verwendung von Perowskiten.....	32
2.2.3	Herstellung von Perowskiten	36
2.3	Spinelle.....	39
2.3.1	Kristallstruktur von Spinellen	39
2.3.2	Eigenschaften und Verwendung von Spinellen	40
2.3.3	Herstellung von Spinellen	41
2.4	Defekte in Perowskit- und Spinellstrukturen	42
3	Mikrowellen-assistierte heterogene Katalyse	47
3.1	Stand der Technik	50
3.2	Literaturübersicht	51
4	Katalysatorherstellung	53
4.1	Synthesen	54
4.2	Vor- und Nachteile der Synthesemethoden.....	56
4.3	Herstellung von Extrudaten und beschichteten Trägerschäumen	58
5	Katalysatorpulvercharakterisierung	65
5.1	Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD).....	65
5.2	Partikelgrößenanalyse und BET-Messungen	69
5.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	71
5.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	74
5.5	Suszeptibilität.....	76
5.5.1	Magnetische Suszeptibilität (Permeabilität)	76

5.5.2	Elektrische Suszeptibilität (Permittivität)	78
5.6	Infrarot- und Raman-Spektroskopie.....	84
5.7	Elementaranalysen	88
6	Voruntersuchungen	91
6.1	Untersuchungen zu Voll- und Trägermaterialien.....	91
6.2	Untersuchung der dielektrischen Erwärmung in Abhängigkeit von der Partikelgröße und Form	94
7	Katalyse	97
7.1	Konventionelle katalytische Untersuchungen.....	99
7.1.1	Untersuchung zur Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Variation der A- und B-Kationen sowie deren Substituenten).....	105
7.1.2	Vergleich der hergestellten mit anderen in der Literatur beschriebenen Katalysatoren gleichen Typs	107
7.2	Mikrowellen-assistierte katalytische Untersuchungen.....	108
7.3	Vergleich der konventionellen und Mikrowellen-assistierten Katalyse	118
8	Anlagenkonzeption, -konstruktion und Messungen	119
8.1	Konzeption, Simulation und Konstruktion	119
8.2	Katalytische Messungen - 10000 mL.....	127
9	Zusammenfassung	134
10	Ausblick	138
Experimentelle Daten		140
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis		155
Abbildungsverzeichnis		157
Tabellenverzeichnis		160
Literaturverzeichnis		161
Veröffentlichungen zu dieser Arbeit		166
Lebenslauf		168
Selbstständigkeitserklärung		169

1 Einleitung

Die überwiegende Anzahl von Reaktionen benötigt einen Mindestbetrag an Energie, ohne den sie nicht ablaufen. Diese Energie wird Aktivierungsenergie E_A genannt. Viele thermodynamisch mögliche Reaktionen sind kinetisch gehemmt, weil ihre Aktivierungsenergien sehr hoch sind. Derartige Reaktionen können stark beschleunigt werden, indem man ihnen durch Zusatz eines Katalysators einen Weg mit geringerer Aktivierungsenergie eröffnet. Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion, ohne die Lage des chemischen Gleichgewichtes zu verändern. Die Katalyse beruht auf der Bildung von Zwischenverbindungen aus Katalysator und Substrat, die eine Aktivierung der oder eines der Edukte mit sich bringt. Nach erfolgter Weiterreaktion des aktivierten Ausgangsstoffes werden die Zwischenverbindungen zum Katalysator wieder gelöst. Der Katalysator wird somit durch die von ihm beschleunigte Reaktion nicht verbraucht. Er geht also nicht in die Bruttoreaktionsgleichung ein.

Eine mögliche Unterteilung der Katalyse erfolgt in homogene und heterogene Katalyse. Dabei wird unterschieden, ob die an der Reaktion teilnehmenden Stoffe (Edukte, Produkte, Katalysatoren oder Hilfs- und Begleitstoffe) in ein und derselben Phase oder in mehreren Phasen vorliegen. Letztere wird als heterogen bezeichnet, wobei die Edukte und Reaktanden meist Fluide sind und der Katalysator mehrheitlich einen Feststoff darstellt.

Bei der Herstellung von Chemikalien finden bei über 80 % dieser Stoffe katalytische Prozesse ihre Anwendung. Durch den Verbrauch der beschränkt vorhandenen fossilen Ressourcen und dem damit verbundenen Bedürfnis der Nutzbarmachung von verfügbaren Plattformchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen führt dies zu einer Spezialisierung, die es notwendig macht, dass dieser Prozentsatz in den kommenden Jahren und Jahrzehnten noch weiter ansteigen muss. Insbesondere der heterogenen Katalyse kommt dabei eine Schlüsselrolle für moderne industrielle Produktions- und Abgasaufbereitungsverfahren zu [1-4], die neue Wege eröffnen sollen, um Ressourcen, Energie und die Umwelt schonen. Die Katalyse vereinigt als interdisziplinäres Forschungsgebiet die Teilbereiche der Präparativen Chemie, der Analytischen Chemie, der Physikalischen Chemie, der Festkörperphysik sowie der Reaktions- und Verfahrenstechnik.

Die heterogene Katalyse findet sowohl Anwendung in der Synthese als auch beim Abbau von Schadstoffen aus Industrie, Landwirtschaft und Kraftfahrzeugen. Wichtige industrielle Synthesen sind das Kontaktverfahren [5,6], das Haber-Bosch-Verfahren [7], das Ostwald-

Verfahren [8], die Dampfreformierung [9, 10], die Ethylenoxid-Synthese [11-13] und das Ziegler-Natta-Verfahren [14, 15].

Sowohl bei der reinen thermischen Nachverbrennung als auch bei der katalytischen Nachverbrennung (KNV) verfolgt man das Ziel, die in der Abluft unerwünschten Stoffe vollständig in Kohlenstoffdioxid und Wasser umzuwandeln [16-18].

Der Vorteil der Katalyse gegenüber der thermischen Variante einer Nachverbrennung liegt dabei im niedrigeren Temperaturbereich. Dadurch können Sekundärschadstoffe (thermisches NO_x) vermieden und Energie gespart werden. Die katalytische Oxidation wird dann sinnvoll eingesetzt, wenn die Konzentration der Schadstoffe in der Abluft zu gering für eine wirtschaftliche Abtrennung und Rückführung beziehungsweise eine thermische Verwertung ist.

Weitere Verfahren, die zur Rückgewinnung beziehungsweise Reduzierung von organischen Stoffen (volatile organic compounds, Lösemittel) in Abgasen eingesetzt werden, sind beispielsweise Adsorption, Absorption und Kondensation. Bei diesen Verfahren schließt sich jedoch meist ein weiterer Aufarbeitungsschritt an, der der Reinigung oder der Zersetzung der zuvor aufkonzentrierten Stoffe dient.

Im Bereich der Abgasreinigung wurden durch den Gesetzgeber Rahmenbedingungen und Richtlinien geschaffen, um eine umweltfreundliche Produktion zu gewährleisten. Diese sind im Bundesimmissionsschutzgesetz, seinen Verordnungen sowie in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft festgelegt.

Ein Großteil der eingesetzten Katalysatoren zur Abluftaufbereitung besitzt einen hohen Edelmetallanteil, zum Beispiel in Form von Palladium und Platin. Sie weisen in Abhängigkeit ihrer Herstellung eine sehr große spezifische Oberfläche und eine hohe Dispersion und dadurch die nötige katalytische Aktivität auf. Ihr Nachteil ist jedoch, dass ihr Wirkungsgrad sehr schnell durch Desaktivierungsprozesse wie thermische Sinterungen und Vergiftungen, zum Beispiel durch Schwefel, nachlässt [19-21]. Trotz Regenerierungsverfahren, die im Laufe der Zeit für diese Art Katalysatoren entwickelt wurden, sind solche Prozesse sehr kostenintensiv.

Es nicht verwunderlich, dass im Zuge der Rohstoffknappheit vermehrt nach Alternativen im Bereich der Nichtedelmetalle und ihrer Oxide gesucht wird. Neue Untersuchungen zeigen, dass dem synthetischen Hintergrund eine größere Bedeutung zuzuschreiben ist, als bisher

angenommen [22, 23]. Die Art der Synthese nimmt Einfluss auf die Art, Anzahl, Anordnung, Größe und Zusammensetzung der für die Katalyse aktiven Zentren. Dadurch können bei nichtedelmetallhaltigen Katalysatoren ähnlich hohe katalytische Aktivitäten erreicht werden wie bei solchen aus Edelmetallen.

Seit Anfang der 80er Jahre nimmt das Interesse, Mikrowellenstrahlung als alternative Energiequelle zu verwenden, stetig zu. Die Bereitstellung der notwendigen Aktivierungsenergie, um die jeweilige chemische Reaktion auszulösen, erfolgt durch elektromagnetische Strahlung, die durch verschiedene Verlustmechanismen in Wärme umgewandelt wird. Diese spezielle Art des nichtklassischen Energieeintrags stellt momentan noch ein Randgebiet sowohl der heterogenen Katalyse als auch der alternativen Reaktionsführung in der Chemie und der Verfahrenstechnik dar. Der nichtklassische Energieeintrag mittels Mikrowellenstrahlung bietet gegenüber klassischen Heizverfahren den Hauptvorteil, dass Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung anstelle von Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung übertragen wird. Somit ist eine schnelle Durchdringung von mikrowellentransparenten Stoffen möglich. Die Umwandlung von Energie in Wärme findet im Idealfall gleichzeitig und gleichmäßig über das gesamte Volumen des mikrowellenabsorbierenden Heizgutes, Wärmeüberträgers oder Katalysators statt, wodurch sich wesentlich höhere Heizraten als mit anderen Verfahren realisieren lassen. Diese lokalisierte Erwärmung sollte Vorteile bei der Steuerung bestimmter Reaktionsschritte bieten, in deren Folge auch eine Veränderung der Selektivität resultieren kann.

Das Ausmaß der dielektrischen Erwärmung ist eine materialspezifische Eigenschaft, die in der Katalyse genutzt werden kann, um selektiv katalytisch aktive Zentren zu erwärmen, so dass kein Wärmeverlust über inaktive Oberflächen mehr möglich ist. Zudem sollten durch höhere Temperaturgradienten zwischen aktivem Zentrum und Umgebung Weiterreaktionen verhindert und Selektivitäten gesteigert werden können. Andererseits kann die stoffspezifische Erwärmung durch elektromagnetische Strahlung, wie in der Arbeit von Nigrovski [24, 25] beschrieben, genutzt werden, um inaktive amorphe Graphitschichten, die den Katalysator passivieren, abzubrennen und so die katalytische Aktivität aufrechtzuerhalten.

Materialien, die besonders gut in der Lage sind, elektromagnetische Strahlung in Wärmeenergie umzuwandeln, weisen oft eine niedrigere Symmetrie auf. Diese wird hervorgerufen durch Fehler im Kristallgitter, beispielsweise die Besetzung freier Zwischenpositionen, die Substitution durch größere oder kleinere Ionen, andere Elemente oder die Besetzung durch Ionen anderer Ladungen des gleichen Elements sowie Fehlstellen

und die daraus resultierenden lokalen Deformationen bis hin zu Verzerrungen des gesamten Gitters. Diese erzeugen Ladungsschwerpunkte, die sich im elektromagnetischen Wechselfeld polarisieren lassen. Je häufiger sie auftreten, desto höher fallen die dielektrischen Verluste aus. Die gleiche Abhängigkeit wurde zwischen den Fehlern im Kristallgitter und der Aktivität eines Katalysators festgestellt. Da bei der Mikrowellen-assistierten Katalyse alle zwei Phänomene simultan auftreten, sollen diese nun im Zusammenhang betrachtet werden.

Anwendungen von Mikrowellentechnik findet man heutzutage schon in einigen industriellen Bereichen wie in Trocknungsprozessen für Früchte, Lebensmittel und Holz [26] sowie bei der Aushärtung von Spezialpolymeren [27]. Dabei zieht man den Vorteil aus dem inversen Temperaturprofil, das eine Erwärmung von innen nach außen garantiert und damit das Aufplatzen des Materials durch starke Ausdehnungen eingeschlossener Gase oder Flüssigkeiten verhindert. Im Haushalt und in Großküchen wird der Mikrowellenofen zum schnellen Erwärmen von Speisen eingesetzt, wobei man ebenfalls von dem hohen Energieeintrag und dem volumetrischen Heizvorgang profitiert. Für zukunftsorientierte Verfahren könnte die Mikrowellentechnik neben der energetischen Verbesserung, dem volumetrischen Heizvorgang und der Zeitersparnis Vorteile in Form einer Ausbeutesteigerung gegenüber klassischen Synthesen besitzen.

1.1 Ziel- und Aufgabenstellung

Die Entwicklung des gesamten Verfahrens der Mikrowellen-assistierten heterogenen Gasphasenkatalyse muss von Grund auf erfolgen. Das schließt sowohl die Synthese und die Charakterisierung sowie die Testung des katalytisch aktiven Pulvers mit hohem Oxidationsvermögen und dessen Formgebung als auch die Auslegung, Konstruktion und Testung der Anlage im industriell relevanten Maßstab ein.

Obwohl in der vorliegenden Arbeit eine detaillierte Betrachtung aller Komponenten einer Gesamtapparatur erfolgen soll, wird doch ein besonderer Wert auf die Katalysatorentwicklung gelegt, weil diese maßgeblich verantwortlich für die energetische Effizienz des Systems ist. Mischmetalloxide bilden dabei ein gutes Ausgangsmaterial, da sie sowohl hohe katalytische Aktivitäten als auch das erforderliche Einkoppelverhalten aufweisen können, was eine direkte dielektrische Erwärmung möglich macht. Die Ergebnisse von Will [28] gaben den Ausschlag für die grundsätzliche Herangehensweise und die Fokussierung auf die Klasse der Perowskite speziell der La-Sr-Mn-Co-Verbindungen (LSMC). Als Erweiterung dieses Gebietes sollen in dieser Arbeit Untersuchungen zum Verhalten reiner Cobalt-Spinelle erfolgen.

Im Bereich der Katalyse sind in der Literatur vielfältige Ansatzpunkte vorhanden sowie vorteilhafte Kombinationen und Substitutionen perowskitischer und spinellartiger Verbindungen für ausgewählte Modellreaktionen dokumentiert. Durch den großen Einfluss der durchzuführenden Synthesen auf bestimmte Eigenschaften sollten moderne Synthesemethoden genutzt werden, die die Aktivität der Katalysatoren zur Totaloxidation weiter steigern und die Herstellung größerer Mengen Katalysatorpulver erlauben. Anschließend soll die Charakterisierung der für die Katalyse wichtigen Materialeigenschaften, zu denen die Zusammensetzung, die räumliche Struktur, die Porengröße, das Porenvolumen, die Oberfläche, die Partikelgröße, die Anzahl der ungepaarten Elektronen der eingebrachten 3d-Metalle, die Oxidationsstufen und der Sauerstoffanteil zählen, erfolgen. Die abschließende Testung der ausgewählten Perowskit- und Spinellpulver in der katalytischen Nachverbrennung von Methanol und Propan als Modellsubstanzen soll sowohl konventionell als auch Mikrowellen-assistiert durchgeführt werden und ist Voraussetzung für eine Maßstabsvergrößerung.

Ein weiteres wichtiges zu lösendes Problem bei der Herstellung des Katalysators ist die Frage nach dessen Formgebung. Hier muss geklärt werden, wie diese erfolgen kann, ohne die Aktivität des Katalysators negativ zu beeinflussen; ob Voll- oder Trägerkatalysatoren zum Einsatz kommen und welche Struktur diese aufweisen, auch in Hinsicht auf eine möglichst

1.1 Einleitung - Ziel- und Aufgabenstellung

große spezifische Oberfläche bei ausreichender mechanischer Stabilität. Für das Verhalten der Mischmetalloxide im elektromagnetischen Wechselfeld der Frequenz 2,45 GHz existieren im Wesentlichen bis zu diesem Zeitpunkt nur theoretische Annahmen oder vereinzelte praktische Versuche im Labormaßstab. So konnte Will [28-31] durch seine Arbeit zeigen, dass eine kontinuierliche Mikrowellen-assistierte katalytische Nachverbrennung möglich ist. Jedoch setzte er nur kleine Reaktoren ein, die auch nur geringe Volumenströme zuließen. Das Aufheizverhalten ermittelte er dabei anhand von Experimenten mit Hilfe des von ihm beschriebenen Temperaturmessverfahrens und der von ihm aufgebauten Apparatur.

Die Eigenschaften der in der Katalyse eingesetzten Mischmetalloxide können je nach Zusammensetzung stark voneinander abweichen. Die Permeabilität und die Permittivität als Ursache der in Form von Wärme auftretenden Verluste im elektromagnetischen Wechselfeld müssen deshalb für jedes Katalysator- und Trägermaterial, welches in dieser Arbeit verwendet wird, bestimmt werden, da diese Größen gleichzeitig die Berechnung der Reaktorgeometrie beziehungsweise des Reaktordurchmessers über die Eindringtiefen ermöglichen.

Der Labormaßstab soll schrittweise ausgehend von einem Katalysatorvolumen von 3 mL vergrößert werden, was die Konzeption eines neuen Reaktors mit einem nutzbaren Katalysatorvolumen von 300 mL beinhaltet, in dem dann Formkörpern zum Einsatz kommen müssen. Die Ergebnisse dieser Messungen bilden die Grundlage für die Auslegung der Anlage im industriellen Maßstab. Der multimode Mikrowellenofen, der dazu aufgebaut werden muss, soll eine gleichmäßige Wärmeverteilung im Katalysatorbett gewährleisten. Dabei ist zu klären, welche Geometrien, Materialien und Anordnungen von Reaktoren überhaupt mit dieser Technik in Einklang zu bringen sind. Dazu sollen Simulationen mit Hilfe des Programms COMSOL, das das Werkzeug Multiphysics beinhaltet, angefertigt werden. Durch dieses kann sowohl die Wärmeverteilung im Katalysatorbett und mögliche Inhomogenitäten dargestellt als auch die Lage der Zu- und Ableitungen des Abgases und damit die Position des Reaktors, die Anzahl und Positionierung der Magnetronen und der Modenrührer zur Verbesserung der Gesamtanlage angepasst werden.

Nachdem die konstruktiven Fragen geklärt sind, soll der Aufbau eines Demonstrators als Vorstufe für ein späteres Seriengerät, welches für kleinindustriell relevante katalytische Prozesse eingesetzt werden kann, erfolgen. An ihm soll die Funktionsfähigkeit der Mikrowellen-assistierten Katalyse nachgewiesen werden und weitere Überlegungen zur Verfahrensverbesserung erfolgen. Ein erster Versuch der Etablierung der Mikrowellentechnik im industriellen Segment der katalytischen Nachverbrennung soll damit unternommen werden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel soll auf die theoretischen Grundlagen der Arbeit eingegangen werden. Es wird ein Überblick über das interessante Gebiet der Mikrowellentechnik und der ganz speziellen Verbindungsklassen der Perowskite und Spinelle gegeben. Des Weiteren werden deren Synthesemöglichkeiten aufgezeigt. Bereits durchgeführte Arbeiten auf diesem präparativen Gebiet werden zusammenfassend dargestellt und gewonnene Erkenntnisse, die wichtig für die Motivation und Zielstellung dieser Arbeit sind, vorgestellt.

2.1 Mikrowellen - elektromagnetische Wellen der Frequenz 2,45 GHz

Elektromagnetische Wellen sind Wellen, die aus einer Kopplung von elektrischem (E-Feld) mit magnetischem Feld (H-Feld) bestehen. Das elektrische als auch das magnetische Feld stehen sowohl senkrecht zueinander als auch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (Rechtssystem). In der unten dargestellten Abbildung 1 breitet sich die Welle im Fernfeld im Vakuum mit der Wellenlänge λ nach rechts aus. Auf der linken Seite ist die Schwingungsrichtung von Ladungsträgern, die durch eine solche Feldverteilung hervorgerufen wird, dargestellt. Elektromagnetische Wellen verhalten sich sowohl wie Teilchen als auch Wellen. Unter anderem sind das beispielsweise Licht- und Radiowellen. Sie können in Abhängigkeit ihrer Frequenz in Wechselwirkung mit der Materie treten.

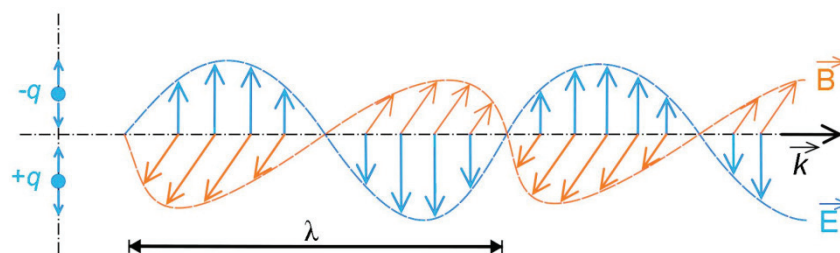


Abbildung 1: Schwingungsrichtung von Ladungsträgern, elektromagnetische Welle der Wellenlänge λ mit Ausbreitungsrichtung und Wellenvektor k aus dem Rechtssystem mit B- und E-Feld

Strahlung, hervorgerufen durch elektromagnetische Wellen der Frequenz 2,45 GHz, fällt unter den Oberbegriff Mikrowellenstrahlung. Zu ihr zählen Dezi-, Zenti- und Millimeterwellen. Es sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von 1 m bis 1 mm. Sie sind kohärent und polarisiert im Gegensatz zu sichtbarem Licht. Im elektromagnetischen Spektrum ordnen sie sich zwischen den Radiowellen und der Infrarotstrahlung ein. Ihr Frequenzbereich reicht

2.1 Grundlagen - Mikrowellen

von 300 MHz bis 300 GHz. Für industrielle, wissenschaftliche und medizinische Anwendungen wurden ISM (Industrial, Scientific and Medical) -Frequenzbereiche festgelegt, welche im technischen Sektor genutzt werden dürfen. Hintergrund dieser Vereinbarung war die Vermeidung von Störungen. Dies betrifft im Bereich der Mikrowellenstrahlung folgende Frequenzen: 433,05 MHz bis 434,79 MHz, 902 MHz bis 928 MHz 2,400 GHz bis 2,500 GHz, 5,725 GHz bis 5,875 GHz, 24 GHz bis 24,25 GHz, 61 GHz bis 61,5 GHz, 122 GHz bis 123 GHz und 244 GHz bis 246 GHz. Wichtige Anwendungen in diesem Bereich sind der Haushaltsmikrowellenofen, das Radar und verschiedene Kommunikationstechniken, zum Beispiel WLAN oder Bluetooth. In dieser Arbeit werden ausschließlich elektromagnetische Wellen der Frequenz 2,45 GHz genutzt. Sie werden durch Magnetrone, die in Haushalts- und Industriemikrowellenöfen verbaut werden, erzeugt und besitzen eine Wellenlänge von 12,2 cm im Vakuum.

Dieser Sachverhalt ist in der Abbildung 2 als elektromagnetisches Spektrum mit den entsprechenden Anwendungsgebieten dargestellt.

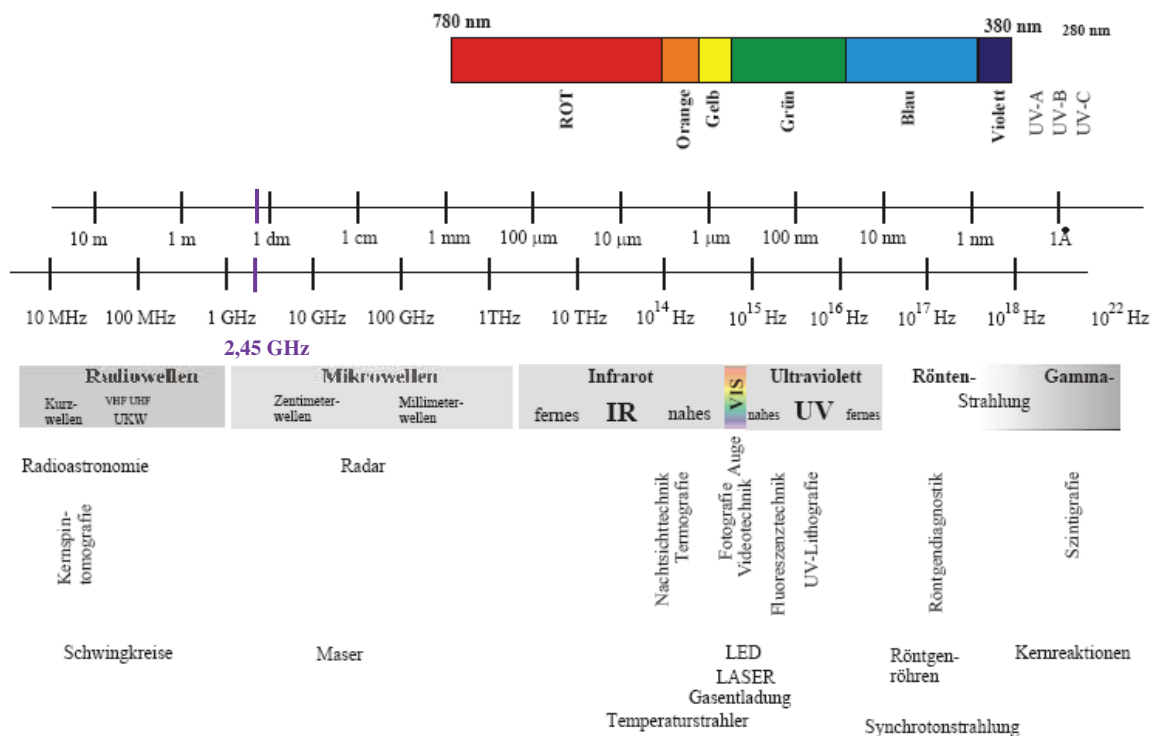


Abbildung 2: Elektromagnetisches Spektrum, Frequenzen, Wellenlängen und Anwendungen [32]

2.1.1 Erzeugung und Anwendungen von Mikrowellen

Erzeugung elektromagnetischer Wellen der Frequenz 2,45 GHz

Elektromagnetische Wellen dieser Frequenz können mit Hilfe von Laufzeitröhren und Halbleiterbauelementen erzeugt werden. Die bekannteste und am häufigsten eingesetzte Laufzeitröhre ist das Magnetron. Neben der Erzeugung von Strahlung kann es diese auch verstärken und auskoppeln. Andere Bauformen von Laufzeitröhren sind Klystrone, Wanderfeldröhren und Gyrotrone. Diese sind allerdings nur in der Lage, Strahlung zu verstärken und auszukoppeln.

Für die Verstärkung der Leistung innerhalb der Magnetrone sind spezielle dielektrische Keramiken notwendig. Diese dielektrischen Keramiken müssen gleichzeitig eine hohe relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r , niedrige dielektrische Verluste und eine Temperaturunabhängigkeit im Bereich der Resonanzfrequenz aufweisen [33]. Der dielektrische Resonator ist ein Keramikzylinder, in dem es zur Ausbildung einer stehenden elektromagnetischen Welle kommt. Diese wird durch Reflexion der Welle an der Grenzschicht zwischen Dielektrikum und Luft erzeugt. Soll diese Reflexion verstärkt werden, muss die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r möglichst hohe Werte annehmen. Die Wellenlänge der stehenden Welle im Dielektrikum λ_d folgt dabei näherungsweise der Gleichung 1, wobei c_0 der Vakuumlichtgeschwindigkeit und ν_d der Resonanzfrequenz eines dielektrischen Resonators entspricht.

$$\lambda_d \approx \frac{c_0}{\nu_d \cdot \sqrt{\epsilon_r}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Je kleiner der Resonator werden soll, desto größer muss ϵ_r sein. Der Grund hierfür ist, dass sich die Wellenlänge im Material im Vergleich zur Wellenlänge im Vakuum verringert. Wäre die Resonanzfrequenz stark temperaturabhängig, so müsste sich die Geometrie des Resonators ständig ändern, was konstruktionsseitig nicht realisierbar wäre. Der Verlustanteil des Dielektrikums Q_M sollte möglichst gering sein, um eine hohe Frequenzselektivität zu erzeugen. Die Frequenzselektivität ist dabei durch die Güte Q des dielektrischen Resonators bestimmt, siehe Gleichung 2:

$$Q = \frac{\nu_d}{\Delta\nu} \quad \text{Gleichung 2}$$

Die Güte Q ergibt sich aus Gleichung 3, in der Q_L die Leitungsverluste der Elektroden ausdrückt.

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_M} \quad \text{Gleichung 3}$$

2.1.1 Grundlagen - Mikrowellen - Erzeugung und Anwendungen

Die in der Tabelle 1 zusammengefassten Keramiken besitzen geringe Temperaturabhängigkeiten, große Dielektrizitätskonstanten und einen geringen Verlustanteil. Die Daten dieser Materialien wurden meist experimentell ermittelt und waren beziehungsweise sind für den Einsatz als dielektrischer Resonator von technischem Interesse:

Keramik	ϵ_r	Eigenschaften
Ba(Sn,Mg,Ta)O ₃	25	erste technisch eingesetzte Mikrowellenkeramiken (70er Jahre)
Ba(Zr,Zn,Ta)O ₃	30	geringe dielektrische Verluste, geringe Temperaturabhängigkeit bei v_r
MgTiO ₃ -CaTiO ₃	21	
(Zr,Sn)TiO ₄	38	regelbarer Temperaturbereich, temperaturunabhängig über großen Bereich
Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀	39	
Nd ₂ O ₃ -BaTiO ₂ -Bi ₂ O ₃	90	max. ϵ_r , dadurch größte Miniaturisierung

Tabelle 1: Wichtige Materialklassen für Mikrowellenresonatoren

Eine weitere Möglichkeit elektromagnetische Strahlung, allerdings im niedrigen Leistungsbereich, zu erzeugen, ist mit Gunn-Elementen oder -dioden realisierbar. Sie beruhen auf dem so genannten Gunn-Effekt, der in n-dotierten Halbleitern (meist GaAs oder GaN) auftritt. Voraussetzungen dafür sind ca. 25 μm große Kristalle, hohe Feldstärke, negativer differentieller Widerstand. Damit dieser physikalische Effekt bei hohen elektrischen Feldstärken auftreten kann, müssen Elektronen aus dem Valenzband in das absolute Minimum des Leitungsbandes angeregt werden. Durch die Energie des elektrischen Feldes, die im Bereich der Energiedifferenz zwischen absolutem und relativem Minimum des Leitungsbandes liegen muss, können die Elektronen aus dem absoluten Minimum des Leitungsbandes durch optische Phononen in das relative Minimum des Leitungsbandes gestreut werden.

Der Wirkungsgrad der Halbleiterbauelemente ($\eta \sim 0,75$) ist höher als bei Laufzeitröhren. Die geringere erzeugte Leistung (bis 500 mW) könnte durch eine größere Anzahl dieser Bauteile kompensiert werden, was auch ein homogeneres elektromagnetisches Feld erzeugen würde. Dem entgegen stehen allerdings die hohen Kosten.

Anwendungen elektromagnetischer Wellen der Frequenz 2,45 GHz

Elektromagnetische Strahlung der Frequenz 2,45 GHz, die für den dielektrischen Heizvorgang eingesetzt wird, kann den menschlichen Organismus schädigen. Aus diesem Grund kommen ausschließlich abgeschlossene Systeme zum Einsatz. Der Raum, in dem sich die elektromagnetische Welle ausbreitet, ist von einem elektrisch gut leitenden Material, zum Beispiel Edelstahl, umgeben. Dieser Raum, der auch als Cavity bezeichnet wird, ist ein Hohlraum. In den meisten Anwendungen besitzen die Hohlräume Formen wie Würfel, Quader oder Zylinder. Ihre Geometrie ist entscheidend für die Feldverteilung. Diese sollte

über den gesamten Raum möglichst homogen sein, was in einfachen geometrischen Formen leichter realisierbar ist. Entsprechen die Abmessungen dieses Raumes der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung oder einem Vielfachen dieser Wellenlänge, kommt es zu einem Resonanzfall. Im Resonanzraum wird dabei eine stehende Welle ausgebildet. Wird der Weg der elektromagnetischen Wellen durch den Raum durch die äußere Wand unterbrochen und reflektiert, finden Überlagerungen zwischen einfallenden und reflektierten Wellenzügen statt. Diese werden als Moden bezeichnet. Die unterschiedlichen Anwendungen können aufgrund des Umfangs dieser Überlagerung unterteilt werden. Man unterscheidet Wanderwellen-, Monomode- und Multimodeapplikatoren. An dieser Stelle wird zur genaueren Betrachtung der Mono- und Multimodeapplikatoren auf die Arbeit von Will [28] verwiesen. Diese Monomodeapplikatoren sind aufgrund ihrer limitierten Baugröße und der Erzeugung von Inhomogenitäten beziehungsweise nur kleinen Bereichen von ausreichender Homogenität nicht für die Verwendung im industriellen Maßstab geeignet.

Der Multimodeapplikator ist ein Resonator, der durch die gleichzeitige Anregung mehrerer Moden gekennzeichnet ist. Die Welle muss sich dabei um mehr als eine Wellenlänge mindestens in zwei Richtungen ausbreiten können. Je mehr Moden gleichzeitig im Resonatorraum existieren können, das heißt, je größer die Abmessungen des Mikrowellenofens, je kleiner die Wellenlänge der Strahlung, je größer das Dielektrikum und die Gesamtmasse, desto homogener die Feldverteilung. Beim Multimodeapplikator koppelt meist ein Magnetron in eine Hohlleitergeometrie ein. Die elektromagnetische Welle wird im Hohlleiter geführt und in die Applikatorkammer, den Resonatorraum (Cavity), geleitet, wie es durch Abbildung 3 verdeutlicht wird. Bezogen auf die Produkteigenschaften des zu erwärmenden Produktes und der Applikatorgeometrie entstehen Reflexionen im System. Um den besten Wirkungsgrad zu erreichen, muss versucht werden, die Geometrie an den Reaktor und das sich darin befindende Katalysatormaterial anzupassen. Dies wird meist empirisch bestimmt. Bei einer optimalen Anpassung sind die Moden so überlagert, dass man ein homogenes Feld ohne Rückreflexionen erhält. Treten Reflexionen auf, können diese durch in den Resonatorraum integrierte Leitbleche beziehungsweise Modenrührer minimiert werden. Das ausgebildete Feld wird dadurch homogenisiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Welle selbst mit Hilfe eines Dreistifttuners so zu modulieren, dass sich die rücklaufende Leistung verringert. Diese Tunereinheit kann bei Seriengeräten, bei denen die einzustellenden Werte bekannt sind, durch einen Hohlleiter mit Metallstiften in gleicher Position und Tiefe ersetzt werden. Der eingebaute Zirkulator besitzt die Funktion eines Leerlaufschutzes für das Magnetron. Ein Leerlauf tritt dann auf, wenn keine oder eine viel zu geringe Produktlast im

2.1.1 Grundlagen - Mikrowellen - Erzeugung und Anwendungen

Resonatorraum vorhanden ist. Je nach Güte des verwendeten Zirkulators werden die Reflexionen mittels der eingebauten Wasserlast thermisch abgeführt. Wird die elektromagnetische Strahlung vollkommen vom Katalysatorbett innerhalb des Resonatorraums absorbiert, was bei allen auftretenden Temperaturniveaus zu untersuchen ist (Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante), kann auf einen Zirkulator verzichtet werden.

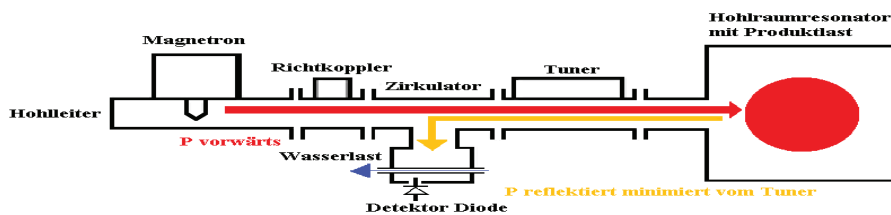


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Multimodeapplikators

Mit einer vorgegebenen Frequenz von meist 2,45 GHz bietet dieser Applikatortyp das größte Nutzvolumen. Dadurch ist er auch für industrielle Anwendungen der vorteilhafteste. Die auftretenden Resonanzen sind im leeren Resonator sehr scharf. Nimmt die Beladung zu, erfolgt eine Verbreiterung dieser Resonanzen sowie eine Verschiebung zu tieferen Resonanzfrequenzen. Die Wirkleistung P des Resonators wird verringert. Beeinflussbar ist die Wirkleistung des Hohlraumresonators ebenfalls durch die Leitfähigkeit und Oberflächenrauigkeit seiner Wände. Eine geringere Leitfähigkeit und Unebenheiten der Wände führen zu großen ohmschen Verlusten der Wandströme des Resonatorfeldes. Gleichmaßen wird die Wirkleistung des Mikrowellenresonators durch Einfügen von Öffnungen zur Einkopplung der elektromagnetischen Strahlung und Durchführungen von Reaktorbauteilen für die Zu- und Ableitung von Edukt- und Produktströmen herabgesetzt. Für ein effizientes dielektrisches Heizen müssen diese Verluste möglichst gering gehalten werden. Großküchenmikrowellengeräte, wie zum Beispiel die Panasonic NE-1846, welche in dieser Arbeit verwendet wird, sind mit Drehantennen ausgerüstet. Das an den Hohlleiter angekoppelte rotierende Metallplättchen, welches die Mikrowellenenergie in den Hohlraumresonator freisetzt, fungiert gleichzeitig als Modenrührer. Dadurch ist eine größere Feldhomogenität realisierbar. Ein großer Nachteil dieser Geräte hinsichtlich ihrer Energieeffizienz besteht in deren Kühlungsart. Durch einen oder mehrere große Gehäuselüfter werden sowohl die Magnetronen als auch das Innere des Mikrowellenofens mittels Luftführung durch den gesamten Hohlraumresonator vor einer Überhitzung geschützt. Dadurch erfolgt ein Austrag von Energie aus dem Heizraum, was aus energetischer Sicht nicht vorteilhaft ist und eine Energiebilanz dieser Geräte sehr schwierig macht.

2.1.2 Erwärmung von Festkörpern im elektromagnetischen Wechselfeld

In diesem Abschnitt soll die Erwärmung von Festkörpern, genauer Mischmetalloxiden behandelt werden. Deren Vorteil liegt in einem selektiven Heizvorgang mit einem inversen Temperaturprofil des beheizten Mediums im Vergleich zur klassischen Erwärmung. Erste Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Synthesechemie stammen aus dem Jahr 1986 von Gedye [34] und Giguere [35]. Diese hatten das Ziel, Reaktionszeiten zu verkürzen, Ausbeuten und Selektivitäten zu steigern als auch Energie und stoffliche Ressourcen einzusparen. Einer der wichtigsten Vorteile dieser Art der Erwärmung ist der hohe Energieeintrag, woraus größere Heizraten resultieren (Tabelle 2). Dies wird durch die folgende Tabelle verdeutlicht, wobei auf den Unterschied zwischen der reinen dielektrischen Erwärmung und der Erwärmung im Mikrowellenofen, im elektromagnetischen Wechselfeld, zu achten ist.

Erwärmungsart	Wärmestromdichte in W/m ²
Konvektion	0,5
Strahlung (Elektroofen)	8
Wärmeleitung	20
Infrarot-Punktstrahler	200
Flamme (Brenner)	1000
Dielektrische Erwärmung	ca. 25000
Mikrowellenofen	ca. 35000
Induktionserwärmung	ca. 30000
Laser (CO ₂)	108
Elektrodenstrahl	1010

Tabelle 2: Leistungsübertragung im Vergleich [36]

Elektromagnetische Wellen unterliegen den Gesetzen der Optik. Feststoffe in elektromagnetischen Feldern können zur Reflektion oder Transmission der Welle führen beziehungsweise in Form von elektrischen und magnetischen Verlustmechanismen in Wechselwirkung mit dieser treten. Für die voluminöse Erwärmung von Feststoffen sind für die elektrischen Effekte Ladungen und für die magnetischen Effekte Spins verantwortlich. Je nach Material kann der Einfluss dieser Effekte auf die Erwärmung stark variieren.

2.1.2.1 Elektrische Effekte

Die dielektrische Erwärmung von Feststoffen wird durch eine Reihe verschiedenster Mechanismen beeinflusst. Im Wesentlichen handelt es sich bei elektromagnetischen Wechselfeldern der Frequenz 2,45 GHz um zwei Phänomene: Einerseits um die Orientierungspolarisation, einem Relaxationsphänomen, bei dem die Energieübertragung durch die Bewegung gebundener Ladungsträger, zum Beispiel Dipole oder Punktdefekte, hervorgerufen wird, andererseits um Verschiebungspolarisation, die durch die Bewegung freier Ladungsträger, zum Beispiel Elektronen oder Ionen, zu ohmschen Verlusten und damit zu einer Erwärmung führen [37]. Nicht verantwortlich für die Erwärmung im elektromagnetischen Wechselfeld sind Rotationsübergänge polarer Moleküle, wie sie in der Mikrowellenspektroskopie diskutiert werden. Ihre Anregung erfolgt nur unter vermindertem Druck in der Gasphase im Frequenzbereich von 3 - 60 GHz. Ein weiterer Irrtum ist, dass Mikrowellenstrahlung chemische Reaktionen durch Spaltung von Bindungen auslösen kann. Photonen elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich besitzen eine zu geringe Energie von nur ≤ 1 J/mol. Wirkt ein elektrisches Feld auf einen Festkörper, führt dies nicht zu einem makroskopischen Ladungstransport. Die positiv und negativ geladenen Grundbausteine bei Atomen, Atomkernen und Elektronen und bei Ionenkristallen, Kationen und Anionen, werden nur soweit beeinflusst, dass es zu einer Verschiebung um δx kommt, die kleiner als der Atomabstand a ist (Abbildung 4). Jedes Paar (zum Beispiel Atomkern und Elektronenhülle) erhält dadurch eine äußere Ladung q_i mit einem Dipolmoment \vec{p}_i .

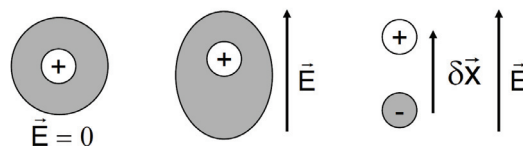


Abbildung 4: Polarisation von Atomkern und Elektronenhülle im elektrischen Feld

Damit ergibt sich folgende Gleichung 4.

$$\vec{p}_i = q_i * \delta \vec{x} \quad \text{Gleichung 4}$$

Das Gesamtdipolmoment \vec{p} ergibt sich aus den Einzeldipolmomenten nach Gleichung 5.

$$\vec{p} = \sum_n \vec{p}_i \quad \text{Gleichung 5}$$

Die Dichte der Dipolmomente \vec{p} pro Volumen ist definiert als die Polarisation \vec{P}_i nach Gleichung 6.

$$\vec{P}_i = \frac{\vec{p}}{V} = c * \vec{p}_i = c * q_i * \delta \vec{x} \quad \text{Gleichung 6}$$

Im Inneren eines Materials kommt es zu einer Kompensierung der positiven und negativen Dipolladungen. An der Oberfläche hingegen sind die Ladungen gebunden, also nicht frei beweglich, wodurch die Dipolladungen nicht kompensiert werden können. Existieren freie Ladungen, so ist jede von ihnen eine Quelle für die dielektrische Verschiebung \vec{D} . Nach der Maxwell'schen Theorie sind sowohl die Ausrichtung von Dipolen (Orientierungspolarisation) als auch Ladungsverschiebungen (Verschiebungspolarisation) einem bestimmten Verschiebungsstrom äquivalent. Die dielektrischen Erscheinungen, die Feldgrößen \vec{E} (elektrische Feldstärke) und \vec{D} (dielektrische Verschiebung) sowie die Polarisation \vec{P} sind nach den folgenden Gleichungen 7 - 10 miteinander verknüpft.

$$\vec{D}_{Vak} = \epsilon_0 * \vec{E} \quad \vec{D}_{Diel} = \epsilon_r * \epsilon_0 * \vec{E} \quad \text{Gleichung 7}$$

$$\vec{D}_{Diel} = \epsilon_0 * \vec{E} + \vec{P} \quad \text{Gleichung 8}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 * \chi_e * \vec{E} \quad \text{Gleichung 9}$$

Die elektrische Suszeptibilität χ_e folgt dabei der Gleichung 10.

$$\chi_e = \epsilon_r - 1 \quad \text{Gleichung 10}$$

In einem idealen Dielektrikum eines Plattenkondensators richten sich die Dipolmomente in Korrespondenz mit dem schnell oszillierenden elektrischen Feld aus. Der Verschiebungsstrom (i_c , kapazitiver Anteil) ist in diesem Falle um 90° phasenverschoben zum elektrischen Feld (i_R , ohmscher Anteil). Der Verlustwinkel δ ist Null. Können die Dipolmomente nicht mehr den hohen Frequenzen des oszillierenden Feldes folgen, kommt es zu einer Phasenverschiebung, die einen Energieverlust zur Folge hat. Nimmt der Tangens des Verlustwinkels δ einen von Null verschiedenen Wert an, wird dem elektromagnetischen Feld Energie entzogen und in Wärme umgewandelt. Treten solche Verluste in Form von Wärme auf, wird die Permittivität ϵ (absolute Dielektrizitätskonstante) als eine komplexe Größe ϵ^* definiert. Die Permittivität ist das Produkt aus der Permittivitätszahl ϵ_r , die stark temperatur- und frequenzabhängig ist, und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , wie in Gleichung 11 gezeigt.

$$\epsilon = \epsilon_r * \epsilon_0 \quad \text{Gleichung 11}$$

Beim Anlegen einer Gleichspannung an einen Kondensator (statischer Fall) wird die gespeicherte elektrische Energie zwischen den Platten um den Faktor der Permittivitätszahl (Vakuum: $\epsilon_r = 1$) vervielfacht. Bei einem elektrisch nicht leitenden Material findet keine Energieumwandlung aufgrund des Stromflusses durch das Material entsprechend dem ohmschen Gesetz statt. Dasselbe Material kann aber beim Anlegen eines Wechselfeldes zu Verlusten führen, die durch ein Ausrichten der Dipole des polarisierten oder polarisationsfähigen Materials hervorgerufen werden. Die Ursache dafür ist, dass zum Drehen der Dipole Energie nötig ist, die dem angelegten Wechselfeld entzogen wird. Man drückt dies durch die komplexe Dielektrizitätszahl ϵ_r^* nach Gleichungen 12 - 13 aus.

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' \quad \text{Gleichung 12}$$

$$\text{mit } \epsilon_r = \epsilon_r' \quad \text{und} \quad \tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r'} \quad \text{Gleichung 13}$$

Die Dielektrizitätszahl ϵ_r' , der Realteil, gibt die Polarisierbarkeit des Dielektrikums an, womit die Energiespeicherfähigkeit des Materials charakterisiert wird. Der dielektrische Verlustfaktor ϵ_r'' , der Imaginärteil, trifft eine Aussage darüber, wie stark ein Material in der Lage ist, elektromagnetische Energie in Wärme umzuwandeln. σ ist die gesamte effektive Leitfähigkeit. Setzt man Dielektrika einem Mikrowellenfeld aus, so nimmt die Materie Einfluss auf die Wellenausbreitung. Hintergrund der mathematischen Formulierung dieser Abhängigkeit ist das so genannte Beersche Gesetz, in dem der Absorptionskoeffizient α als Dämpfungskonstante α_E bezeichnet wird (siehe Gleichungen 14 und 15).

$$\vec{E} = \vec{E}_0 * e^{2\pi(vt-kx)} * e^{(-\alpha_E x)} \quad \text{Gleichung 14}$$

$$\alpha_E = \frac{\epsilon_r''}{\sqrt{\epsilon_r'}} * \frac{\omega}{c} \approx \frac{\pi * \delta}{\lambda} \quad \text{Gleichung 15}$$

Dabei entspricht die Wellenlänge im Material $\lambda \approx \frac{\lambda_{Vak}}{n_B}$ mit dem Brechungsindex $n_B = \sqrt{\epsilon_r}$. Im Kristallgitter eines Festkörpers beeinflusst jeder Dipol mit seinem Eigendipol das Gesamtfeld der Nachbardipole. Dadurch ist \vec{E}_{lok} verschieden vom äußeren Feld \vec{E} . Für eine kubische Kristallstruktur gilt beispielsweise Gleichung 16.

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad \text{Gleichung 16}$$

Allgemein für Festkörper gelten die Gleichungen 17 und 18.

$$\chi = \epsilon_r - 1 = \frac{\frac{c \cdot \alpha}{\epsilon_0}}{1 - \frac{c \cdot \alpha}{\epsilon_0}} \quad \text{Gleichung 17}$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt sich aus der Clausius-Mosotti-Gleichung:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{c \cdot \alpha}{\epsilon_0} \quad \text{Gleichung 18}$$

Durch die Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von der Frequenz wird dieser aus verschiedenen Polarisierungsmechanismen und Leitungsverlusten zusammengesetzt. Im elektromagnetischen Wechselfeld unterscheidet man vier Grundtypen von mikroskopischen Polarisationsmechanismen (Abbildung 5), wobei nur die Anteile der Verschiebungs- (ϵ_d'') , Elektronen- (ϵ_e'') , und Ionen- (ϵ_i'') sowie die Orientierungspolarisation bei einer Frequenz von 2,45 GHz zu berücksichtigen sind. Die Raumladungspolarisation ϵ_s'' tritt außerhalb dieses Frequenzbereiches auf, wie Gleichung 19 zeigt.

$$\epsilon_r'' = \epsilon_d'' + \epsilon_e'' + \epsilon_i'' + \epsilon_s'' + \frac{\sigma_e}{\epsilon_0 \omega} \quad \text{Gleichung 19}$$

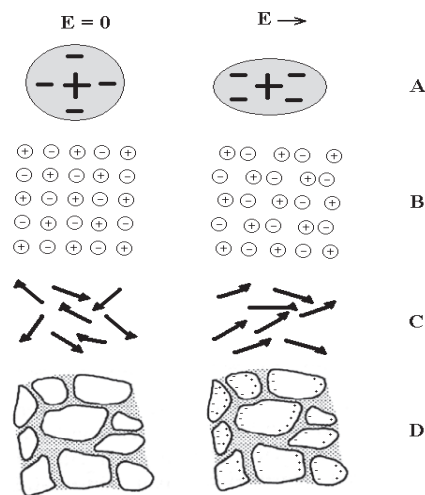


Abbildung 5: Vier Grundtypen der mikroskopischen Polarisationsmechanismen: A – Elektronenpolarisation; B – Ionenpolarisation; C – Orientierungspolarisation; D – Raumladungspolarisation

Bei der Elektronenpolarisation wird die Elektronenhülle durch das elektrische Feld gegenüber den Atomkernen verschoben beziehungsweise deformiert. Dadurch wird ein Dipol induziert. Das resultierende Dipolmoment ist abhängig von der Ladung des Atomkerns und der Anzahl seiner Elektronen. Die Polarisierbarkeit des Einzelatoms ist nur vom Atomradius abhängig. Dieser ist wesentlich größer als die auftretenden Auslenkungen der Elektronen. Durch die geringe Masse der Elektronen tritt die Elektronenpolarisation noch bei sehr hohen Frequenzen

auf. Ihr entgegen wirken die Trägheitskraft, die Dämpfung und die Rückstellkraft. Die Elektronenpolarisation ist nahezu temperaturunabhängig, was Gleichung 20 ausdrückt.

$$\frac{1}{\omega_0^2} \ddot{P}_e + \tau \dot{P}_e + P_e = \epsilon_0 * \Delta\chi_e * \vec{E} \quad \text{Gleichung 20}$$

Hierbei ist ω_0 die Resonanzfrequenz des Oszillators, $\Delta\chi_e$ die Differenz der Suszeptibilität weit unterhalb und weit oberhalb von ω_0 und τ die Dämpfungskonstante. Löst man diese Gleichung, kommt man aufgrund der kleinen Elektronenmasse zu einer Resonanzfrequenz $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ von 10^{14} - 10^{15} Hz, welche im sichtbaren Bereich liegt. Für den Fall, dass $\omega_0 = 0$ ist, kann ein mit Mikrowellenstrahlung angeregtes Plasma beschrieben werden. Die Ionenpolarisation tritt nur in Materialien mit Ionenbindung auf. Zu ihnen zählen auch alle oxidkeramischen Dielektrika. Es handelt sich ebenfalls um ein schwingungsfähiges System, in dem im elektrischen Feld die Anionen- und Kationenteilgitter gegeneinander schwingen (optische Phononen). Genauso wie bei der Elektronenpolarisation wird hier aufgrund der Ionenverschiebung ein Dipolmoment induziert. Die Ionenpolarisation ist temperaturunabhängig. Die Resonanzfrequenzen liegen mit 10^{11} - 10^{13} Hz aufgrund der höheren Massen der Ionen bei geringeren Frequenzen als bei der Elektronenpolarisation. Dies entspricht dem Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums. Bei der Orientierungspolarisation werden im Gegensatz zur Elektronen- und Ionenpolarisation permanente Dipole \vec{p}_{perm} ausgerichtet. Diese treten in polaren Molekülen oder in Assoziaten geladener Punktdefekte auf. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes sind die Orientierungen der Dipole infolge der thermischen Bewegung statistisch verteilt, so dass makroskopisch aufgrund der Kompensation keine Polarisation des Mediums existiert. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes erfolgt eine Ausrichtung der Dipole, die sich partiell in Richtung des elektrischen Feldes orientieren. Die Summe der einzelnen Dipolmomente liefert im elektrischen Feld eine makroskopische Polarisation des Materials, welche mit der Feldrichtung zusammenfällt. Die Orientierungspolarisation ist aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle, die einem Ausrichten der Dipolmomente entgegenwirken, stark temperaturabhängig, was Gleichung 21 ausdrückt.

$$\alpha_{Or} = \frac{\overline{p_{perm}^2}}{kT} \quad \text{Gleichung 21}$$

Im Temperaturbereich von 300 bis 600 K ist die Stoßfrequenz der Dipole um ein Vielfaches höher als das Reziproke der Zeit, die benötigt wird, um die Dipole auszurichten. Dadurch treten im statischen elektrischen Feld keine Schwingungen um die Gleichgewichtslage auf.

Der Trägheitsterm in der Bewegungsgleichung kann nach Gleichung 22 vernachlässigt werden.

$$\tau_R \dot{P}_{Or} + P_{Or} = c * \alpha_{Or} * \vec{E} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die Relaxationszeit τ_R ist definiert als die Zeitkonstante, mit der sich nach Ein- und Ausschalten vom statischen Feld der neue Gleichgewichtszustand einstellt. Die Orientierungspolarisation ist langsamer als die elektrische oder ionische Polarisation (Abbildung 6). Für Wassermoleküle liegt $1/\tau_R$ bei rund 10^{10} Hz und für die polare Molekülgruppe in Polymeren bei niedrigen Temperaturen bei 10^{-3} Hz, was mehreren Stunden entspricht.

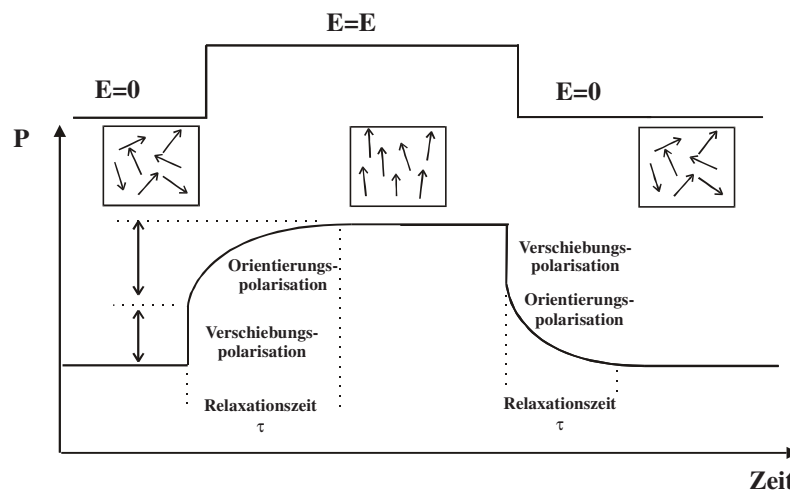


Abbildung 6: Orientierungspolarisation mit Relaxationszeiten [28]

Im Kristallgitter können Defektassoziationen auftreten. Dies sind thermisch angeregte Sprungprozesse ähnlich der Ionenleitung. Sie folgen der Gleichung 23.

$$\tau_R \propto \exp\left(\frac{W_A}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 23}$$

Dabei ist W_A die Aktivierungsenergie des Sprunges. Die Raumladungspolarisation oder auch Grenzflächenpolarisation (Maxwell-Wagner-Polarisation) genannt, beschreibt eine Bewegung von Ladungen über viele Gitterabstände. Die freien Ladungsträger müssen sich in räumlich begrenzten Bereichen befinden. Durch die inhomogene Stoffstruktur entstehen lokale Leitfähigkeitsinhomogenitäten. Man unterscheidet zwei Fälle. Zum Einen können die Korngrenzen leitfähig sein, die Kristallite jedoch weniger, wie es durch Ionische Leitung bei einer Al_2O_3 -Keramik auftritt. Zum Anderen können die Korngrenzen weniger leitfähig sein, jedoch die Kristallite leitfähig. Dies tritt bei Erdalkali-Titanat-Keramiken auf, die als Kondensatoren verwendet werden. Dadurch kommt es im elektrischen Feld zu

Anreicherungen von positiven und negativen Ladungen. Die daraus resultierenden Dipole können anteilig auf die Gesamtpolarisation Einfluss nehmen. Tritt Raumladungspolarisation auf, das heißt, ist die Frequenz des elektrischen Feldes gering genug, gehen Orientierungs- (Ursache: Ionensprünge auf mikroskopischer Ebene) und Raumladungspolarisation (Ursache: makroskopischer Ladungstransport) ineinander über. Eine Trennung der beiden Polarisationsmechanismen ist dann schwierig (Abbildung 7).

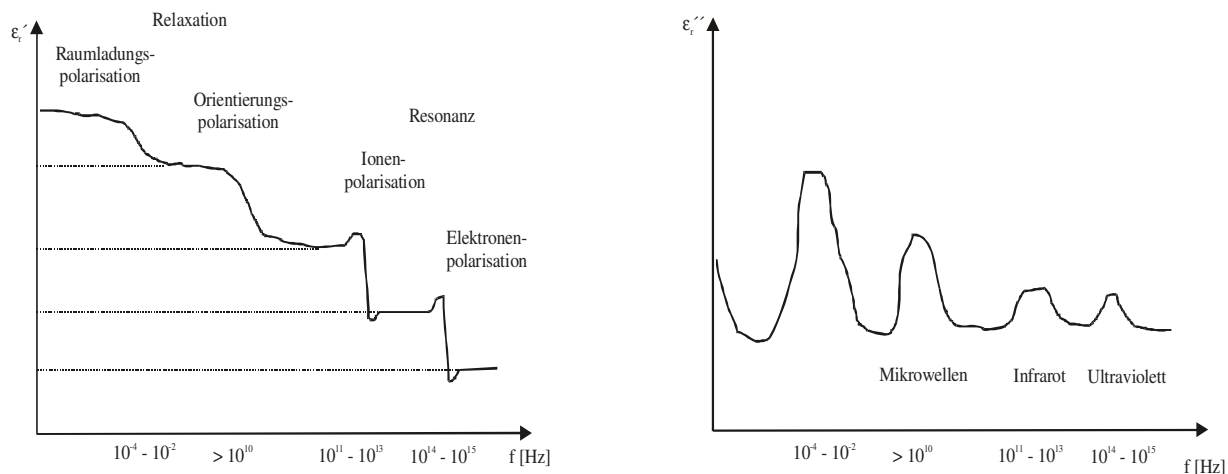


Abbildung 7: Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante [28]

Nicht nur das angelegte elektrische Feld, sondern auch andere Parameter und Materialeigenschaften führen zur Bildung von Polarisationen. Diese sind abhängig von der Kristallsymmetrie (Symmetrieachse, Drehachse, Spiegelebene und Kombinationselemente). Wie gezeigt wurde, kann die dielektrische Polarisation und damit die dielektrische Erwärmung immer auftreten, da jede Materie aus elektrischen Ladungen aufgebaut ist. Dabei bewirkt das elektrische Feld \vec{E} eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte, die in den Kristallklassen aller 32 Punktgruppen möglich ist. Eine piezoelektrische Polarisation kann auftreten, wenn kein Symmetriezentrum vorhanden ist. Von den 21 Punktgruppen, welche nicht symmetrisch sind, weisen tatsächlich 20 Punktgruppen diese Eigenschaft auf. Bei ihnen kann es zu einer Ladungsverschiebung aufgrund von mechanischem Druck $\vec{\sigma}_M$ kommen, dies zeigt Gleichung 24.

$$\vec{P}_{pi} = d * \vec{\sigma}_M \quad \text{Gleichung 24}$$

d ist die piezoelektrische Konstante (Tensor). Die Ursache für diesen Effekt ist, dass sich Druck unterschiedlich auf das Anionen- und Kationenteilgitter auswirkt. Dadurch können in einzelnen Elementarzellen Dipole entstehen. Ein symmetrischer Tensor, wie zum Beispiel Druck auf ein nicht-zentrosymmetrisches System, kann also eine Ladungsverschiebung

hervorrufen, was bei zentrosymmetrischen Systemen nicht möglich ist. Die pyroelektrische Polarisierung kann in 10 der 20 piezoelektrischen Punktgruppen bei Temperaturänderung spontan zu einer elektrischen Polarisierung führen. Die Polarisationsladungen polarer Kristalle werden bei Raumtemperatur durch Oberflächenladungen kompensiert. Eine Temperaturänderung bewirkt eine thermische Ausdehnung, wodurch es zu einer Verschiebung der Untergitter und damit der Polarisationsstärke kommt, siehe Gleichung 25:

$$\vec{P}_{py} = \vec{p}_{py} * \Delta T \quad \text{Gleichung 25}$$

\vec{p}_{py} ist die pyroelektrische Konstante (Vektor).

In einigen polaren Kristallen kann es zur Änderung der spontanen Polarisierung durch das äußere elektrische Feld kommen. Diese Materialien nennt man Ferroelektrika. In ferroelektrischen Keramiken sind die Kristallite nach dem Sinterprozess statistisch orientiert und deshalb praktisch unipolar. Mit Hilfe des elektrischen Feldes lassen sie sich polen und weisen piezo- und pyroelektrische Eigenschaften auf (Abbildung 8).

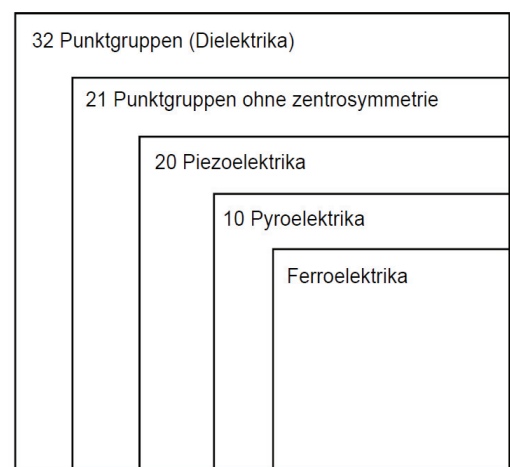


Abbildung 8: Punktgruppen und spezielle Materialeigenschaften

Das elektrische Feld führt bei einigen Materialien zu einer spontanen Polarisierung, was bedeutet, dass die Polarisierung selbst bei Abschalten des elektrischen Feldes nicht wieder bis ganz auf Null sinkt. Diese als Ferroelektrika bezeichneten Materialien besitzen auch ohne angelegtes äußeres Feld eine remanente Polarisierung P_r . Innerhalb des Gitters kommt es während der Polarisierung durch das elektrische Feld zu einer kollektiven Ladungsverschiebung (asymmetrische Verschiebung der Ionen). Diese Verschiebung der Ionen bewirkt eine Änderung in der Kristallstruktur. Oberhalb der charakteristischen Curie-Temperatur T_C (BaTiO_3 $T_C = 393$ K) wird diese Eigenschaft, die auch mit einem Phasenübergang verbunden ist, aufgehoben. BaTiO_3 weist wie viele andere Perowskite polymorphe Modifikationen auf. Mit steigender Temperatur werden folgende Transformationen der Gitterstruktur beobachtet. Oberhalb von T_C bezeichnet man die Substanz als Paraelektrika. Verdeutlicht wird dies durch die Abbildung 9.

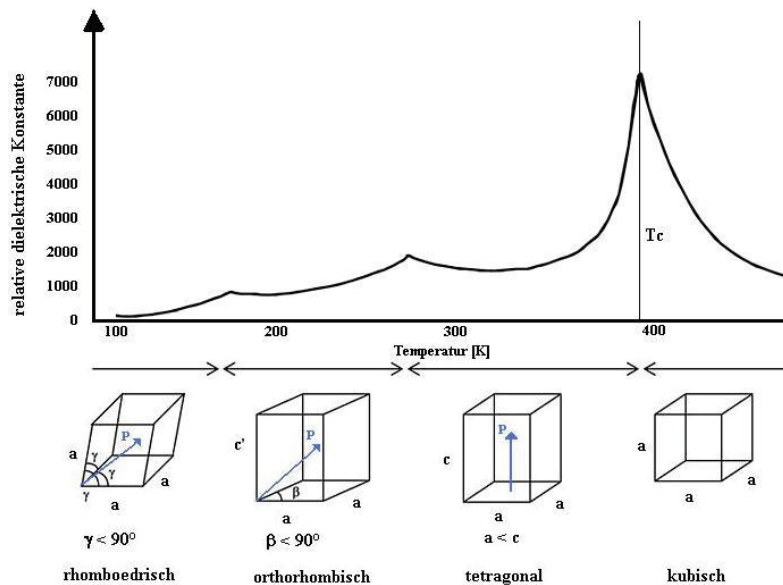


Abbildung 9: Bariumtitanat - Phasenumwandlung in Abhängigkeit der Temperaturerhöhung und daraus resultierende relative Dielektrizität

Die Temperaturabhängigkeit am Curiepunkt wird beschrieben durch das Curie-Weiss-Gesetz, in Gleichung 26.

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Gleichung 26}$$

Die Konstante C wird als Curie-Weiss-Konstante bezeichnet und T_0 als die Curie-Temperatur. Es kann $T_C \neq T_0$ gelten, zum Beispiel BaTiO_3 : $T_0 = T_C - 10 \text{ K}$. Erfolgt eine Annäherung von hohen Temperaturen an T_C , verschiebt sich das Ti^{4+} -Ion um circa $0,12 \text{ \AA}$ aus seiner zentrosymmetrischen Lage der kubischen Elementarzelle. Die spontane Verzerrung vollzieht sich bis zur Bildung der tetragonalen Phase. Die Sauerstoffionen werden in entgegengesetzter Richtung weniger stark um ca. $0,03 \text{ \AA}$ verschoben. Dadurch fallen die Ladungsschwerpunkte des Anionen- beziehungsweise des Kationengitters nicht mehr zusammen und ein permanenter elektrischer Dipol wird ausgebildet. Die Curie-Temperatur beschreibt also den Übergang von der kubischen zur tetragonalen Elementarzelle. Wechselwirkungen mit benachbarten Elementarzellen führen zu einer Kopplung von Dipolen vieler TiO_6 -Oktaeder. Die Ti^{4+} -Ionen der Nachbarzellen werden in derselben Weise von ihrer Position verschoben, was eine Bildung eines Nettodipolmoments eines größeren Bereichs nach sich zieht. Diese werden als Domänen bezeichnet. Die Oktaederlücke des BaTiO_3 bei einer Temperatur oberhalb von T_C lässt eine größere Verschiebung des Ti^{4+} -Ions zu, wenn ein äußeres elektrisches Feld auf dieses einwirkt. Es erfolgt eine Polarisierung des Kristalls. Ohne elektrisches Feld orientiert sich das Ti^{4+} -Ion reversibel in seine Ausgangslage im Zentrum zurück und die Polarisation wird aufgehoben. Ein solches Verhalten eines Materials bezeichnet man als paraelektrisch. Bei einer Temperatur unterhalb T_C kommt es zu einer

statistischen Orientierung der Domänen. Wirkt ein äußeres elektrisches Feld auf diese Domänen, verschieben sich die Domänenwände. Die tetragonale Phase erlaubt sowohl eine Umpolarisation der 90°-Domänen als auch der 180°-Domänen. Die 90°-Domänen werden dabei um 90° umorientiert, was aufgrund der tetragonalen Symmetrie der Einheitszelle zu Spannungen im polykristallinen Material führt, die beim Abschalten des elektrischen Feldes durch das Zurückklappen der Domäne in die Ausgangsposition aufgelöst wird. Bei einer 180°-Domäne hingegen geht das Ti^{4+} -Ion beim Ausrichten im elektrischen Feld von einer stabilen Lage in eine andere stabile Lage über und behält diese auch nach Abschalten des Feldes. Daraus resultiert eine remanente Polarisation, welche erst durch Anlegen der Koerzitivfeldstärke E_K in entgegengesetzter Richtung vollständig aufgehoben werden kann. Das nichtlineare Verhalten dieses Typs einer Polarisation in einem äußeren elektrischen Feld kann anhand einer Hystereseurve dargestellt werden (Abbildung 10).

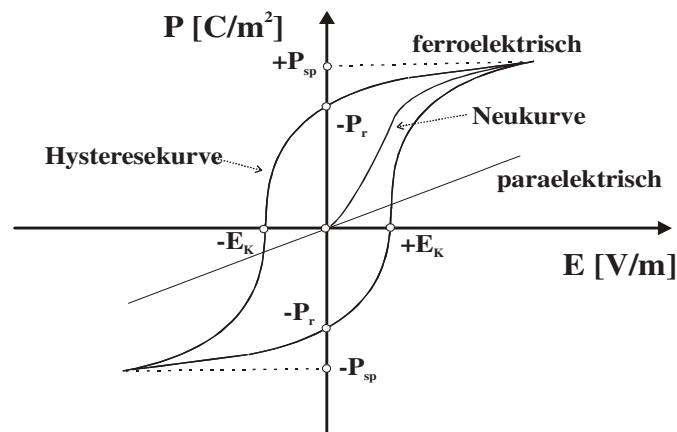


Abbildung 10: Hysteresekurve eines ferroelektrischen und paraelektrischen Stoffes [28]

Es ist wichtig, zwischen remanenter P_r und spontaner Polarisation P_{sp} zu unterscheiden. Im Idealfall entspricht $P_r = P_{sp}$. Dieser Sachverhalt besitzt jedoch nur für perfekte Kristalle oder freie Dipole, deren Ausrichtung nur vom äußeren elektrischen Feld abhängig ist, Gültigkeit. Im Normalfall treten Störungen des Kristalls in Form von Defekten, hervorgerufen durch Verunreinigungen und/oder durch die Synthesemethode auf. Deshalb gilt $P_r < P_{sp}$. Die zum vollständigen Durchfahren der Kurve benötigte Energie wird im Kristall in Form von Wärme wieder freigesetzt und ist proportional zum Flächeninhalt der Hystereseschleife. Die absorbierte Leistung pro Volumeneinheit einer Probe kann mit der folgenden Gleichung 27 beschrieben werden [38]:

$$P = \sigma * |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta |E|^2 \quad \text{Gleichung 27}$$

σ ist definiert als die gesamte effektive Leitfähigkeit und $|E|$ als der Betrag des internen elektrischen Feldes.

2.1.2.2 Magnetische Effekte

Materie ist in der Lage, die Stärke magnetischer Felder zu verändern. Dies ist erklärbar durch elementare magnetische Dipole. Das magnetische Dipolmoment \vec{p}_m eines Stroms mit der Stromstärke I , der eine Fläche \vec{A} einschließt, ist definiert als (Gleichung 28):

$$\vec{p}_m = I * \vec{A} \quad \text{Gleichung 28}$$

Bewegte Elektronen als bewegte Ladungen können als Kreisströme angesehen werden. Elektronen der Atome eines Festkörpers weisen zwei verschiedene magnetische Momente auf, ein Bahnmoment \vec{p}_m und ein Spinnmoment \vec{s}_m . Beide magnetischen Momente eines Atoms sind aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung miteinander verbunden. Unter bestimmten Umständen kann es dazu kommen, dass die magnetischen Momente der einzelnen Atome untereinander koppeln und in die gleiche Richtung zeigen. Tritt diese als Austauschwechselwirkung bezeichnete Kraft in Materialien auf, werden sie als Ferromagnete bezeichnet. Das magnetische Moment eines Festkörpers setzt sich aus der Summe aller atomaren magnetischen Momente pro Volumeneinheit zusammen und wird Magnetisierung \vec{M} genannt, siehe Gleichung 29.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_1^n (\vec{p}_m + \vec{s}_m) \quad \text{Gleichung 29}$$

In konventionellen ferromagnetischen Stoffen existieren weisssche Bezirke. Das sind Bereiche der gleichen Magnetisierungsrichtung. Die einzelnen magnetischen Momente innerhalb dieser Bereiche sind auch ohne Einwirkung eines äußeren Feldes parallel ausgerichtet. Dies ist nur bis zu einer materialabhängigen Temperatur der Fall, der schon erwähnten Curie-Temperatur T_C , die bei Eisen bei 770 °C liegt. Oberhalb dieser Temperatur zerfallen die weissschen Bezirke, so dass sich die magnetischen Momente nicht mehr einheitlich ausrichten. Ein weissscher Bezirk beinhaltet mindestens 64 Elementarzellen eines Kristalls und kann maximal bis zu 10^6 Molekül- oder Atomgruppen umfassen [39, 40]. Die Größe dieser Bezirke nimmt eine Ausdehnung von circa 0,1 bis 10 μm an [41]. Die Grenzen zwischen den einzelnen weissschen Bezirken werden als Blochwände bezeichnet. Die Dicke dieser Blochwände ist ebenfalls materialabhängig und beträgt für Eisen 40 nm. Damit man die Ausbildung magnetischer Domänen erklären kann, bedient man sich der Bilanzierung der Energie. Die Gesamtenergie wird aus der Kristallenergie, der Austauschenergie, der Spannungsenergie und der Feldenergie zusammengesetzt. Die Ausbildung von Bezirken

findet unter Minimierung der Gesamtenergie statt. Je nach Art des Kristallgitters existieren verschiedene Vorzugsrichtungen für Domänen. Im kubischen Modellgitter gibt es vier äquivalente Orientierungen, im hexagonalen Modellgitter sechs.

Bei Blochwänden handelt es sich nicht um scharf definierte Schnittstellen, sondern vielmehr um relativ breite Übergangsgebiete, in denen sich die Orientierung der Elektronenspins fließend an die Nachbarreihe anpasst. Sie werden durch Gitterfehler, Korngrenzen, Einschlüsse oder innere Spannungen an einem Ort gehalten. Ein hartmagnetischer Stoff weist beispielsweise viele Gitterfehler auf, wodurch die Bewegung der Blochwände stark behindert wird. Bringt man einen ferromagnetischen Stoff in ein magnetisches Feld und erhöht langsam die Feldstärke, so steigt die Magnetisierung des Materials nicht kontinuierlich, sondern in kleinen Sprüngen, den so genannten Barkhausen-Sprüngen. Der Grund dafür sind die elementaren magnetischen Momente, die in den weissschen Bezirken gruppiert vorliegen. Anfangs kommt es zu einer Verschiebung der Blochwände. Hierbei springen diese von Gitterfehler zu Gitterfehler. Gleichzeitig kommt es zu einem Wachstum der Bereiche, die schon einen spitzen Winkel zu den Feldlinien aufweisen auf Kosten der übrigen Bereiche. Durch höhere Feldstärken treten die Blochwandverschiebungen sprunghaft auf. Die magnetischen Momente ganzer weissscher Bezirke klappen dann gleichzeitig um. Dadurch ändert sich auch die Magnetisierung des Materials sprunghaft. Nach der optimalen Ausrichtung aller Bezirke finden bei weiterer Erhöhung der Feldstärke Verdrehungen der Magnetisierung aus der bevorzugten Richtung im Kristallgitter statt. Dabei nimmt die Magnetisierung des Materials nur noch langsam, aber gleichmäßig bis hin zur magnetischen Sättigung zu. Schaltet man das angelegte Feld ab, bleibt eine Restmagnetisierung erhalten, die als Remanenz bezeichnet wird. Ursache dafür sind die durch die Energiezufuhr verschobenen Blochwände, deren Zurückstellen in ihre Ausgangslage ebenfalls nur durch Energieaufwand erfolgen kann.

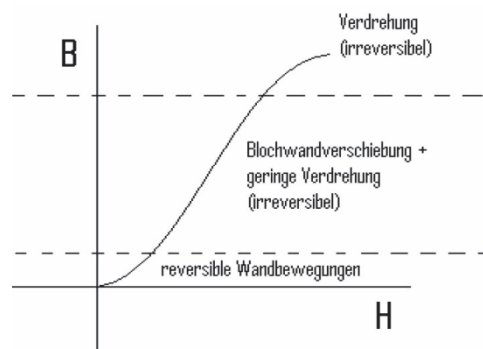


Abbildung 11: Unterteilung des Vorgangs der Magnetisierung einer Neukurve

Das Drehen und Verschieben ist dabei in reversible und nicht reversible Bereiche unterteilt, wie es in der Abbildung 11 dargestellt wird.

Beschrieben wird das magnetische Verhalten von Materie durch die komplexe relative Permeabilität, wobei der Realteil μ_r , die Magnetisierbarkeit und der Imaginärteil μ_i die Größe der Ummagnetisierungsverluste beschreibt, siehe Gleichung 30:

$$\mu = \mu_r + \mu_i \quad \text{Gleichung 30}$$

Sie ist direkt den Blochwandbewegungen zugeordnet. Bei einer Resonanz hat der Imaginärteil ein Maximum. Die Permeabilität ist ein dreidimensionaler Tensor zweiter Stufe. In der Regel ist die Anisotropie der magnetischen Eigenschaften jedoch so gering, dass man für die meisten Anwendungen μ als skalar betrachten kann. Im materiefreien Raum ist der Zusammenhang zwischen magnetischer Feldstärke \vec{H} und der magnetischen Induktion \vec{B} beschrieben durch Gleichung 31.

$$\vec{B} = \mu_0 * \vec{H} \quad \text{Gleichung 31}$$

In einem mit Materie gefüllten Raum muss diese Gleichung erweitert werden. Elektronen der Atome wechselwirken mit dem äußeren Magnetfeld und nehmen dadurch Einfluss auf die Induktion. Die magnetische Induktion \vec{B} im Ferromagneten ist dann proportional zur Summe aus angelegtem Magnetfeld und induzierter Magnetisierung, siehe Gleichungen 32 und 33:

$$\vec{B} = \mu_0 * (\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Gleichung 32}$$

$$\vec{B} = \mu_0 * (1 + \chi) * \vec{H} = \mu_0 \mu * \vec{H} \quad \text{Gleichung 33}$$

Dieser Einfluss des Materials auf das äußere Magnetfeld wird also durch einen Faktor, die dimensionslose relative Permeabilität μ , berücksichtigt. Oberhalb einer bestimmten Frequenz tritt bei allen magnetischen Materialien eine deutliche Abnahme der Permeabilität auf. Als Grenzfrequenz f_g bezeichnet man die Frequenz, bei der die relative Permeabilität auf 2/3 der Anfangspermeabilität μ gesunken ist. Bei einer zeitlichen Änderung der magnetischen Induktion kann es zur Verringerung der Permeabilität kommen, so dass diese als komplexe verlustbehaftete Größe μ_r^* dargestellt werden muss, wobei μ' der Permeabilität entspricht und μ'' eine Zusammenfassung aller magnetischen Verluste darstellt, siehe Gleichung 34:

$$\mu_r^* = \mu' - i\mu'' \quad \text{Gleichung 34}$$

Die auftretenden Effekte bei magnetisierbaren Materialien, die in Verlusten der Permeabilität resultieren können, werden als Wirbelstrom-, Hysterese-, Blochwandresonanz- und Elektronenspinresonanzverluste bezeichnet. Ebenso wie bei den elektrischen Verlusten kann ein magnetischer Verlustwinkel nach Gleichung 35 definiert werden.

$$\tan\delta_{\mu} = \frac{\mu''}{\mu'} \quad \text{Gleichung 35}$$

In gleicher Weise ist die Leistung, die pro Volumeneinheit von einer Probe absorbiert werden kann, nach Gleichung 36 beschrieben.

$$P = 2\pi f \mu_0 \mu'' |H|^2 = 2\pi f \mu_0 \mu' \tan\delta_{\mu} |H|^2 \quad \text{Gleichung 36}$$

Daraus geht hervor, dass die absorbierte Leistung linear mit der Zunahme der Frequenz, der Permeabilität, dem magnetischen Verlustwinkel und dem Quadrat der magnetischen Feldstärke ansteigt. Für Mischmetalloxide kann der Tangens des magnetischen Verlustwinkels δ_{μ} als Summe aus den beitragenden Hysterese- δ_H , Wirbelstrom- δ_W und den Residualverlusten δ_R aufgefasst werden. Dadurch ergibt sich folgende Gleichung 37 [42]:

$$\tan\delta_{\mu} = \tan\delta_H + \tan\delta_W + \tan\delta_R \quad \text{Gleichung 37}$$

Die Effekte, die zu den Residualverlusten beitragen, beinhalten die Verluste, die über die Elektronenspinresonanz und die Blochwandresonanz generiert werden. Diese sind vor allem bei hohen Frequenzen äußerer magnetischer Felder ausschlaggebend.

Hystereseverluste treten während der Ummagnetisierung auf, also beim Durchlaufen der Hystereseschleife. Für die Ausrichtung der weissschen Bezirke wird Energie benötigt. Das Drehen dieser Bezirke verursacht Reibung und damit Wärme, siehe Gleichung 38:

$$W_H = \oint BdH \quad \text{Gleichung 38}$$

Diese Verluste werden beeinflusst durch Faktoren der Permeabilität bei niedrigen Frequenzen und der Koerzitivfeldstärke, welche von der Porosität, der Korngröße sowie von Verunreinigungen und anderen intrinsischen Eigenschaften abhängig ist.

Der Einfluss an der magnetischen Erwärmung von Festkörpern durch Wirbelstromverluste wird durch deren Leitfähigkeit bestimmt. Der Mechanismus der Leitfähigkeit in Oxiden geht von Elektronenübertragungen zwischen Ionen desselben Typs an gleichartigen Gitterplätzen aus. Dieser Mechanismus wird auch als Valenzwechsel bezeichnet, zum Beispiel:

$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$. Die Eindringtiefe eines magnetischen Feldes in einen Festkörper ist wie im elektrischen Feld nach Gleichung 39 definiert als die Wegstrecke, innerhalb der die magnetische Feldstärke auf das 1/e-fache ihres Ausgangswertes an der Oberfläche reduziert wird.

$$\delta_{\mu} = \sqrt{\frac{2}{\sigma 2\pi f \mu}} \quad \text{Gleichung 39}$$

Ist die Eindringtiefe im Vergleich zum Durchmesser der Probe groß, kommt es nur zu geringen Wechselwirkungen und die Wirbelstromverluste sind vernachlässigbar. Für den Fall der Wirbelstromverluste kann die Verlustenergie nach Gleichung 40 berechnet werden.

$$W_W = \sigma \int E^2 dV \quad \text{Gleichung 40}$$

Die auftretenden Verluste sind abhängig von der Probenform, wobei in allen Fällen eine Vergrößerung der Verluste mit der Erhöhung der Frequenz, der magnetischen Induktion, der Größe der Probe und der Leitfähigkeit einhergeht. Bei hohen Leitfähigkeiten, so wie sie in Metallen auftreten, sind die Eindringtiefen sehr gering, das heißt, der Anteil an Wirbelstromverlusten ist sehr hoch. Durch Temperaturerhöhung steigen auch aufgrund der Leitfähigkeit die Wirbelstromverluste an.

Resonanzverluste können in zwei Mechanismen unterteilt werden, den Verlusten durch Blochwandresonanzen und denen durch Elektronenspinresonanzen (ferromagnetische Resonanz). Blochwandresonanzen treten bei ungefähr einem Zehntel der Frequenz auf, bei der Elektronenspinresonanzen entstehen. Kleinste Blochwandverschiebungen durch ein angelegtes magnetisches Feld führen zu Rückstellkräften. Im oszillierenden Feld entstehen harmonische Schwingungen. Resonanzverluste sind abhängig von der Kristallgröße und werden mit geringerer Ausdehnung kleiner. Da diese Effekte jedoch selten auftreten und einen geringen Einfluss auf die Erwärmung haben, soll an dieser Stelle nicht vertiefend darauf eingegangen werden.

2.2 Perowskite

Unter dem Namen „Perowskit“ wurde dem Ursprung nach zunächst nur das natürlich vorkommende Mineral CaTiO_3 verstanden, welches nach seinem Entdecker, dem Grafen Lew Alexejewitsch Perovski, einem russischen Mineralogen, benannt wurde. 1839 wurde dieses Mineral zum ersten Mal von dem Geologen Gustav Rose beschrieben.

2.2.1 Kristallstruktur von Perowskiten

Im Laufe der Zeit erfolgte die Übertragung der Bezeichnung Perowskit auf alle Metalloxide mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 , die eine dem CaTiO_3 ähnliche Kristallstruktur aufweisen. Der Buchstabe A stellt dabei ein Kation aus der Gruppe der Seltenen Erden, Erdalkali- oder Alkalimetalle und B ein Kation der 3d-, 4d- oder 5d-Übergangsmetalle dar. In Abhängigkeit der Wertigkeit der beteiligten Metalle gibt es Strukturen vom Typ $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ und $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$. Das größere der beiden Kationen ist stets das A-Ion, um die typische perowskitische Kristallstruktur zu erhalten [43, 44]. Die ideale Perowskitstruktur ist in der nachstehenden Abbildung 12 verdeutlicht:

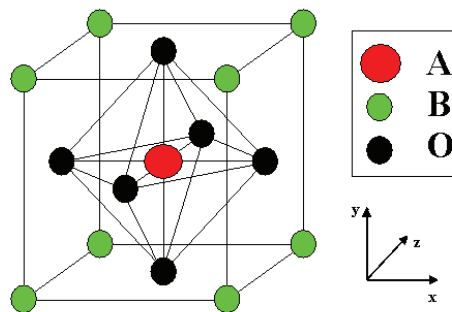


Abbildung 12: Darstellung der idealen Kristallstruktur eines Perowskits ABO_3

Geht man von einer idealen Gitterstruktur eines Perowskits aus, so entspricht diese einer kubischen Elementarzelle, in der die B-Kationen die Koordinationszahl 6 und die A-Kationen die Koordinationszahl 12 bezüglich der Sauerstoffanionen annehmen. In der oben dargestellten Abbildung befindet sich das A-Kation im Zentrum der kubischen Elementarzelle. Auf den Würfecken sitzen die B-Kationen, welche nochmals oktaedrisch vom Sauerstoff umgeben sind. Das mechanisch stabile Grundgerüst des Perowskits übernimmt dabei diese oktaedrische Anordnung des Sauerstoffs. Bei der Elementarzelle kann man davon ausgehen, dass sich ein B-Kation im Zentrum des Würfels befindet. Diese ideale Perowskitstruktur führt zu einer dichtest gepackten Ionenanordnung, so dass man über

2.2.1 Grundlagen - Perowskite - Kristallstruktur

geometrische Annahmen zu folgendem Zusammenhang für die Ionenradien kam [45], siehe Gleichung 41:

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2} * (r_B + r_O) \quad \text{Gleichung 41}$$

Zusätzlich gilt für eine stabile Anordnung idealer Oxidsysteme ein unterer Grenzwert für Kationenradien von $r_A > 0,90 \text{ \AA}$ und $r_B > 0,51 \text{ \AA}$. Im Jahr 1926 legte Goldschmidt einen Toleranzfaktor t als Maß für die Abweichung vom Idealfall fest, siehe Gleichung 42:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{(\sqrt{2} * (r_B + r_O))} \quad \text{Gleichung 42}$$

Die ideale Perowskitstruktur nimmt für t definitionsgemäß den Wert 1 an. Die Gleichung ist auch für kleinere Werte von t gültig ($0,75 < t \leq 1$), jedoch kommt es in diesen Fällen zu einer Verzerrung des Gitters von der symmetrischen kubischen Ausrichtung zu beispielsweise einer tetraedrischen oder rhomboedrischen Struktur. Das Mineral CaTiO_3 besitzt statt einer kubischen eine orthorhombische Gitterstruktur [43]. Als Beispiele für eine ideale kubische Kristallstruktur werden in der Literatur SrTiO_3 , aber auch LaMnO_3 unter anderem von Baran [45] genannt. Die meisten Perowskite bilden die ideale Gitterstruktur lediglich bei sehr hohen Temperaturen ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) aus, die aber selbst bei raschem Abkühlen nicht beibehalten wird. Dem Perowskit LaMnO_3 wurden fälschlicherweise auch orthorhombische Strukturen aufgrund der so genannten Jahn-Teller-Verzerrung, unter gewissen Umständen sogar trigonale Strukturen zugewiesen [46-48]. Lanthan-haltige Perowskite anderer Zusammensetzung können diese orthorhombische Struktur, die als GdFeO_3 -Struktur bezeichnet wird, annehmen. Die Verbindungen LaNiO_3 , LaCoO_3 als auch LaAlO_3 weisen eine rhomboedrische Verzerrung auf, so dass diese Art des Gitters als LaAlO_3 -Struktur in der Literatur auftaucht [44, 45]. Als bestes Beispiel für einen tetragonalen Perowskit bei Raumtemperatur gilt das BaTiO_3 . Wie auch andere Perowskite weist dieses polymorphe Modifikationen auf, wie schon in der Abbildung 9 dargestellt. Bei steigender Temperatur können Transformationen von BaTiO_3 von rhomboedrisch über orthorhombisch und tetragonal bis hin zur kubischen Kristallstruktur beobachtet werden.

Nimmt der Faktor t der Gleichung hingegen einen Wert außerhalb der Toleranz für eine perowskitische Struktur an, so gilt für $t > 1$ die Struktur des Calcits oder Aragonits CaCO_3 . Für Werte $t < 0,75$ liegt die stabile Gitterstruktur des Ilmenits FeTiO_3 vor [43].

Die Substitution von Perowskiten des reinen Typs ABO_3 , wie sie auch in dieser Arbeit vorgenommen wurde, stellt einen wesentlich interessanteren Ansatzpunkt dar. Bei einer Substitution werden die A- oder B-Kationen beziehungsweise beide gleichzeitig partiell durch Ionen anderer Elemente ersetzt. Dadurch ergeben sich folgende allgemeine Formeln: $AA'BO_3$, $ABB'O_3$ und $AA'BB'O_3$ [17, 18, 46]. Der Austausch eines Kations durch ein anderes mit einem abweichenden Valenzzustand kann die Eigenschaften des Perowskits wesentlich verändern.

Im weiteren Sinne werden Verbindungen den Perowskiten zugeordnet, die nur eine ähnliche Kationenstruktur aufweisen. Zu ihnen zählen so genannte Doppelperowskite und Materialien mit einer perowskitischen Übergangsstruktur, die nicht der allgemeinen Summenformel ABO_3 bei den oxidischen Verbindungen und ABX_3 bei den nichtoxidischen Verbindungen folgen. Beispiele dafür sind $(NH_4)_3FeF_6$ oder Na_3AlF_6 [45]. Gerade bei der Verbindung $(NH_4)_3FeF_6$ konnte die Struktur über die Mössbauerspektroskopie und ihr Relaxationsverhalten im externen magnetischen Feld gut untersucht werden [49]. Doppelperowskite wie La_2TiMO_6 ($M = Cu, Ni, Zn$) können beispielsweise für die Zersetzung von Lachgas (N_2O), wie von Swamy und Christopher gezeigt [50], eingesetzt werden. Antiperowskitische Strukturen mit der Summenformel A_3BX besitzen nur wenige Materialien. Wie auch bei den herkömmlichen Perowskiten sind A- und B-Kationen. Auf der X-Position sitzt das Anion. Dieses wird meist durch C, N, B oder O gebildet. Im Kristallgitter der antiperowskitischen Struktur werden die Anionenplätze der perowskitischen Struktur von den A-Kationen und die Oktaederlücken von den X-Anionen besetzt. Dieser Perowskittyp wird beispielsweise in Kristallen der Verbindungen Mn_3GaC und Ti_3HgO ausgebildet [45].

2.2.2 Eigenschaften und Verwendung von Perowskiten

Perowskite zählen zum Großteil zu den weichen Keramiken (soft ceramics), das heißt, ihre Domänenwände sind aufgrund der in diesen Gittern oft auftretenden Leerstellen gut beweglich und verschiebbar. Daraus resultieren wesentliche Charakteristika dieser Stoffklasse, die für verschiedenste Anwendungen von Bedeutung sind wie niedrige Koerzitivfeldstärken, hohe Dielektrizitätskonstanten, große piezoelektrische Koeffizienten und hohe elektromechanische Kopplungsfaktoren. Als wichtiges Beispiel für piezoelektrische Materialien aus der Stoffklasse der Perowskite sei $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ genannt. Perowskite weisen weiterhin eine Vielzahl von interessanten Eigenschaften auf, zum Beispiel Ferromagnetismus, Fluoreszenz, hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit bis hin zur Tief- und Hochtemperatur-Supraleitung [43, 45, 46], woraus sich eine Fülle von Anwendungen ergibt [51]. Die Variationsbreite dieser Eigenschaften ist zu umfangreich, so dass hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden kann. So dauern Untersuchungen auf dem Gebiet der Festkörperchemie für den Einsatz dieser Verbindungen als Funktionskeramiken schon mehrere Jahrzehnte an [52]. Unter Funktionskeramiken in Bezug auf Perowskite versteht man vorwiegend magnetische Werkstoffe, Dielektrika für Kondensatoren oder Komponenten in piezoelektrischen Wandlern.

In den achtziger Jahren erforschte man Perowskite als Hochtemperatur-Supraleiter. Die Supraleiter weisen Schichtstrukturen auf, die sich aus der Perowskitstruktur ableiten lassen. Dabei bilden Kupfer-Sauerstoff-Oktaeder beziehungsweise Pyramiden die Grundbausteine.

Ein weiteres Anwendungsfeld der Perowskite als Funktionskeramik besteht in der Energieumwandlung mit Hilfe von Brennstoffzellen [43, 46, 53-55]. Die sauerstoffreiche Kathodenseite wird dabei mit einem La-Sr-Mn-, La-Fe-, La-Co- oder La-Ni-Perowskit beschichtet [53, 56-59].

Membranreaktoren, in denen die Perowskite auch eingesetzt werden können, sind für eine Vielzahl von Anwendungen von Interesse [60, 61]. Substituierte Perowskite sind in der Lage, sowohl Elektronen als auch Sauerstoffionen zu leiten.

Auf dem Gebiet der Katalyse beschäftigte sich Parravano [62] als einer der Ersten im Jahre 1952 mit Untersuchungen der katalytischen Oxidation von CO an NaNbO_3 , KNbO_3 und LaFeO_3 im Bereich der ferroelektrischen Übergangstemperaturen mit dem Fokus auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Er konnte einen Zusammenhang zwischen der Veränderung des elektrischen und des katalytischen Verhaltens während des Durchlaufens der Übergangstemperatur nachweisen. Cobalt-haltige Perowskite wurden erstmals 1970 als

kostengünstiger Ersatzstoff für Edelmetalle zur elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff in Betracht gezogen [63]. Durch die katalytischen Untersuchungen zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen mittels Mangan- und Cobalt-Perowskiten aus dem Jahr 1971 kam Libby zu dem Schluss, dass ein viel größeres Potential dieser Perowskitverbindungen in der Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen liegt [64]. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen erfuhren perowskitische Verbindungen erstmals ein gesteigertes Interesse im Bereich der Katalyse. Unter anderem wurden sie nun auch in der Oxidation von CO und zur Reduktion von NO als Alternative zu Edelmetallen eingesetzt [43]. Perowskite besitzen gegenüber den Edelmetallkatalysatoren eine ähnlich hohe Aktivität bei gleichzeitig reduzierter Vergiftungsanfälligkeit [19, 65, 66]. Herkömmliche Substanzen, die zur Desaktivierung von Katalysatoren führen können, sind flüchtige Schwermetall-, Halogen-, Silicium- und Phosphorverbindungen, schwefelhaltige Komponenten sowie Ablagerungen in Form von Stäuben oder Aerosolen, welche die aktiven Zentren der Oberfläche des Katalysators verdecken. Die Vergiftung von Edelmetallkatalysatoren wird begünstigt durch die hohe Reaktivität gegenüber S-, P- und Halogenverbindungen [65].

Durch die Struktur der Perowskite besteht eine große Variationsmöglichkeit der Metallionen innerhalb der Verbindung und damit die gezielte Regelung von Ionenabständen oder Bindungsenergien [67]. Voorhoeve [46] beschäftigte sich mit Grundlagenuntersuchungen auf dem Gebiet der Katalyse. Dazu setzte er Perowskite als Modellsubstanzen ein und steuerte bestimmte Festkörpereigenschaften durch Variation der Zusammensetzung. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag bei ausgesuchten Oxidationsreaktionen und der Reduktion von Stickoxiden [68-71]. Das größere Potential dieser Verbindungsklasse liegt nach Meinung von Voorhoeve et al. [46] auf der Seite der Totaloxidation. In diesem Teilbereich der Katalyse ließen sich mit La-Co- und La-Mn-Perowskiten sehr gute Ergebnisse erzielen.

Voorhoeve unterteilte die Reaktionsmechanismen in zwei verschiedene katalytische Prozesse, die *interfacial catalysis* und die *superfacial catalysis*. Bei dem ersten Prozess nimmt der Katalysator an der Reaktion teil und wird während des Zyklus teilweise verbraucht und wieder regeneriert. Die Reduktion von NO an Perowskitkatalysatoren entspricht diesem Prozess, bei der die Geschwindigkeit der Reaktion vorrangig durch die thermodynamische Stabilität der Sauerstoffionenfehlstellen im Kristallgitter bestimmt wird [46]. Beim zweiten Prozess besitzt der Katalysator an der Oberfläche Atomorbitale mit passender Symmetrie und Energie, die in der Lage sind, die Reaktantenmoleküle zur Reaktion zu aktivieren, zum Beispiel bei der katalytischen Oxidation von CO mit einem LaMnO₃-Perowskit. Dabei laufen die Prozesse der Adsorption der Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche, die Reaktion der

adsorbierten Spezies und die Desorption der Produkte wesentlich schneller ab als eine Reaktion unter Zuhilfenahme des Sauerstoffs aus dem Perowskitgitter. Seiyama [19] und Nakamura et al. [72] beispielsweise konnten die Freisetzung von Sauerstoff bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (400 °C bis 600 °C und 800 °C), also von zwei unterschiedlichen Sauerstoffspezies (Sauerstoff aus Sauerstoffionenfehlstellen und Gittersauerstoff) während der Temperatur-Programmierten-Desorption (TPD) an La-Sr-Co-Perowskiten beobachten [18]. Mit zunehmendem Substitutionsgrad von Sr war es möglich, die desorbierte Menge von Sauerstoff zu erhöhen. Seiyama war in der Lage zu beweisen, dass der Sauerstoff mit der schwächeren Bindung aus Sauerstoffionenfehlstellen stammt. Bei der Oxidation von CO kann es sogar zu einer Reduktion der B-Kationen kommen, wodurch der überschüssige Gittersauerstoff an der Reaktion teilnimmt. Diesen Desorptionsprozess des Sauerstoffs konnten Nakamura et al. [73] beim LaCoO_3 -Perowskit bei einer Temperatur von 150 °C in CO-haltiger Atmosphäre nachweisen und so weit führen, dass der Perowskit zu La_2O_3 und metallischem Cobalt zersetzt wurde. Im Gegensatz dazu stellte Seiyama [74] beim LaMnO_3 -Perowskit fest, dass es durch Substitution der trivalenten La-Kationen durch divalente Sr-Kationen anfangs nicht zu einer Bildung von Sauerstofffehlstellen kommt. Das tetravalente Mn-Kation weist eine zu hohe Stabilität auf, wodurch vorzugsweise Kationenleerstellen und immer mehr tetravalente Mn-Kationen gebildet werden. Ab einem Substitutionsgrad von mehr als 20 % Strontium auf der A-Kationenposition wird diese Art Gleichgewicht aufgehoben und es kann zur Bildung von Sauerstoffionenlücken und weiterführend zur Einlagerung von Sauerstoff aus der Gasphase kommen. Diese reaktive Spezies von adsorbiertem Sauerstoff besitzt eine geringere Bindungsstärke im Vergleich zum Gittersauerstoff und dies resultiert in einer nicht selektiv wirkenden Oxidation, wie Seiyama schlussfolgerte [74]. Diese Art des adsorbierten Sauerstoffes in Anionenfehlstellen der Perowskite ist besonders wirksam in der Totaloxidation [18, 51, 75-86]. Diese Spezies ist jedoch nicht zu verwechseln mit dem an der Katalysatoroberfläche befindlichen an Kationen adsorbiertem Sauerstoff. Dieser weist eine vollkommen abweichende Bindungsart auf. Arai et al. [17] untersuchten im Jahr 1986 die katalytisch unterstützte Totaloxidation von Methan an LaMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) und $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ ($A = \text{Sr, Ca, Ba, Ce}$ $0 \leq x \leq 0,4$; $M = \text{Mn, Fe, Co}$). Dabei konnten sehr hohe Aktivitäten für diese Reaktion mit LaMnO_3 , LaFeO_3 und LaCoO_3 festgestellt werden, die durch Substitution der A-Kationen noch verbessert werden konnten. Außerdem wies ein $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verglichen mit dem $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ -Perowskit identische Aktivitäten bis zu einem Methanumsatz von 80 % auf. Arai et al. konnten auch die Korrelation herstellen, dass sich mit Abnahme der spezifischen

Oberfläche durch Sinterung oberhalb von 700 °C die Aktivität der Perowskite stark verringert. Bei der Untersuchung der Oxidation von CO und 1-Buten mit Perowskiten des Typs LaMO_3 ($M = \text{Fe, Co, Ni, Cr}$) konnte Wachowski [76] in beiden Fällen folgende Aktivitätsreihe ermitteln: $\text{LaCoO}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$. Nitadori et al. [81] untersuchten neben dem Einfluss der B-Kationen in der heterogenen Katalyse auch den von A-Kationen. Eingesetzt wurden La-, Pr-, Nd-, Sm-, Eu- und Gd-Kationen auf der A-Position und Mn-, Co-, Fe-Kationen auf der B-Position. Als Testreaktionen wurde die Oxidation von Propan und Methanol verwendet. Sie fanden heraus, dass die Kationen auf der B-Position einen wesentlich größeren Einfluss auf die Aktivität haben als die auf der A-Position. Unabhängig vom A-Kation konnte nachstehende Aktivitätsreihenfolge festgelegt werden: $\text{ACoO}_3 > \text{AMnO}_3 \gg \text{AFeO}_3$. Beim Vergleich der Aktivitäten von Perowskiten und reinen Oxiden bei der Oxidation von Propylen durch Seiyama [74] bestimmte ebenfalls das B-Kation den größten Anteil der Aktivität, wobei die aktivsten Katalysatoren Co- und Mn-Kationen enthielten. Durch den partiellen Austausch kleinster Mengen von Mn-Ionen in LaMnO_3 durch Rhodiumionen kann ein Katalysator generiert werden, der sowohl eine oxidierende (CO, Kohlenwasserstoffe) als auch eine reduzierende Wirkung (NO_x) beinhaltet. Er ist vergleichbar mit einem Pt/Rh-Referenzkatalysator, der in der Autoabgasreinigung eingesetzt wird [83].

Abweichend von der Suche nach Alternativen zu Edelmetallkatalysatoren können Edelmetalle auch in das Perowskitgitter integriert werden. Ein sehr gutes Beispiel stammt von der KataLeuna AG aus dem Jahr 1993 [85], die einen auf der A-Position substituierten edelmetallhaltigen Perowskit $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_3$ zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen einsetzte. Im Vergleich zu Platin- oder Cu-Mn-Oxid-Katalysatoren weist dieser Katalysator eine wesentlich höhere Aktivität auf. Perowskite wurden neben der katalytischen Nachverbrennung auch in der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Eine gute Übersicht findet man im Artikel von Shimizu [87]. Prinzipiell ist die partielle Oxidation mit Hilfe von Perowskiten möglich, jedoch liegen die Ausbeuten für wirtschaftlich interessante Produkte im Vergleich zu anderen Metalloxiden in zu niedrigen Bereichen beziehungsweise ist die Selektivität zu CO_2 viel zu hoch. Ebenso verhält es sich bei der Hydrierung von Kohlenwasserstoffen oder CO_x mit Perowskiten [88-90]. Die photochemische Zersetzung von Wasser als großes aktuelles Forschungsgebiet zur Nutzbarmachung von Sonnenenergie wurde auch mit Perowskiten versucht. Ein Beispiel hierfür ist eine Pt/SrTiO₃-Photozelle, in der an der SrTiO₃-Anode die Sauerstoffbildung stattfindet [91]. Weitere Arbeiten zur Photokatalyse mit Perowskiten sind im Artikel von Kutty und Avudaithai [92] aufgezeigt.

2.2.3 Herstellung von Perowskiten

Es existiert eine große Vielzahl von Synthesemethoden für Perowskite, vorwiegend nasschemische Synthesen unter Einsatz von Mikrowellentechnik als auch mechanochemische in Kugelmøhlen. Aus diesem Grund erfolgt in dieser Arbeit eine Beschränkung auf ausgewählte Methoden. Die verschiedenen Synthesemöglichkeiten umfassen unter anderem thermische Zersetzung von Metallsalzgemischen [93-96], Gefriertrocknung und Sprøhtrocknung [97], Pyrolyse- [98, 99], Keramische- [100, 101], Sol-Gel- und Fällungs- [102-108], Mikrowellen- [109-111], mechanochemische [112-116] und hydrothermale [117, 118] Methoden.

Die Art der Synthese beeinflusst stark die physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere die Struktur, Morphologie und Korngröße sowie die Größe und die Beschaffenheit der Oberfläche [119-122]. Die Auswahl des Herstellungsverfahrens richtet sich nach der Funktion, die das Material nach der Synthese aufweisen soll. Beim Einsatz im Bereich der elektrischen oder magnetischen Funktionskeramiken wird weniger die Form der Partikel von Interesse sein, wohingegen bei der heterogenen Katalyse diese eine wichtige Rolle spielt, da sie Einfluss auf die Porosität, Partikelgrößenverteilung und damit die Oberfläche nimmt. Jede Synthese kann zusätzlich neben dem gewünschten Produkt beziehungsweise dessen Komponenten durch den Druck (Partialdruck Sauerstoff, reduzierend, oxidierend) [43, 119] und die Temperatur [76] beeinflusst werden, unter der sie abläuft. Das größte Problem bei der Synthese der Perowskite besteht darin, ausreichend Energie zuzuföhren, um die Phase vollständig auszubilden, dabei aber Sinterungen durch zu hohen Energieeintrag und damit eine Reduzierung der aktiven Oberfläche zu vermeiden. Für eine Vielzahl der vorgeschlagenen Synthesemethoden ist jedoch eine Überföhung in praxisrelevante Größen für technisch nutzbare Mengen nicht möglich und damit für das Ziel dieser Arbeit nicht anwendbar. Die genannten Synthesemethoden können in trockenchemische und nasschemische Verfahren unterteilt werden (Tabelle 3).

Verfahren	Grundvorgang	
	physikalisch	chemisch
trockenchemisch	mechanochemische Methode	keramische Methode
nasschemisch	Trocknen und Kalzinieren (MW)	Explosionsmethode
	Sprøhtrocknung/ -pyrolyse	Fällung
	Gefriertrocknung	Sol-Gel-Methode

Tabelle 3: Herstellungsmethoden perowskitischer Mischmetalloxide

Bei den trockenchemischen Verfahren ist die häufigste Synthesevariante die keramische Methode. Als Edukte dienen meist die Oxide in den stöchiometrischen Zusammensetzungen bezogen auf das Zielprodukt, die vermischt werden müssen. Ist der Energieeintrag, zum Beispiel durch Kugelmühlen, ausreichend hoch, kann es schon teilweise zur Bildung der perowskitischen Phase kommen. Aufgrund der meist unzureichenden Umsätze muss anschließend kalziniert werden. Reine Phasen werden in Abhängigkeit des Produktes bei 800 - 1300 °C ausgebildet [43]. Durch die Kalzinierung bei dieser hohen Temperatur weisen die Produkte oft nur noch geringe spezifische Oberflächen im einstelligen Bereich (m^2/g) auf.

Die nasschemischen Verfahren lassen sich viel differenzierter unterteilen als die trockenchemischen, wobei die Edukte sehr fein verteilt oder gelöst in einem Fluid vorliegen. Durch die Reduzierung der Flüssigkeitsmenge wird eine Vorstufe des Perowskits erhalten, bei der die Kationen weniger frei beweglich sind. Diese Vororientierung macht eine leichtere Annäherung der Kationen bei geringerem Energieeintrag zur Ausbildung der Perowskitphase möglich. Die niedrigeren Temperaturen verhindern Sinterungen und die Oberfläche der erhaltenen Pulver ist größer. Viele dieser Methoden beinhalten zusätzliche Trennverfahren, Vortrocknungen, Zwischenschritte und Aufreinigungen, wodurch sich eine Maßstabsvergrößerung über die des Labors hinaus oft schwierig realisieren lässt.

Durch das Einbringen von Substanzen, die die Viskosität der Eduktlösung erhöhen, kann die Homogenität der Produkte der einfachsten Synthesemethode, die aus Eintrocknen und Kalzinieren besteht [82, 123, 124], erhöht werden.

Die Explosionsmethode beinhaltet eine extrem schnelle Verbrennung durch die in der Eduktlösung vorhandene beziehungsweise die in der Vorstufe entstehende Substanz [76]. Durch die chemische Zusammensetzung und durch einen geregelten Energieeintrag zur Zündung der Reaktion ist eine Steuerung möglich. Als Spezialfall ist die Self-Combustion-Methode [89, 125-127] zu nennen, die auch in dieser Arbeit verwendet wird. Es können Pulver mit hoher katalytischer Aktivität und großen spezifischen Oberflächen durch Bildung vieler Defekte aufgrund der geringen Reaktionszeiten und durch die freiwerdenden Verbrennungsgase erhalten werden.

Zur Synthese von homogenen Perowskiten kann die Sprühtrocknung wegen der Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit einer Ausgangslösung mit anschließender Kalzinierung verwendet werden [83, 122, 128]. Wird der Sprühvorgang bei Temperaturen durchlaufen, die

2.2.3 Grundlagen - Perowskite - Herstellung

nicht nur zur Trocknung sondern auch zur Ausbildung der Perowskitphase führen, spricht man von Sprühpyrolyse [129].

Bei der physikalischen Herstellungsmethode der Gefriertrocknung wird eine Entmischung der Eduktlösung durch Sprühen in flüssigen Stickstoff verhindert. Unter reduziertem Druck wird das Wasser im Anschluss absublimiert [76, 82, 130, 131].

Die häufig eingesetzte Methode der Fällung wird durch die Bildung von Hydroxiden [132-134], Carbonaten [120] und anderen schwer lösliche Verbindungen [76, 77] ermöglicht. Diese ausgefällten Zwischenprodukte werden nach der Abtrennung, Reinigung und Trocknung einer Kalzinierung unterzogen. Bei dieser Methode können viele Variable eingestellt werden (pH-Wert, Konzentration der Kationen, Konzentration und Art des Fällungsmittels).

Durch die Lösung der jeweiligen Nitratsalze in Wasser und Zugabe einer organischen Säure wie Zitronen- [91], Propion- [54] oder Polyacrylsäure [135, 136] nach der Sol-Gel-Methode werden bei Temperaturen bis 150 °C gelartige Phasen ausgebildet, die wiederum nach thermischer Behandlung perowskitische Phasen bilden können.

Ebenfalls Oxide und Nitrate werden nach der Pechini-Methode [137-139] in verdünnter HNO₃ gelöst und ein Sol aus Ethylenglykol und Zitronensäure zugegeben. Beim Abdestillieren des überschüssigen Lösemittels kommt es zur Ausbildung einer festen schaumartigen Vorstufe, die kalzinieren wird. Wie in den grundlegenden Arbeiten zur Synthese von Perowskiten [140] festgestellt werden konnte, ist die Gel-Bildung sehr schwer zu kontrollieren und dadurch deren Reproduzierbarkeit eingeschränkt.

2.3 Spinelle

2.3.1 Kristallstruktur von Spinellen

Als Spinelle bezeichnet man chemische Verbindungen des allgemeinen Typs AB_2X_4 , in dem die A-Position durch ein divalentes und die B-Position durch ein trivalentes Kation besetzt sind. Die X-Position wird meist durch Sauerstoff oder Schwefel eingenommen. Den Namen Spinell erhielt erstmals das selten vorkommende Mineral $MgAl_2O_4$. Dieser Name leitet sich wahrscheinlich von dem lateinischen Wort *spinella* ab, das übersetzt „Dörnchen“ heißt und sich auf den scharfkantigen Kristalloktaeder bezieht. Diese Verbindung ist zugleich Namensgeber für die Gruppe der Spinelle mit ähnlicher Zusammensetzung und Kristallstruktur wie zum Beispiel dem Gahnit $ZnAl_2O_4$.

Bei der in der Arbeit von uns verwendeten Verbindung handelt es sich ausschließlich um den reinen Cobalt-Spinell Co_3O_4 , dessen Eigenschaften hier auch nur betrachtet werden. Dieser stellt eine gemischtvalente Verbindung mit zwei- und dreiwertigen Cobaltionen, der Formel $CoCo_2O_4$ ($CoO \cdot Co_2O_3$) dar. Die Elementarzelle dieses Co-Spinells beinhaltet acht Formeleinheiten und besitzt eine kubisch dichteste Kugelpackung von 32 O^{2-} -Ionen (rot), wobei ein Achtel aller 64 Tetraederlücken und die Hälfte der 32 Oktaederlücken (vier davon im Untergitter und zwölf auf Zwischenpositionen) von Cobaltionen besetzt sind. Die Co^{2+} -Ionen (grün) lagern sich in die Tetraederlücken und die Co^{3+} -Ionen (grau) in die Oktaederlücken ein. Diese bilden zwei Untergitter, die in der Abbildung 13 dargestellt sind.

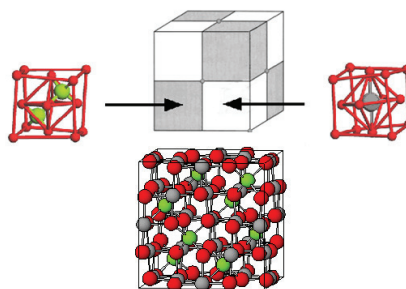


Abbildung 13: Kristallstruktur Cobalt-Spinell

Man spricht hier von einer normalen Spinellstruktur. Bei inversen Spinellen werden die divalenten Kationen in die Oktaederlücken und damit die Hälfte der trivalenten Kationen in die Tetraederlücken eingelagert. Die Summenformel dieser Spinelle wird als $B(AB)O_4$ dargestellt. Durch den Vergleich der Ligandenfeldstabilisierungsenergie des normalen mit der des inversen Spinelltyps kann vorhergesagt werden, welcher Typ vorliegt.

2.3.2 Eigenschaften und Verwendung von Spinellen

Aufgrund seiner speziellen Eigenschaften kann der Cobalt-Spinell Co_3O_4 als wichtiges Material für die Katalyse bezeichnet werden. Im Co^{3+} -Kation befinden sich die Valenzelektronen im Low-Spin-Zustand und besitzen durch die gerade Anzahl diamagnetische Eigenschaften. Die Co^{2+} -Kationen mit fünf Valenzelektronen besitzen im Low-Spin-Zustand ein ungepaartes Elektron, wobei durch dessen Orientierung die gesamte Spinellstruktur antiferromagnetische Eigenschaften aufweist. Bei Temperaturen oberhalb von 850 °C zersetzt sich der Spinell wieder in das CoO .

Wie schon am Beispiel der Perowskite beschrieben, nimmt die Art der Herstellung eines Oxids großen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Trasatti et al. [141] untersuchten beispielsweise den Einfluss der Gitterparameter auf die Leitfähigkeit des Co_3O_4 als p-Halbleitermaterial an Titanschichten. Die Autoren fanden heraus, dass das Material zu starken ohmschen Verlusten neigt. Diese sind die Ursache für die starken Wechselwirkungen im elektromagnetischen Wechselfeld.

Das Co_3O_4 , das durch Rösten und Auslaugen von Cobalterzen gewonnen werden kann, ist ein wichtiges Zwischenprodukt der Herstellung von metallischem Cobalt. Wie andere Cobaltverbindungen dient es als Blaupigment zum Färben von Keramiken und Gläsern. Weitere Anwendungsgebiete liegen in der Photokatalyse und der Elektrochemie [142], als Material für negative Elektroden oder Zusatzstoff in Li/O_2 -Sekundärzellen zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffkatode sowie der Herabsetzung der Aktivierungsenergie für die Zersetzungsreaktion der Lithiumperoxide beim Ladevorgang.

Co_3O_4 kann je nach Reaktionsbedingungen sowohl im Aufbau von Kohlenwasserstoffen über die Fischer-Tropsch-Synthese [143] als auch im Abbau katalytisch wirksam werden. Momentan findet es im Hydrocracking-Prozess von Rohkraftstoffen und in der Behandlung von Abgasen Verwendung. Die Wirksamkeit von Co_3O_4 in der katalytischen Abgasreinigung beruht auf dem hohen Oxidationspotential dieser Verbindung. Weitere Einsatzgebiete sind aufgrund der wenig selektiv verlaufenden Oxidationsreaktionen an diesem Katalysator die Oxidation von Ammoniak zu Salpetersäure oder die Totaloxidationen von Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid. Diese katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonoxid bei entsprechender Modifikation durch coge fälltes $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ läuft schon bei Temperaturen unterhalb von 0 °C ab [144].

2.3.3 Herstellung von Spinellen

Zur Herstellung von Spinellen werden verschiedene Methoden angewendet. Da es sich ebenfalls um ein Mischmetalloxid handelt, sind die verwendeten Synthesen denen der Perowskite ähnlich. Neben der klassischen thermischen Zersetzung [145, 146] zählen die Pyrolyse [147], insbesondere die Sprühpyrolyse [148, 149], die elektrische und chemische Abscheidung [150, 151], Sol-Gel- [152, 153] und Fällungsmethoden [154], mechanochemische [155] und Explosionsmethoden [126] in vielen Variationen dazu.

Bei der einfachsten und meist verwendeten Methode, der thermischen Oxidation in sauerstoffreicher Atmosphäre, kann das zweiwertige Cobalt(II)-oxid nach Gleichung 43 in den Cobalt-Spinell umgewandelt werden.



Die Sprühpyrolyse, die auch zur Herstellung der Katalysatorpulver in dieser Arbeit verwendet wurde, kann auf zwei Wegen erfolgen. Bei der ersten Herstellungsvariante wird unter einem ständigen Trägergasstrom (Luft, Argon, Stickstoff) die Metallsalzlösung auf einen Träger gesprüht. Auf dem beheizten Träger erfolgt die Zersetzung der Edukte. Dabei wird zunächst das Lösemittel verdampft und im anschließenden chemischen Prozess kommt es zur Bildung eines festen Films auf der Oberfläche des Trägers, wodurch das Pulver gleichzeitig auf der Oberfläche ohne zusätzlichen Einsatz von Bindern fixiert wird.

Bei der zweiten Herstellungsvariante erfolgt die Herstellung eines Pulvers durch Versprühen einer Lösung in einen Gasraum, dessen Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der Edukte liegt. Oftmals sind diese Reaktoren bei technischen Anlagen mit einem Drehrohrofen verbunden. Im Anschluss wird das erhaltene Pulver in Formen gepresst oder durch spezielle Beschichtungsverfahren auf Träger aufgebracht. Die beiden Techniken gehen auf die Veröffentlichung von Chamberlin und Skarman [156] aus dem Jahr 1966 zurück, die demonstrierten, wie die Sprühpyrolyse am Beispiel von Cadmiumsulfid für Solarzellen zur Herstellung dünner fester Schichten genutzt werden kann.

2.4 Defekte in Perowskit- und Spinellstrukturen

Unter Defekten in Perowskit- und Spinellstrukturen versteht man Baufehler beziehungsweise Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter. Der reale mit Defekten behaftete Kristall weicht mehr oder weniger stark vom idealen Kristall ab. Die Defekte im Kristallgitter sind von grundlegender Bedeutung für viele Eigenschaften eines Kristalls, insbesondere für die Katalysatoraktivität, die Leitfähigkeit und die Sauerstoffdiffusion sowie für seine mechanischen Eigenschaften. Der Theorie nach werden Defekte anhand der räumlichen Ausdehnung des Fehlergebietes geordnet. Man kennzeichnet die Zahl der räumlichen Dimensionen, in denen der Gitterfehler mehr als eine atomare Ausdehnung besitzt. Auf diese Weise werden null- bis dreidimensionale Defekte unterschieden. Nulldimensionale Defekte werden als Punktfehler bezeichnet. Sie sind auf einen einzelnen Gitterplatz beschränkt und besitzen damit die Ausdehnung eines einzelnen Atoms. Man unterteilt sie in Leerstellen (vacancies), Zwischengitteratome (interstitials) und Substitutionsatome (antisites). Punktfehler grenzen sich von den höher dimensionalen Defekten dadurch ab, dass sie als Einzige im thermodynamischen Gleichgewicht vorkommen. Dies bildet die notwendige Voraussetzung für den Stofftransport und damit für die chemische Reaktivität in einem Kristall. Mehrere Punktfehler in einem Kristall sind durch Ladungs- und Strukturbedingungen miteinander verknüpft. Bestimmte Anordnungen von Punktfehlern werden in den Überbegriffen Schottky-Fehlordnung, Frenkel-Fehlordnung, Einlagerungsmischkristalle und Substitutionsmischkristalle zusammengefasst. Um mit Punktdefekten formale Reaktionsgleichungen aufstellen zu können, verwendet man die Kröger-Vink-Notation.

Unter eindimensionalen Defekten versteht man Linienfehler. Das sind Versetzungen, bei denen in Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen unterschieden wird. Sie beeinflussen die mechanische Stabilität eines Kristalls. Durch die Versetzung kommt es an diesen Linien zu einer Erhöhung der Atom- oder Ionenbeweglichkeit, was zu einem erhöhten Stofftransport und einer erhöhten Reaktivität führen kann.

Flächenfehler, also zweidimensionale Defekte, treten im einfachsten Fall an der Oberfläche des endlichen Kristalls auf. Zu den Flächenfehlern zählen auch Grenzflächen zu anderen Phasen, da es hier ebenfalls zu einer Unterbrechung der Translationssymmetrie kommt. Weitere zweidimensionale Fehler treten nur im Inneren des betrachteten Kristalls auf, wie zum Beispiel Stapelfehler und Wände zwischen ferromagnetischen und ferroelektrischen Domänen.

Als dreidimensionale Defekte, also Volumenfehler oder auch Inklusionen, werden vollständige Fremdphasen innerhalb eines Kristalls bezeichnet. Da Volumenfehler den sie umgebenden Kristall verzerren, sind sie von einer Zone mit einer höheren Konzentration niederdimensionaler Gitterfehler umgeben.

Die Anzahl der Defekte in Festkörpern ist größtenteils von der Synthesemethode abhängig. Dabei sollten die Reaktionszeiten möglichst kurz sein, um die Fehler im Kristall „einzufrieren“. Weitere wichtige Einflussfaktoren sind Temperatur und Druck. Je höher die Temperaturen während der Herstellung der Metalloxide sind, desto mehr nähert sich der gebildete Kristall der Idealstruktur an. Aufgrund der erhöhten Temperaturen steigt die Mobilität der Ionen im Gitter, wodurch Spannungen, die durch Defekte hervorgerufen werden, ausgeglichen werden können. Dieser Effekt wird als Annealing bezeichnet. Durch die Erhöhung des Partialdrucks von Sauerstoff kann dieser zusätzlich eingelagert werden. Der Einbau von Sauerstoff im Kristallgitter als Feststoffreaktion und die daraus entstehenden Defekte sind am Beispiel von SrTiO_3 durch Merkle und Maier [157] untersucht und gut beschrieben worden. Die Anzahl der Defekte lässt sich ebenfalls durch die Substitution mit Heteroatomen beeinflussen. Kleinere oder größere Ionen bewirken eine Veränderung der Größe der Elementarzelle, wodurch Spannungen in der Zelle entstehen, die je nach Substitutionsgrad durch Punktdefekte bis hin zur Verzerrungen durch Phasenänderung der gesamten Kristallsymmetrie ausgeglichen werden können.

Die Analytik von Defekten erweist sich als schwierig. Meist werden nur Summenparameter bestimmt, die durch die Defekte beeinflusst werden. Als einfachstes Beispiel gilt die elektrische Leitfähigkeit. Aber auch über andere Methoden wie die Pulverröntgendiffraktometrie können Defekte in Form von einer Verschiebung zu einem Standard erfasst werden. Als Standard sollte ein Kristall mit annähernder Idealstruktur verwendet werden. Weiterhin kann auch durch Raman-Spektroskopie eine Verschiebung der Lage von Schwingungsbanden zu einem Standard erfasst werden.

Da sich die Defekte nicht nur auf das katalytische Verhalten auswirken, sondern auch das für diese Arbeit relevante Aufheizverhalten im elektromagnetischen Wechselfeld beeinflussen, sollte es möglich sein, Defekte mit einer Apparatur zur Messung der Permittivität oder Permeabilität zu erfassen. Eine derartige Versuchs- und Messapparatur soll am ITUC aufgebaut werden.

Defekte und deren Einfluss auf katalytische Eigenschaften

In den meisten Arbeiten wird ein katalytisch hochaktives Pulver mit einer großen Anzahl an Defekten synthetisiert und anschließend fraktioniert sowie bei verschiedenen Temperaturen über Zeiträume von 2 - 10 h kalziniert. Dadurch werden die Fehlstellen des Kristallgitters mit Erhöhung der Temperatur schrittweise reduziert, was durch Pulverröntgendiffraktometrie-messungen nachverfolgt werden kann [158].

Islam et al. [78] unternahmen 1996 eine theoretischen Studie von Defekten einiger La-Perowskite und konnten damit die Überlegungen von Voorhoeve et al. [46] bestätigen, dass Kationen mit einem tetravalenten Oxidationszustand Gitterdefekte hervorrufen, die eine Adsorption von Sauerstoff begünstigt. Daraus resultiert eine Steigerung der Aktivität. Computersimulationen ergaben für die von Islam et al. untersuchten Oxidationsreaktionen mit LaCoO_3 und LaMnO_3 , dass deren hohe Aktivität auf den leichteren Abbau von Sauerstofffehlstellen durch die Bildung höher valenter Co- beziehungsweise Mn-Kationen zurückzuführen ist. Der Gittersauerstoff kann bei diesen Perowskiten leichter mit der Umgebung ausgetauscht werden. Durch die partielle Substitution kann ebenfalls auf die Reduzierbarkeit, das Vermögen der Adsorption und Desorption von Sauerstoff, die Beweglichkeit der Sauerstoffionen im Gitter und die Aktivierung von Sauerstoffmolekülen in Perowskiten Einfluss genommen werden. Partiiell substituierte Perowskite werden deswegen vorrangig in der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen verwendet. Bei den La-Perowskiten erfolgt, wie schon in Kapitel 2.2.2 besprochen, oft eine Substitution der trivalenten La-Ionen durch divalente Sr- oder tetravalente Ce-Ionen. Die Substitution von B-Kationen im Perowskiten bringt ebenfalls sehr gute Katalysatoren zur Totaloxidation hervor. Ein Beispiel hierfür ist $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

Im Fall des partiellen Ersatzes der trivalenten Kationen auf der A-Position durch divalente Kationen im perowskitischen $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ -Kristallgitter kann ein Ladungsausgleich nur durch die stöchiometrische Bildung tetravalenter B-Kationen oder durch Bildung von Fehlstellen im Anionengitter der Sauerstoffionen realisiert werden. Durch diesen abweichenden Valenzzustand der B-Kationen verändern sich elektrische Eigenschaften des Perowskites, zum Beispiel kann der spezifische elektrische Widerstand steigen oder fallen, während Fehlstellen an Sauerstoffionen, also ein Sauerstoffdefizit im Kristallgitter, die Ionenmobilität und damit auch die Ionenleitfähigkeit verbessern. Die Fehlstellen im Anionengitter der Sauerstoffionen können dabei zu einer vermehrten Anziehung, Anlagerung bis hin zur Einlagerung von überschüssigem Sauerstoff führen (Polarisierung). Eine kleinere Zusammenfassung zu den

Möglichkeiten der Substitutionen und deren Anwendungen wird in der Arbeit von Yamazoe und Teraoka beschrieben [51].

In dieser Arbeit wurden La-Sr-Mn-Co-Perowskite verwendet. Aus den Untersuchungen von Will [28] und anderer Literatur war bekannt, dass sich diese Gruppe substituierter Mischmetalloxide besonders gut für den Einsatz in der Mikrowellen-assistierten Katalyse eignet, da diese Materialien sowohl hohe dielektrische Verluste als auch eine hohe katalytische Aktivität aufweisen. Dabei setzte Will sowohl Pulvermischungen aus LaMnO_3 und LaCoO_3 als auch einphasige Co-Mn-Spinelle ein. LaMnO_3 besitzt eine Besonderheit in Form einer Nichtstöchiometrie, die von Tofield und Scott 1974 entdeckt und analysiert wurde [48]. Es kommt zu einer vermehrten Einlagerung von Sauerstoff in das Kristallgitter, mehr als es die allgemeine Beschreibung der Perowskite mit der Formel ABO_3 zulässt. Die richtige Schreibweise bei Perowskiten, in denen dieser Effekt auftritt, sollte deswegen $\text{ABO}_{3+\delta}$ sein. Durch den erhöhten Anteil von Sauerstoffatomen kommt es zu einer Verzerrung der Kristallstruktur des Perowskits. Voorhoeve et al. [77] konnten nachweisen, dass zwei Arten von Kristallstrukturen ausgebildet werden können. Während $\text{LaMnO}_{3,01}$ eine orthorhombische Struktur mit einer annähernd stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist, besitzt $\text{LaMnO}_{3,15}$ eine durch den Sauerstoffüberschuss hervorgerufene rhomboedrische Struktur. Die zwei Modifikationen wurden durch das Erhitzen der Metalloxide in sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre bei 1200 °C und in reiner Sauerstoffatmosphäre bei 900 °C generiert. Mit Hilfe der Sol-Gel-Methode ließen sich $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ -Verbindungen synthetisieren, deren δ -Wert innerhalb des Bereiches von 0 und 0,14 variierte. So konnten Taguchi et al. [135] einen Wechsel der Kristallstrukturen mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nachweisen. Bei einem δ -Wert im Bereich von Null liegt eine orthorhombische Struktur vor, die sich mit steigendem Sauerstoffgehalt bei einem δ -Wert von circa 0,05 in eine hexagonale Struktur umwandelt. Erklärbar ist dies dadurch, dass infolge der Aufnahme von Sauerstoff vermehrt Mn^{4+} -Ionen gebildet werden, damit die elektrische Neutralität gewahrt wird. Durch die zusätzliche Einlagerung von Sauerstoff kommt es zu Gitterspannungen im B-Kationenuntergitter durch verzerrte Mn^{3+}O_6 -Oktaeder. Diese werden durch Kationendefekte, genauer Kationenlücken, die im Wesentlichen im A-Kationenuntergitter bei den La^{3+} -Ionen auftreten, kompensiert. Durch das Kalzinieren feinpulvriger Oxide von La_2O_3 und Mn_3O_4 bei 600 °C und unter einem hohen Druck von 132 bar in reiner Sauerstoffatmosphäre über einen langen Zeitraum (7 Tage) waren Tofield und Scott [48] in der Lage, einen Perowskit $\text{LaMnO}_{3,20}$ mit einem δ -Wert von

2.4 Grundlagen - Defekte in Perowskit- und Spinellstrukturen

0,19 zu synthetisieren und 40 % des in dieser Verbindung vorkommenden Mangans in Mn^{4+} -Ionen umzuwandeln.

Im Cobalt-haltigen Perowskit hingegen kommt es zu Anionendefekten. Durch den Einbau verzerter $Co^{2+}O_6$ -Oktaeder entstehen Gitterspannungen, die durch Löcher im O^{2-} -Anionengitter kompensiert werden.

Substituiert man die A-Kationen La^{3+} partiell durch Sr^{2+} wird ein Teil der B-Kationen durch den Ladungsausgleich in die Oxidationsstufe +4 gezwungen. Die vollständige Oxidation der Mn^{3+} -Ionen im $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Perowskit wird jedoch nie erreicht, da am Wendepunkt der Substitutionsreihe bei $x \approx 0,3$ die Bildung defektfreier Kationenuntergitter bevorzugt wird und zur Aufrechterhaltung der elektrischen Neutralität Anionenvakanzen gebildet werden. In welchem Ausmaß in dieser Substitutionsreihe die B-Kationen mehr oder weniger aufoxidiert werden, als es für die Idealstruktur nötig wäre, ist abhängig von der Defektstruktur, die sich bei der Mischung von verzernten und unverzernten BO_6 -Oktaedern einstellt. Es können sich sowohl Kationendefekte und Anionendefekte ausbilden. In der Substitutionsreihe $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ findet man hingegen nur Anionendefekte.

Der Cobalt-Spinell verhält sich ähnlich wie der Cobalt-haltige Perowskit. Hier kommt es ebenfalls vorrangig zu Anionendefekten sowohl von Leerstellen innerhalb des Kristalls als auch durch die vermehrte Aufnahme von Sauerstoff, insbesondere der Ausbildung von O^- -Spezies auf der Oberfläche [159].

Da diese Defekte im Kristallgitter Ladungsträger darstellen, können sie mit dem elektromagnetischen Wechselfeld in Abhängigkeit von der Frequenz in Wechselwirkung treten [160]. Weist ein Kristall viele derartige Defekte auf, wird die Wechselwirkung stärker und das gesamte Einkoppelverhalten des Materials verbessert sich. Dabei haben Sauerstoffleerstellen und B-Kationenfehlordnungen den größeren Einfluss.

3 Mikrowellen-assistierte heterogene Katalyse

Von Mikrowellen-assistierter heterogener Gas- beziehungsweise Dampfphasenkatalyse ist hier die Rede, wenn ein Katalysator in der Lage ist, elektromagnetische Strahlung der Frequenz 2,45 GHz durch dielektrische Verluste in Wärme umzuwandeln, durch die eine katalytisch ablaufende Reaktion ausgelöst werden kann. Dabei kann der Katalysator aus einem Bulk in Form einer granulierten Schüttung oder aber aus einem Träger mit Beschichtung bestehen. Je nach Katalysatorsystem können dabei der Träger, die Beschichtung oder beide mit dem elektromagnetischen Feld in Wechselwirkung treten. In Abhängigkeit des Katalysatormaterials können bei gleicher eingestrahelter Leistung unterschiedliche Temperaturen generiert werden.

Hintergrund der Überlegungen des Einsatzes eines Mikrowellenofens in der heterogenen Gasphasenkatalyse war, dass es durch diese Technik möglich ist, dem mikrowellenaktiven Katalysator diese Energie direkt über Strahlung selektiv zuzuführen und nicht wie in klassischen Verfahren über Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung. Dadurch kommt es zu keinen weiteren Energieverlusten, wodurch dieser Typ der Katalyse auch aus energetischer Sicht dem Bereich der Green Chemistry zuzuordnen ist. Der gesamte Aufheizvorgang erfolgt simultan mit dem Einschalten des elektromagnetischen Wechselfeldes über die dielektrischen Verluste. Da ein räumlich ausgedehntes Feld generiert wird, kann das gesamte Katalysatorvolumen gleichmäßig erwärmt werden. Dadurch kann die Reaktion an der heißen Katalysatoroberfläche stattfinden, obwohl die Reaktanten, die über den Gasstrom kontinuierlich zugeführt werden, eine geringere Temperatur aufweisen. Eine Wärmeübertragung ist zwar nicht zu verhindern, jedoch ist diese eingeschränkt. Hohe Raumgeschwindigkeiten verringern die Kontaktzeit zwischen Katalysatormaterial und Gasstrom, wodurch ein vergleichsweise geringerer Wärmeaustrag generiert werden kann. Da der Energieeintrag über elektromagnetische Strahlung selektiv in das Katalysatorbett und nicht mehr durch Gasvorheizung über Wärmetauscher erfolgt, kann ein Wärmeverlust vor dem Reaktor vollkommen eliminiert werden. Außerdem wird die Wärme genau da generiert wo sie benötigt wird. Umliegende Reaktorteile sowie Isolationen bleiben kälter und unterliegen somit einer geringeren thermischen Beanspruchung, was zum einen die Lebensdauer einer solchen Apparatur erhöht, zum anderen aber auch vor Verletzungen durch heiße Oberflächen bewahrt. Durch das dielektrische Heizen entsteht ein im Querschnitt des Reaktors inverses Temperaturprofil im Vergleich zu klassisch geheizten Systemen. Aus rein strömungstechnischer Betrachtung eines Rohrreaktors erhält man die heißesten Zonen im

Innern des Katalysatorbetts genau da, wo die Strömungsgeschwindigkeit der Gase am höchsten, also die Kontaktzeit am geringsten ist. Dadurch können mögliche Überhitzungen des Katalysatorbetts im Vergleich zu klassisch von außen beheizten Reaktoren verhindert werden, da diese im äußeren Bereich eine höhere Temperatur, als für den Prozess erforderlich ist, aufweisen, um die Temperatur im Innern des Katalysatorbetts sicherzustellen. Neben den viel höheren Heizraten bietet die Mikrowellen-assistierte katalytische Nachverbrennung gegenüber der konventionellen thermischen Nachverbrennung den Vorteil, schnell auf wechselnde Betriebszustände wie Veränderungen der Gesamtvolumenströme oder der Zusammensetzung beziehungsweise der Konzentrationen der organischen Schadstoffe im Abgasstrom reagieren zu können. Darin besteht ein großes Potential, um viel Energie zu sparen. Andererseits kann die Energiezuführung im Reaktor sofort durch Abschalten des Feldes unterbunden werden, was die Sicherheit stark erhöht. Es entstehen keine Nachheizeffekte wie bei klassischen Systemen. Diese benötigen aufgrund der größeren Peripherie nicht nur lange Zeit und viel Energie, um auf Temperatur gebracht zu werden, sondern geben durch ihre größere Masse oft Stunden später noch Wärme ab. Beim Anfahren eines solchen klassischen Systems würde das Katalysatorbett erst langsam von vorne nach hinten durchwärmt, wodurch Schadstoffe austreten könnten. Im Mikrowellenofen hingegen ist der Heizvorgang volumetrisch. Somit ist ein solches System im Gegensatz zu klassischen Systemen auch für Notfälle geeignet und kann bei Auftreten eines solchen sofort zugeschaltet werden. Durch die kompakte Bauweise werden die Oberflächen, durch die Wärme verloren gehen kann, minimiert. Die Ummantelung des Hohlraumresonators bildet zusammen mit der sich im Innern befindlichen Luft ein weiteres Hindernis für einen Wärmeverlust.

Jedoch besitzt die Mikrowellen-assistierte Katalyse auch einige Nachteile. Zum einen müssen die Katalysatoren für diese Anwendung neu entwickelt werden, um ausreichend hohe dielektrische Verluste zu gewährleisten. Zum anderen gestaltet sich auch die Auslegung einer Mikrowellen-assistierten Anlage weitaus komplexer als die einer klassischen, unter anderem auch dadurch, dass dieses Verfahren noch nicht Stand der Technik ist und viele Komponenten erst entwickelt und Daten erst ermittelt werden müssen. Bei einem System, in dem das elektromagnetische Feld oder der Katalysator nicht homogen ist, kann es zu Überhitzungen durch mikroskopische Hotspots mit einer Größe von 90 - 1000 μm und einem ΔT von bis zu 200 K oder durch makroskopische Hotspots über größere Bereiche bei kleineren Temperaturdifferenzen kommen. Deshalb ist jede Anlage vorher zu simulieren, was wiederum auch deren Entwicklungskosten steigert. Langfristig gesehen, sollte sich die Mikrowellen-assistierte Katalyseanlage aufgrund ihres geringeren Energieverbrauchs durch

die geringeren Betriebskosten amortisieren. Natürlich ist auch sicherzustellen, dass keine Strahlung austreten kann, was sich konstruktiv problemlos umsetzen lässt. Auch steuerungstechnisch sind die Ansprüche an ein Mikrowellen-assistiertes System höher, da man die Temperatur im Katalysatorbett während des Prozesses der Mikrowellen-assistierten Katalyse nicht über metallische Thermosensoren erfassen kann. Elektromagnetische Wellen besitzen nur sehr geringe Eindringtiefen in Metalle, das heißt, sie treten in starke Wechselwirkung, was zu Messfehlern führt und das Thermoelement durch Funkenentladungen zerstört. Einen guten Kompromiss zur Temperaturmessung findet man im Einsatz von metallischen Thermoelementen in Kombination mit einem IR-Pyrometer, wie sie auch bei Will [28] eingesetzt wurden. Zur Echtzeittemperaturmessung können neben den IR-Pyrometern auch Glasfaserelemente eingesetzt werden. Für die in der Gasphasenkatalyse auftretenden Temperaturen sind diese Spezialbauteile allerdings viel zu teuer.

Im Laufe der Jahre hat man erkannt, dass so genannte Mikrowelleneffekte meist auf thermische Gradienten, größere Heizraten im Mikrowellenfeld oder eine ungenaue Temperaturmessung zurückzuführen sind. Die verfügbaren Methoden zur Bestimmung der mittleren Temperatur (makroskopisch) in elektromagnetischen Wechselfeldern der Frequenz 2,45 GHz, die zum Vergleich von konventionellen und Mikrowellen-assistierten Reaktionen herangezogen werden, sind nur Näherungen, da eine dielektrische Erwärmung immer stoffspezifisch im mikroskopischen Bereich erfolgt. Die Aktivierungsenergie einer Reaktion wird an den Kristalliten mit großem dielektrischen Verlustfaktor generiert und damit im nicht klassisch messbaren Mikrobereich. Das kältere umgebende Medium, das weniger mikrowellenaktiv oder mikrowellentransparent ist, wird somit indirekt beheizt.

3.1 Stand der Technik

Nachdem 1940 die beiden Physiker Randall und Boot das erste leistungsfähige Magnetron auf der Grundlage der unveröffentlichten Arbeit von 1921 von A.W. Hull an der Universität von Birmingham als ersten leistungsstarken und mobilen Radarsender herstellten, folgten in den 40er Jahren Weiterentwicklungen unter anderem durch die amerikanischen Bell Laboratories und Western Electric. Die Idee, diese Technik als Ofen zur Erwärmung von Materialien einzusetzen, stammt von Spencer, einem Ingenieur der Raytheon Corporation, aus dem Jahr 1946.

Zum ersten Mal kam es Anfang der 80er Jahre im Rahmen der Forschungsarbeit von Wan [161] zur Anwendung von elektromagnetischen Wechselfeldern der Frequenz 2,45 GHz bei heterogenen Gasphasenreaktionen zum Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe an fein verteilten para- oder ferromagnetischen Katalysatoren. Durch Will wurde das Verfahren am Beispiel von Perowskitkatalysatoren erstmals in größerem Umfang in multimode Applikatoren betrachtet [29, 30]. Bekannt geworden durch hauptsächlich heterogene Katalysen und dem Mikrowellen-assistierten Abbau von Schadstoffen aus der Abluft, liegt der heutige Schwerpunkt der Forschung Mikrowellen-assistierter Katalyse in der organischen Synthesechemie [162, 163].

Der wesentlichste Fortschritt, der in den letzten Jahren erreicht wurde, liegt in der Miniaturisierung und Verbesserung von Bauteilen, die der Erzeugung und Regelung der benötigten hohen Spannungen in den Schaltnetzteilen dienen. So ist es möglich, durch so genannte „low ripple“-Geräte die Wirkleistung auf den gewünschten Wert genau einzustellen und nicht wie bei älteren Modellen oder bei Haushaltsmikrowellenöfen die gewünschte Leistung durch zeitliche Mittlung zu erhalten.

Weiterhin ist es durch die Weiterentwicklung der Rechentechnik möglich geworden, die Verteilung und Auswirkung von elektromagnetischen Feldern durch Simulationen vorherzusagen. Aktuelle Software zur Bestimmung der Nahfeldverteilung im Reaktor sind unter anderem COMSOL mit dem Zusatztool HF-Multiphysics, HFSS der Firma Ansoft, CST oder WIPL D. Reaktoren können dadurch modelliert und optimiert werden. Auch können komplexe Modelle für Gasphasenkatalysen aufgestellt werden, die die Massenflüsse und Wärmeflüsse in den Systemen im dynamischen Fall beschreiben können.

3.2 Literaturübersicht

Eine umfassende Literaturübersicht ist in der Dissertation von Will [28] auf den Seiten 21-32 bis zum Jahr 2003 gegeben. Die Anzahl der Quellen, die sich mit der Mikrowellen-assistierten Gasphasenkatalyse beschäftigen, nahm ab diesem Zeitpunkt zu, wobei technisch nur ähnlich aufgebaute Apparaturen, meist umgebaute multimode Haushaltsmikrowellen, zum Einsatz kamen. Chemisch betrachtet konnten verschiedenste Reaktionen in diesen Systemen erfolgreich durchgeführt werden, wobei meist nur Arbeitstemperaturen angegeben wurden und dafür benötigte Energien keine Berücksichtigung fanden.

Zhang und Hayward [164] veröffentlichten im Jahr 2006 einen Übersichtsartikel, der im ersten Teil von den Effekten und Mechanismen des dielektrischen Heizvorgangs in der heterogenen Gasphasenkatalyse handelt. Weiterhin betrachteten sie die Einsatzgebiete dieser Technik anhand von Reaktionen wie der Zersetzung von Schwefelwasserstoff, der Reduktion von Schwefeldioxid mit Methan und der Hydrodesulfurierung von Thiophen. Bei der Reformierung von Methan mit Kohlenstoffdioxid und der oxidativen Kupplung von Methan können Änderungen in den Produktselektivitäten durch den dielektrischen Heizvorgang nachgewiesen werden. Im Blickpunkt stehen ebenfalls Temperaturunterschiede zwischen aktiven Spezies und dem Träger bei geträgerten Katalysatoren, welches an mehreren Beispielen dargestellt wird. Dabei geht man vorwiegend auf mikrowellentransparente Trägersysteme und mikrowellenaktive Katalysatoren ein. Zum einen wird gezeigt, dass auch Metallkatalysatoren im elektromagnetischen Wechselfeld im Labormaßstab kontrolliert auf Oxidationstemperaturen gebracht werden können, wobei dies nur bei hohen Frequenzen mit ausreichend hohen Volumenströmen zur Kühlung sowie niedrigen Drücken in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor möglich ist. Zum anderen kann über eine Berechnung zum Wärmeverlust der MoS₂-Partikel an den Träger und das umgebende Gas nachgewiesen werden, dass die Partikel einen Durchmesser von mehreren Millimetern aufweisen müssen, um einen signifikanten Temperaturunterschied zu erzeugen. Die Autoren halten sich jedoch bei Aussagen über die Genauigkeit der Temperaturmessungen der ausgewählten Arbeiten zurück und verweisen auf weiteren Entwicklungsbedarf. Genau mit diesem Problem befassen sich Durka et al. [165]. An einer Übersicht von verschiedensten Reaktionen werden die von klassischen Systemen abweichenden beobachteten Effekte in der Mikrowellen-assistierten Gasphasenkatalyse gezeigt. Diese werden durch nicht ausgereifte Messmethoden sowie dem nicht vollständig erklärbaren Mechanismus der Erwärmung von Nanopartikeln im elektromagnetischen Wechselfeld begründet. Auch sie entwickelten ein System zur

3.2 Mikrowellen-assistierte heterogene Katalyse - Literaturübersicht

Onlinetemperaturmessung in einem Festbettreaktor. Dabei verwenden sie zum Vergleich sowohl einen IR-Sensor als auch einen faseroptischen Sensor. Sie konnten zeigen, dass beide Sensoren richtig kalibriert die gleichen mittleren Temperaturen messen.

Ein weiteres interessantes Einsatzgebiet der Mikrowellen-assistierten heterogenen Katalyse zeigten Beckers et al. [166]. Sie setzten einen $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$ -Perowskitkatalysator in einem Mikrowellensystem zur Behandlung der Abgase aus einem Dieselmotor ein. Der Vorteil dieser Verbindung liegt darin, dass sie resistent gegen Schwefel und in der Lage ist, Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von mindestens zwei bei viel geringeren Temperaturen zu oxidieren als Kohlenstoffmonoxid. Herkömmlich eingesetzte Edelmetallkatalysatoren oxidieren CO vollständig, was eine zusätzliche selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) der NO_x -Verbindungen nötig macht. Diese zusätzliche Katalyse könnte durch eine richtige Steuerung, wie im Fall von Ottomotoren möglich, entfallen.

Im Labormaßstab wurden eine Reihe weiterer interessanter Themen behandelt [167-171]. Die Reaktoren wurden bei Volumenströmen von bis zu 20 L/h betrieben. Über den Einsatz von größeren Reaktoren mit höheren Volumenströmen in der Mikrowellen-assistierten Gasphasenkatalyse wurden keine Veröffentlichungen gefunden.

4 Katalysatorherstellung

Es sollte ein wirksamer Katalysator mit einem hohen Oxidationsvermögen bei gleichzeitiger energieeffizienter Arbeitsweise, also mit möglichst großen dielektrischen Verlusten synthetisiert, in verschiedene Granulatformen und Schäume gebracht und für die oben genannte Zielstellung optimiert werden.

Metalloxid- oder Mischmetalloxidkatalysatoren wie Perowskite und Spinelle können diese zwei Grundvoraussetzungen erfüllen. Die Pulver können im Wesentlichen durch Mischen, Trocknen und nachfolgende thermische Zersetzung von Oxiden, Carbonaten, Nitraten, Acetaten, Chloriden u.a. (Festkörperreaktion), Cofällung sowie nachfolgende Trocknung und Kalzinierung, Sol-Gel-Technik, Hydrolyse von Alkoxiden, Plasma-, Sprühverfahren, Sprühpyrolyse wässriger und organischer Salzlösungen in technischen Maßstäben hergestellt werden. Einige dieser Methoden erlauben die Beschichtung von Trägermaterialien mit einer Vorstufe, bevor die endgültige Kalzinierung und gleichzeitige Fixierung erfolgt. Grundsätzlich kann aber auch die Herstellung des Pulvers und die Formgebung beziehungsweise die Fixierung auf einem Träger getrennt erfolgen. In Abhängigkeit von der Synthesemethode können vorteilhafte Eigenschaften für den Einsatz des Pulvers als Katalysator über verschiedene Parameter gesteuert werden. Dazu zählen unter anderem niedrige Synthesetemperaturen, eine homogene Verteilung der Oxide, die Art der Morphologie, die Reinheit der ausgewählten Phase, die Stabilität, die spezifische Oberfläche sowie physikalische und chemische Materialeigenschaften.

Aufgrund der hohen thermischen Stabilität der Perowskite und der damit verbundenen höheren Lebensdauer eignen sie sich für die Umsetzung von schwer oxidierbaren Kohlenwasserstoffen wie Methan. Spinelle mit einer etwas geringeren Temperaturstabilität als Perowskite eignen sich besser für leicht oxidierbare Substanzen wie zum Beispiel Methanol ($T < 180\text{ °C}$) oder Kohlenstoffmonoxid ($T < 250\text{ °C}$).

4.1 Synthesen

Innerhalb dieser Arbeit wurden verschiedene Wege zur Synthese der Perowskite und des Co-Spinells erprobt, um eine speziell für die Perowskite schwierige Vergrößerung der katalytisch aktiven Oberfläche zu ermöglichen. Perowskite benötigen zur Ausbildung der reinen Phase Temperaturen von ca. 800 - 1300 °C, welche durch die jeweilige Zusammensetzung und die enthaltenen Kationen sowie deren Ursprung (Nitrat, Acetat) bestimmt wird. Auf die durchgeführten Synthesen über Sol-Gel-Methoden wie die Polyol-Methode, EDTA-Methode, die Pechini-Methode und die Hydrothermalmethode soll nicht eingegangen werden. Ebenfalls wurden Solid-State-Reaktionen für die Synthese der Perowskite durch Trocknung von Suspensionen und anschließendes klassisches Heizen im Muffelofen sowie mittels eines Mikrowellenofens oder ohne Kalzinierung in einer Planetenkugelmühle (mechanochemisch) durchgeführt. Die nun neu eingesetzten Methoden sind die pulsierende Sprühpyrolyse (Co-Spinell, IBU-tec) und die Self-Combustion-Synthese (SCS). Beide Methoden wurden ausgewählt, da sie in der Lage sein sollten, kleinere Partikel und eine damit verbundene größere Oberflächen zu erzeugen. Gleiches gilt für die Hydrothermalmethode. Abweichende Reaktionsbedingungen (T, p) führen genau wie bei den extrem kurzen Reaktionszeiten der Sprühpyrolyse und der Self-Combustion-Synthese zu einer Beeinflussung des Kristallgitters und damit zu einer erhöhten Anzahl von Fehlern. Dies kann die katalytische Aktivität des synthetisierten Materials beeinflussen, meist sogar verbessern.

Perowskite: Direktsynthese aus Oxiden (Keramische Methode)

Hauptaugenmerk der Synthese lag vor allem in der Verfolgung der Partikelgröße mit dem Ziel, eine für die keramische Formgebung geeignete Partikelgrößenverteilung zu realisieren. Die in der Arbeit von Will [28] untersuchte Verbindung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3,8}$ stellte sich in der Reihe der Mn- und Co-haltigen Perowskite als die katalytisch aktivste und eine der am besten einkoppelnden heraus. Diese wurde als Erfolg versprechendste Verbindung angesehen und deshalb für die vertiefenden Untersuchungen ausgewählt. Zur Synthese der jeweiligen Verbindung wurden die Metalloxide in den stöchiometrischen Verhältnissen suspendiert und getrocknet. Anschließend erfolgte eine Kalzinierung bei 1150 °C über 2 h. Durch die thermische Behandlung der Probe kommt es zur Ausbildung der perowskitischen Phase. Die so synthetisierten Verbindungen sind im Anhang unter dem Punkt Experimentelle Daten in der Tabelle T1 dargestellt.

Co-Spinelle: Synthese mit Hilfe der pulsierenden Sprühpyrolyse

Die so genannte Sprühpyrolyse oder auch Spraypyrolyse gehört zu den Aerosolverfahren, die durch das Versprühen von Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen in einen durch unterschiedliche Art und Weise erhitzten Reaktor sowie der Bildung und Abscheidung von Feststoffpartikeln charakterisiert ist. Im Gegensatz zur Sprühtrocknung mit Heißgastemperaturen größer als 300 °C finden bei der Sprühpyrolyse als Hochtemperaturprozess außer der Verdampfung des Lösemittels zusätzlich die thermische Zersetzung der verwendeten Edukte zum Beispiel Salze sowie die Neubildung von Stoffen wie Oxide, Mischoxide statt. Die verschiedenen Verfahren sind durch Unterschiede in der Wärmeerzeugung und der Wärmeübertragung, der Zuführung von Energie und dem Aufgabeprodukt, der Art der Aerosolerzeugung und der Art der Partikelabscheidung gekennzeichnet, die in variierenden Reaktortypen durchgeführt werden. Beispiele hierfür sind der Heißwandreaktor, der Flammenpyrolysereaktor und der Heißgasreaktor mit der Spezialform des Pulsationsreaktors. Da die Steuerung eines solchen Pulsationsreaktors viel Know-how erfordert, wurden diese Synthesen durch die Firma IBU-tec Weimar durchgeführt. Ebenfalls konnte so sichergestellt werden, dass der Katalysator eine gleichbleibend hohe Qualität auch bei großen Chargen im kg-Maßstab aufweist.

Für die Synthese des Co-Spinells wurde eine Lösung von Co-Nitrat vorgelegt und mit einer Aufgabemenge von 7 kg/h im Pulsationsreaktor versprüht. Durch die Pulsation entstehen mehr Turbulenzen und dadurch ein besserer Wärmeübergang als bei anderen Verfahren. Die gesamte Reaktion vom Sprühvorgang, über die Trocknung, die Kalzinierung und die Abkühlung dauert 200 ms. Dadurch wird das Material „schockgefroren“, was zu vielen Gitterfehlern führt. Bei den hergestellten Pulvern wurden sowohl die Konzentration zwischen 7,8 wt% und 12 wt% Produktgehalt im Rohstoffansatz beziehungsweise 1,35 mol/L und 2,65 mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der Ausgangslösung, die Zersetzungstemperatur im Reaktor zwischen 450 und 550 °C sowie die Art der Kühlung variiert, um eine Optimierung des Pulvers bezüglich seiner katalytischen Aktivität vorzunehmen. Da dieses Verfahren Stand der Technik ist, die Ausbildung der Co-Spinellphase bei diesen Temperaturen begünstigt ist und andere Metalle nur in Form von minimalen Verunreinigungen der Edukte enthalten sind, die nicht wie bei den Perowskitverbindungen zu Nebenphasen mit einem Masseanteil > 1% führen, ist es möglich, auch große Mengen an Pulver reproduzierbar herzustellen. Als Standard wurde ein klassisch hergestelltes Co-Spinellpulver (CAS: 1308-06-1) von VWR ALFA AESAR (Best.-Nr.: ALFA44661.22) verwendet, das in dieser Arbeit als Co_3O_4 K bezeichnet wird. Die hergestellten Proben sind in der Tabelle T2 aufgelistet und werden als Co_3O_4 LM bezeichnet.

4.2 Vor- und Nachteile der Synthesemethoden

Mit jeder der genannten Synthesemethoden kann man Perowskite und Spinelle synthetisieren. Die verwendeten Methoden wurden nicht im Detail optimiert. Vielmehr sollte ein Überblick gewonnen werden, inwieweit sich die Methoden auch für den kommerziellen Einsatz eignen. Ein Vergleich der einzelnen Herstellungsmethoden hinsichtlich der erzielbaren spezifischen Oberfläche ist schwierig. Einerseits wurde nicht mit jeder Methode der gleiche Perowskit hergestellt. Bereits kleinste Änderungen in der Zusammensetzung, zum Beispiel einem anderen Kation auf der A- oder B-Position oder der partiellen Substitution eines der Kationen, können durchaus in einer vollkommen anderen spezifischen Oberfläche resultieren, obwohl das Herstellungsverfahren identisch war. Andererseits ist eine Vergleichsgrundlage nur dann gegeben, wenn bei der nachfolgenden Kalzinierung genau die Temperatur angewendet wurde, bei der sich die perowskitische Struktur aus den Vorläuferstufen beziehungsweise dem Vorprodukt vollständig bildete. So kann mit der keramischen Methode durchaus ein Perowskit mit einer relativ großen spezifischen Oberfläche hergestellt werden, wenn in Kauf genommen wird, dass im Produkt noch anteilig die Metalloxid-Edukte enthalten sind. Mit steigender Kalzinierungstemperatur nimmt die Kristallinität zu und der Anteil an Fremdphasen ab. Lässt man die Mahlung außer Acht, kann jedoch generell gesagt werden, dass ein Perowskit mit einem großen Verhältnis von Oberfläche zu Feststoffvolumen nur nach einer thermischen Nachbehandlung von höchstens 700 °C erhalten werden kann. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Oberfläche infolge der Sinterung stark ab. Die Voraussetzung für die Ausbildung der Perowskitstruktur bei einer relativ niedrigen Temperatur ist, dass die Ausgangsmaterialien molekular fein verteilt vorliegen, was nur in einer Lösung oder Suspension erreicht werden kann. Aus umweltrelevanter Sichtweise sollte der Einsatz von Lösemitteln minimiert oder ganz lösemittelfrei gearbeitet werden. Katalysatoren, die unter Einsatz von Lösemitteln hergestellt werden, lassen jedoch bei der Synthese mehr Freiheitsgrade zu, die eine Steuerung zu höheren Aktivitäten ermöglichen. Gerade im Bereich der Katalysatoren für katalytische Nachverbrennungen steht die Aktivität im Vordergrund. Selbst hohe Investitions- und Energiekosten für Spezialanlagen werden in Kauf genommen. Eine Alternative könnte hier die Self-Combustion-Synthese liefern. Es genügt eine Initialzündung und die für die Reaktion benötigte Energie wird durch Oxidation eines organischen Treibstoffs erzeugt. Mit Glycin erfolgt die Zündung bei ca. 230 °C. Dadurch werden sehr feine hochporöse Schaumstrukturen erhalten, die sehr geringe Dichten und viel höhere BET-Oberflächen aufweisen, als über die restlichen Methoden erreicht werden können.

4.2 Katalysatorherstellung - Vor- und Nachteile der Synthesemethoden

Methoden	keramisch	Self-Combustion	Fällung	Sol-Gel	mechanochemisch	Sprühpyrolyse
Betriebsart	Batch	Batch	Batch	Batch	Batch	kontinuierlich
Reaktionszeit	1-12 h	< 30 s	0,5-8 h	> 30 min	> 30 min	< 1s
Lösemittel	nein	ja	ja	ja	nein	ja
Aufbereitung	nein	nein	filtern, kalzinieren	veraschen, kalzinieren	nein	nein
Phasenreinheit	sehr gut	schlecht	gut	gut	schlecht	gut
Oberfläche	gering	sehr hoch	hoch	mittel	hoch	hoch
Aktivität	gering	hoch	gering	mittel	hoch	sehr hoch
Apparaturkosten	mittel	sehr gering	mittel	mittel	hoch	sehr hoch
Maßstab	t	g	kg	kg	g	t

Tabelle 4: Vergleich der verwendeten Methoden

Wie in der Tabelle 4 gezeigt wird, sind insbesondere die keramische Methode und die Sprühpyrolyse geeignet, um große Mengen Katalysatorpulver reproduzierbar herzustellen. Ebenfalls aktive Pulver mit großen BET-Oberflächen aus der Self-Combustion-Synthese und der mechanochemischen Methode können aufgrund der beabsichtigten Reaktorgröße nicht im gewünschten Maße hergestellt werden.

4.3 Herstellung von Extrudaten und beschichteten Trägerschäumen

Der Einsatz eines Pulvers als Katalysatorschüttung ist bei hohen Volumenströmen aufgrund des großen Druckverlustes nicht möglich. Es musste eine Formgebung erfolgen, damit ein Austrag des Katalysators aus dem Bett verhindert wird. Diese sollte eine ausreichend hohe mechanische Stabilität bei gleichzeitig möglichst hoher Oberfläche und geringer Materialdichte aufweisen. Außerdem musste sichergestellt werden, dass aufgrund der thermischen Belastung und der Reibung mit Luft beziehungsweise der in ihr enthaltenen Partikel kein Abrieb und damit Austrag der katalytisch aktiven Komponenten zu verzeichnen ist. Gleichzeitig musste entschieden werden, ob ein geträgertes Katalysatorsystem oder ein Vollkatalysator eingesetzt werden soll. Der Herstellungsprozess von Vollkatalysatoren durch Extrusionsverfahren ist meist kostengünstiger. Vollkatalysatoren bieten den Vorteil der Erleichterung der Berechnungen zur Eindringtiefe. Diese auch als Bulk-katalysatoren bezeichneten Granulate können nur aus Materialien hergestellt werden, die weniger kostenintensiv sind. Durch den Einsatz von Trägern mit katalytischen Beschichtungen kann der Gesamtpreis des Katalysators verringert werden. Vorteil eines Trägers besteht in der Unabhängigkeit von der katalytisch aktiven Schicht. So können auch mikrowellentransparente oder schwach mikrowellenaktive Materialien als Katalysator zum Einsatz kommen. Da jedoch die Bestimmung des Einkoppelverhaltens von reinen Substanzen schon ein Problem darstellt, ist es in einem Mehrkomponentensystem kaum möglich.

Da die zur Verfügung stehende katalytisch aktive Oberfläche auch von der Bauform des Trägers abhängig ist, sollte diese möglichst groß sein. Bei der Suche nach solch einer Bauform wurde an monolithische Körper wie jene der 3-Wege-Katalysatoren gedacht. Um das System gut simulieren zu können und die Kosten geringer zu halten, sollte ein Vollkatalysator zum Einsatz kommen. Diese Monolithe, aufgebaut aus dem Perowskitpulver, führen jedoch aufgrund der hohen thermischen Ausdehnung des Materials zu Spannungen innerhalb der Gesamtbauform und resultieren in Brüchen des Katalysatorkörpers. Weitere Recherchen führten zu keramischen Schäumen, wobei diese, aus Perowskiten hergestellt, die gleichen Schwierigkeiten hervorrufen. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Spinelle auch relativ hoch sind, ist es ebenfalls nicht möglich, bulkartige Monolithe oder Schäume dieser Verbindungsklasse in der Katalyse einzusetzen. Als Vollkatalysator können aufgrund der limitierenden Materialeigenschaften lediglich Granulate verwendet werden. Auch bei diesen einfachsten Bauformen können die Oberflächen durch eine bestimmte

Seite | 58

Formgebungen erhöht werden. Da hier das IKTS Hermsdorf e. V. auf dem Gebiet der Strangextrusionstechnik mit Perowskiten Erfahrungen gesammelt hatte, sollten die Perowskite dort granuliert werden.

Herstellung von katalytisch aktiven Granulaten durch Extrusion

Bei dem Verfahren der Extrusion wird die zu verarbeitende Masse durch ein Formteil gepresst, wodurch ein Strang mit dem gewünschten Profil entsteht. Dieses Verfahren wird in der keramischen Industrie schon seit langer Zeit für verschiedene Produkte angewendet wie beispielsweise für Ziegel oder Rohre. Es bietet bei der Katalysatorherstellung den Vorteil, Zusätze mitzuverarbeiten, den Massenanteil der Aktivkomponente in einem weiten Bereich einzustellen sowie ohne großen Aufwand Geometrie und Abmessungen der Formkörper zu verändern.

Für den industriellen Einsatz von Katalysatoren im Bereich der Abgasreinigung werden oftmals extrudierte, monolithische Formkörper benutzt. Sie weisen die Vorteile eines hohen Durchsatzes bei relativ geringem Druckverlust, einer bezogen auf das Katalysatorvolumen großen äußeren Oberfläche, einer gleichmäßigen Strömungsverteilung innerhalb der wabenförmigen Matrix sowie einer guten Resistenz gegenüber Abrieb auf. Der prinzipielle Nachteil keramischer Monolithe ist ihre geringe Resistenz gegenüber Temperatursprüngen. Für durch Strangpressen hergestellte Formkörper als Katalysatorträger werden oftmals Pseudoböhmit oder verschiedene Modifikationen von Aluminiumoxid als Ausgangsmaterialien eingesetzt. Diese Stoffe sind bezüglich vieler Reaktionen katalytisch inert.

Für eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit wurde von uns auf miniaturisierte Monolithe zurückgegriffen, denen diese hohen Ausdehnungskoeffizienten weniger anhaben als großen.

Die wichtigste Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Extrusion ist die Plastizität der Masse, da sich bei keramischen Massen die Deformation aus der Summe von relativen Verschiebungen der Teilchen der dispersen Phase ergibt. Die Bindung der Extrusionsmasse erfolgt über Zusatzstoffe wie Zelluloseether, die beim Sintern wieder entfernt werden.

Da der Perowskit, wie oben schon beschrieben, einen großen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt, gestaltet sich auch der Einsatz als Beschichtung auf einem Träger als zu schwierig. Der gleiche Grund verhindert auch den Einsatz des Perowskits

4.3 Katalysatorherstellung - Herstellung von Extrudaten und beschichteten Trägerschäumen

als Schaum. Beim Brennen der Schaumkeramik würden zu große Kräfte innerhalb des Gitters auftreten, wodurch es zu Brüchen kommen würde. Aus dem Perowskitpulver, das schon von Will untersucht worden war, sollte deswegen ein Vollkatalysator in verschiedenen Formen hergestellt werden. Andere Komponenten sollten nicht verwendet werden, da dadurch die katalytische Aktivität beeinflusst beziehungsweise das Einkoppelverhalten verschlechtert werden könnte.

In der Literatur findet man Ausführungen, dass perowskitische Extrudate für katalytische Prozesse durch Isupova [172] sowie Burckhardt und Winterstein [173] hergestellt wurden. Burckhardt und Winterstein untersuchten die für diese Arbeiten relevanten mit Sr und Fe oder Co substituierten La-Mn-Perowskite als Granulate in der Totaloxidation von Methan.

Die Herstellung katalytisch aktiver Formkörper durch Extrusion beziehungsweise Strangpressen lässt sich generell in folgende Verfahrensschritte unterteilen: Die Herstellung einer teigartigen Masse aus den gewünschten Pulvern mit anschließender Formgebung durch Strangpressen und abschließender Trocknung und Kalzinierung.

Der von uns eingesetzte Perowskit besitzt die Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ und wurde in verschiedenen Bauformen und Porositäten hergestellt, um eine Optimierung zwischen guter Aktivität, niedrigem Energieverbrauch und geringem Druckverlust zu ermöglichen. Als Bauformen wurden in Vorversuchen Pulver, dann im Rahmen dieser Untersuchungen Vollzylinder, Hohlzylinder und Miniwaben mit einer Porosität von 3 % und 30 % eingesetzt. Nachfolgende Fotos in der Abbildung 14 zeigen das Katalysatorpulver sowie die Hauptbauformen Hohlzylinder und Miniwaben.



Abbildung 14: Katalysatorpulver 184; Katalysator G 130 aus Pulver 184, Hohlzylinder (30 % Porosität, $\rho = 1,97 \text{ g/cm}^3$); Katalysator G 129 aus Pulver 184, Miniwabe (30 % Porosität, $\rho = 1,49 \text{ g/cm}^3$)

Die Pulver waren wegen ihrer hohen Druckverluste nur für sehr kleine Volumenströme und für Übersichtsscreenings zur katalytischen Aktivität und zum Aufwärmverhalten einsetzbar. Die Vollzylinder erwiesen sich aufgrund ihres höheren Energiebedarfes und ihrer geringeren

Aktivität, die auf die geringere BET-Oberfläche zurückzuführen ist, als weniger geeignet. Für detailliertere Aussagen wird auf das Kapitel 7.2 Mikrowellen-assistierte katalytische Untersuchungen verwiesen.

Herstellung von Schäumen als Träger für Katalysatoren

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Formkörper vom Typus Miniwabe führten zu neuen Denkansetzten. So sollte das eingesetzte Material eine deutlich größere Oberfläche als letztere aufweisen. Außerdem sollte durch die Reduzierung der zu erwärmenden Masse sowie geringere Wandstärken im Vergleich zur Miniwabe und damit verbundenen geringeren Dichten ein verbessertes Wärmeverhalten resultieren. Mit der Reduzierung der Wandstärke dieser Materialien könnte die Eindringtiefe gesteigert werden und dadurch eine gleichmäßigere Erwärmung des gesamten Katalysatorbettes erfolgen.

Deshalb sollte versucht werden, das Perowskitpulver beziehungsweise das Co-Spinellpulver auf einem geeigneten Träger aufzubringen, der diese Nachteile nicht aufweist. Durch die dünne Schicht des katalytisch aktiven Materials werden diese thermischen Spannungen gemindert. Beim Co-Spinell, der einen kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die ausgesuchten Perowskite besitzt, sollte zumindest eine Fixierung auf einem Träger möglich sein. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Träger und Katalysator müssen im gleichen Bereich liegen, da auch hier Spannungen zwischen den unterschiedlichen Materialien zum Ablösen der katalytisch wirksamen Schicht führen können. Zum Ausgleich solcher Spannungen, die immer auftreten, und der Fixierung der aktiven Komponente auf dem Träger werden Binder eingesetzt. Diese sind meist silikatischer Natur und können je nach Partikelgröße der zu fixierenden Komponenten und der Art des Materials stark variieren, wodurch sich ein weiteres weitläufiges Forschungsgebiet im Bereich der Katalysatorforschung eröffnet, auf das in dieser Arbeit nicht eingegangen werden kann. Als Träger sind mechanisch stabile Materialien zum Beispiel Metalle oder chemisch beziehungsweise thermisch resistenter Verbindungen wie Cordierit möglich. Des Weiteren kann man im Fall der Mikrowellen-assistierte Katalyse das Aufheizverhalten dahingehend beeinflussen, indem man Trägermaterialien einsetzt, die mikrowellentransparent sind oder sehr hohe dielektrische Verluste aufweisen.

Keramische Schäume sind monolithische, hochporöse Netzstrukturen, welche in vielfältiger Form aus einer Fülle von Materialien hergestellt werden können. Aufgrund ihrer Hochtemperatureigenschaften wurden keramische Schäume ursprünglich für die

4.3 Katalysatorherstellung - Herstellung von Extrudaten und beschichteten Trägerschäumen

Metallschmelzenfiltration entwickelt. Heute kommen sie außerdem für verschiedene Anwendungen in der Verfahrenstechnik in Frage, beispielsweise als Partikelfilter, Wärmetauscher, Porenbrenner oder als Katalysatorträger. Schaumkeramiken existieren in verschiedensten Formen und werden aus unterschiedlichen Materialien gebildet. Die Abbildung 15 verdeutlicht die Struktur von Schaumkeramiken.

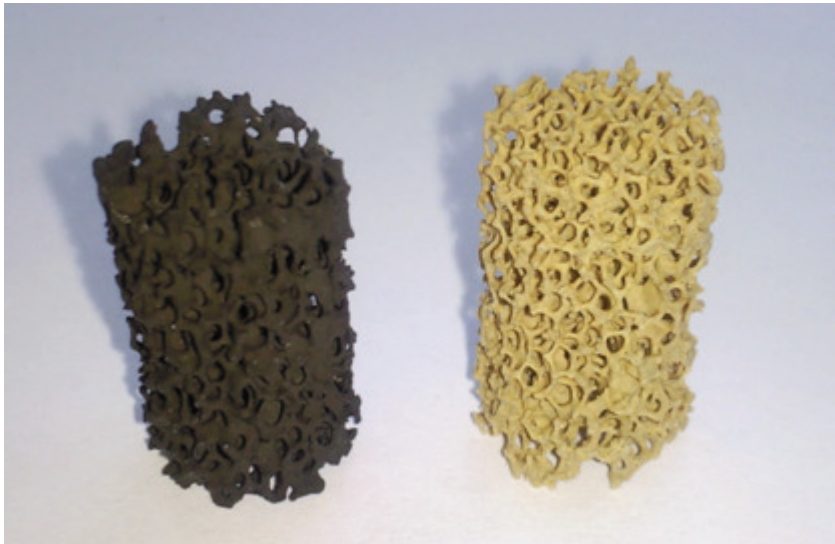


Abbildung 15: Struktur einer offenzelligen Schaumkeramik (SiC und Cordierit)

Als Trägermaterialien können Metalle, Metall- und Mischmetalloxide, Kohlenstoffverbindungen, Siliziumcarbid, Borosilikatglas und Quarzglas dienen.

Die Herstellung von Schaumkeramiken bedient sich verschiedener Methoden, unter anderem der Kontaktstellenversinterung, dem Einbringen organischer Platzhalter, der Direktschäumung von Suspensionen und der Abformung über einen Polymerschaum. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Abformungsverfahren über einen Polymerschaum bietet dabei die Möglichkeit der Bildung extrem offenzelliger Schaumstrukturen. Erste Patente zur Herstellung von Schaumkeramiken mittels Abformungsverfahren beziehen sich auf das Jahr 1963, wobei sich industriell das Verfahren nach Schwartzwalder für die Herstellung von Metallschmelzenfiltern durchgesetzt hat. Für das Abformungsverfahren dient offenzelliger, retikulierter Polyurethanschaumstoff (PU-Schaum) als Ausgangsmaterial. Dieser wird zunächst konfektioniert, mit einer Suspension imprägniert und über Quetschwalzen oder durch Zentrifugieren ausgepresst beziehungsweise ausgeschleudert. Weitergehend werden die Formteile getrocknet und in Abhängigkeit vom Material gebrannt. Der thermische Abbau des PU-Schaums beginnt bei etwa 350 °C. Nach dem Brennprozess sind die Keramikstege hohl. In der nachfolgenden Abbildung 16 wird der Herstellungsprozess schematisch skizziert.

Abformungsverfahren von Polymerschäumen

nach Schartzwalder/Sommers (US 3.090.094, 1961)

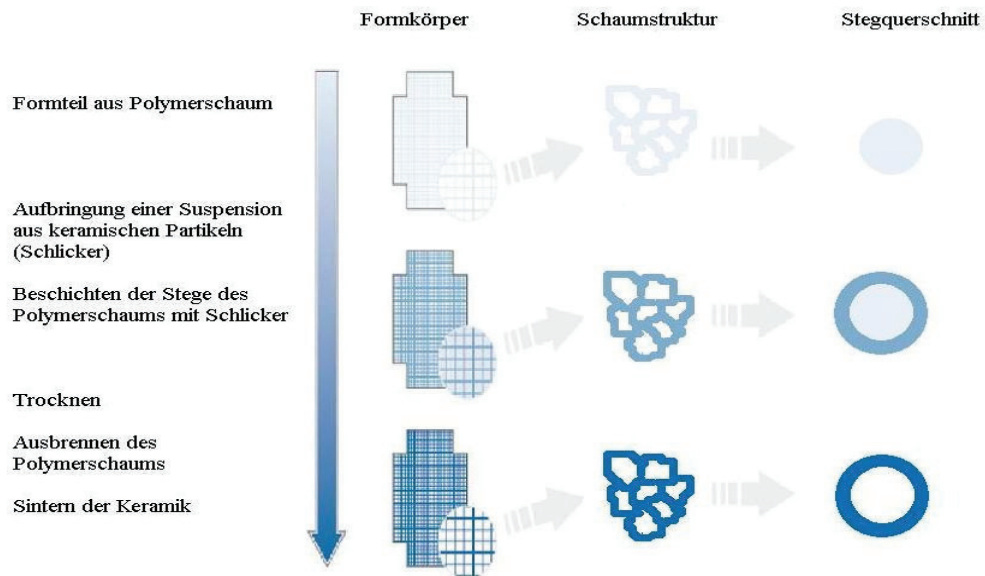


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Schaumkeramikerstellung

Bei der Beschichtung der Schaumkeramiken mit Katalysatorpulver war zu klären, welche der in der Abbildung 17 genannten Technologien angewendet wird.

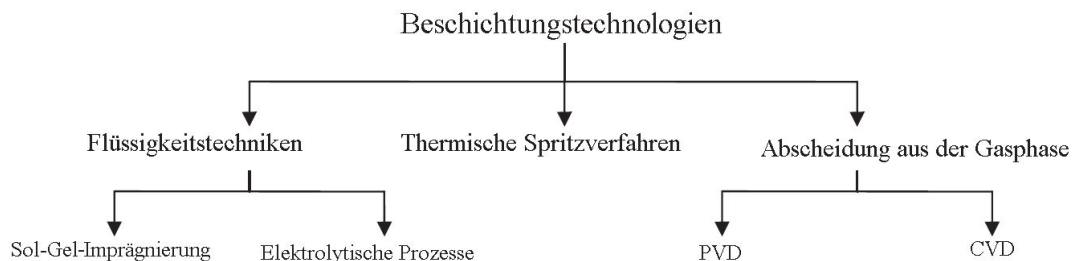


Abbildung 17: Schematische Einteilung der Beschichtungstechnologien

Es wurde ein Imprägnierungsverfahren ausgewählt. Zur Beschichtung der Schaumkeramiken mit dem Katalysator (Co_3O_4) wird das Cobaltoxidpulver mit Binder und anderen Suspensionsadditiven zu einer wässrigen Suspension verarbeitet. Die Suspension wird so eingestellt, dass sie ein spezielles Fließverhalten aufweist, damit die Schaumstruktur nach der Beschichtung weiterhin ihre offenzellige Struktur behält. Die Schaumkeramikbauteile werden in die Suspension getaucht, bis die Schaumkeramik vollständig mit Beschichtungssuspension gefüllt ist. Nach der Tränkung wird zunächst möglichst viel Beschichtungssuspension abgetropft und anschließend in einer Zentrifuge abgeschleudert. Die so beschichteten

4.3 Katalysatorherstellung - Herstellung von Extrudaten und beschichteten Trägerschäumen

Schaumkeramiken werden anschließend getrocknet. Dabei erfolgt das Kaltaushärten des Bindemittels.

Hergestellte Proben:

Für den kleinen Laborreaktor hatten die Proben einen Durchmesser von $d = 15$ mm und eine Höhe von $h = 25$ mm. Pro Messung sollte einer dieser Probekörper in den Reaktor eingeführt werden. Diese hatten eine Porosität von 88 % und einer Porendichte von 30 ppi oder 45 ppi. Die eingesetzten Trägermaterialien waren folgende: Cordierit, SSiC (drucklos gesintertes SiC), CBSiC (tongebundenes SiC), SiSiC (mit Silizium infiltrierte SiC).

Für den Reaktor im großen Labormaßstab besitzen die Formkörper der Schäume einen Durchmesser von $d = 40$ mm und eine Höhe von $h = 50$ mm. In diesem Reaktor sollen zwei Formkörper eingebracht werden. Der Grund der Teilung in zwei Körper ist notwendig, um aufgrund des Herstellungsprozesses eine gleichmäßige Beschichtung gewährleisten zu können. 50 mm stellt dabei die maximale Höhe dar. Die Schäume können wie im kleinen Maßstab 30 ppi oder 45 ppi Maschenweite aufweisen. In der Abbildung 18 werden alle drei Baugrößen der beschichteten Träger mit 30 ppi dargestellt. Die Abmessungen der Baugröße für den Reaktor im industriellen Maßstab werden in Kapitel 8.1 näher beschrieben.



Abbildung 18: Beschichtete Schaumkörper mit 30 ppi für die drei verschiedenen Reaktorgrößen

5 Katalysatorpulvercharakterisierung

5.1 Pulverröntgendiffraktometrie (PXR)

Mit der Pulverröntgendiffraktometrie (PXR) wird die Struktur von Kristallen bestimmt. Dazu werden kleine Probenmengen im Bereich von wenigen Milligramm entweder, wie in dieser Arbeit angewendet, als Pulver zerkleinert oder als Einkristall beziehungsweise in Form einer dünnen Schicht in einer speziellen Apparatur mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Je nach Verfahren werden dann die Winkel der auftretenden Beugungsmaxima mit einem in 360° um die Probe angebrachten Film (Debye-Scherrer) oder einem Detektor, der um die Probe geführt wird (Goniometer), bestimmt.

Beim Debye-Scherrer-Verfahren wird das Kristallpulver mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und zusätzlich ständig gedreht. Im Kristallpulver liegen immer einige Kristallite so orientiert, dass das Bragg'sche Gesetz erfüllt wird, siehe Gleichung 44:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Gleichung 44}$$

Je nach Gitterebenen werden die Strahlen in unterschiedlichen Winkeln gebeugt und es entstehen mehrere Kegele mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln. Diese Beugungskegele, die einen photographischen Film in einer zylindrischen Kammer schneiden, erzeugen Beugungsringe. Ein solches Beugungsmuster ist charakteristisch für den Kristall und kann mit bekannten Mustern verglichen werden. Auch lassen sich Abmessungen und Symmetrien von Elementarzellen ermitteln.

Mit Hilfe des Zählrohr-Interferenzgoniometer-Verfahrens lässt sich die gebeugte Strahlung eines Kristallpulvers oder einer Schicht mit einem Zählrohr registrieren. Das Goniometer besitzt vier verschiedene Spaltpositionen (Divergenzspalt, Streu- oder Sollerspalt, Empfangsspalt, Empfangsspalt am Monochromator). Sie dienen dazu, den Strahl zu fokussieren, indem die diffuse Strahlung adsorbiert wird, bis ein definierter paralleler Strahl auf die Probe wirkt und von dort aus ebenso definiert auf den Detektor trifft. Die Intensitäten der Röntgenreflexe lassen sich quantitativ bestimmen. Mit der Anwendung der entsprechenden kristallographischen Methoden (Pawley) können die Gitterkonstanten und Raumgruppen bestimmt werden. Die Röntgenbeugung an einem Raumgitter ist von besonderer Bedeutung bei der Untersuchung der Kristallstruktur fester Körper. Ein Ansatz zur Erklärung der von Kristallen verursachten Beugungsmuster betrachtet jede Gitterebene als Spiegel und beschreibt den Kristall als Stapel von reflektierenden Ebenen im Abstand d

voneinander. So kann der Winkel Θ berechnet werden, mit dem der einfallende Röntgenstrahl auf die Kristalloberfläche auftreffen muss, um konstruktive Interferenz zu beobachten. Ist die Weglängendifferenz der Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge, so sind die gebeugten Wellen in Phase und interferieren konstruktiv. Intensive Reflexe werden beobachtet, wenn das Bragg'sche Gesetz erfüllt ist. Dabei ist n ein ganzzahliger Faktor, λ die Wellenlänge (in dieser Arbeit wurde eine Fe-Strahlungsquelle $K\alpha_1$ $\lambda = 0,1936042$ nm benutzt), d der Abstand zwischen den Schichten und Θ der Glanz-, Beugungs- oder Bragg'sche Winkel. Durch Messung des Beugungswinkels Θ kann der Abstand d der Netzebenen des Gitters im Kristall voneinander berechnet werden. Fällt ein monochromatischer Röntgenstrahl auf die Probe, wird er an den willkürlich orientierten Netzebenen der regellos verteilten Kristalle gebeugt. Genügend viele Netzebenen schließen mit dem Primärstrahl einen Winkel Θ ein, der die Bragg'sche Bedingung erfüllt. Die Gitterkonstante für Kristallstrukturen kann durch folgenden Zusammenhang nach Gleichung 45 bestimmt werden.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Gleichung 45}$$

Dabei sind a , b und c die Kantenlängen des Kristalls, d der Schichtabstand und h , k und l die Millerschen-Indizes, welche die Raumkoordinaten-Achsenabschnitte ausdrücken. Sind bei diesem Verfahren die Kristallite sehr klein, so tritt ein Unschärfeeffect auf, das heißt, die Reflexe werden verbreitert. Dadurch ist eine Bestimmung der Kristallgröße D anhand der Debye-Scherrer-Gleichung (Gleichung 46) möglich.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \pi \cdot \cos \Theta} \quad \text{Gleichung 46}$$

Hierbei ist D die Kristallgröße, K die Scherrer-Konstante ($K = 0,9$), λ die eingestrahelte Wellenlänge ($\lambda = 0,1936042$ nm), Θ der Bragg'sche Winkel und FWHM (Full Width at Half Maximum) die Halbwertsbreite. Das theoretische Diffraktogramm wird an die gemessenen Reflexe über einen Gauß-Lorentz-Fit mit einer volumengewichteten Konstante mit Hilfe der integralen Breite (IB) angepasst.

Einen weiteren Einfluss auf die Linienbreite haben interne Spannungen im Kristall. In einem unter Spannung stehenden Kristall sind einzelne Elementarzellen durch die dadurch hervorgerufene Dehnung verschoben. Die Mikrospannung ϵ_{str} (Strains) ist die durch mesoskopische Effekte hervorgerufene Spannung, die die Gitterkonstante im statistischen Mittel unverändert lässt. Eine Abschätzung für die Mikrospannung ist gegeben durch Gleichung 47.

$$\varepsilon_{str} = \frac{\pi * FWHM}{4 * \tan \theta} \quad \text{Gleichung 47}$$

Für die qualitative Phasenanalyse wurde die Bruker-Standardsoftware eingesetzt. Die Identifizierung der Reflexe basiert auf den Daten der internationalen ICDD PC-PDF-Datenbank. Über die Rietveld-Analyse gelangt man zu einer höheren statistischen Sicherheit, da diese Methode im Gegensatz zu vielen anderen Auswertemethoden auf den gesamten Datensatz des Pulverröntgendiffraktogramms zurückgreift. Durch die Nutzung eines theoretisch berechneten Diffraktogramms auf der Grundlage der qualitativ ermittelten Phasen mit Hilfe einer komplexen analytischen Funktion, die kristallographische und beugungstheoretische Phänomene berücksichtigt, ist es möglich, theoretisches und tatsächliches Pulverröntgendiffraktogramm weitestgehend anzupassen. Der angegebene Wert $4\epsilon_0$ beschreibt dabei die an den Kristall angepasste Mikroverzerrung (Strain) und gibt das Verhältnis aus der mittleren Verschiebung der Gitterparameter zu den Gitterparametern wieder. Von den bestimmten Pulvern sind nur die relevanten dargestellt (Tabelle 5). In allen Fällen wurden die gewünschten Phasen erhalten.

Bezeichnung	Raumgruppe	$V_{EZ} [\text{\AA}^3]$	$a [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	Kristallitgröße [nm]	Strain [-]
P 141, H 4	R-3cH	345,91	5,482	13,292		
P 184, H 4	R-3cH	344,72	5,477	13,269		
P 255, H 4	R-3cH	344,61	5,479	13,254		
P 326, H 4, 1150	R-3cH	344,27	5,476	13,259	60,2	0,2103
P 326, H 4, 1300	R-3cH	345,24	5,482	13,262	251	0,0426
Co3O4 K	Fd-3m:2	527,85	8,082		94,2	0,0000
Co3O4 LM 20	Fd-3m:2	528,12	8,083		24,9	0,0453

Tabelle 5: Parameter der Elementarzellen der über XRD vermessenen Pulver

Aus den XRD-Messungen ging außerdem hervor, dass P 141 La_2O_3 (0,59 wt%), P 184 Co_3O_4 (0,51 wt%) und P 255 Co_3O_4 (0,63 wt%) enthält. Aus den bestimmten Kristallitgrößen ist erkennbar, dass über die pulsierende Sprühpyrolyse die kleinsten Kristallite erzeugt werden können. Nur durch die Self-Combustion-Synthese konnten Kristallite in gleichen Größenordnungen und teilweise kleinere erhalten werden. Keramische Methoden liefern im Vergleich immer größere Kristallite und damit verbunden kleinere BET-Oberflächen. Die Größe der Kristallite nimmt mit steigender Kalzinierungstemperatur stark zu wie am Beispiel von P 326 von 60,2 auf 251 nm bei Erhöhung der Temperatur von 1150 °C auf 1300 °C. Gleichzeitig nehmen die Mikroverzerrungen ab. Damit sinken auch die Aktivitäten der Katalysatorpulver. Die Kalzinierungstemperatur sollte deshalb immer so gering wie möglich

5.1 Katalysatorpulvercharakterisierung - Pulverröntgendiffraktometrie

sein. Es muss jedoch sichergestellt werden, dass die gewünschte Phase ausgebildet wird, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Diese Anpassung der Kalzinierungstemperatur war im Umfang der Arbeit nicht möglich. In der Abbildung 19 sind die Pulverröntgendiffraktogramme der vermessenen Pulver P 141, P 184 und P 255 dargestellt.

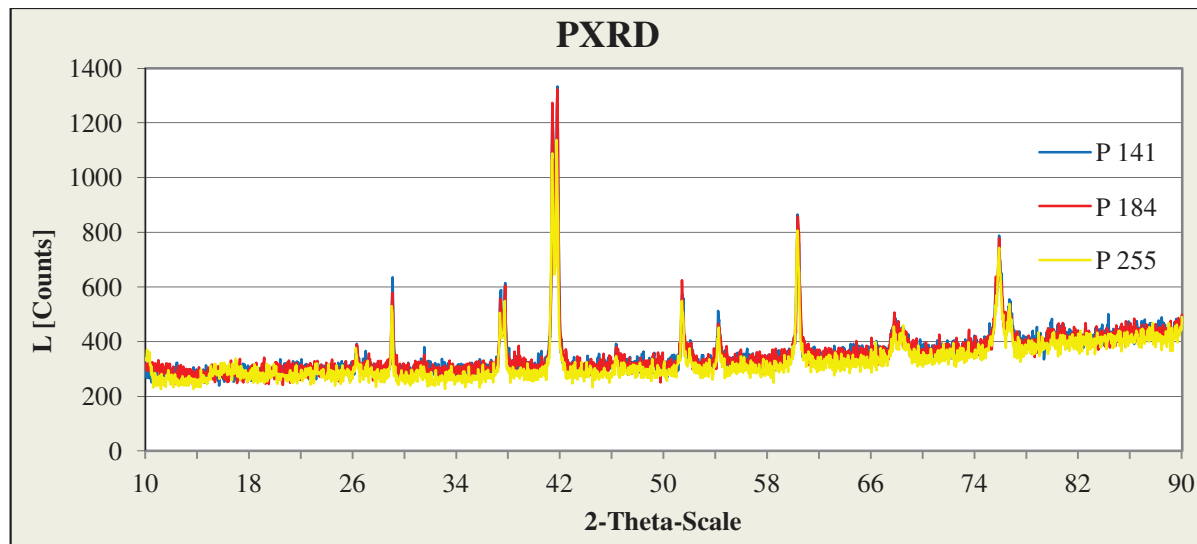


Abbildung 19: Pulverröntgendiffraktogramme der Pulver P 141, P 184, P255

Die übrigen Messdaten befinden sich im Anhang Experimentelle Daten in den Tabellen T3 - T6 und den Abbildungen A1 - A4.

5.2 Partikelgrößenanalyse und BET-Messungen

Um die Pulver in ihrer katalytischen Aktivität vergleichen zu können, muss sichergestellt werden, dass sich die katalytisch aktiven spezifischen Oberflächen der Proben im gleichen Bereich befinden. Dazu wurden zunächst Partikelgrößenverteilungen der Pulver durch Laserbeugungsanalysen in einer wässrigen Suspension mittels eines Partikelsizers bestimmt.

Bezeichnung	d10 [μm]	d50 [μm]	d90 [μm]
P 141, H 4, 1150	0,76	2,48	10,15
P 184, H 4, 1150	0,81	2,14	11,73
P 255, H 4, 1150	0,70	2,36	10,95
P 320, H 4a, 1150	0,88	2,28	6,67
P 320, H 4a, 1300	1,27	3,72	14,13
P 321, H 4b, 1150	0,90	2,62	8,08
P 321, H 4b, 1300	1,49	4,16	13,97
P 322, H 4c, 1150	0,68	2,20	5,81
P 322, H 4c, 1300	0,71	1,92	4,35
P 323, H 4d, 1150	0,56	1,71	4,25
P 323, H 4d, 1300	1,00	2,79	8,92
P 326, H 4, 1150	1,00	2,89	7,81
P 326, H 4, 1300	1,68	4,96	22,91
Co ₃ O ₄ K	1,03	9,13	16,70
Co ₃ O ₄ LM 450	0,82	3,21	8,50
Co ₃ O ₄ LM 500	0,82	3,23	8,50
Co ₃ O ₄ LM 550	0,77	2,83	7,49
Co ₃ O ₄ LM c(hoch	0,85	3,13	8,45
Co ₃ O ₄ LM 20	0,86	2,98	6,86

Tabelle 6: Partikelgrößenverteilung Pulver für 10, 50 und 90 % Durchgang

Mit steigender Kalzinierungstemperatur kommt es zum Zusammensintern von mehreren kleinen zu einem großen Partikel. Die Größe der Partikel nimmt zu und damit die spezifische Oberfläche der Pulver ab (Tabelle 6). Eine Übersicht aller vermessenen Pulver befindet sich im Anhang Experimentelle Daten in den Abbildungen A5 - A7. Das synthetisierte Pulver P 255 besitzt eine spezifische Oberfläche von 1,7 m²/g, die restlichen Pulver liegen im vergleichbaren Bereich von 1,2 m²/g - 2,2 m²/g. Durch die Formgebung erfolgt eine Reduzierung der Oberfläche (Tabelle 7).

5.2 Katalysatorpulvercharakterisierung - Partikelgrößenanalyse und BET-Messungen

Bezeichnung/Form	BET [m ² /g]	Porosität [%]	Porendurchmesser d50 [µm]
P 141, H 4, G 126	0,433	24,03	0,63
P 184, H 4, G 129	0,51	24,64	0,43
P 184, H 4, G 129 B	0,177	4,36	0,27
P 184, H 4, G 130	0,58	29,32	0,44
P 255, H 4, G 131	0,59	31,09	0,66

Tabelle 7: Untersuchungen zur BET-Oberfläche und der Porosität der Perowskitgranulate

Der mittlere Korndurchmesser von Co₃O₄ K beträgt 10,02 µm und der von Co₃O₄ LM 20 3,27 µm. Das reine Co₃O₄ LM 20-Pulver hat eine spezifische Oberfläche von 37,55 m²/g. Die auf den Schaum aufgetragene Schicht, also das Co-Pulver mit Binder, hat eine spezifische Oberfläche von 58,11 m²/g. Die Ursache hierfür ist, dass der verwendete Binder selbst eine spezifische Oberfläche von ca. 200 m²/g besitzt. Dies führt zu einer verbesserten Dispersion der Spinellkristallite und es ist davon auszugehen, dass der Zugang zu den aktiven Zentren des Katalysators durch den verwendeten Binder eher positiv beeinflusst wird.

Die über die Self-Combustion-Synthese hergestellten Pulver haben eine Partikelgröße von 50 bis 120 µm. Hier wird der Unterschied zwischen den gemessenen Kristallitgrößen von ca. 25 nm sehr deutlich. Durch die kleinen Kristallite in Verbindung mit der hoch porösen Partikelstruktur wird die Oberfläche des einzelnen Partikels stark erhöht. Trotz der vergleichsweise großen Partikel besitzen diese Pulver für Mischmetalloxide sehr hohe spezifische Oberflächen zwischen 30 und 50 m²/g.

5.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Als Rasterelektronenmikroskop (REM) (Scanning Electron Microscope SEM) bezeichnet man ein Elektronenmikroskop, bei dem ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster (Raster) über das vergrößert abzubildende Objekt geführt wird und Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes des Objekts genutzt werden. Die mit einem Rasterelektronenmikroskop erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektoberflächen und weisen eine hohe Schärfentiefe auf. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt bei circa 1000000:1 [174].

Der Elektronenstrahl wird durch eine Elektronenquelle erzeugt. Es handelt sich dabei um einen haarnadelförmig gebogenen Draht aus Wolfram oder einen Lanthanhexaboridkristall. Dieser wird erhitzt und emittiert Elektronen (Glühkathode), die dann in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 8 – 30 kV beschleunigt werden.

Das Rasterelektronenmikroskop basiert auf der Abtastung der Objektoberfläche mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls. Der komplette Vorgang findet normalerweise im Hochvakuum statt, damit Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Gasphase vermieden werden. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt der Objektoberfläche fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt, sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit des Objekts geben. Die Intensität des Signals wird ausgewertet. Der Primärelektronenstrahl wird nun wie bei einem Fernsehgerät zeilenweise über die Oberfläche des Objekts geführt, während das Signal in Grauwertinformationen umgewandelt und synchron auf dem Bildschirm dargestellt wird. Sind alle Zeilen des Bildes abgetastet, fängt das Rastern wieder am oberen Bildrand an und ein neues Bild wird erzeugt.

Am besten zu detektieren sind die von den Elektronen des Strahls (Primärelektronen) in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts erzeugten Sekundärelektronen (SE). Sie haben eine Energie von einigen Elektronenvolt (eV) und können von einem Everhart-Thornley-Detektor detektiert werden. Aufgrund ihrer niedrigen Energie stammen sie aus den obersten Nanometern der Oberfläche und bilden somit die Topografie des Objektes ab. Flächen, die zum Detektor geneigt sind, erscheinen heller als Flächen, die vom Detektor abgewandt sind (Flächenneigungskontrast).

5.3 Katalysatorpulvercharakterisierung - Rasterelektronenmikroskopie

Daneben gibt es weitere Kontrastmechanismen wie Kantenkontrast, Aufladungskontrast und dem Abschattungskontrast. Allgemein entsteht der Eindruck, als würde das Objekt von oben betrachtet, während es aus der Richtung des Detektors beleuchtet wird. Das Volumen, in dem Sekundärelektronen generiert werden, ist vergleichsweise klein. Deshalb erlauben diese Aufnahmen eine sehr hohe Auflösung von wenigen Nanometern. Da in der heterogenen Katalyse Reaktionen an der Oberfläche stattfinden, ist es wichtig, möglichst viele Informationen über diese zu sammeln.

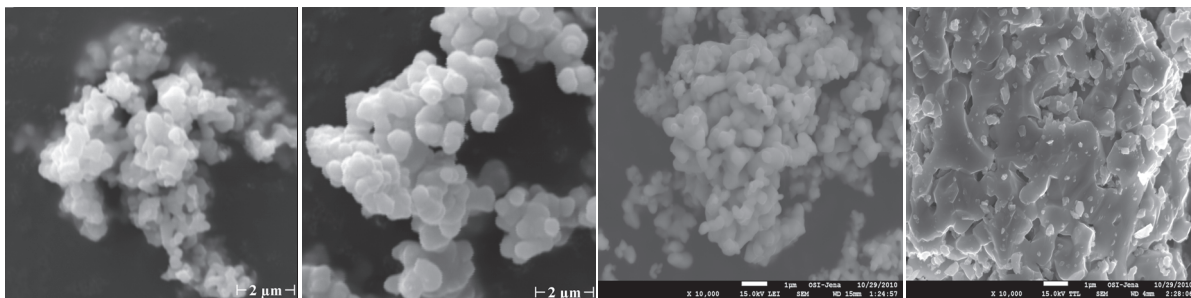


Abbildung 20: REM-Aufnahmen $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$: Pechini-Methode, Polyol-Methode, keramische Methode (P 141), keramische Methode (P 255)

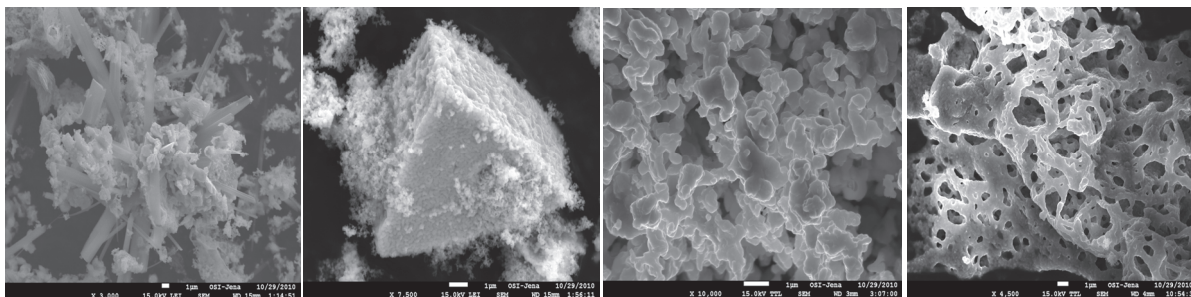


Abbildung 21: REM-Aufnahmen $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$: EDTA-Methode, hydrothermale Methode, keramische Methode im Mikrowellenofen, Self-Combustion-Methode

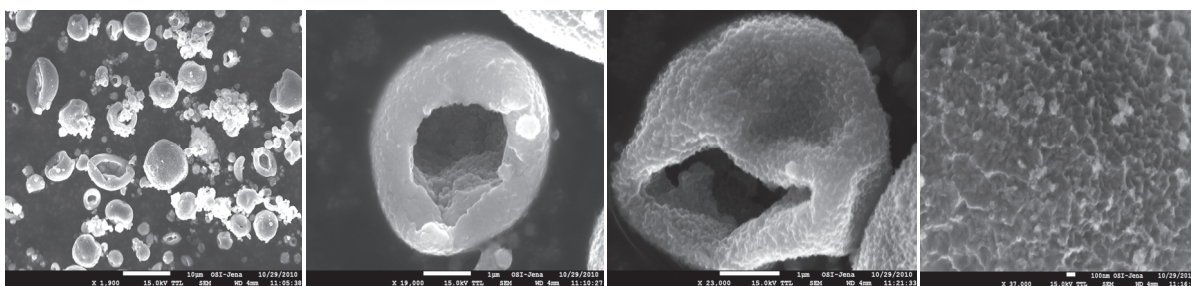


Abbildung 22: REM-Aufnahmen Co_3O_4 LM bei verschiedenen Vergrößerungen

Wie aus den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zu erkennen ist, bestimmt die Synthesemethode die Oberflächenstruktur sowie Größe und Form der Partikel. Mit der Pechini-, der Polyol- und der keramischen Methode erhält man eher kugelförmige Partikel

mit einer Größe von ca. 500 nm, die kleine oder große unregelmäßige Agglomerate bilden. Die Verbindung P 255 zeigt im Vergleich zur Probe P 141 starke Sintererscheinungen (Abbildung 20), wodurch die Kugelformen ineinander verschmelzen und verschwinden. Die keramische Methode im Mikrowellenofen weist ähnliche Strukturen auf, jedoch kommen sowohl einzelne kugelförmige Partikel als auch große versinterte Partikel gleichzeitig vor. Abbildung 21 lässt die Vielfalt der Formen erkennen, die in Abhängigkeit der Synthesemethode erhalten werden können. Durch die EDTA-Methode werden Kristallstrukturen, durch die hydrothermale Methode trigonale Pyramiden und durch die Self-Combustion-Methode Schaumstrukturen erhalten.

Bei den über die pulsierende Sprühpyrolyse erhaltenen Co-Spinellpulver (Abbildung 22) entstehen kugelförmige und ringförmige Strukturen. Je nachdem wie schnell das Wasser beim Sprühvorgang verdunstet wird, platzen die Kugeln auf (3. Bild) und wandeln sich in Ringe um. Die im Bild 4 stark vergrößerte Oberfläche einer Kugel ist im Vergleich zu allen übrigen Methoden sehr unregelmäßig. Inwieweit dieser Sachverhalt auf die extrem kurzen Reaktionszeiten oder den pulsierenden Betrieb zurückzuführen ist, kann nicht gesagt werden.

5.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Diese Untersuchungen sind notwendig, um die Unterschiede der Phasenzusammensetzung zwischen Oberfläche und Bulk zu charakterisieren. Formal gleiche Phasen, die aus Analysen des Bulkmaterials bestimmt werden können, besitzen teilweise wesentliche Unterschiede durch abweichende Zusammensetzungen an der Partikeloberfläche. Da diese bestimmend für die Aktivität eines Katalysators ist, muss deren Zusammensetzung genau definiert sein. Die Photoelektronen, die durch die Strahlung aus dem Festkörper austreten, weisen eine bestimmte kinetische Energie auf. Daraus kann die Bindungsenergie des Elektrons, die für jedes Atom beziehungsweise Orbital charakteristisch ist, bestimmt werden. Indem die Elektronen einer Mindestenergie über einen Sekundärelektronenvervielfacher detektiert werden, kann eine Aufnahme eines Spektrums mit der Intensität in Abhängigkeit von der Bindungsenergie erfolgen (Abbildungen A8 und A9). Ausschnitte dieses Spektrums für die Sauerstoff- und Cobaltbanden der Verbindungen Co_3O_4 K und Co_3O_4 LM 20 sind in Abbildung A10 dargestellt. Somit ist eine direkte qualitative Analyse möglich. Durch die Auswertung der Flächen kann eine Quantifizierung der einzelnen Elemente auf der Oberfläche erfolgen. Es ist ebenfalls möglich, die Art der aktiven Sauerstoffspezies zu bestimmen [159, 175]. Zu beachten ist, dass bei der Auswertung der Flächen die Untergrundstrahlung, die durch die Sekundärelektronen entsteht, abgezogen wird und die elementspezifischen Photoionisationsquerschnitte Berücksichtigung finden. Die durchgeführten Messungen erfolgten mit fokussierter monochromatischer $\text{Al K}\alpha$ -Strahlung ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) mit dem Gerät Quantum 2000 (PHI Co. Chanhassan, MN, USA). Die Auswertung der Spektren (Basislinienkorrektur, Gauss-Lorentz-Fit, Flächenberechnung) erfolgte mit Hilfe des Programms Peakfit.

In der nachfolgenden Tabelle 8 sind die aus Abbildung A10 erhaltenen Flächen den jeweiligen Elementen und den chemischen Bindungen zugeordnet, aus denen diese Flächen resultieren. Die Zuordnung erfolgte über die Spektrendatenbank von NIST. Die Perowskitspektren enthielten mehrere Banden, die über dieses Programm nicht ausreichend genau integriert werden konnten. Außerdem konnten einige Banden nicht zugeordnet werden. Deshalb wurde für diese Verbindungen auf eine ausführliche Auswertung verzichtet.

5.4 Katalysatorpulvercharakterisierung - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

	Bindungsenergie [eV]	Fläche [a.u.]	Element	Chemische Bindung
Co				
Co₃O₄ K	780,69	4255,3	Co2p3/2	Co ₃ O ₄
	784,71	68086,5	Co2p3/2	Co ₃ O ₄
	799,02	67480,6	Co2p1/2	Co ₃ O ₄ /Co(OH) ₂
Co₃O₄ LM 20	778,84	37747,5	Co2p3/2	Co ₂ O ₃
	780,58	35767,1	Co2p3/2	Co ₃ O ₄
	785,35	22327,3	Co2p3/2	Co ₃ O ₄
	794,67	27371,6	Co2p1/2	Co ₃ O ₄
	Bindungsenergie [eV]	Fläche [a.u.]	Element	Chemische Bindung
O				
Co₃O₄ K	530,37	982,8	O1s	Ion O ²⁻ /Co ₃ O ₄
	534,42	36000,7	O1s	O ₂ -oxo-Spezies
Co₃O₄ LM 20	528,77	18292,4	O1s	O ₂ -oxo-Spezies
	530,33	27514,5	O1s	Ion O ²⁻ /Co ₃ O ₄

Tabelle 8: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den XPS-Messungen

Wie dargestellt, enthält die Verbindung Co₃O₄ LM 20 eine zusätzliche Co-Bande bei einer Bindungsenergie von 778,8 eV, die aus der Bindung vom Co³⁺-Ionen mit Sauerstoff stammt. Da dieser Anteil der Fläche nicht unerheblich ist (30,6 %), sollte der Anteil an Co³⁺-Ionen wesentlich höher sein als in der Verbindung Co₃O₄ K. Dadurch sollte laut den bereits diskutierten theoretischen Annahmen das Pulver Co₃O₄ LM 20 katalytisch aktiver sein als das Pulver Co₃O₄ K. Durch die geringere Bindungsenergie des Cobalts an den Sauerstoff sollte gleichzeitig die Sauerstoffmobilität erhöht werden. Auch beim Sauerstoff liegen die Bindungsenergien niedriger. In den beiden Verbindungen treten zwei verschiedene Sauerstoffspezies bei 534,4 und 528,8 eV auf. Der als Ion O²⁻ bezeichnete Sauerstoffanteil ist im Pulver Co₃O₄ LM 20 wesentlich höher als im Pulver Co₃O₄ K.

Aus den quantitativen Analysen geht hervor, dass sowohl bei der Verbindung Co₃O₄ K als auch bei der Verbindung Co₃O₄ LM 20 der Anteil des Sauerstoffs auf der Oberfläche geringer ist als im Bulk. Im Bulk liegt das Atomverhältnis Co:O bei 42,9:57,1, an der Oberfläche der Probe Co₃O₄ K bei 63,6:36,4 und an der Oberfläche der Probe Co₃O₄ LM 20 bei 55,5:44,5. Der erhöhte Anteil des Sauerstoffs auf der Oberfläche der Probe Co₃O₄ LM 20 im Vergleich zur Probe Co₃O₄ K sollte auch hier ein Hinweis für eine erhöhte katalytische Aktivität dieses Pulvers sein.

5.5 Suszeptibilität

5.5.1 Magnetische Suszeptibilität (Permeabilität)

Es gibt verschiedene Messmethoden zur Bestimmung der komplexen Permeabilität eines Materials. Ein Standardverfahren ist die Methode durch S-Parameter-Bestimmung mittels eines Netzwerkanalysators und einer anschließenden Berechnung, wie sie zum Beispiel Nakamura verwendet [176, 177]. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Permeabilität von Nanomaterialien kleiner als die des gleichen makroskopischen Materials ist [178].

Zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität wurden die pulverförmigen Proben in Gelatine kapseln eingebracht. Nach der Befestigung an einem nichtmagnetischen Halter erfolgte die Messung mit einem MPMSR-5S-SQUID-Magnetometer der Firma Quantum-Design. Es wurde bei zwei verschiedenen magnetischen Feldstärken in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Die Temperaturen lagen zwischen 2 K und 400 K und die Messung erfolgte im Abstand von 10 K. Mit den erhaltenen magnetischen Suszeptibilitäten wurden die Bohrschen Magnetone und die Größe $\chi_{\text{mol}}T$ für Co-Spinellverbindungen berechnet. Um die Art des Magnetismus zu bestimmen, wurde $\chi_{\text{mol}}T$ gegen die Messtemperatur aufgetragen und die Graphen ausgewertet. Aus dem Kurvenverlauf kann man die Art des Magnetismus erkennen. Bei $\chi_{\text{mol}}T$ gleich Null handelt es sich um einen diamagnetischen Stoff. Ist $\chi_{\text{mol}}T$ konstant, handelt es sich um einen paramagnetischen Stoff. Die vermessenen Verbindungen Co_3O_4 K und Co_3O_4 LM 20 weisen bei Raumtemperatur ein ähnliches und annähernd lineares M-H-Verhalten auf. Die Curie-Temperaturen der Proben liegen bei ca. 40 K und oberhalb dieser Temperatur liegt immer ein paramagnetisches Verhalten vor (Abbildung A11). Die errechneten Massesuszeptibilitäten liegen für Co_3O_4 K bei $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ und Co_3O_4 LM 20 bei $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Da die Permeabilität der verwendeten Katalysatorpulver nur im Bereich von Raumtemperatur bis zur katalytischen Oxidationstemperatur bei quantitativem Umsatz für diese Arbeit von Bedeutung ist, sollte das magnetische Verhalten der Perowskite vertiefend untersucht werden. Diese Verbindungen weisen oft höhere Curie-Temperaturen und die für das zusätzliche Temperaturoffset in elektromagnetischen Wechselfeldern verantwortliche Eigenschaft des Ferromagnetismus auf. Es erfolgten zum einen Messungen zur Magnetisierbarkeit der Proben P 141 und P 255 bei Raumtemperatur und verschiedenen magnetischen Feldstärken, zum anderen die Magnetisierbarkeit in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter Feldstärke in einem Hochtemperatur-Set-up (Abbildung 23).

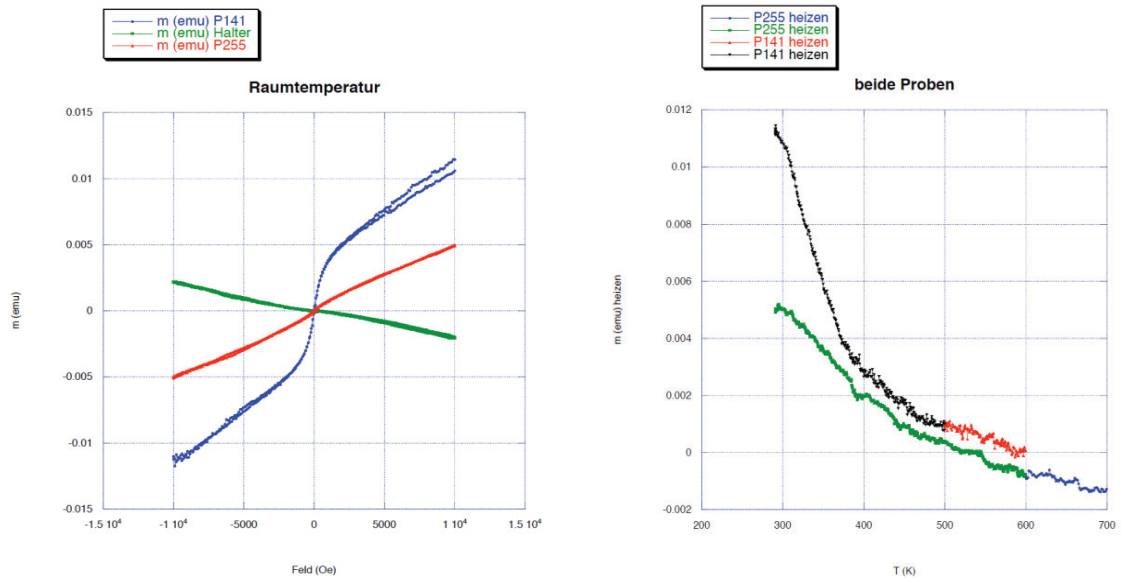


Abbildung 23: Ergebnisse der Messungen zur Magnetisierung von P 141 und P 255 in Abhängigkeit von der Feldstärke und der Temperatur

Prinzipiell ist auch hier ein Unterschied zwischen den beiden Proben P 141 und P 255 feststellbar. Das Pulver der Probe P 141 scheint ein Gemisch aus einer ferro-/ferrimagnetischen und paramagnetischen Phase zu sein, das heißt, es kommt zu einer Überlagerung der Schleife und einem linearen Anteil. Die paramagnetische Phase überwiegt. H_c der Probe ist 3,8 kA/m. Die spezifische Magnetisierung der Probe bei einem Feld von 1,5 T ist ca. $3,0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und die geschätzte spezifische Magnetisierung des ferrimagnetischen Anteils umfasst davon ca. ein Drittel. Die Curie-Temperatur der ferrimagnetischen Phase liegt bei ca. 395 K.

P 255 ist fast rein paramagnetisch mit einer spezifischen Magnetisierung der Probe bei 1,5 T von $1,65 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Eine ferrimagnetische Phase deutet sich lediglich an.

5.5.2 Elektrische Suszeptibilität (Permittivität)

Bei den Untersuchungen zum Einkoppelverhalten standen die Gesichtspunkte der Katalysatorweiterentwicklung und der Maßstabsvergrößerung im Mittelpunkt. Tabellenwerte für Permittivitäten sind in einem ausreichenden Maß für organische Verbindungen, da hier die Messung wesentlich einfacher erfolgen kann und keine magnetischen Verluste auftreten, sowie für reine Metalle zu finden.

Definitionsgemäß beschreibt die Eindringtiefe (Permittivität) einer elektromagnetischen Welle in ein Medium die Wegstrecke, in der die Wellenamplitude auf $1/e$ (auf ca. 37 %) ihres Anfangswertes gedämpft wurde (Gleichung 48). Die Energie einer Welle verhält sich proportional zum Quadrat der Feldstärke, wodurch sie schneller reduziert wird. In der Eindringtiefe δ sinkt sie bereits auf 13,5 %. In der Tiefe 2δ sind weniger als 2 % der Ausgangsenergie vorhanden. Eine Berechnung der Eindringtiefen in Abhängigkeit der Temperatur ist nicht möglich, da die vorhandenen Literaturdaten über Katalysatormaterialien unzureichend sind. Die vom Katalysator aufgenommene Wirkleistung kann mit Hilfe des Poynting Vektors in seiner zeitabhängigen oder frequenzabhängigen Schreibweise (Gleichungen 49 und 50) berechnet werden.

$$\delta = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'} \left(\sqrt{\left(1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2}\right) - 1 \right)^{1/2}} \approx \frac{\lambda_0\sqrt{\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \quad \text{Gleichung 48}$$

$$\vec{P}(t) = \vec{E}(t) \times \vec{H}(t) \quad \text{Gleichung 49}$$

$$\vec{S}(\omega) = \frac{1}{2} [\vec{E}(\omega) \times \vec{H}(\omega)] \quad \text{Gleichung 50}$$

$$-\oint_S \frac{1}{2} (\vec{E} \times \vec{H}^*) ds = \int_V \sigma |\vec{E}|^2 dV + \frac{1}{2} \omega \int_V (\varepsilon'' |\vec{E}|^2 + \mu'' |\vec{H}|^2) dV + i \frac{1}{2} \omega \int_V (\mu' |\vec{H}|^2 - \varepsilon' |\vec{E}|^2) dV$$

Gleichung 51

Über die Lösung des Integrals (Gleichung 51) erhält man die Wirkleistung P , die sich aus dielektrischen Verlusten P_d , magnetischen Wirbelstrom- P_m und ohmschen Leitungsverlusten P_r zusammensetzt (Gleichungen 52-54). Der Faktor $1/2$ im Integral kürzt sich unter der Annahme einer sinusförmigen elektromagnetischen Welle und der Substitution der elektrischen Feldstärke durch $E_{rms} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\vec{E}|$ als mittlere wirksame Feldstärke heraus.

$$P_{d,Volumenelement} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E_{rms}^2 \quad \text{Gleichung 52}$$

$$P_{m,Volumenelement} = \omega \mu_0 \mu'' H_{rms}^2 \quad \text{Gleichung 53}$$

$$P_{r,Volumenelement} = \sigma_e E_{rms}^2 \quad \text{Gleichung 54}$$

Sie ist ebenfalls über den Verlustwinkel $\tan \delta$, wie in Gleichung 13 dargestellt, beschreibbar. Je größer dieser Winkel ist, desto stärker ist die Wechselwirkung. Messwerte für die Parameter ε' (Dielektrizitätszahl) und ε'' (dielektrischer Verlustfaktor) sind bei höheren Temperaturen nur sehr schwer zugänglich, für die Abschätzung des Einkoppelverhaltens und die Berechnung der Eindringtiefe aber dringend notwendig. Die Pulver wurden am Institut für Chemische Technologie der FhG auf diese Eigenschaften untersucht, da hier die einzige uns bekannte Anlage aufgebaut wurde, durch die auch Messungen bis 300 °C möglich sind. Durch das Einbringen einer Probe in den Resonatorraum kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz, die sich mit dieser Apparatur messen lässt (Abbildung 24). In Abhängigkeit der Verschiebung lassen sich ε' und ε'' bestimmen.

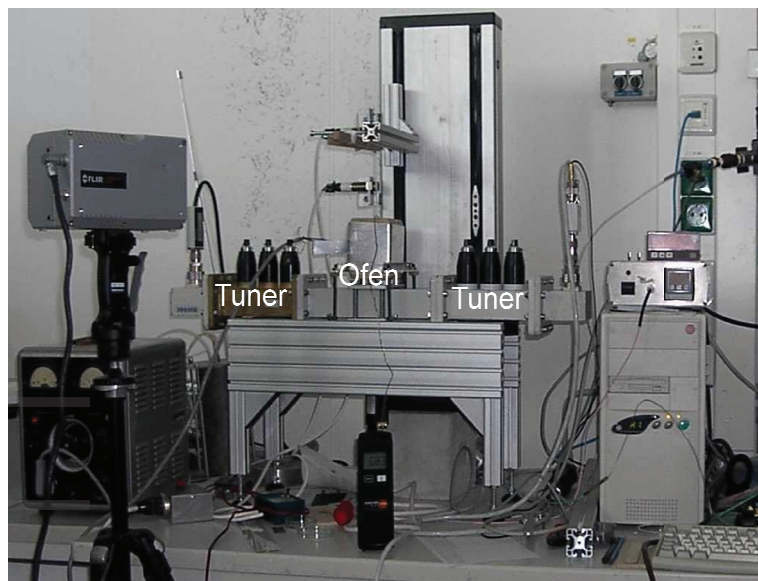


Abbildung 24: Messapparatur zur Bestimmung von ε' und ε''

Die Permittivität eines Materials und damit die Eindringtiefe und dessen Erwärmung im elektromagnetischen Feld sind abhängig von der Temperatur, der Partikelgröße und der Frequenz. Die Eindringtiefe berechnet sich aus ε' und ε'' nach Gleichung 48. Die Abbildungen zeigen die aus den Messwerten (Abbildungen Anhang A12 und A13) für pulverförmige Katalysatorproben berechneten Eindringtiefen (Abbildung 25) und dielektrischen Verlustwinkel (Abbildung 26) in Abhängigkeit von der Temperatur.

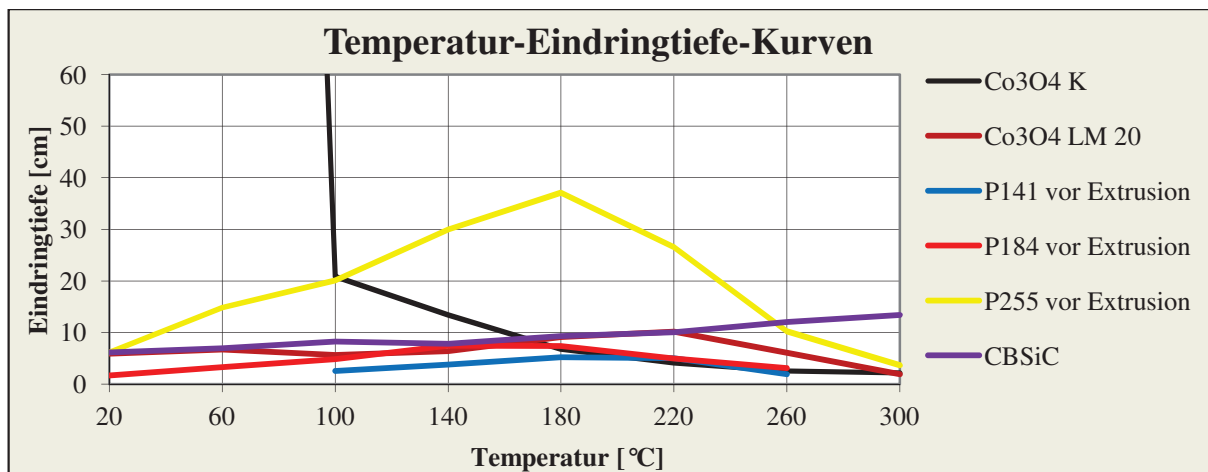


Abbildung 25: Berechnete Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung in Abhängigkeit von der Temperatur bei den verwendeten Katalysator- und Trägermaterialien

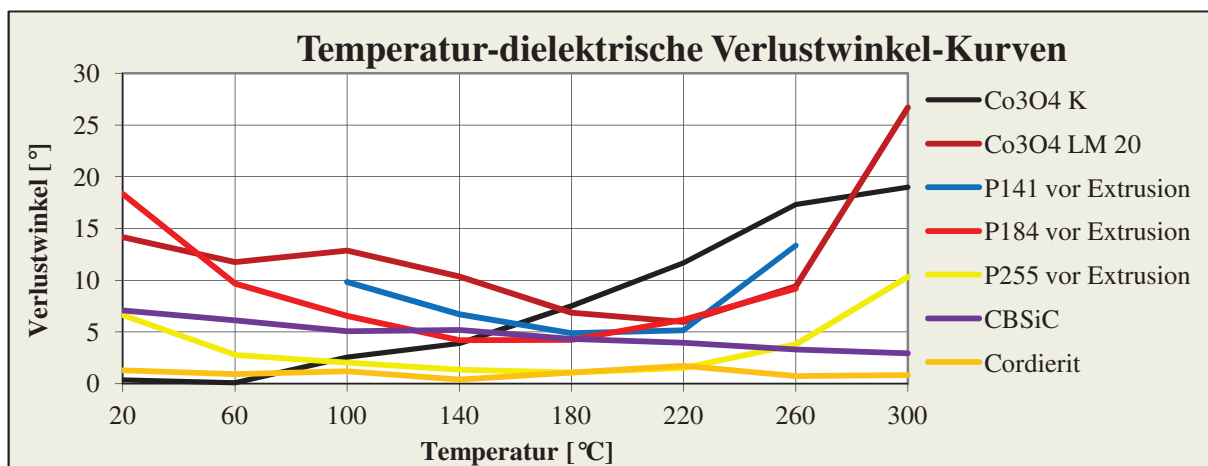


Abbildung 26: Berechnete dielektrische Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur der verwendeten Katalysator- und Trägermaterialien

Je nach Temperatur weist der Co-Spinell die größten Verluste auf. Der Cordierit ist annäherd mikrowellentransparent. Das Perowskitpulver P 141 ist unter den Perowskiten das mit der geringsten Eindringtiefe und dem größten Verlustwinkel von bis zu 13,4 ° bei 260 °C. Das Material SSiC wies zu starke Wechselwirkungen für die verwendete Messapparatur auf. Das Gleiche gilt für das Pulver P141 bei Temperaturen kleiner 100 °C und größer 260 °C.

Bei den vertiefenden Untersuchungen der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sollte auch das Einkoppelverhalten betrachtet werden.

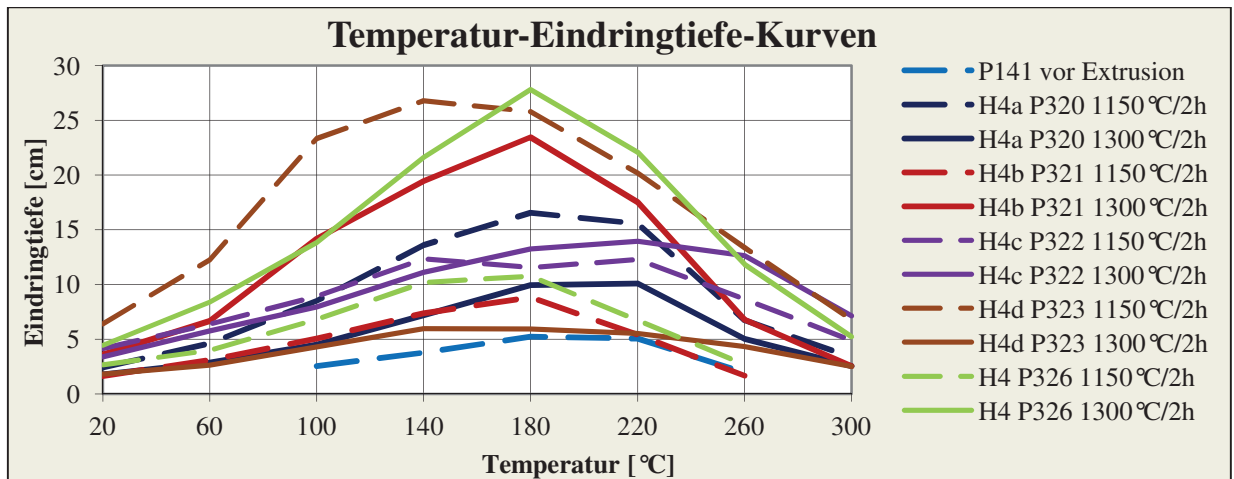


Abbildung 27: Berechnete Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung in Abhängigkeit von der Temperatur der Perowskite mit variierender Zusammensetzung

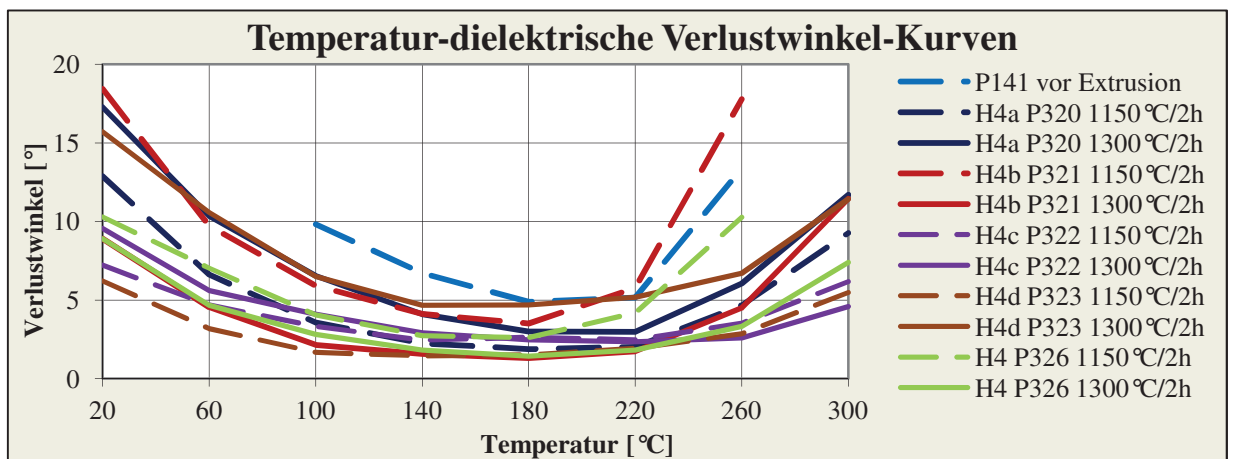


Abbildung 28: Berechnete dielektrische Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur der Perowskite mit variierender Zusammensetzung

Die Ergebnisse der dielektrischen Erwärmung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung (Variation A- und B-Kationen sowie deren Substituenten) zeigen eine nicht erwartete starke Abhängigkeit der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung der Frequenz 2,45 GHz von geringsten Schwankungen in der Zusammensetzung (Abbildungen A14 und A15). Die Probe P 141 weist im Temperaturbereich von 20 bis 220 °C die größten dielektrischen Verluste und damit die geringsten Eindringtiefen auf. Oberhalb dieser Temperatur hat die Verbindung H4b P 321 1150 °C mit dem verringerten La-Gehalt den größten dielektrischen Verlustwinkel. Auch die Kalzinierungstemperatur hat einen großen Einfluss auf den dielektrischen Verlustwinkel. Bei einem vermindertem Sr- oder Mn-Gehalt können sogar entgegen den Erwartungen mit steigender Temperatur die dielektrischen Verluste erhöht werden. Bei den Verbindungen mit vermindertem La- und Co-Gehalt sinkt der dielektrische Verlustwinkel mit steigender Temperatur. Dabei ist zu erkennen, dass gerade

die von uns ausgewählte Verbindung sensibel auf zu hohe Kalzinierungstemperaturen reagiert und der dielektrische Verlustwinkel stark abnimmt. Die Verbindungen mit reduziertem B-Kationenanteil weisen im Durchschnitt geringere dielektrische Verlustwinkel auf.

Da bei der Herstellung von Granulaten aus den Perowskitpulvern ein weiterer Kalzinierungsschritt nach der Extrusion notwendig ist, um dem Granulat eine ausreichende Festigkeit zu verleihen und gleichzeitig die Porosität einstellen zu können, werden die bei 1150 °C hergestellten Pulver teilweise Temperaturen bis zu 1300 °C ausgesetzt. Aus diesem Grund wurden konkret Proben, die bei dieser Temperatur gesintert wurden, für die Messungen mit der variierenden Zusammensetzung herangezogen. Durch die höheren Sintertemperaturen erhöhen sich die Eindringtiefen aufgrund der Verringerung des dielektrischen Verlustwinkels (Abbildungen 27 und 28). Vor diesen Untersuchungen wurde davon ausgegangen, dass eine weitere Temperaturerhöhung, nachdem die perowskitische Phase ausgebildet wurde, keinen weiteren Einfluss auf diese Eigenschaften hat und keine weiteren Veränderungen in der Phase auftreten. Die gesenkten Verluste können durch Erhöhung der Dichte teilweise ausgeglichen werden (Abbildungen A16 und A17). Die als Fragmente bezeichneten zerstoßenen Miniwaben weisen eine höhere Schüttdichte als die Miniwaben selbst auf. Auch ist der große Einfluss der Dichte wieder deutlich zu erkennen.

Die von uns ausgewählte Perowskitverbindung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ist kritisch zu betrachten, da Seiyama et al. [74] gezeigt haben, dass sich ab einem Strontiumgehalt von 20 % auf der A-Kationenseite ein Übergang von der vermehrten Bildung von Mn^{4+} -Kationen zu Sauerstoffanionenfehlstellen vollzieht. Aus unseren Untersuchungen ist hervorgegangen, dass die synthetisierten Perowskite eine unterschiedliche Anzahl dieser Fehlstellen aufweisen, die jedoch synthetisch schwer zu kontrollieren ist. Die Ergebnisse lassen sich somit nicht reproduzieren. Die Steigerung der dielektrischen Verluste der ausgewählten Verbindung ist auf den definierten Sr-Anteil und die Substitution der B-Kationenposition mit Mangan zurückzuführen. Zusätzlich entstehen durch die Sauerstofffehlstellen permanente Dipole, die ebenfalls in erhöhten Verlusten in Form von Wärme resultieren.

Grundlagen für die Berechnung von Eindringtiefen beziehungsweise Wechselwirkungen von Materialien mit elektromagnetischer Strahlung wurden durch Schölmann [179] geschaffen. Thomas Jr. untersuchte die Möglichkeit der Erwärmung von Eisen-Nanopartikeln mit 1 - 100 nm Durchmesser und einer BET-Oberfläche von 50 - 100 m^2/g auf mikrowellentransparenten Trägern [180]. Er konnte zeigen, dass Metallpartikel mit einem Durchmesser von 60 - 80 nm die größte Temperaturdifferenz bei gleicher Leistung erzeugen.

Außerdem wies Thomas Jr. nach, dass sich in Abhängigkeit der Frequenz bestimmte Partikelgrößen stärker erwärmen lassen. So lag für Eisenpartikel bei einer Frequenz von 20 GHz der optimale Partikeldurchmesser bei 80 nm und bei 8 GHz bei 60 nm. Je geringer die Frequenzen, desto kleiner sollten die Partikeldurchmesser sein. Je größer die Frequenzen, desto stärker ist die Erwärmung abhängig von der Partikelgröße. Im Frequenzbereich unterhalb von 4 GHz ist bei den untersuchten Metallen nur noch eine sehr geringe bis gar keine Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser feststellbar. Bei den eingesetzten Mischmetalloxiden treten eher makroskopische Effekte in den Vordergrund. Das beste Erwärmungsverhalten aus der Arbeit von Will zeigten die Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 125 - 200 μm .

Betrachtet man elektrische und magnetische Felder separat in Bezug auf ihre Effekte beim Aufheizverhalten verschiedener Materialien lässt sich feststellen, dass die Erwärmung nicht wie oft in der Literatur beschrieben nur durch dielektrische Verluste generiert wird, sondern auch zu einem wesentlichen Anteil durch magnetische Verluste. Bei vielen Materialien wird sogar ein Großteil der Wärme über magnetische Verluste erzeugt, wie Agarwal et al. [181] nachweisen konnten. Auch bei den von uns eingesetzten Perowskiten ist aufgrund der Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten zu vermuten, dass gerade im unteren Temperaturbereich bis ca. 120 °C (T_c) ein großer Anteil der Wärme auf magnetische Verluste zurückzuführen ist. Sowohl in den magnetischen als auch in den elektrischen Verlusten weist das Pulver P 144 größere Werte auf als das Pulver P 255. Wie hoch der Anteil der magnetischen oder elektrischen Verluste an der Gesamterwärmung ist, konnte nicht geklärt werden.

5.6 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Voraussetzung für die IR-Anregung eines Schwingungsübergangs ist, dass sich das dynamische Dipolmoment während der Anregung ändert. Es ist dabei ausreichend, wenn durch die Anregung ein Dipolmoment entsteht. So lassen sich Schwingungsübergänge mit Hilfe von IR-Strahlung anregen. Mit der Entwicklung der Computertechnik war es möglich, die Fouriertransformation zu automatisieren und schnell auszuführen. Dadurch entstand die Möglichkeit, Fourier-Spektrometer oder auch Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FT-IR) der breiten Anwendung zugänglich zu machen. Bei diesem Verfahren wird nicht nach Wellenlängen separiert gemessen, sondern es wird mit allen Wellenlängen gleichzeitig ein Interferogramm aufgezeichnet. Durch Anwendung der Fouriertransformation kann daraus das Spektrum berechnet werden.

Werden alle Wellenlängen (Kontinuum) des an der Messung beteiligten Lichts überlagert, ergibt sich die vom Detektor erfasste Intensität als Integral über die Bandbreite B der Anordnung. Die Bandbreite ist der nutzbare Wellenzahlbereich eines Spektrometers. Sie umfasst alle von der Lichtquelle zum Detektor gelangenden und im spektralen Empfindlichkeitsbereich des Detektors liegenden Wellenzahlen. Da IR-Lichtquellen wie Globars oder Nernst-Stifte breitbandig emittieren, ist die Bandbreite eines Spektrometers in der Regel durch den Empfindlichkeitsbereich des Detektors, der verwendeten Fenster oder des verwendeten Strahlteilers limitiert.

Es existieren verschiedene Messmethoden, von denen in dieser Arbeit die Transmissionsmessung und die ATR-Messung angewendet wurden. Die heute am häufigsten eingesetzte Technik ist die Transmissionsmessung. Dabei wird eine Probe zum Beispiel in KBr gepresst und mit IR-Strahlung frontal bestrahlt. Ein Teil dieser Strahlung durchdringt die Probe, ein anderer Teil wird von der Probe absorbiert. Für ein repräsentatives Ergebnis müssen die KBr-Plättchen mit einer gleichen Dicke hergestellt werden, in denen gleiche Mengen an Probesubstanz verpresst sind (Abbildung 29).

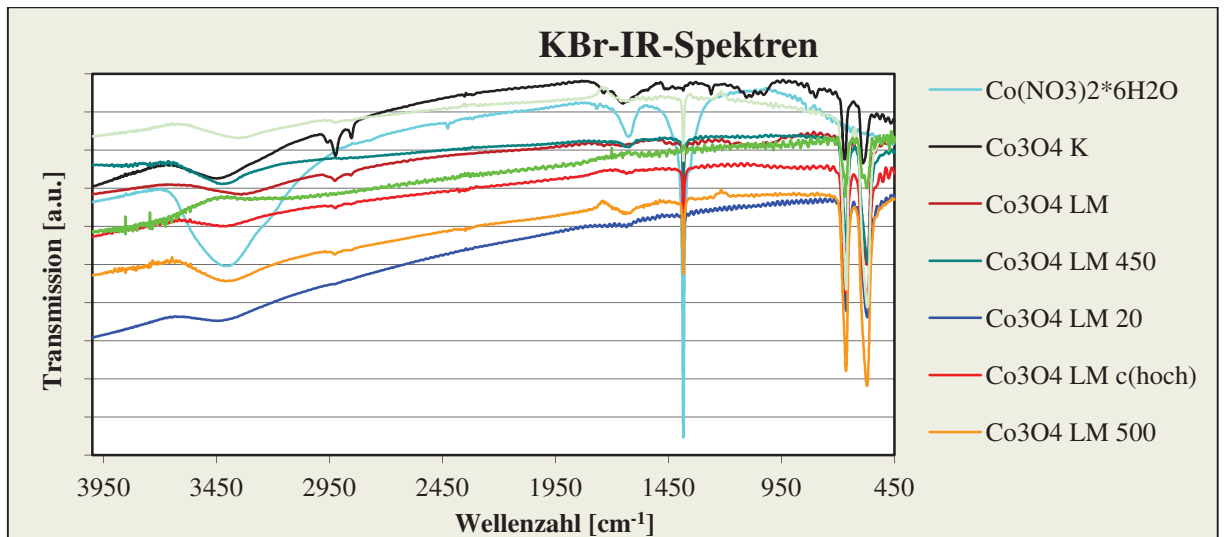


Abbildung 29: Transmissions-IR-Messungen Co-Spinelle

Bei der ATR-Spektroskopie wird die Strahlung in einem Lichtwellenleiter in Totalreflexion geführt. Dabei bildet sich an der Oberfläche dieses Lichtwellenleiters ein evaneszentes Feld aus. Proben werden nun sehr nah an die Oberfläche gebracht, wo sie mit dem evaneszenten Feld wechselwirken können. Die Strahlung, die aus dem Wellenleiter austritt, wird mit einem Spektrometer ausgewertet. Es ergeben sich ähnliche Spektren wie bei der Transmissionspektroskopie. Die ATR-Spektroskopie eignet sich für feste und flüssige Proben und ist weniger aufwendig als die Transmissionspektroskopie, da die Präparation des KBr-Presslings entfällt. Nachteil ist, dass nur bis zu 650 cm⁻¹ statt 450 cm⁻¹ gemessen werden kann und in diesem Bereich auftretende Metalloxidschwingungen nicht detektierbar sind (Abbildung 30). Die Messungen erfolgten an einem Spektrum 100 der Firma PerkinElmer.

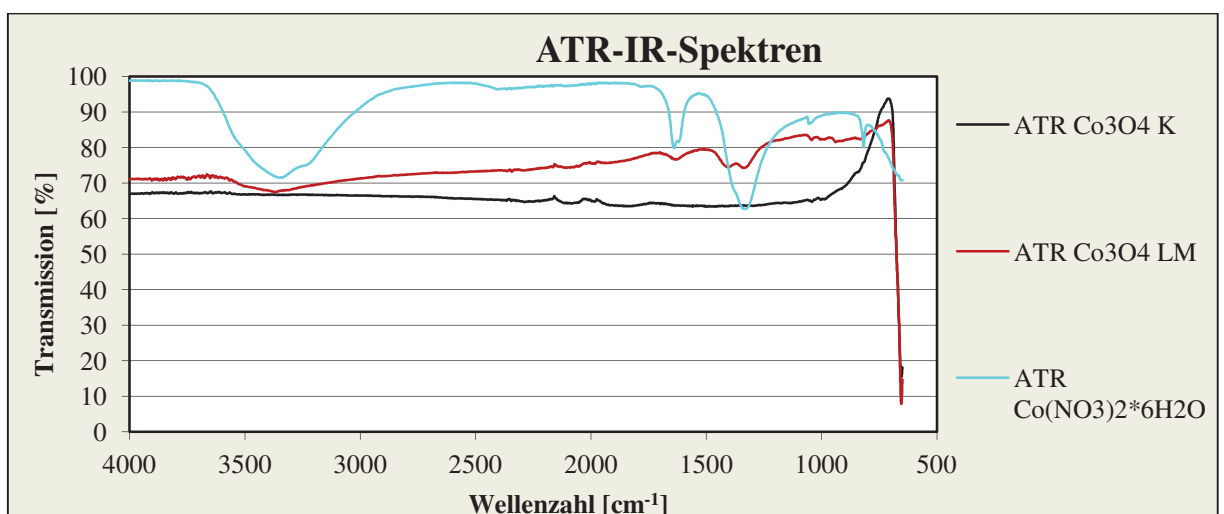


Abbildung 30: ATR-IR-Messungen Co-Spinelle

Die IR-Messungen sollten durchgeführt werden, um nachzuweisen, ob in den synthetisierten Verbindungen noch Nitratreste aus dem Edukt vorhanden sind. Nitrate könnten sich während des Einsatzes als Katalysator bei Temperaturen $> 300\text{ °C}$ zersetzen und NO_x -Gase freisetzen, was zu vermeiden ist. Die dafür repräsentative Bande liegt bei 1384 cm^{-1} . Die Probe Co_3O_4 K enthält kein Nitrat. Die über die pulsierende Sprühpyrolyse hergestellten Pulver besitzen noch einen Restgehalt an Nitraten. Die Banden bei 3400 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} sind charakteristisch für O-H Streck- und Beugeschwingungen des Wassers.

Restnitrate können auf zwei Wege entfernt werden: Zum einen durch thermische Zersetzung, also eine an die Synthese angeschlossene Kalzinierung oder zum anderen durch Lösen der Nitrate und Entfernen der Lösung. Da eine nahezu vollständige Entfernung der Nitrate nur durch Mehrfachwaschungen erfolgen kann, bietet sich eine Soxhlet-Extraktion an. Diese wurde auch durchgeführt und wie in den Abbildungen A18 und A19 im Anhang dargestellt, konnten die Nitrate vollständig entfernt werden. Die Banden bei 670 cm^{-1} und 570 cm^{-1} resultieren aus den Co-O-Schwingungen. Bei diesen Messungen wurde eine Verschiebung (Drift) der Banden des Co-Spinells von 670 cm^{-1} nach 660 cm^{-1} festgestellt. Die Messungen des Drifts in Abhängigkeit der katalytischen Aktivitäten ergaben einen Zusammenhang. Die Messungen der katalytischen Aktivitäten erfolgten parallel und nicht wie hier für den besseren Überblick dargestellt nach der vollständigen Pulvercharakterisierung. Dieses Verhalten sollte durch Raman-Messungen genauer untersucht werden.

Für den Versuchsaufbau wurde ein LabRam HR 800 Spektrometer (Jobin Yvon) in Verbindung mit einem Mikroskop für Rückstreuungsmessungen eingesetzt. Beim Anregungslaser handelt es sich um einen frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser mit 532 nm (Coherent Compass). Das Laserlicht wurde mit Hilfe des Mikroskopobjektivs (Olympus LMPlanFl 50x N.A. 0,5) auf der Probe fokussiert. Die spektrale Zerlegung erfolgte über ein 300-Linien/mm -Gitter. Die Spektren wurden mit einer Peltier-gekühlten CCD-Kamera (charge coupled device) aufgenommen. Die erhaltenen Raman-Spektren der synthetisierten Co_3O_4 -Pulver zeigen vier Banden, die bei ca. 464 , 508 , 602 und 669 cm^{-1} lokalisiert sind (Abbildung A20) und den Schwingungstypen E_g , F_{2g}^1 , F_{2g}^2 und A_{1g} entsprechen [182]. Für diese Untersuchungen wurde nur die Bande bei 669 cm^{-1} mit der größten Intensität in Tabelle 9 ausgewertet.

5.6 Katalysatorpulvercharakterisierung - Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Probe	Co ₃ O ₄ K	Co ₃ O ₄ LM	Co ₃ O ₄ LM Sox.	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Co ₃ O ₄ LM 20	Co ₃ O ₄ LM 450	Co ₃ O ₄ LM 500	Co ₃ O ₄ LM 550	Co ₃ O ₄ c(hoch)
Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Peakposition	683,6	669,2	673,1	1058,9	664,3	681,4	675,1	679,9	680,1
SD	1,5	2,9	1,0	0,1	2,6	0,8	0,5	0,2	1,0

Tabelle 9: Positionen der Bande der Co-O-Schwingung, bestimmt über Raman-Spektroskopie

Der Vergleich der Infrarot- und Raman-Untersuchungen mit den katalytischen Aktivitäten der Pulver erfolgt in Kapitel 7.1. Das hier nicht aufgeführte Co₃O₄-Pulver aus der Self-Combustion-Synthese besitzt eine Bande bei 681 cm⁻¹ und liegt somit zwischen dem über die keramische Methode von Oxiden und den über die pulsierende Sprühpyrolyse hergestellten Pulvern.

5.7 Elementaranalysen

Durch Elementaranalysen kann kontrolliert werden, ob in den hergestellten Mischmetalloxiden noch Verunreinigungen durch Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Halogenverbindungen vorhanden sind. Bei den auf keramischem Weg synthetisierten Perowskiten sind derartige Verunreinigungen nicht zu erwarten, weshalb nur stichprobenartige Kontrollen erfolgten. Bei den über metallorganische Vorstufen hergestellten Pulvern sollte nachgewiesen werden, dass die Zersetzung der organischen Phase vollständig erfolgte und der gesamte Kohlenstoff entfernt wurde. Gerade in den Mischmetalloxiden der über Self-Combustion-Synthesen erhaltenen Proben waren noch hohe Anteile bis zu 1 wt% an Kohlenstoff nachzuweisen, die durch eine Kalzinierung entfernt werden müssen. Kohlenstoff selbst kann katalytisch aktiv sein und deshalb Messergebnisse der katalytischen Aktivitäten verfälschen. Bei einer nötigen Kalzinierungstemperatur von mehr als 500 °C kommt es jedoch zu Sinterungen und dem Ausheilen von Fehlstellen. Setzt man Nitrate als Edukte ein wie in der pulsierenden Sprühpyrolyse, kommt es bei zu geringen Temperaturen zu einer unvollständigen Zersetzung, wie schon über die IR-Spektroskopie gezeigt wurde.

Durch Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) sollte nachgewiesen werden, ob die gewünschte Zusammensetzung eingehalten werden konnte. Gleichzeitig können andere ebenfalls enthaltene Metalle nachgewiesen werden. Für diese Methode werden mindestens 3 g Probenmaterial benötigt. Außerdem ist eine aufwendige Probenpräparation in Form einer Anfertigung eines Presslings mit einer möglichst glatten Oberfläche notwendig. Je nach Qualität dieses Presslings kann es zu Messfehlern von bis zu 5 % kommen. Untersucht wurden die Proben P 141, P 255 des Perowskites und Co_3O_4 K, Co_3O_4 LM 20 des Co-Spinells in dem Messgerät Philips PW 2400. Die stöchiometrischen Verhältnisse der in den Perowskiten enthaltenen Metalle ergeben sich aus den Messwerten in Tabelle 10.

Probe	La	Sr	Mn	Co
theoretisch	0,80	0,20	0,50	0,50
P 141	0,874	0,181	0,474	0,472
P 255	0,845	0,178	0,462	0,515

Tabelle 10: Röntgenfluoreszenzanalysen von P 141 und P 255

In beiden Proben konnten Anteile an Cr (< 0,13 %) nachgewiesen werden. Bei den Co-Spinellen konnte nur auf Verunreinigungen geprüft werden. Hier gab es ebenfalls minimale Verunreinigungen durch Cu (< 0,04 %), Zn (< 0,03 %) und Cr (< 0,02 %). In der Probe Co_3O_4 K konnte zusätzlich Schwefel (< 0,02 %) und in der Probe Co_3O_4 LM 20 Chlor (< 0,01 %)

nachgewiesen werden.

Bei den EDX-Messungen (Tabelle 11) der granulierten Perowskitpulver konnten in fast allen Proben mit Hilfe des Gerätes Apollo XV kleinste Mengen Silizium aus Siliziumdioxid detektiert werden. Dieses stammt von den Staubpartikeln unserer Atmosphäre. Der Eintrag solcher Partikel lässt sich bei den angewendeten Methoden nur schwer vermeiden. Dies ist jedoch nicht notwendig, da die Konzentrationen sehr gering sind und für die hier durchgeführten katalytischen Reaktionen Siliziumdioxid inert sein sollte.

EDX wt%	La	Sr	Mn	Co
theoretisch	59,88	9,44	14,80	15,88
P 141	62,81	8,92	14,43	13,84
P 184	62,94	8,45	14,26	14,35
P 255	62,73	8,26	13,74	15,27

Tabelle 11: Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie der synthetisierten Perowskite $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$

Sowohl die RFA- als auch die EDX-Messungen zeigen einen Überschuss auf der A-Kationenseite, wobei der Anteil an Strontium zu gering, jedoch der von La oberhalb der gewünschten Stöchiometrie liegt.

Da die Perowskite bei Temperaturen von 1150 °C und 1300 °C kalziniert wurden, kann von einer ausreichenden thermischen Stabilität ausgegangen werden. Für den für die katalytischen Oxidationen relevanten Bereich von 20 bis maximal 600 °C ist eine Veränderung des Materials ausgeschlossen. Es kommt lediglich durch die Lagerung an der Luft zu Adsorptionen zum Beispiel von Wasser, was während der Katalyse zu einem geringen Massenverlust von maximal 0,5 wt% mit steigender Temperatur führt. Diese Massendifferenz wurde durch thermogravimetrische Analysen (TGA) bestimmt (Abbildung 31).

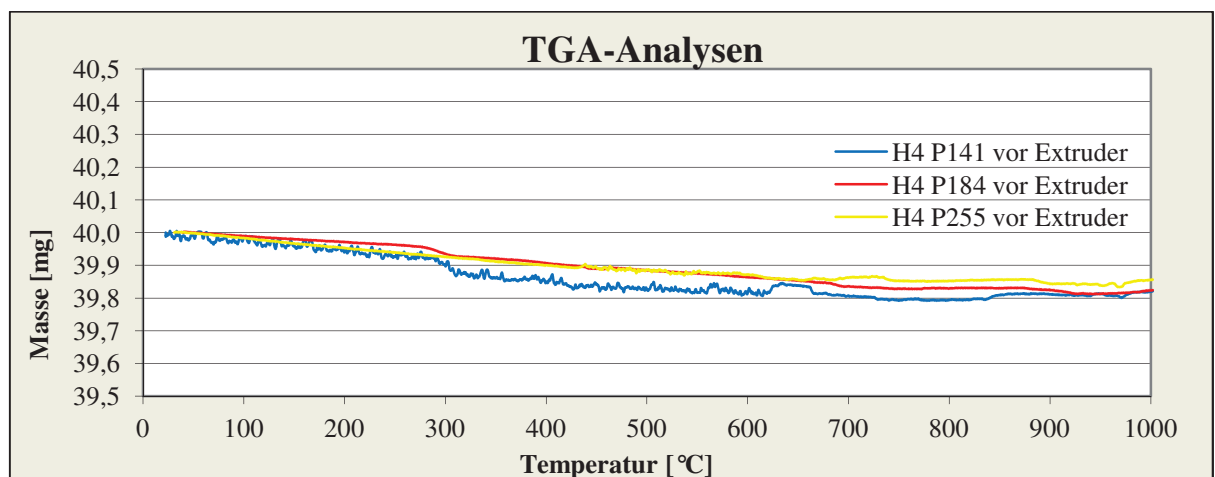


Abbildung 31: Ergebnisse TGA-Messung Perowskitpulver in Luft

5.7 Katalysatorpulvercharakterisierung - Elementaranalysen

Da beim Co-Spinell nur eine kurzzeitige Temperatureinwirkung (200 ms) bei der Synthese angewendet wurde und die Synthesetemperatur 500 °C betrug, sollte eine Überprüfung der thermischen Stabilität erfolgen. Dazu wurde eine TGA- und DTA-Analyse in Luftatmosphäre durchgeführt (Abbildung A21). Die Aufheizrate betrug 10 K/min. Die Probe zeigt eine ständige Abnahme der Masse bis 853 °C. Laut Literatur wird der an die Oberfläche des Co-Spinells gebundene überschüssige Sauerstoff langsam bei Temperaturerhöhung abgegeben. Die katalytische Oxidation sollte deshalb immer bei möglichst geringer Temperatur durchgeführt werden. Bei 853 °C wird Co_3O_4 zu Co_2O_3 oxidiert (Abbildung 32). Diese Reaktion erfolgt reversibel, so dass das Co_3O_4 beim Abkühlen wieder gebildet wird. Die Abnahme der Masse entspricht genau dem Anteil von Sauerstoff, der abgegeben werden muss. Wie zu erkennen ist, bleibt nach der Reduktion die Masse konstant. Es wird weniger Sauerstoff aufgenommen und das Pulver sollte dadurch an Aktivität verlieren.

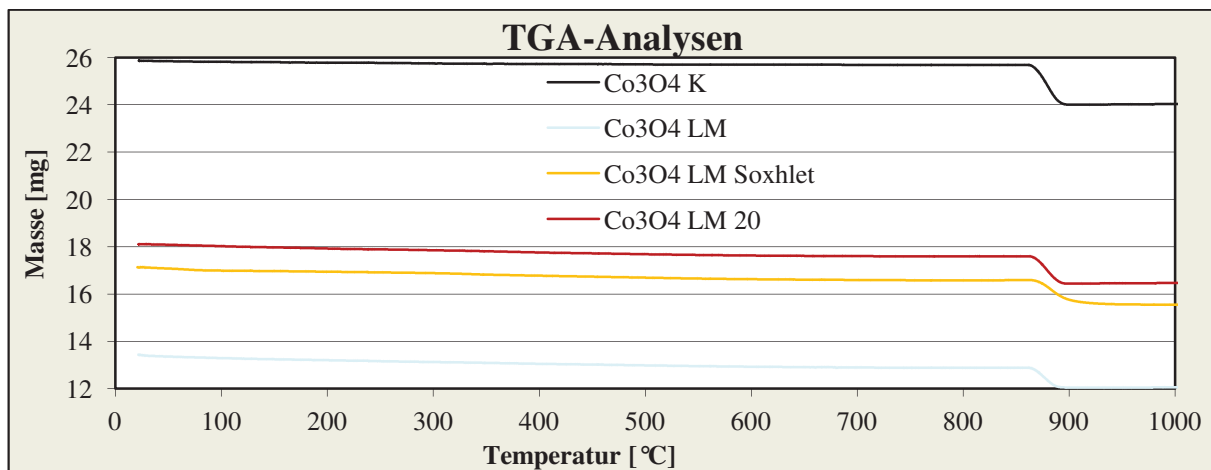


Abbildung 32: Ergebnisse TGA-Messung Co-Spinellpulver in Luft

6 Voruntersuchungen

Durch die Korrelationen von elektrischen und magnetischen sowie stoffspezifischen Eigenschaften von ausgewählten Mischmetalloxiden in Bezug auf das daraus folgende katalytische Verhalten gegenüber Modellverbindungen sollen Voraussetzungen geschaffen werden, die eine Maßstabsvergrößerung in einen industriell relevanten Bereich gestatten.

6.1 Untersuchungen zu Voll- und Trägermaterialien

Bei den Untersuchungen der Perowskite als Vollkatalysatoren wurden als Bauformen in Vorversuchen sowohl Pulver als auch Vollzylinder, Hohlzylinder und Miniwaben mit einer Porosität von 3 % und 30 % eingesetzt. Um zwischen den unterschiedlichen Katalysatorbauformen hydrodynamisch unterscheiden zu können, wurden zunächst Berechnungen über die zu erwartenden Druckverluste angestellt. Die Tabelle 12 zeigt die Parameter für diese Druckverlustberechnung, bestimmt mittels der Gleichungen 55 und 56.

Bestimmung des Partikeldurchmessers als d_{Sauter} und ε (aus Dichte bestimmt):

Form	S [mm ²]	V [mm ³]	d_{Sauter} [mm]	d_{Reaktor} [mm]	ε [-]
Vollzylinder	14,14	3,14	1,33	45	0,39
Hohlzylinder	54,05	30,19	3,35	45	0,33
Miniwabe	138,24	110,6	4,80	45	0,33

Tabelle 12: Parameter für Druckverlustberechnungen an verschiedenen Katalysatorbauformen

Porosität $\varepsilon = 0,375 + 0,34 \cdot \frac{d_S}{d_R}$ [-] Gleichung 55

Druckverlust

Schüttung $\frac{\Delta p}{H} = \frac{k_1 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot \eta_g \cdot w_R}{\varepsilon^3 \cdot d_S^2} + \frac{k_2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot w_R^2}{\varepsilon^3 \cdot d_S}$ [Pa/m] Gleichung 56

Nach Gleichung 56 können die Druckverluste der Granulatschüttungen berechnet werden. Für die Miniwaben ergab sich dabei ein Wert von 5000 Pa/m, was bei einer Schüttbetthöhe von 165 mm einem Druckverlust von 825 Pa entspricht. Der gemessene Wert von 7000 Pa ist bedeutend höher. Nach Überprüfung der Werte des Reaktors ohne Katalysatorschüttung wurde ein Wert von 6000 Pa gemessen, was im Wesentlichen auf den im Quarzglasreaktor eingebauten Frittenboden zurückzuführen ist.

6.1 Voruntersuchungen - Voll- und Trägermaterialien

Die bei den Untersuchungen zur Erwärmung von Trägerschäumen eingesetzten Trägermaterialien wurden nach unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit, thermischer und mechanischer Stabilität und Verfügbarkeit ausgewählt. Das Einkoppelverhalten und die daraus durch den Schaum generierte Wärme im Mikrowellenofen MLS Start wurden unter Aufnahme der Temperatur des Trägers über einen faseroptischen Sensor gemessen. Die Probe wurde in der Mitte des Mikrowellenofens platziert. Die eingesetzten Materialien weisen folgende Reihenfolge der elektrischen Leitfähigkeiten auf (Tabelle 13, Abbildung 33), die mit dem Aufheizverhalten korrelieren sollten:

Material	Elektrische Leitfähigkeit
SiSiC - m (mit Silizium infiltriertes SiC)	sehr gut
SSiC - s (drucklosgesintertes SiC)	gut (< SiSiC)
CBSiC - f (tongebundenes SiC)	mittel (< SSiC)
Cordierit - c ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)	schlecht (< CBSiC)

Tabelle 13: Elektrische Leitfähigkeiten der Trägermaterialien

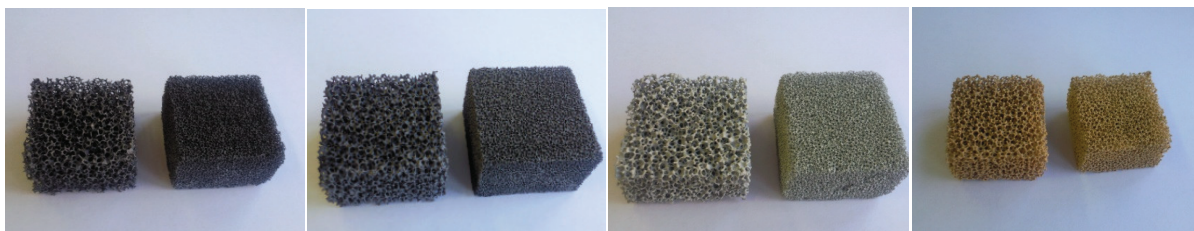


Abbildung 33: Probekörper 30 ppi und 45 ppi v.l.n.r. SiSiC, SSiC, CBSiC, Cordierit

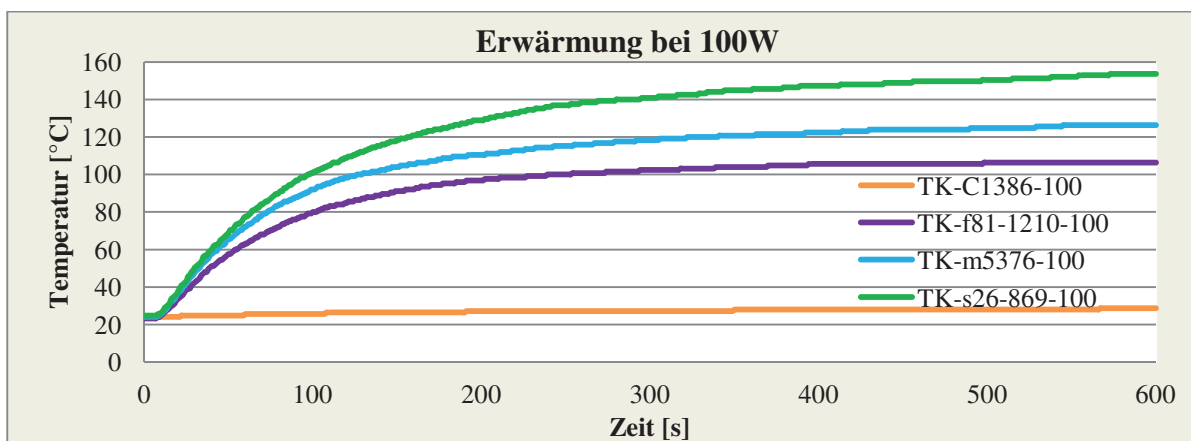


Abbildung 34: Aufheizverhalten für verschiedene Trägerschäume 30 ppi (Linienfarbe: Cordierit (orange); Al_2O_3/SiC (lila); SiSiC (blau); SiC (grün))

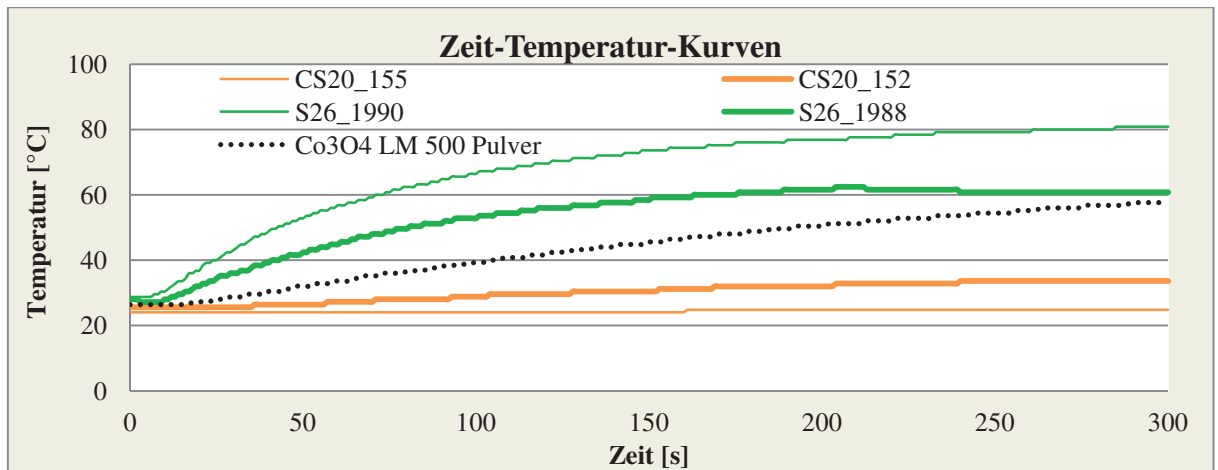


Abbildung 35: Aufheizverhalten für verschiedene Trägerschäume 30 ppi (Linienbreite: mit (dick) oder ohne (dünn) Beschichtung von Co_3O_4 ; Linienfarbe: Cordierit (orange), SiC (grün), Co_3O_4 (schwarz))

Die eingesetzten Trägerschäume wiesen zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse immer die gleichen Massen, Volumina und Porenweiten und damit in gleichen Bereichen liegende Oberflächen auf. Materialspezifische Eigenschaften wie Wärmeübergangskoeffizienten konnten nicht berücksichtigt werden. Es ist bekannt, dass Cordierit ein nahezu mikrowellentransparentes und SiC ein stark mikrowellenaktives Material ist. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erwärmung von Cordierit auf Oxidationstemperaturen nicht möglich ist (Abbildungen 34 und 35). Anders als angenommen zeigt nicht das mit Silizium infiltrierte sondern das reine drucklos gesinterte SiC das beste Erwärmungsverhalten unter den genannten Bedingungen.

Weil nur bereits eingeführte Materialien zur Herstellung der Schäume verwendet werden konnten, besteht in diesem Bereich noch ein großes Forschungs- und Entwicklungspotential. Durch die Anpassung der Schaummaterialien kann das Einkoppelverhalten und die Regelbarkeit von Anlagen verbessert werden. Auf dem Gebiet alternativer neuer energiesparender Materialien, die in der Lage sind, elektromagnetische Strahlung der Frequenz 2,45 GHz effektiv in Wärme umzuwandeln, wird intensiv geforscht. So wird beispielsweise in der Arbeit von Katsuki et al. [183] von $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schäumen berichtet, bei denen das Einkoppelverhalten über den Fe-Gehalt direkt gesteuert werden kann. Ein anderer Ansatz besteht in der Nutzung von Metallnanopartikeln im oder auf dem Trägermaterial, um den Aufheizvorgang zu beschleunigen. Das Metall kann dabei selbst auch katalytisch aktiv sein zum Beispiel Pt. Eine Grundlage für weitere Untersuchungen könnte hier die Arbeit von Zavyalova et al. [184] bilden.

6.2 Untersuchung der dielektrischen Erwärmung in Abhängigkeit von der Partikelgröße und Form

Um die Ergebnisse aus den Messungen zu den Permittivitäten zu bestätigen, welche Katalysatorbauform die Mikrowellenstrahlung am besten einkoppelt, wurden die vier verschiedenen perowskitischen Probekörper Vollzylinder, Hohlzylinder und Miniwabe mit 3 und 30 % Porosität unter gleichen reaktionstechnischen Bedingungen vermessen.

Dies waren: 0,262 L Katalysatorvolumen, 401 g Katalysator, Volumenstrom (ges) = 262 L/h, RG = 1000 h⁻¹, 6500 ppmv Methanol, 50 %-relative Luftfeuchtigkeit

Bei dem für die Erwärmung eingesetzten Mikrowellenofen handelt es sich um das Gerät NE-1846 der Firma Panasonic. Es besitzt durch zwei Magnetronen eine maximale Gesamtleistung von 1800 W, die über ein Schaltnetzteil mit einem Regelungssystem im gesamten Leistungsbereich von zweimal 0 bis 900 W variiert werden kann. Der verwendete Reaktor wird in Kapitel 7.2 im Detail beschrieben.

Die pulverförmige Probe wurde zum Vergleich mit der maximal möglichen Masse von 50 g im ursprünglichen großen Laborreaktor mit Frittenboden bei gleichen Konzentrationen an Methanol und Wasser sowie bei gleicher Raumgeschwindigkeit vermessen. Die Abbildung 36 zeigt das Resultat des Vergleiches.

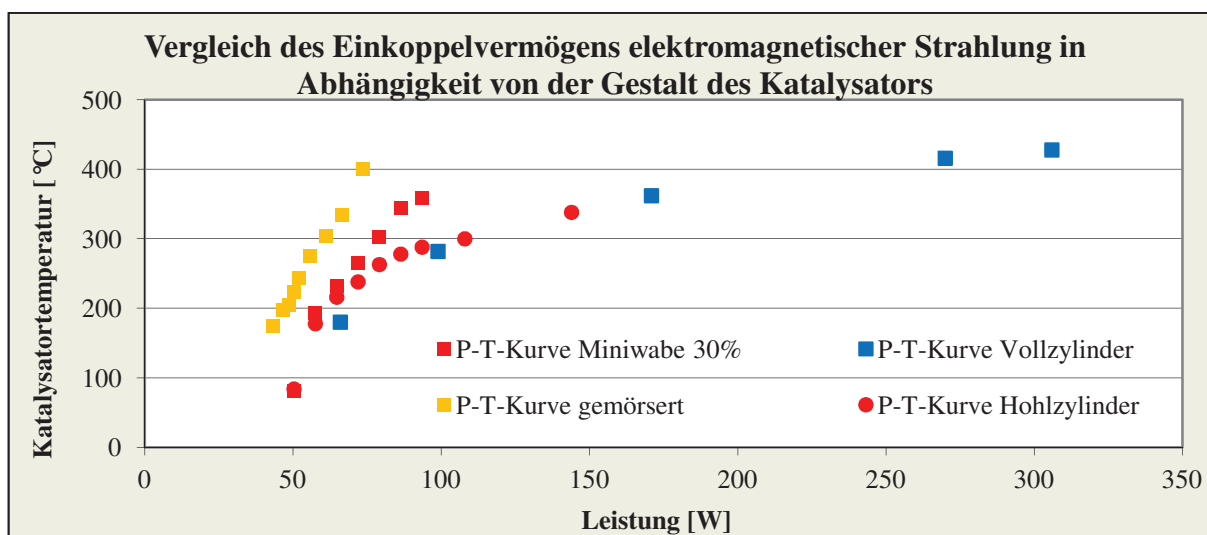


Abbildung 36: Einkoppelverhalten in Abhängigkeit der Bauform bei einfacher Isolierung des Reaktors (3 mm)

Die pulverförmige Probe benötigt eine Leistung von 73,8 W, um eine Temperatur von 400 °C, die Miniwabe von 93,6 W um 354 °C, die Hohlzylinder von 144 W um 342 °C und

die Vollzylinder von 166 W um 359 °C zu erreichen. Dieser Energiebedarf entspricht der vom Netzteil und nicht der vom Katalysator aufgenommenen Leistung.

Da sich pulverförmige Katalysatoren unter technisch relevanten Bedingungen nicht einsetzen lassen, wurden die weiteren intensiveren Untersuchungen mit der Bauform Miniwabe durchgeführt.

Um den Energiebedarf zu minimieren, wurden zwei unabhängige Wege beschritten. Zum einen wurde eine Miniwabe hergestellt, die eine geringere Porosität aufwies. Hier sollte untersucht werden, ob dieses Material bei geringerer Energieaufnahme noch ausreichende Reaktivität besitzt. Zum anderen wurde die Temperatur neben der anfangs beschriebenen Katalysatorbett- und Außentemperatur noch an der Quarzglaswandung, der Isolation und im Gasstrom vor und nach dem Katalysator gemessen, um mögliche Energieverluste zu erkennen und eine Energiebilanz zu erstellen.

Die Ergebnisse mit dem Katalysator in Miniwabenform und geringer Porosität (3 %) waren, verglichen mit dem Katalysator gleicher Bauform und höherer Porosität (30 %), deutlich schlechter. So werden bei einer Raumgeschwindigkeit von 5000 h⁻¹ 6500 ppmv Methanol mit dem Katalysator 30 % Porosität bei 353 °C und einem Energiebedarf von 164 W umgesetzt. Der Katalysator mit 3 % Porosität benötigt dafür 380 °C und einen Energiebedarf von 240 W bei gleicher Masse.

Daraufhin wurden die weiteren Untersuchungen zur Energiebilanzierung nur mit dem Katalysator höherer Porosität durchgeführt.

Da die Partikelgrößen, der Druck während der Extrusion und auch die Kalzinierungstemperatur großen Einfluss auf die Dichte des resultierenden Formkörpers haben, erfolgte eine Untersuchung, die zeigen sollte, wie stark die dielektrische Erwärmung von der Dichte abhängt. Dazu wurde das Erwärmungsverhalten einer Pulverschüttung der Probe P 255 erst bei unterschiedlichen Leistungen und anschließend bei unterschiedlichen Dichten, durch Komprimierung des Pulvers und gleichbleibender Masse untersucht (9,5 g in 3 mL, 4 mL, 5 mL und 7,5 mL).

6.2 Voruntersuchungen - Dielektrische Erwärmung Partikelgröße und Form

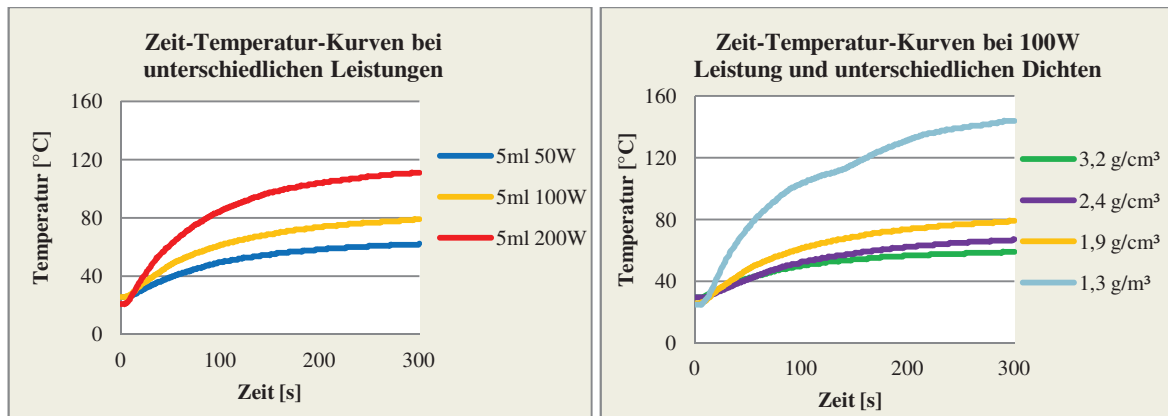


Abbildung 37: Erwärmungsverhalten Katalysatorpulver P 255 in MLS Start mit FO-Sensor bei unterschiedlichen Leistungen und Dichten

Wie zu erwarten, erfolgt die Erwärmung bei einem höheren Energieeintrag pro Zeiteinheit schneller (Abbildung 37). Nach einer von dem Material und der Oberfläche abhängigen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der in dem Körper freigesetzten Wärme und der durch die Oberfläche abgegebenen Wärme ein. Je höher die Leistung, desto höher ist auch die Endtemperatur. Bei der Variation der Dichten ergibt sich ein interessantes Phänomen. Mit sinkender Dichte wurde zwar ein größeres Volumen bestrahlt, dennoch kann bei ca. doppeltem Volumen bei 1,3 g/m³ ein ΔT von 110 K und bei 2,4 g/m³ nur ein ΔT von 40 K erreicht werden. Außerdem scheint die Abhängigkeit nicht linear zu sein. Aus anderen Experimenten ist jedoch bekannt, dass eine zu geringe Dichte dazu führen kann, dass das Material nur noch sehr wenig einkoppelt. Es existiert also für jedes verwendete Material in Abhängigkeit der Dichte ein Optimum bezogen auf das Einkoppelverhalten.

7 Katalyse

Im Rahmen dieses Kapitels sollen Abhängigkeiten bestimmt werden, die in Korrelation zueinander stehen, zum Beispiel zwischen Aktivität und Oxidationsstufen der reaktiven 3d-Übergangsmetalle (Elektronenkonfigurationen). Gewonnene Ergebnisse sollen die Realisierung der heterogenen Gasphasenkatalyse mittels eines geeigneten Katalysators und Mikrowellenstrahlung ermöglichen.

Dazu war es notwendig, einen neuen Versuchsstand zu erstellen und auszutesten. Eine bestehende Laborapparatur wurde in ihrer Peripherie hinsichtlich der Aufgabenstellung gasdosier- und analysenseitig umgebaut, dafür Analysenmethoden entwickelt sowie ein neuer Quarzglasreaktor konstruiert und dessen Verhalten charakterisiert.

Das Fließschema der Apparatur ist in Abbildung 38 gezeigt und beinhaltet auch die komplett neu erstellte Reaktorperipherie.

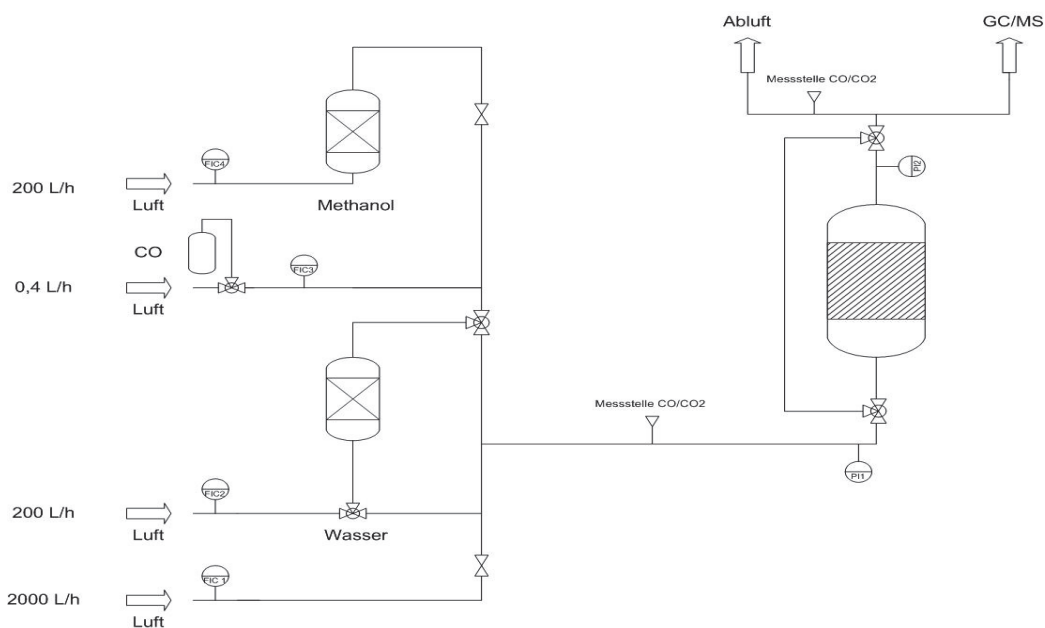


Abbildung 38: Fließbildschema der Apparatur

Das Rohrmaterial besteht aus Edelstahl mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einem inneren Rohrquerschnitt von 4 mm. Die Ventile und Rohrleitungsverbinder sind ausschließlich Swagelok-Teile. Die Massendurchflussmesser (MFC) der Firma Brooks sind je nach gewünschtem Volumenstrom regelbar. Die aus Borosilicatglas bestehenden Sättiger sind Einzelanfertigungen.

Kohlenstoffmonoxid und später auch Wasserstoff wurden von der Firma Linde bezogen und aus Druckgasflaschen mittels Druckminderern und MFC dosiert. Zur Analytik von CO vor

und nach dem Reaktor wurden von unserer Mechanikerwerkstatt Stopfbuchsverschraubungen aus Edelstahl zur Adaption an den Messfühler eingebaut. Zur Bestimmung des Druckverlustes über dem Reaktor kamen Druckmesser Leo 2 der Firma Keller zum Einsatz.

Analysemethoden

Die Bestimmung des Methanolgehaltes wurde mittels eines Gaschromatographen (GC-System 7890 A) mit FID- und TCD-Detektor der Firma Agilent Technologies, der zur Onlineanalyse mit dem Reaktorsystem über ein 6-Wege-Ventil mit einer Gasprobenschleife (250 μL) verbunden war, durchgeführt. Die Trennung erfolgte über eine HP-Plot Q Säule: 30 m Länge und 0,32 mm Durchmesser. Das verwendete Temperaturprogramm (Methanol) startete bei einer Anfangstemperatur von 60 °C, die 90 Sekunden gehalten wurde. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von 30 °C/min auf 240 °C erwärmt, um eine entsprechende Trennung des Wasser- und Methanolpeaks zu gewährleisten, wobei die Einlasstemperatur 250 °C und die Detektortemperatur 300 °C betragen. Propan wurde mit dem gleichen Messaufbau bestimmt. Die verwendeten Messmethoden und Säulen sind in den Tabellen T7 - T9 dargestellt. Zu jedem Schadstoff erfolgte eine Kalibration, um von den gemessenen Flächen auf die Restkonzentrationen des Schadstoffs in der Abluft schließen zu können (Abbildungen A22 und A23).

Die Bestimmung des Kohlenstoffmonoxids wurde mit Hilfe der Control-Unit testo 350-S in Verbindung mit dem Abgas-Analysengerät testo 350-S/-XL, ausgestattet mit Sensoren für CO-low, CO₂, O₂, Flow- und Temperatur-Messungen, durchgeführt. Die für diese Anwendung wichtige Onlineüberwachung der CO-Konzentration erfolgte durch den auf elektrochemischer Messung (Oxidation von CO zu CO₂, Reduktion von O₂ zu O²⁻) basierenden CO-Sensor mit einer Genauigkeit von 2 ppm, bei einem maximalen Messwert von 500 ppm und einer Auflösung von 0,1 ppm.

Um die Menge an gebildetem Wasserstoff zu ermitteln, erfolgt die Entnahme einer 250 μL großen Probenmenge mittels gasdichter Spritze (Vici; Pressure-Lok® A-2) aus dem Gasraum des Reaktors. Diese wurde im Gaschromatographen (Varian CP-3800; Molsieb 5Å Säule, 1 m Länge, 2mm Durchmesser; Referenz- und Trägergas: Ar, isotherm bei Raumtemperatur) bezüglich ihres Wasserstoffgehaltes analysiert.

7.1 Konventionelle katalytische Untersuchungen

Die konventionellen Messungen wurden in einem Quarzglasrohrreaktor mit 18 mm Innendurchmesser und 20 mm Außendurchmesser, der mit einer Widerstandsheizung versehen war, durchgeführt. Der Katalysator für den 3 mL Maßstab wurde auf einer in der Mitte des Rohres befindlichen Fritte positioniert. Die Zuleitung des über das Dosiersystem gemischten Abgasstroms erfolgte im Upstream. Die Katalysatorpulver wurden durch Quarzwolle im Innern des Reaktors gegen den Austrag durch den Luftstrom geschützt. Alle Untersuchungen erfolgten durch Dreifach-Bestimmung aller Messpunkte. Jeder angefahrte Temperaturwert wurde 10 Minuten gehalten, bevor die Messung gestartet wurde. Es wurde sowohl die Temperatur am Rand als auch im Innern des Reaktors über eine Quarzglaskapillare, die direkt im Katalysatorbett endete und in der sich ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement befand, bestimmt.

Propanoxidation

Die Aktivität der ausgewählten $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ -Verbindung ist auf verschiedene Einflüsse zurückzuführen. Das Mn^{4+} -Kation ist gut stabilisiert und besitzt deshalb, wie auch durch Will [28] experimentell nachgewiesen, eine geringere katalytische Wirksamkeit. Die aktiven Zentren sind im untersuchten Temperaturbereich das Co^{3+} und die aus den Sauerstoffanionenfehlstellen resultierende erhöhte Sauerstoffbeweglichkeit und die veränderten Sauerstoffspezies. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 44 in Kapitel 7.1.1 integriert. Von den drei Pulvern P 141, P 184 und P 255, aus denen die Formkörper hergestellt wurden, zeigt das Pulver P 141 die höchste Aktivität.

Die Abbildung 39 zeigt das Aktivitätsverhalten verschieden hergestellter und behandelte Co-Spinellproben gegenüber Propan.

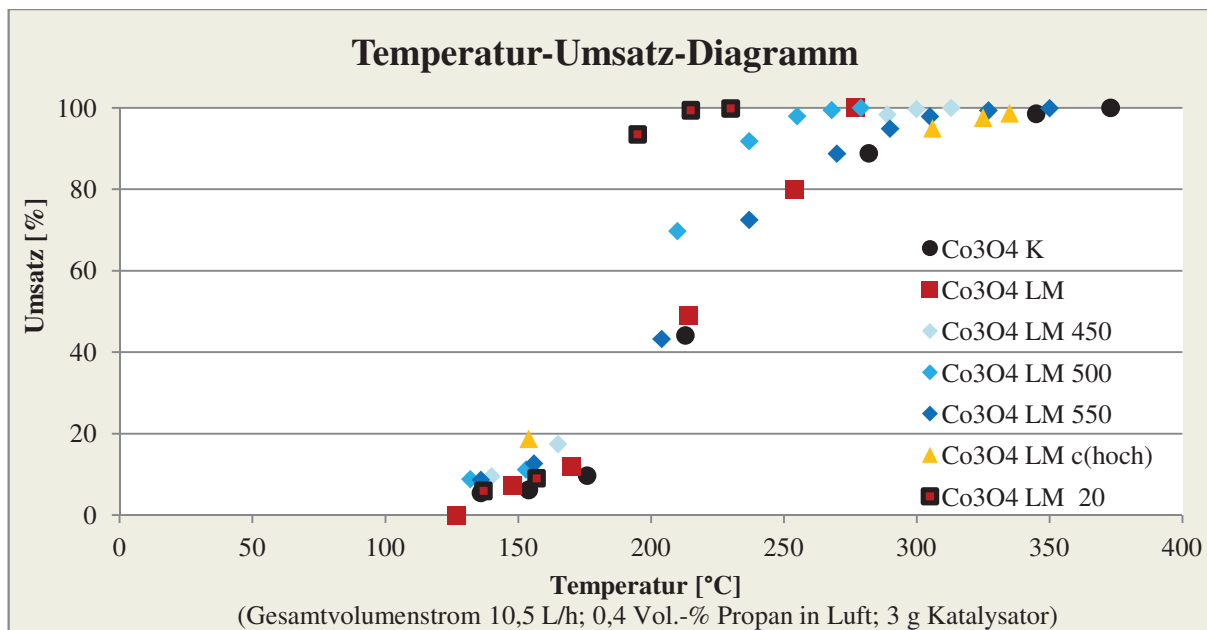


Abbildung 39: Vergleich der katalytischen Aktivität der verschiedenen Co-Spinellpulver

Das aktivste synthetisierte Pulver war Co_3O_4 LM 20. Die Herstellung des Pulvers erfolgte unter Luftkühlung bei 500 °C mit einer Konzentration der $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung von 1,35 mol/L. Es erwies sich, dass Temperaturen von 450 und 550 °C, höhere Konzentrationen in der Ausgangslösung und Wasserkühlung während der Pulversynthese negative Auswirkungen auf die katalytische Aktivität der untersuchten Co-Spinelle haben. Diese sollte in Bezug auf die im Pulsationsreaktor verwendeten Synthesetemperaturen weiter untersucht werden, da hier eine große Abhängigkeit besteht. Mit einem Pulver, welches bei einer Synthesetemperatur von 500 °C hergestellt wurde, erfolgte der Umsatz von Propan bei 280 °C, mit dem bei 450 °C synthetisierten bei 313 °C und mit dem bei 550 °C gefertigten bei 350 °C.

Die unter Kapitel 5.6 aus den Raman-Messungen gewonnenen Ergebnisse des Drifts der Banden zu geringeren Frequenzen und niedrigeren Wellenzahlen kann festgestellt werden, dass der Drift stärker wird je aktiver das Pulver ist. Da die Reihenfolge der Aktivität der Pulver auch an anderen Reaktionen nachgewiesen werden konnte (Oxidation von Propan, Methan) und nicht von einer Änderung der Phase bei den Oxidationstemperaturen von Propan auszugehen ist, kann auf eine direkte Korrelation zwischen der Aktivität der Katalysatoren und dem Drift der Banden geschlossen werden [159]. Die Verschiebung erfolgt zu niedrigeren Wellenzahlen, je aktiver das Pulver ist (Tabelle 14). Das über die keramische Methode hergestellte Pulver Co_3O_4 K kann dabei als Referenz angesehen werden. Die quantitative Oxidation von Propan erfolgt durch den Katalysator Co_3O_4 LM 20 bei 230 °C und damit

142 K niedriger als beim Standard. Die Verschiebung der Raman-Bande erfolgt von 683,6 zu 664,3 cm^{-1} .

Probe	katalytische Aktivität	IR [cm^{-1}]		Raman [cm^{-1}]
		1. Bande	2. Bande	1. Bande
	Totaloxidation Propan			
Co ₃ O ₄ K	372 °C	670	590	684
Co ₃ O ₄ LM	277 °C	664	571	669
Co ₃ O ₄ LM Soxhlet	281 °C	668	572	673
Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	> 900 °C	1385		1059
Co ₃ O ₄ LM 20	230 °C	663	570	664
Co ₃ O ₄ LM 450	313 °C	663	570	681
Co ₃ O ₄ LM 500	280 °C	664	571	675
Co ₃ O ₄ LM 550	350 °C	662	568	680
Co ₃ O ₄ LM c(hoch)	322 °C			680

Tabelle 14: Vergleich der Aktivitäten von den Co-Spinellen zu den Verschiebungen in den IR- und Raman-Spektren

Diese Ergebnisse der Raman-Spektroskopie korrelieren gut mit den katalytischen Aktivitäten. Deshalb könnte dieses Verfahren bei einer Verfeinerung der Ergebnisse (hochauflösenderes Gitter, Auswertesoftware) als Qualitätskontrolle für die einzeln hergestellten Katalysatorchargen dienen.

Das aktivste Pulver Co₃O₄ LM 20 wurde einem Test mit Propan als verhältnismäßig schwer zu oxidierender Kohlenwasserstoff über mehrere Tage unterzogen (Abbildung 40). Die Aktivitäten des Katalysators blieben konstant. An den letzten zwei Tagen war lediglich ein geringer Anstieg der Aktivität des Katalysators im unteren Temperaturbereich zu verzeichnen.

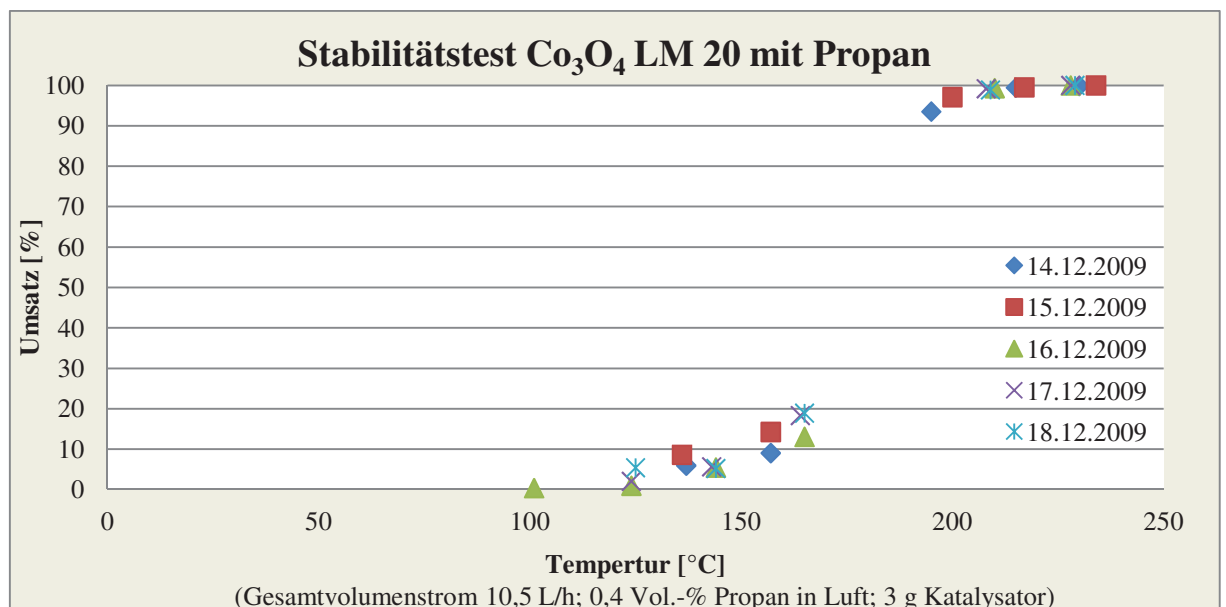


Abbildung 40: Langzeittest Co₃O₄ LM 20 Totaloxidation Propan

Methanoxidation

Als Modellverbindung, die stellvertretend für leicht oxidierbare organische Verbindungen stehen sollte, wurde Methanol ausgewählt. Dieses, bei vielen industriellen Prozessen als Lösemittel eingesetzt, gelangt beim Trocknungsprozess in die Abluft und muss abgebaut werden. Dabei könnten jedoch Zersetzungsprodukte wie Formaldehyd oder Ameisensäure entstehen, deren Bildung aufgrund ihrer Toxizität beziehungsweise Korrosivität zu vermeiden ist. Bei allen Co-haltigen Katalysatoren ist auf ein Überschuss an Sauerstoff zu achten. Bei erhöhten Temperaturen könnte es unter Sauerstoffmangel zu einer Reduktion des Cobalts bis zur Oxidationsstufe Null kommen. Das Co-Metall wird als Katalysator für die Darstellung von Methanol aus Synthesegas eingesetzt und würde somit der Zersetzung von Methanol entgegenwirken. Bei den untersuchten Reaktionen reagierte aufgrund des hohen Oxidationsvermögens der eingesetzten Katalysatoren das Methanol ausschließlich zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Nebenprodukte konnten auch mit sehr empfindlichen UV-vis-spektroskopischen Messungen nicht nachgewiesen werden.

Um sicherzustellen, dass der geträgerte Katalysator über einen längeren Zeitraum auch beim Umsatz von Methanol aktiv bleibt, wurde ein Langzeittest durchgeführt (Abbildung 41). Dabei wurde der Katalysator immer wieder von Raumtemperatur auf die für die Oxidation von Methanol notwendige Temperatur gebracht.

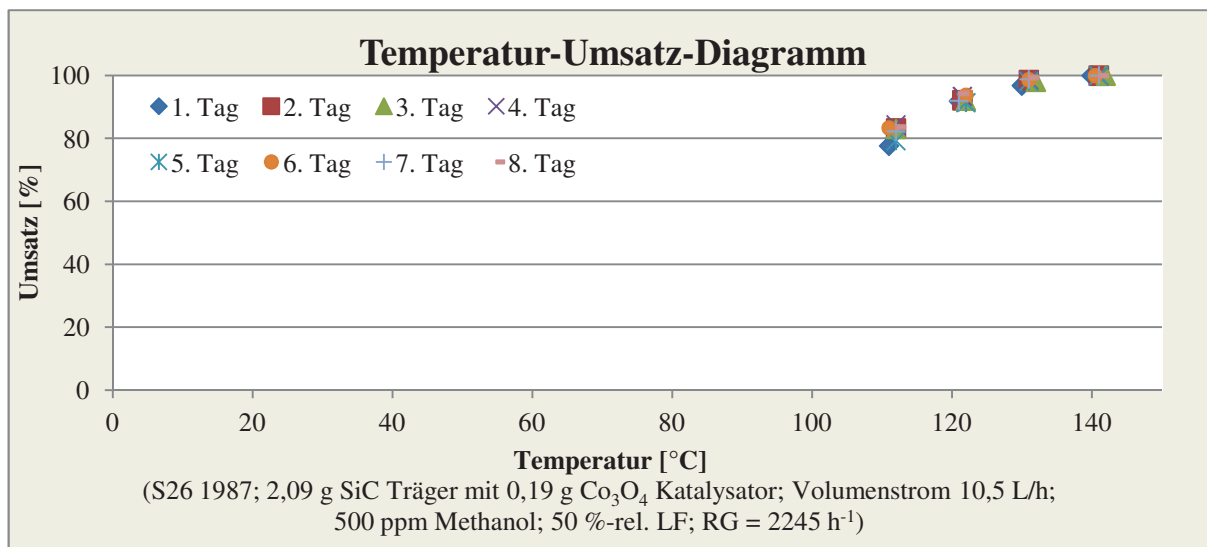


Abbildung 41: Langzeittest S26 1987 Totaloxidation Methanol

Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität innerhalb des ersten Tages leicht ansteigt und dann über den untersuchten Zeitraum konstant bleibt. Der Katalysator weist demnach eine gute Temperaturwechselbeständigkeit auf, was für den Einsatz in der

Mikrowellen-assistierte Katalyse von großer Bedeutung ist, da hier direkt auf plötzlich auftretende Schadstoffschwankungen reagiert werden soll, was zu Temperaturschwankungen im Katalysatorbett führt.

Des Weiteren musste getestet werden, ob die Fixierung des Katalysators auf dem Träger einen Einfluss auf seine katalytische Aktivität nach sich zieht (Abbildung 42).

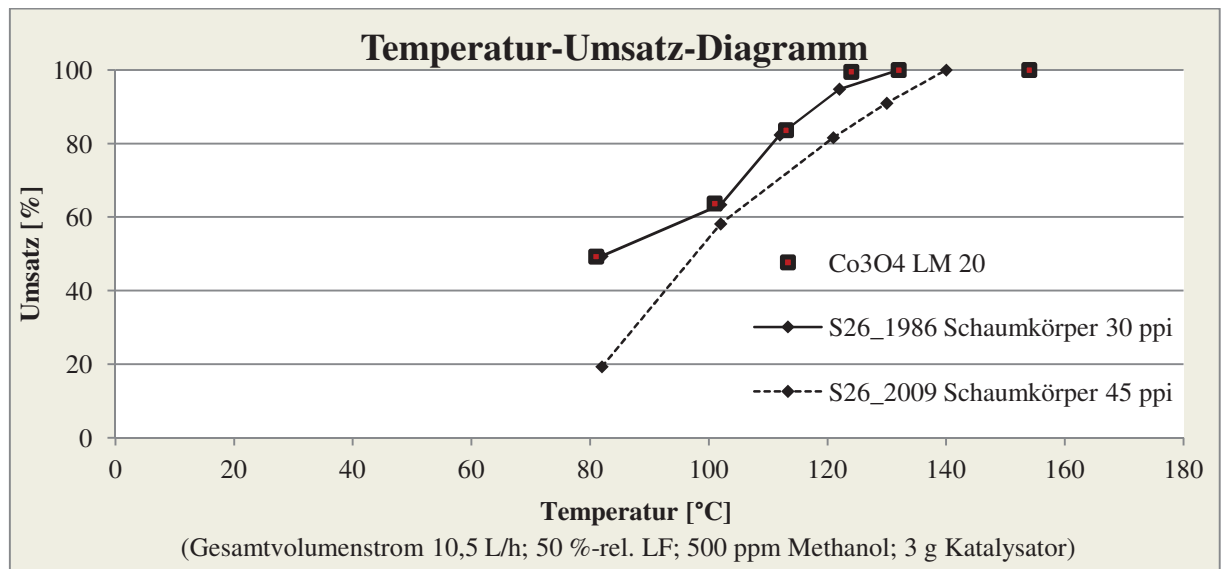


Abbildung 42: Einfluss der Fixierung der Katalysators auf dessen katalytische Aktivität

Durch die erforderliche Fixierung des Katalysatorpulvers ist nicht zu verhindern, dass ein Teil der aktiven Oberfläche beim Einbrennen verloren geht. Dadurch nimmt auch die Aktivität des Katalysators leicht ab. Wie die Abbildung 42 zeigt, liegen diese Verluste im Rahmen des Erwarteten und eine quantitative Umsetzung von 500 ppm Methanol in Luft bei einer Raumgeschwindigkeit von 3500 h^{-1} kann in allen Fällen sichergestellt werden.

Kohlenstoffmonoxidoxidation

Wie in vielen Arbeiten beschrieben wurde, verläuft die Reaktion von CO mit Co_3O_4 nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus, wobei das Gitter nicht oder nur sehr gering beteiligt ist, da die Temperaturen dieser Reaktion zu gering sind, um eine ausreichende Sauerstoffmobilität hervorzurufen. Vielmehr läuft die Reaktion über einen Redoxmechanismus an der Oberfläche ab (Abbildung 43). Dabei lagert sich das CO-Molekül an die Co^{3+} -Kationen an und wird adsorptiv an deren Oberfläche gebunden. Das adsorbierte CO reagiert mit der beim Co_3O_4 vorhandenen aktiven Sauerstoffspezies (1) auf der Oberfläche zu CO_2 , welches desorbiert wird. Dadurch erfolgt die Bildung von Sauerstoffleerstellen und eine partielle Reduktion der Co^{3+} -Kationen, die durch die

Anlagerung von Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert werden.

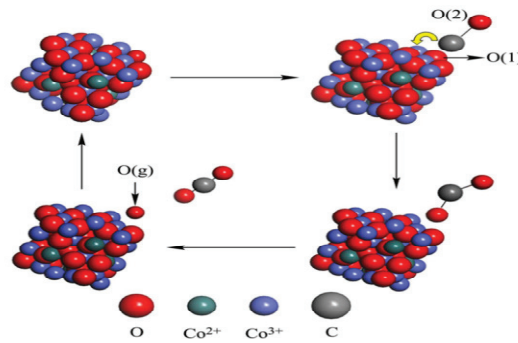


Abbildung 43: Reaktionsschema CO-Oxidation an Co_3O_4 [185]

Die Ergebnisse zeigen, dass bei 10,5 L/h Gesamtvolumenstrom mit 3 g des Katalysators Co_3O_4 LM 20 ein quantitativer Umsatz von 100 ppm CO bei 166 °C erreicht werden kann. Kohlenstoffmonoxid kann also in gleichen Temperaturbereichen wie andere Kohlenwasserstoffe oxidiert werden, wodurch keine zusätzlichen Anpassungen des Gesamtabbauprozesses nötig sind.

Auch das Temperatur-Umsatzverhalten von Wasserstoff wurde, wie oben beschrieben, in einem über den mittels Widerstandsdraht beheizten Reaktor bei einer Raumgeschwindigkeit (RG) von 5000 h^{-1} , einem Gehalt von 2 Vol.-% H_2 und 80 % rel.-LF mit 3 g des pulverförmigen Katalysators P 141 durchgeführt. Der Wasserstoff wird bei 266 °C quantitativ umgesetzt. Mit dem Co-Spinell auf einem SiC-Schaumträger (Probekörper S26 1988) wird bei gleicher H_2 -Konzentration und ebenfalls 80 % rel.-LF der quantitative Umsatz bei 144 °C ($\text{RG} = 2820 \text{ h}^{-1}$), bei 223 °C ($\text{RG} = 4700 \text{ h}^{-1}$) und bei 248 °C ($\text{RG} = 9400 \text{ h}^{-1}$) erreicht (Abbildung 44).

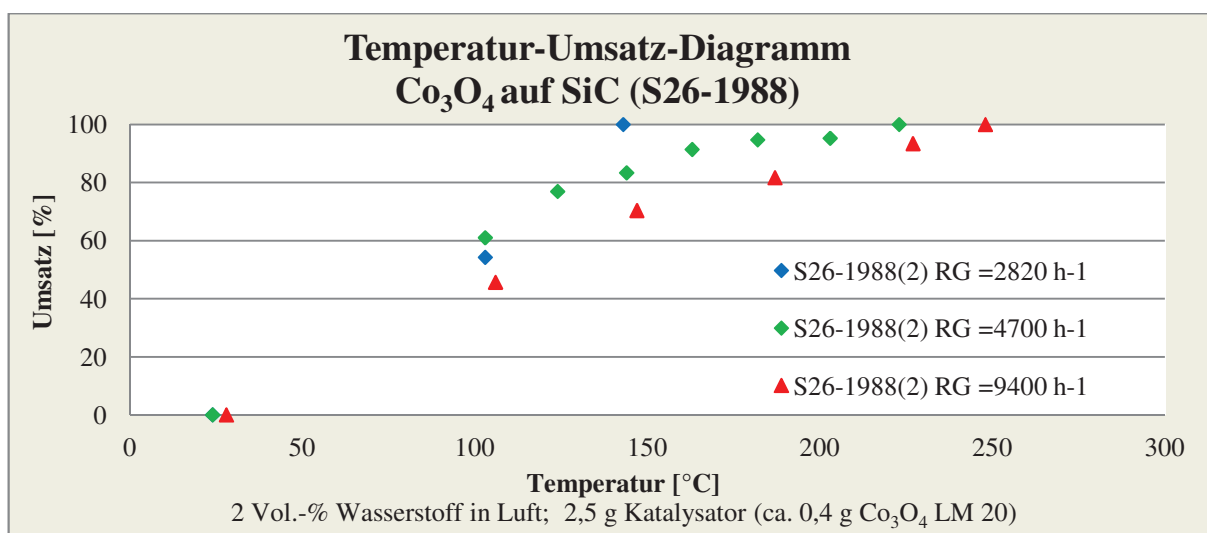


Abbildung 44: Wasserstoffoxidation mit SiC geträgertem Co_3O_4

7.1.1 Untersuchung zur Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Variation der A- und B-Kationen sowie deren Substituenten)

Da die Pulver P 184 und P 255 im Vergleich zum Pulver P 141 sowohl höhere Umsatztemperaturen als auch höhere Leistungen für die Oxidation von Methanol benötigen, sollten die Ursachen für dieses Verhalten gefunden werden. Aus den XRD-Messungen ging hervor, dass die gewünschten Zusammensetzungen eingehalten wurden. Es konnten Nebenphasen erkannt werden, die jedoch nahe der Nachweisgrenze lagen. Wesentlich für die Ausweitung der Untersuchungen war die Bestimmung der ϵ' - und ϵ'' -Werte. Die festgestellten Abweichungen in den dielektrischen Verlusten wurden schon in Kapitel 5.5.2 dargestellt. Es sollte untersucht werden, ob auch Unterschiede der katalytischen Aktivitäten in Abhängigkeit von der geringfügigen Änderung der Zusammensetzung festzustellen sind. Die hergestellten Proben wurden bei zwei Kalzinierungstemperaturen (1150 °C und 1300 °C) behandelt, um auch den Temperatureinfluss abzuschätzen. Die Variation der Zusammensetzung erfolgte durch Reduzierung jedes einzelnen Kationenanteils um 0,05 vom eigentlichen stöchiometrischen Anteil der Verbindung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$. Dadurch kann sowohl die Veränderung der Aktivität in Abhängigkeit von jedem einzelnen Kation als auch der Einfluss von Unterstöchiometrien auf der A- oder B-Kationenseite ermittelt werden. Um die Messungen zu vervollständigen, wurden ebenfalls die Ausgangspulver für die Granulate sowie aus den Granulaten durch Mörsern gewonnene Pulver vermessen. Die Untersuchungen wurden klassisch im 3 mL Reaktor mit 3 g Katalysator durchgeführt. Als Schadstoff wurde Propan in einer Konzentration von 0,4 Vol.-% zugegeben, da Propan zu den schwer zu oxidierenden Gasen zählt und dadurch Aktivitätsunterschiede besser zu erkennen sind (Abbildung 45).

Das katalytisch aktivste Pulver ist H4b P 321 1150 °C mit reduziertem La-Anteil. In erster Linie ist zu erkennen, dass alle gemessenen Proben gleicher Zusammensetzung, die einer höheren Kalzinierungstemperatur ausgesetzt wurden, eine geringere Aktivität aufweisen. Hier lagen die Unterschiede in den Oxidationstemperaturen bei Differenzen von bis zu 130 K. Wie stark die Aktivität durch höhere Temperaturen herabgesetzt wird, ist abhängig von der Zusammensetzung. Bei der Reduzierung von Sr oder Co bricht diese nur gering ein. Bei der Standardverbindung sind durch die Reduzierung von La die Auswirkungen jedoch groß. Die Pulver, die eine Unterstöchiometrie auf der A-Kationenseite aufweisen, sind aktiver als die mit der Unterstöchiometrie auf der B-Kationenseite, jedoch ist insgesamt der Einfluss

7.1.1 Katalyse - Konventionell - Abhängigkeit von der Zusammensetzung

geringer als der der Kalzinierungstemperatur. Insgesamt gesehen sind jedoch alle beschriebenen Einflüsse viel größer, als aus den Untersuchungen von Will [28] zu erwarten war.

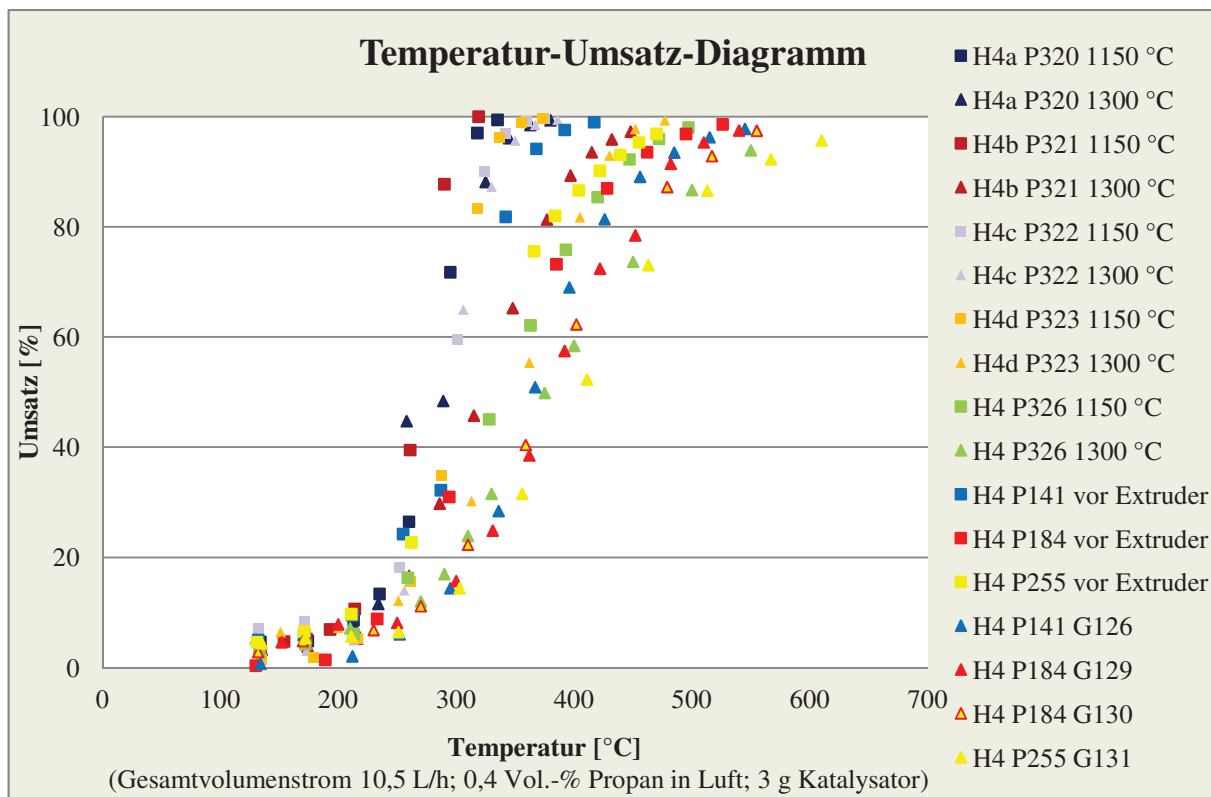


Abbildung 45: Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der Perowskitpulver von der Zusammensetzung und der Temperatur

Interessant ist, dass sich bei der katalytischen Aktivität ein ähnliches Bild wie bei den dielektrischen Verlusten zeigt. Das heißt, die Verbindungen, die in der Lage sind, Propan bei geringen Temperaturen zu oxidieren, sind ebenfalls solche, die hohe dielektrische Verluste besitzen. Zu ihnen zählen die Verbindungen H4a P 320 1150 °C, H4b P 321 1150 °C, H4d P 323 1150 °C und H4 P 141. Auch die Proben H4c, die ziemlich ähnliche Permittivitäten besitzen, zeigen in etwa das gleiche Verhalten bei der Oxidation von Propan. Auch die Probe H4 P 255 entspricht diesem Zusammenhang, nur im negativen Sinn.

Dieser Sachverhalt wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Er ist erklärbar durch Defekte im Kristallgitter, die sowohl ein Dipolmoment erzeugen und damit stärker in Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz 2,45 GHz treten können als auch katalytisch aktive Zentren in Form von abweichenden Oxidationszuständen bilden.

7.1.2 Vergleich der hergestellten mit anderen in der Literatur beschriebenen Katalysatoren gleichen Typs

Der Vergleich zwischen den Oxiden der Übergangsmetalle M_nO_m mit La-Perowskiten wurde durch McCarty und Wise um 1990 am Beispiel der Methanoxidation durchgeführt [75]. Sie stellten eine Aktivitätsreihenfolge auf von $LaNiO_3$, welches am aktivsten war, über $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ und $LaCoO_3$ mit ähnlicher Aktivität bis hin zum $LaCrO_3$ -Perowskit, welcher die geringste Aktivität aufwies. Diese Ergebnisse der höchsten katalytischen Aktivität für Ni und Mn konnten ebenfalls in der perowskitischen Verbindungsreihe $La_{0,8}Sr_{0,2}MO_3$ bei der Oxidation von Propan bestätigt werden [140]. Wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, besitzt der Co_3O_4 -Spinell innerhalb der Reihe der binären Oxide die höchste Aktivität bei sonst gleichbleibender Aktivitätsreihenfolge. Auch McCarty und Wise zogen zur Erklärung der Aktivitätsabstufung bei der Methanoxidation die zwei Sauerstoffspezies heran, die sie als chemisorbierten Sauerstoff und Gittersauerstoff bezeichneten [75].

Zum Vergleich wurden hier die katalytisch aktivsten Pulver H4b P 321 1150 °C, H4 P 141 und Co_3O_4 LM 20 in der Oxidation von 0,4 Vol.-% Propan in 10,5 L/h Luft bei einer Raumgeschwindigkeit von 4200 h^{-1} herangezogen. Es wurden Arrheniusplots angefertigt und die Aktivierungsenergien E_A berechnet (Abbildung A25). Für H4b P 321 1150 °C ergaben sich 67,3 kJ/mol, für H4 P 141 50,8 kJ/mol und für Co_3O_4 LM 20 82,5 kJ/mol. Damit besitzen die Perowskite zwar geringere Aktivierungsenergien, jedoch ist der Temperaturbereich des Katalysators Co_3O_4 LM 20 von seiner Aktivierung bis zum quantitativen Umsatz geringer. Folglich liegen die quantitativen Umsätze bei den Perowskitkatalysatoren bei Temperaturen oberhalb vom Katalysator Co_3O_4 LM 20. Für die ausgewählten Perowskitverbindungen gibt es keine genauen Vergleichsdaten. Die Aktivierungsenergien liegen aber in einem zu anderen Katalysatoren vergleichbaren Bereich. Die Aktivierungsenergie von Co_3O_4 LM 20 liegt oberhalb der meisten in der Literatur beschriebenen Katalysatoren (50 - 60 kJ/mol). Der quantitative Umsatz von Propan wird bei anderen Co-Spinellkatalysatoren erst bei 270 bis 340 °C und hier schon bei 228 °C erreicht [159, 186]. Für den Probekörper S26 1987, der mit ca. 150 mg des Katalysators Co_3O_4 LM 20 auf einem SiC-Schaumträger beschichtet wurde, konnte eine massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $r_w = 563,8\text{ g}_{C_3H_8} \cdot \text{kg}_{Co_3O_4}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 230 °C erhalten werden. Damit ist dieser Katalysator wesentlich aktiver als in der Literatur beschriebene Edelmetallkatalysatoren mit bis zu 5 %wt Pt oder Pd auf Al_2O_3 -Trägern [159]. Ein vergleichbarer Co_3O_4 -Katalysator konnte mechanochemisch erst nach einer Mahldauer von 6 h bei 600 U/min erhalten werden.

7.2 Mikrowellen-assistierte katalytische Untersuchungen

Der für die Untersuchungen im Labormaßstab eingesetzte multimode Mikrowellenofen ist über Schaltnetzteile im Bereich von 40 - 1800 W kontinuierlich regelbar. Damit konnte die Leistung eingestellt werden, um bestimmte Temperaturen anzufahren. Die Online-Temperaturregelung findet über ein Pyrometer statt, das die Katalysatortemperatur an der Oberfläche misst und über den Eurothermcontroller mit den Schaltnetzteilen verbunden ist. Die Katalysatorinnentemperatur wurde durch Offline-Messung mittels Thermoelement nach Abschalten der Mikrowellenstrahlung (Wechselwirkung) bestimmt. Das Einkoppeln der Strahlung in den Ofen erfolgt über zwei motorgetriebene Drehantennen, die das elektromagnetische Wechselfeld homogenisieren.

In der Abbildung 46 ist der modifizierte Reaktoraufbau der Panasonic NE-1846 zur kontinuierlichen Gasdurchführung schematisch aufgezeigt.

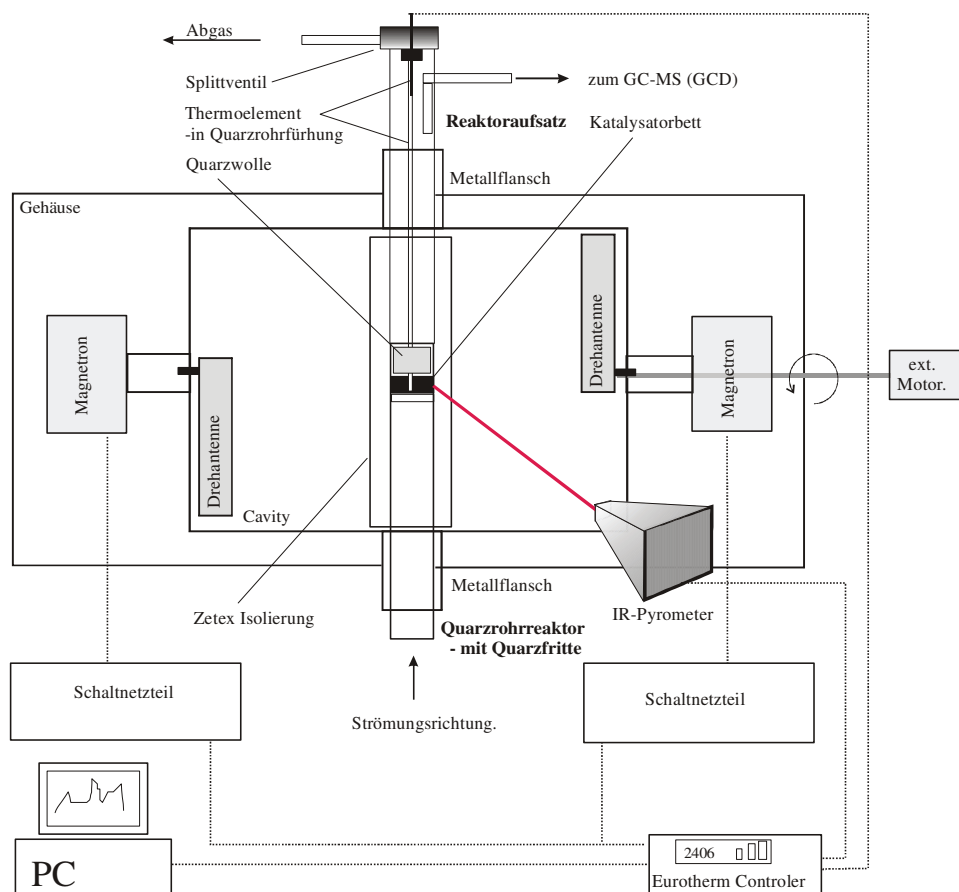


Abbildung 46: Funktionsschema des Mikrowellenreaktors mit Gasdurchführung [28]

In diesem Mikrowellenofen wurde jetzt ein neuer Quarzglasreaktor integriert, der 500 g beziehungsweise 300 mL Katalysator aufnehmen kann. Dazu wurden die Metallflansche des

Mikrowellenofens vergrößert, die Temperaturmessung (Pyrometer und Thermoelement) dem Reaktor angepasst und die Reaktorperipherie gänzlich neu aufgebaut. Von der anfangs geplanten Umsetzung bei einer Raumgeschwindigkeit von 10000 h^{-1} musste aufgrund des hohen Druckverlustes des Frittenbodens und der damit verbundenen Zerberstungsgefahr des Quarzglasreaktors und der Sättiger aus Borosilicatglas abgesehen werden. Es wurde ein neuer Reaktor mit Lochboden mit wesentlich geringerem Druckverlust angefertigt, mit dem Raumgeschwindigkeiten von 5000 h^{-1} , was einem Volumenstrom von $2,620 \text{ m}^3/\text{h}$ entspricht, möglich waren. Es handelte sich hierbei nicht um ein Standardbauteil (Anfertigung durch Laserbohren einer Quarzglasplatte).

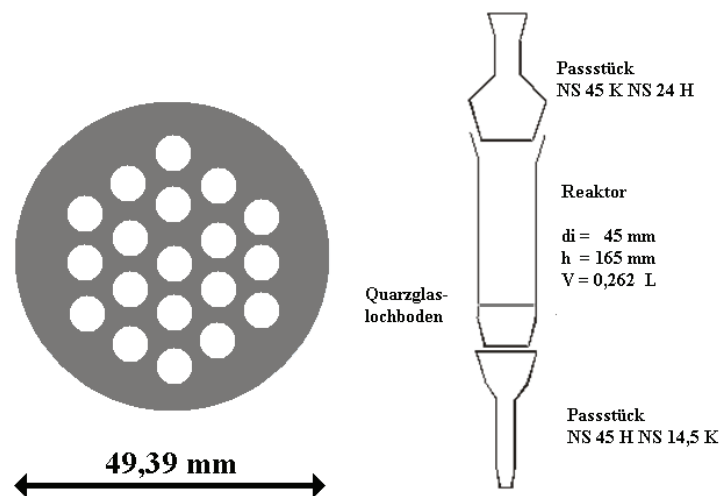


Abbildung 47: Quarzglasreaktor 300 mL Maßstab mit Lochboden

Abbildung 47 zeigt den Quarzglasreaktor mit Lochboden. Er besteht aus drei Teilen, von denen der Mittelteil den Katalysator aufnimmt. Die Löcher in dem integrierten Lochboden haben einen Durchmesser von ca. 4 mm und sind, wie in der Abbildung dargestellt, angeordnet. Ohne diese Dreiteilung wäre ein Einbau in den Mikrowellenofen aufgrund der Engstellen an den Flanschen, die ein Austreten von Strahlung verhindern, unmöglich. Durch die Einbaulängen der Schiffe und des Frittenbodens war nur die Aufnahme eines Katalysatorvolumens von 262 mL, was beim Perowskitgranulat G 130 einer Masse von 400,8 g entspricht, möglich. Damit der Reaktor bei hohen Volumenströmen nicht auseinander gedrückt wird, waren außerhalb des Ofens zwei Haltevorrichtungen notwendig. Ein Teil der vom Reaktor abgestrahlten Wärme wird durch die Lüfter, die eigentlich für die Kühlung der Magnetronen notwendig sind (wegen der kompakten Bauform des Mikrowellenofens aber den gesamten Ofenraum belüften), nach außen getragen.

3 mL Maßstab:

Die Untersuchungen im 3 mL Maßstab wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Temperaturen der Mikrowellen-assistierten katalytischen Oxidation denen der konventionellen katalytischen Oxidation entsprechen.

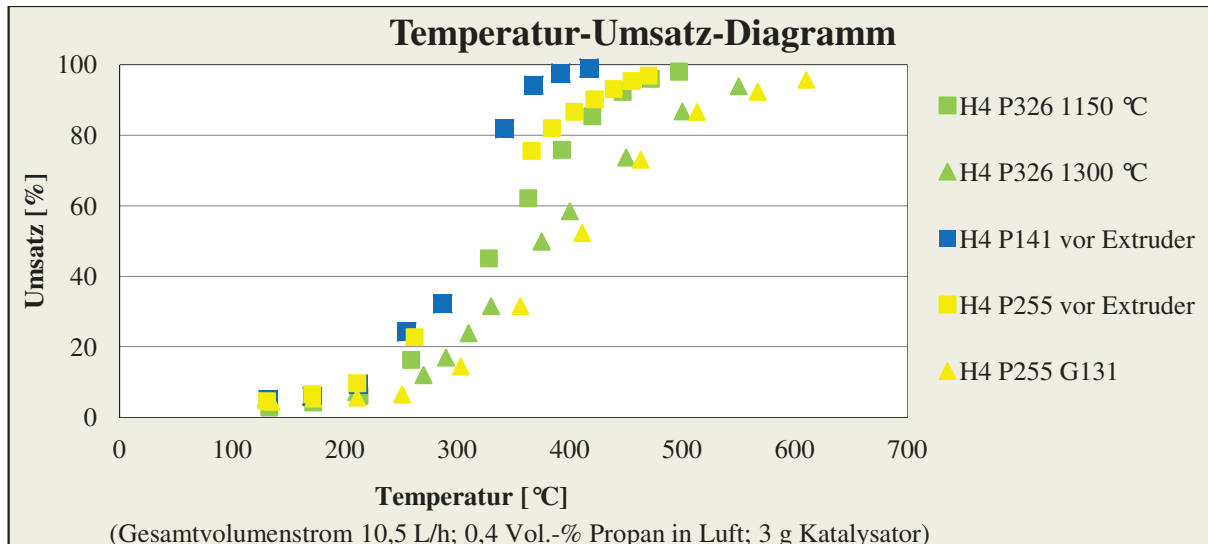


Abbildung 48: Temperatur-Umsatz-Diagramm von 0,4 Vol.-% Propan mit Perowskitkatalysatoren

Die Abbildung 48 zeigt, dass für die Mikrowellen-assistierte Katalyse in etwa gleiche Katalysatortemperaturen benötigt werden wie für die konventionelle Katalyse. Ein Vergleich der benötigten Leistungen, um bestimmte Temperaturen bei den verschiedenen Katalysatoren einzustellen, war bei der geringen Masse stark fehlerbehaftet und konnte nur als Orientierung dienen. Genaue Messungen zum Vergleich der benötigten Leistungen erfolgen im 300 mL Maßstab.

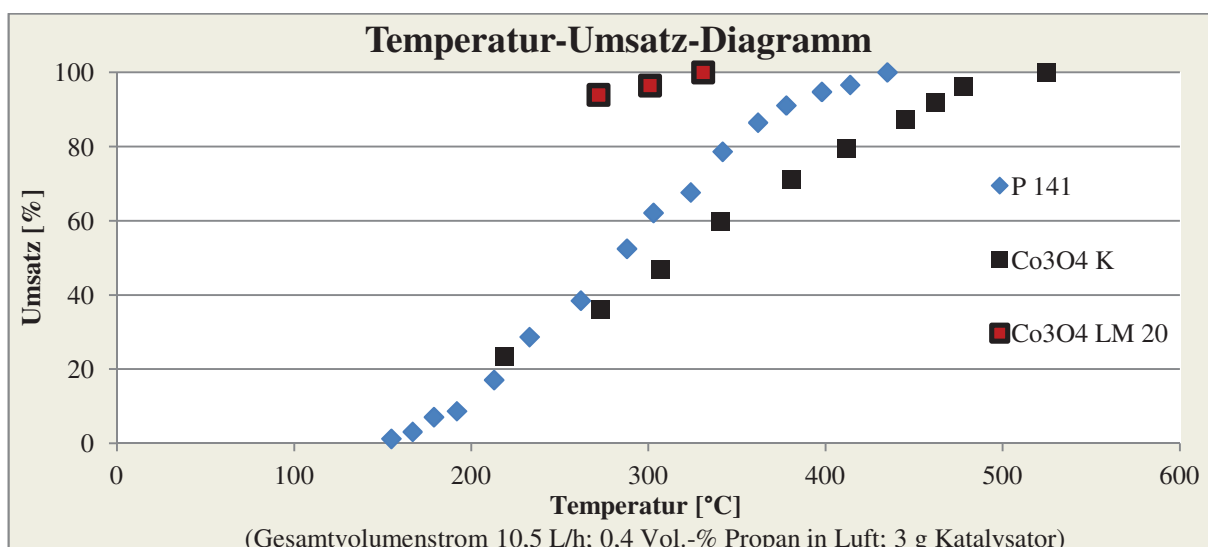


Abbildung 49: Vergleich der Oxidationstemperaturen von P 141, Co₃O₄ K, Co₃O₄ LM 20

Beim Vergleich der Perowskit- mit den Co-Spinellkatalysatoren zeigt sich in Abbildung 49, dass die Co-Spinelle bei den Oxidationstemperaturen genauso weit streuen wie die Perowskite. Beim Vergleich der aktivsten Pulver der zwei Verbindungsklassen dieser Arbeit P 141 und Co_3O_4 LM 20 wird Propan vom Co-Spinell bei ca. 100 K niedrigeren Temperaturen quantitativ umgesetzt.

Vergleicht man die Umsätze in Abhängigkeit von der benötigten Leistung, ist der Perowskit P 141 aufgrund seiner geringeren dielektrischen Verluste sogar schlechter als der klassisch hergestellte Co-Spinell (Abbildung 50).

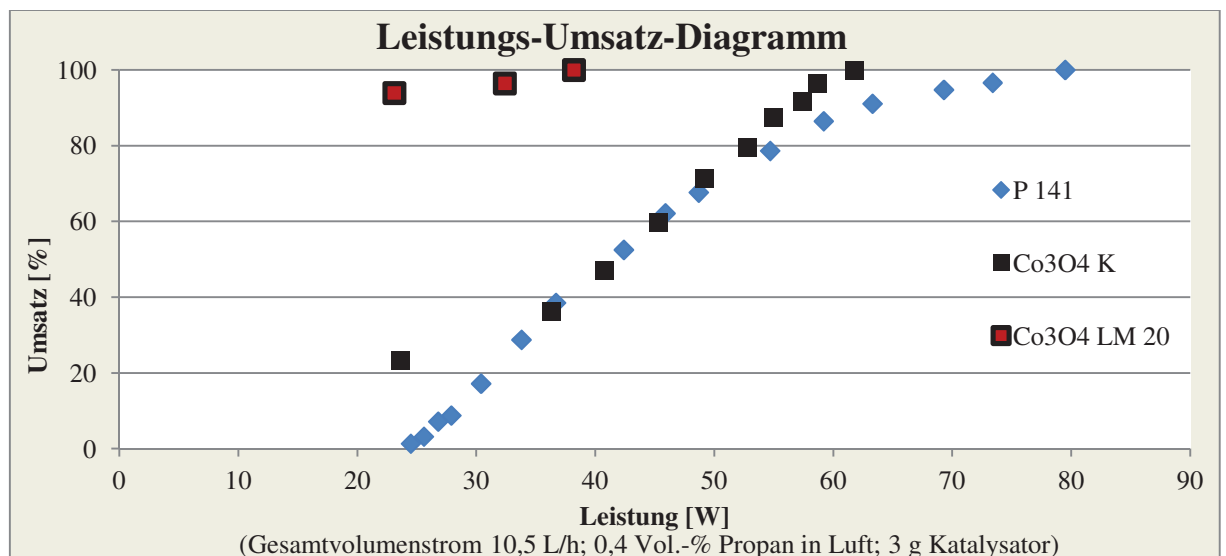


Abbildung 50: Abhängigkeit des Umsatzes der Proben P 141, Co_3O_4 K, Co_3O_4 LM 20 von der eingestrahlt Leistung

300 mL Maßstab:

Die katalytischen Untersuchungen im 300 mL Maßstab wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

0,262 L Katalysatorvolumen, 401 g Perowskitkatalysator, 6500 ppmv Methanol, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C, Volumenstrom (ges) = 262 L/h , RG 1000 h⁻¹

0,262 L Katalysatorvolumen, 401 g Perowskitkatalysator, 6500 ppmv Methanol, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C, Volumenstrom (ges) = 528 L/h , RG 2000 h⁻¹

0,262 L Katalysatorvolumen, 401 g Perowskitkatalysator, 6500 ppmv Methanol, 50 und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C, Volumenstrom (ges) = 1310 L/h , RG 5000 h⁻¹

Für vertiefende Untersuchungen, die dem Erreichen der Schadstoffgrenzwerte unter

verschiedenen Konzentrations- und Luftfeuchtebedingungen dienten, wurde beim Perowskitkatalysator ausschließlich bei einer Raumgeschwindigkeit von 5000 h^{-1} gearbeitet. Es wurde sich hierbei ebenfalls auf den Schadstoff Methanol beschränkt, da diese Werte für die Auslegung einer Anlage mit den Vergleichswerten aus den Messungen im 3 mL Maßstab ausreichend sind.

Zunächst war von Interesse, wie lange der Katalysator benötigt, die Betriebstemperatur zu erreichen, um auf schnell wechselnde Betriebszustände oder Havariefälle reagieren zu können. In der Abbildung 51 ist dieser Sachverhalt dargestellt.

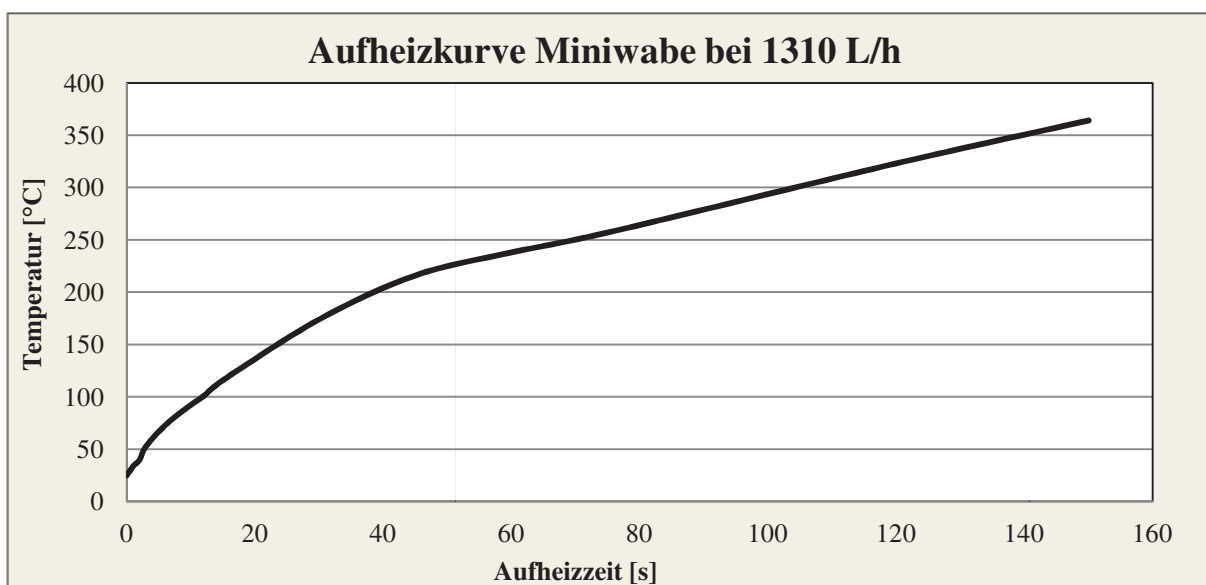


Abbildung 51: Aufheizverhalten der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % (401 g; 262 mL) bei RG 5000 h^{-1} (50 % rel. Luftfeuchtigkeit bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 6500 ppmv Methanol)

Es zeigt sich, dass der Katalysator bereits nach 120 s die Betriebstemperatur von $323 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Dies ist um den Faktor 10 - 15 schneller als klassische beheizte Katalysatoren und im Notfall ein wesentlicher Vorteil. Je nach installierter Leistung im System kann diese Zeit noch verkürzt werden.

In weiteren Untersuchungen wurde geprüft, ob eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit einen negativen Einfluss auf die Reaktivität und das Einkoppelverhalten des Katalysators besitzt. Abbildung 52 zeigt diesen Vergleich.

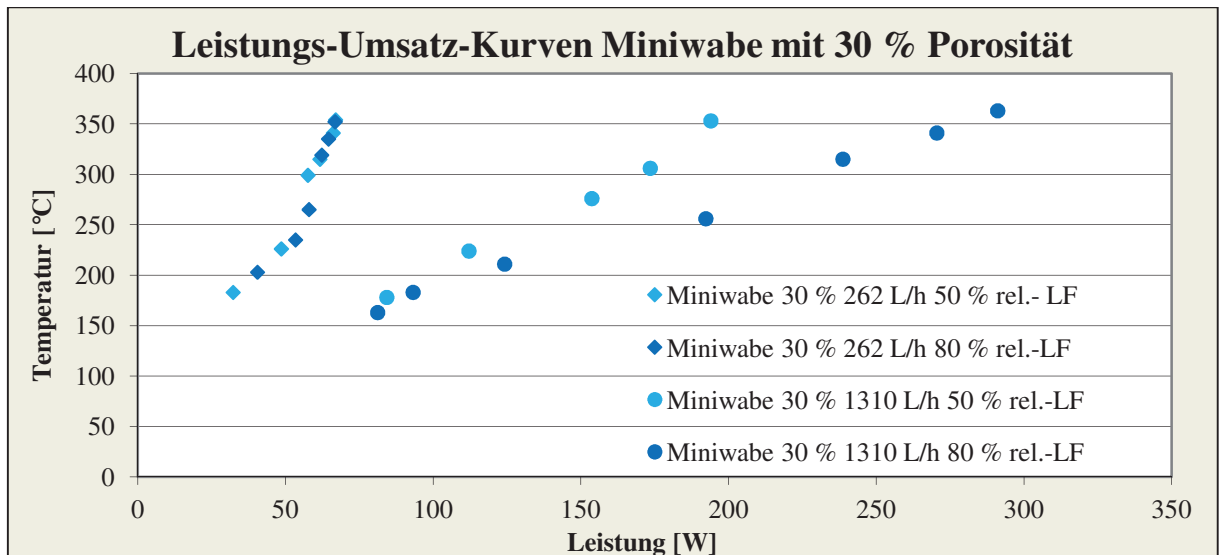


Abbildung 52: Vergleich der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % bei 50 und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C

Im Ergebnis des Vergleiches wird sichtbar, dass die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit bei geringen Volumenströmen keinen Einfluss auf den Energieverbrauch und die notwendige Umsatztemperatur des Methanols besitzt. Hierbei markiert der letzte Punkt der Aufheizkurve gleichzeitig den Punkt des quantitativen Methanolumsatzes. Theoretisch sollte aufgrund der höheren Masse und der damit verbundenen höheren Wärmekapazität auch der Energieverbrauch steigen. Jedoch koppelt elektromagnetische Strahlung der Frequenz 2,45 GHz auch sehr gut in Wasser ein, wodurch die Effizienz der Wärmegenerierung leicht erhöht wird. Dieser Ausgleich ist jedoch nur in einem gewissen Umfang möglich. Bei sehr hohen Raumgeschwindigkeiten steigt auch der Austrag von Energie über den Luftstrom und damit die benötigten Leistungen bei erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit an.

Es war im Weiteren von Interesse, wie sich verschiedene Schadstoffgehalte an Methanol und Kohlenstoffmonoxid auf das Einkoppelverhalten (anderer Energieeintrag pro Zeit → Leistung) und die Aktivität des Katalysators auswirken.

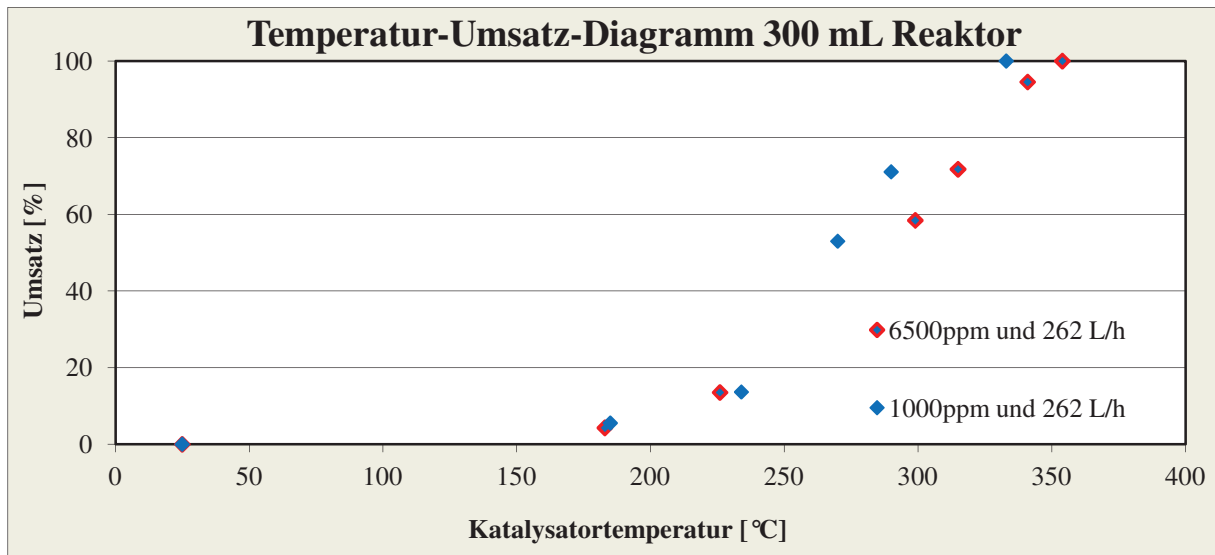


Abbildung 53: Temperatur-Umsatzverhalten der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % bei verschiedenen Methanolkonzentrationen

Beim Umsatz verschiedener Methanolgehalte wird, wie in der Abbildung 53 gezeigt, bei einem Schadstoffgehalt von 1000 ppmv im Vergleich zu 6500 ppmv die Reaktivität geringfügig erhöht. Die Umsatztemperatur sinkt bei quantitativem Umsatz von 354 °C auf 333 °C.

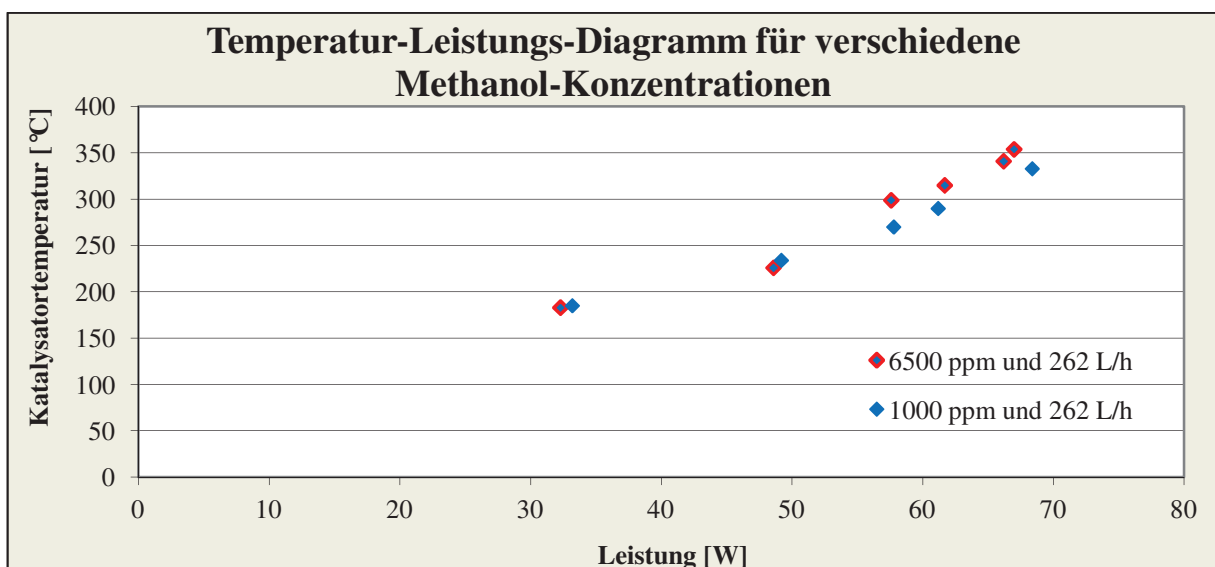


Abbildung 54: Vergleich des Einkoppelverhaltens der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % bei verschiedenen Methanolkonzentrationen

Im Falle des Energieverbrauches sind zwischen beiden Schadstoffkonzentrationen nur marginale Unterschiede von 1,4 W feststellbar (Abbildung 54).

Signifikanter werden diese Unterschiede, wenn man sich das Umsatzverhalten des Katalysators Miniwabe G 131 mit 30 % Porosität bei verschiedenen

Kohlenstoffmonoxidgehalten ansieht. In der Abbildung 55 ist dieser Sachverhalt dargestellt.

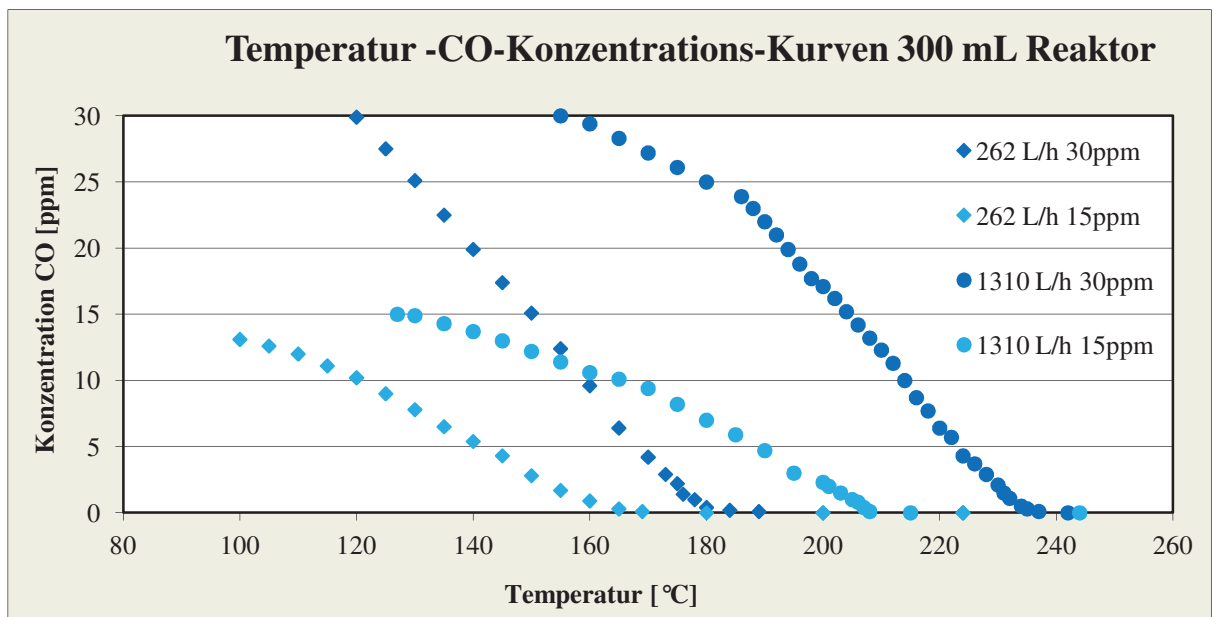


Abbildung 55: Temperatur-Umsatzverhalten der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % bei verschiedenen CO-Konzentrationen

Sowohl bei erhöhter Raumgeschwindigkeit (kürzere Verweilzeit am Katalysator) als auch mit erhöhter Konzentration an CO steigt die Temperatur bei vollständigem Umsatz von 170 auf 190 °C beziehungsweise von 210 auf 240 °C. Dies hätte natürlich beim alleinigen Auftreten von Kohlenstoffmonoxid auch Konsequenzen für den Energiebedarf. Da aber Methanol in allen vermessenen Fällen in seiner Umsatztemperatur höher als CO liegt, bestimmt der Methanolumsatz die benötigte Energiemenge.

Bei den katalytischen Untersuchungen der Co-Spinelle im 300 mL Maßstab kamen SiC-Trägerschäume mit 30 ppi zum Einsatz (Tabelle T10). Für die Befüllung des Reaktors wurden jeweils zwei Probekörper eingebracht. Um zu verhindern, dass Gase an der Seite des Katalysators vorbeiströmen, wurde diese mit Quarzwolle abgedichtet. Aufgrund der geringeren Masse dieser Probekörper (43,6 g) war zu erwarten, dass dieser Katalysator weniger Energie für die Erwärmung benötigt. Die Volumenströme und Schadstoffbeladungen blieben konstant. Wegen des geringeren Volumens der Formkörper aus Schaum $V_{\text{Kat}} = 115,5 \text{ mL}$ ergaben sich bei den Volumenströmen von 262, 524 und 1310 L/h Raumgeschwindigkeiten von 2267, 4534 und 11336 h^{-1} . Dadurch erhöhten sich die Umsatztemperaturen von Methanol. Trotzdem konnte der Schadstoff bei niedrigeren Temperaturen als mit dem Perowskit abgebaut werden (Abbildung 56).

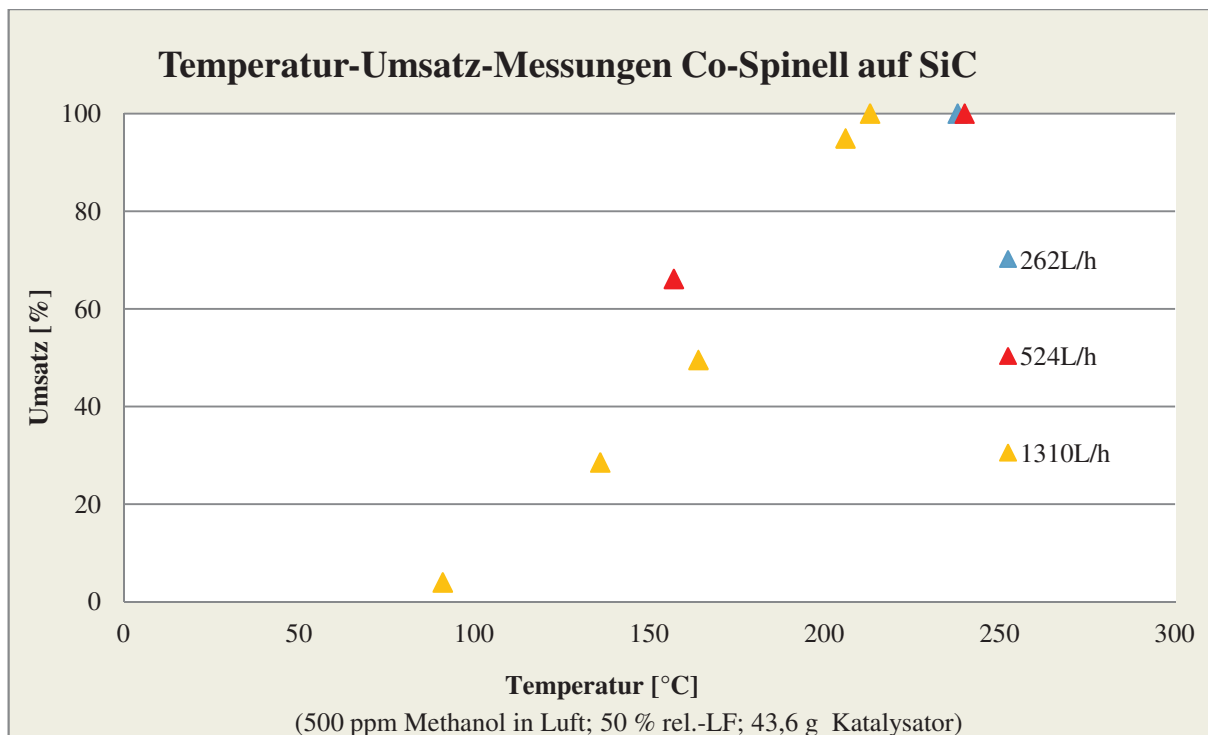


Abbildung 56: Temperatur-Umsatz-Verhalten der Schaumprobekörper S26 2010 und S26 2011

Die minimal einzustellende Leistung der verwendeten Apparatur, bei der ein konstantes Arbeiten möglich war, entsprach 3,1 % der Gesamtleistung von 1800 W. Diese Leistung wurde als erster Messpunkt angefahren. Die weiteren Messpunkte lagen jeweils um 0,1 % Schritte höher (Abbildung 57).

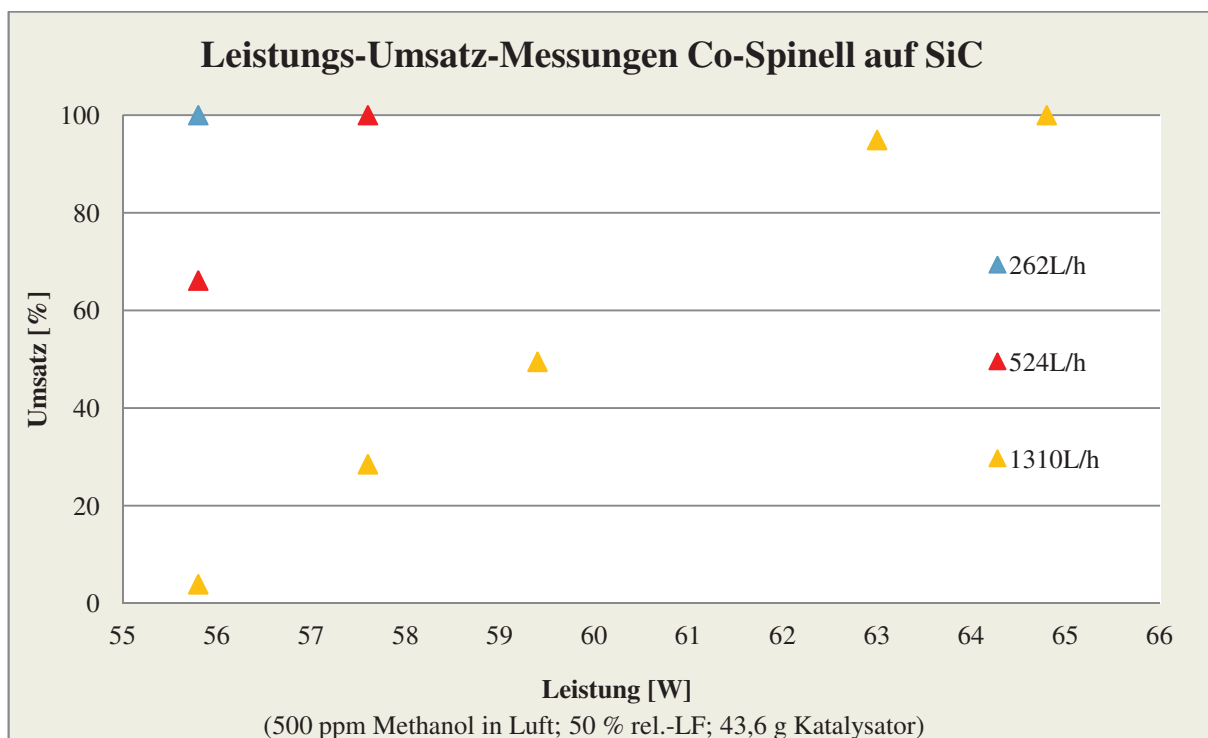


Abbildung 57: Leistungs-Umsatz-Verhalten der Schaumprobekörper S26 2010 und S26 2011

Es konnte gezeigt werden, dass ein quantitativer Abbau von Methanol bei geringeren Temperaturen und damit verbundenen geringeren Leistungen trotz höherer Raumgeschwindigkeiten durch den mit Co-Spinell beschichteten SiC-Träger möglich ist. In Tabelle 15 sind diese Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefasst.

	G 129	G 131	Co₃O₄ LM 20 auf SiC
T _{Methanolumsatz}	344 °C	342 °C	213 °C
262 L/h	53 W	59 W	< 55,8 W
1310 L/h	170 W	255 W	64,8 W

Tabelle 15: Vergleich der Leistungsaufnahme des Mikrowellenofens zur quantitativen Umsetzung von 6500 ppm Methanol in Luft für Perowskitgranulate und Co-Spinell auf SiC-Träger

Für den Aufbau der Anlage im 10000 mL Maßstab sollte dieser Katalysator bevorzugt werden. Der Perowskit sollte jedoch mit einbezogen bleiben, da er den klassischen Katalysatoren ähnlicher ist und die Auslegung des Reaktors möglich macht.

7.3 Vergleich der konventionellen und Mikrowellen-assistierten Katalyse

Die Mikrowellen-assistierte Katalyse ordnet sich bei den Technologien zur Abluftaufbereitung im gleichen Anwendungsbereich wie die konventionelle Katalyse ein. Die neue Technik bietet viele Vorteile wie das schnellere Aufheizverhalten, die Reduzierung von Wärmeverlusten durch die Energieübertragung durch Strahlung und die kompaktere Bauweise. Der einzige große Nachteil liegt in den höheren Investitionskosten, die sich aus den teureren Magnetonen mit den Schaltnetzteilen, den umfangreicheren Simulationen zur Auslegung einer solchen Anlage und den Spezialbauteilen wie dem Katalysator ergeben. Im Anfahrverhalten ist bei sonst gleichen Bedingungen in der Mikrowellen-assistierten Katalyse ein weitaus besseres Anspringverhalten zu verzeichnen.

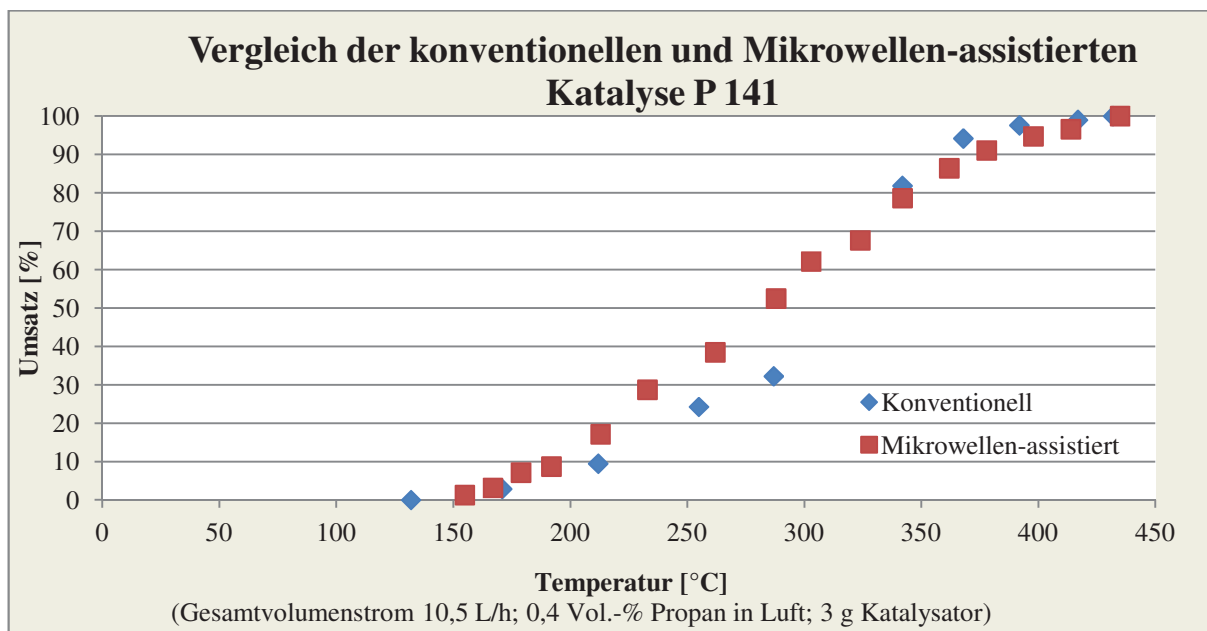


Abbildung 58: Vergleich der konventionellen und Mikrowellen-assistierten Katalyse am Beispiel von P 141

Wie in Abbildung 58 dargestellt, sind die Unterschiede beider Anregungsformen marginal. Der quantitative Umsatz wird bei den dargestellten Messungen in der konventionellen bei 432 °C und der Mikrowellen-assistierten Katalyse bei 435 °C erreicht. Geringfügige Umsatzunterschiede lassen sich durch Temperaturinhomogenitäten erklären. Im Dauerbetrieb sollten sich diese beiden Temperaturwerte weiter annähern.

8 Anlagenkonzeption, -konstruktion und Messungen

8.1 Konzeption, Simulation und Konstruktion

Der Aufbau und die Auslegung von industriellen Mikrowellengeräten zum Einsatz in der heterogenen Gasphasenkatalyse sind im Vergleich zu konventionellen Heizmethoden weitaus komplizierter und somit kostenintensiver. Es muss abgewogen werden, in welcher Relation die Investitionskosten zu den Betriebskosten stehen. Einsparungen aufgrund der vielen Vorteile dieser neuen Technik während des Betriebs sollten die anfänglichen Mehrkosten amortisieren. Da in der heterogenen Katalyse ein gleichmäßiger Energieeintrag über lange Zeiträume gewährleistet sein muss, um einen vollständigen Schadstoffabbau zu garantieren, müssen die Geräte entsprechend angepasst sein. Nur wenige Komponentenhersteller sind derzeit auf solche Systeme spezialisiert. Zudem müssen sie für den Reaktor mit dem eingesetzten Katalysatormaterial und dem durchzusetzenden Gesamtvolumenstrom ausgelegt sein. Das setzt jedoch Messwerte über Permittivitäten voraus, wie sie in der Literatur nur unzureichend beziehungsweise für derartige spezielle Zusammensetzungen nicht verfügbar sind.

Der Austritt elektromagnetischer Strahlung einer Frequenz von 2,45 GHz aus der Anlage muss aus sicherheitstechnischen Gründen zu jedem Zeitpunkt verhindert werden. Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung wurde im Labormaßstab ein Quarzglasrohrreaktor eingesetzt. An den Austrittsenden dieses Reaktors aus dem Mikrowellenofen wurden zu diesem Zweck Rohrflansche mit einem geringeren Durchmesser und einer Mindestlänge, die der Wellenlänge entspricht, verbaut. Dies ist bei einem Reaktor im industriellen Maßstab nicht möglich, da ein einzelnes Rohr einen zu hohen Druckverlust erzeugen würde und nicht ausreichend Katalysatormaterial aufnehmen könnte. Erste Überlegungen gingen deshalb von einem Rohrbündelreaktor mit eben solchen Einzelflansungen aus. Dieser Reaktortyp sollte auch dann eine gleichmäßige Erwärmung garantieren können, wenn ein durch die Formgebung bedingtes, relativ dichtes Material mit einer geringen Eindringtiefe als Katalysator eingebracht werden sollte. Dadurch würde jedoch eine Wärmeleitung zwischen den Rohren unterdrückt und innen liegende Rohre weniger gut durchstrahlt und damit beheizt. Weiterführende Gedanken zu dieser Art Reaktor gingen von einer Freisetzung der in den Resonatorraum eingekoppelten Strahlung über eine oder mehrere Antennen im Inneren des Rohrreaktorbündels aus. Damit könnte man eine gleichmäßigere Wärmeverteilung erreichen, die Kosten würden aber enorm steigen. Ein alternativer Ansatz, der nun umgesetzt wurde, war

der Einbau eines Lochbleches in das Zu- und Ableitungsrohr. Dieses generiert einen Druckverlust, der aber bei einem Durchmesser der Löcher von 3 mm, einem Abstand von 1 mm und einer Höhe von mindestens 1 mm sehr gering gehalten werden kann. Außerdem ist der Druckverlust durch eine Vergrößerung des Gesamtrohrdurchmessers ausgleichbar, da nun die Anlage nicht länger auf einen maximalen Rohrdurchmesser von einer Wellenlänge von 12,2 cm beschränkt ist. Den limitierenden Faktor der Anlage zur Mikrowellen-assistierten katalytischen Oxidation bildet nun ausschließlich das in Form gebrachte Katalysatormaterial.

Um die Energieverteilung im Reaktorraum homogen zu gestalten und um Hotspots im Katalysatorbett zu vermeiden, welche den Katalysator durch thermische Sinterungen deaktivieren können, war die Durchführung von Simulationen notwendig.

Da die Auslegung einer solchen Anlage eines umfangreichen theoretischen Hintergrunds und Erfahrungen bedarf, erfolgte die Einbindung des Fraunhofer-Instituts für Chemische Technologie in Pfinztal. Die Ergebnisse der Bestimmung von ϵ' - und ϵ'' -Werte wurden im Kapitel 5.5.2 dargestellt und erfolgten in Zusammenarbeit mit dem ICT. Da nur die Vermessung der Pulver zu aussagekräftigen Werten führte (starke Schwankungen bei Formkörpern), erfolgte die Orientierung anhand dieser Werte. Das elektromagnetische Wechselfeld der Frequenz 2,45 GHz wies für das Pulver P 255, das für die Miniwabe G 131 eingesetzt wurde, Eindringtiefen von 10 - 30 cm auf. Mit einem Reaktordurchmesser von 20 cm sollte also in jedem Fall eine durchgängige Erwärmung bei einer gleichmäßigen Feldverteilung sichergestellt sein. Die Dichten der Schüttungen der Pulver und der Formkörper lagen im gleichen Bereich, so dass die Dichte vernachlässigt werden konnte. Die Auslegung anhand der Schäume war nicht möglich, da durch die Übergänge von den verschiedenen verwendeten Materialien nicht alle auftretenden Phänomene bekannt waren. Durch den geringen Stegdurchmesser des mit dem Co_3O_4 LM 20-Katalysator beschichteten SiC-Schaums und dessen hoher Porosität liegt der Luftanteil im Gesamtvolumen im Vergleich zur Katalysatorschüttung der Miniwabe wesentlich höher. Damit sollten trotz der starken Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung der Frequenz 2,45 GHz mit Co_3O_4 LM 20 als auch mit SiC die Eindringtiefen bei 10 - 20 cm liegen.

Das ICT war durch die gemessenen ϵ' - und ϵ'' -Werte in der Lage, Simulationen mit Hilfe des Programms COMSOL mit dem Zusatztool HF-Multiphysics für einen den Anforderungen gerechten Reaktor im statischen und ansatzweise auch im dynamischen Fall anzufertigen.

Die Größe des Applikators wurde auf 0,4 m Länge, auf 0,4 m Breite und auf 0,4 m Höhe

festgelegt. Der Rohrreaktor, ein Quarzglas-Behälter, der gleichzeitig die Funktion der Halterung des Katalysators besitzt, und das Gas-Zu- und Ableitungssystem wurden mit einer dielektrischen Permittivität von 3,8 modelliert. Das Katalysatorvolumen von 10 L, wie in der Abbildung 59 (blau eingefärbt) dargestellt, wurde mit $\epsilon = 13 - i 2$, was einem Verlusttangens von ca. 0,15 aus Messungen des Materials entspricht, veranschlagt. Die Zuleitung der elektromagnetischen Strahlung sollte aufgrund der benötigten Leistung aus zwei Magnetronen über zwei Wellenleiter vollzogen und an einer Seite montiert werden, um die Kompaktheit des Systems zu erhalten. Die Modellierung erfolgte über rechteckige TE_{10} -Ports mit Rechteck-Wellenleiter (R26)-Geometrie. Der Port 2 wurde so positioniert, dass der Wellenleiter auf den Modenrührer gerichtet ist, so dass es trotz der Speisung von einer Seite zu einer gleichmäßigeren Mikrowellenverteilung kommt. Die Berechnung wurde unter der Annahme des Einbaus eines Isolationsmaterials mit $\epsilon = 1,5$ vorgenommen. Dieser Wert stammt von einem industriellen Isolationsmaterial, welches bei achtfacher Umwicklung des Reaktors im 300 mL Maßstab die besten Isolationswerte und eine näherungsweise Mikrowellentransparenz aufwies. Die Daten wurden auch im Reaktor mit 10000 mL Katalysatorvolumen berücksichtigt, da hier aufgrund der größeren Flächen auch der Wärmeaustrag erhöht wäre. Die Isolation beim Einsatz im elektromagnetischen Wechselfeld besitzt den positiven Nebeneffekt, dass der Raum für die Welle vergrößert erscheint und damit die gleichmäßige Verteilung der Strahlung begünstigt wird.

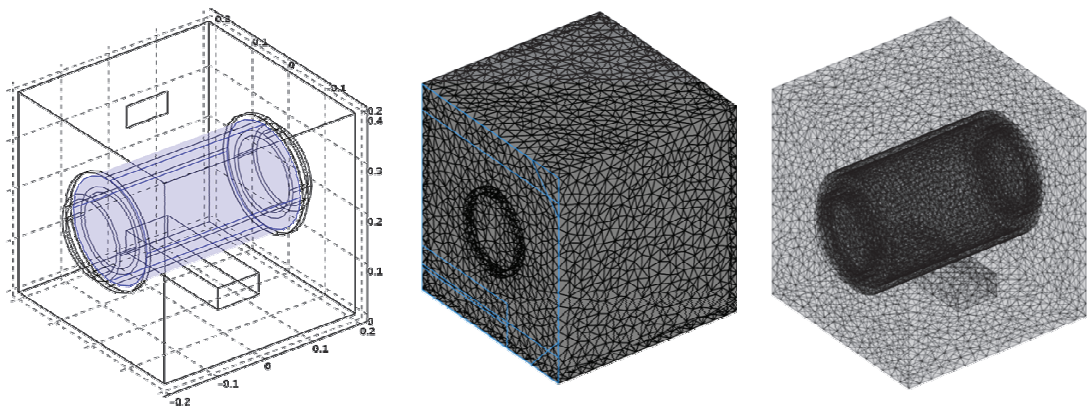


Abbildung 59: Modell zur Berechnung der Feldverteilung im Katalysatorbett

Für eine aussagekräftige Systemanalyse sollte die Auflösung des Gitters für die Feldberechnung fünf Unterteilungen pro Wellenlänge nicht unterschreiten. Da das Material hohe ϵ -Werte besitzt und die Wellenlänge proportional zur Wurzel aus der dielektrischen Permittivität ist, sind ca. 200000 Gitterpunkte für die Berechnung nötig. Das entspricht insgesamt 1,6 MDOF (Millionen Freiheitsgraden). Die für eine Feldberechnung (eine MW-

Einkoppelung) benötigte Rechenleistung wurde durch einen 4-Kern-Rechner mit 32 GB RAM bereitgestellt und innerhalb von ca. 2000 s durchgeführt. Aus diesen Angaben folgt, dass ein systematischer Optimierungsalgorithmus, der zum Beispiel die optimale Platzierung beider Wellenleitereingänge auf der Frontplatte untersucht, nicht möglich ist, da minimal 2450 Positionen ausgetestet werden müssten, was einer reinen Rechenzeit von 56 Tagen entspricht. Deshalb wurden die Positionen der Mikrowelleneinkoppelung aufgrund des Know-Hows des ICT auf bestimmte Bereiche beschränkt und anschließend eine lokale Optimierung vorgenommen (Abbildung 60).

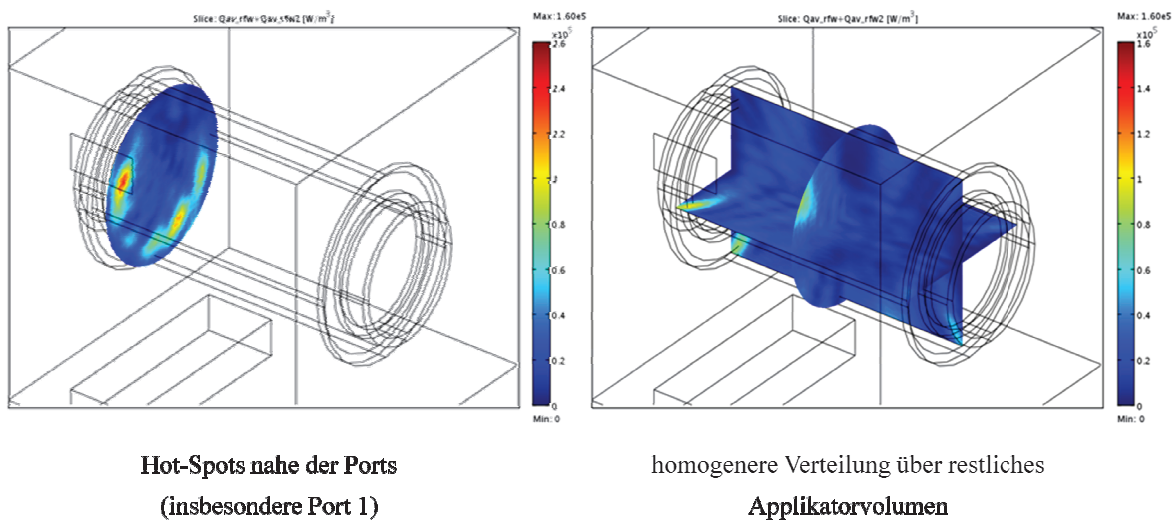


Abbildung 60: Darstellung der über die Simulation erhaltenen Temperaturverteilung im Katalysatorbett

Wie zu erkennen ist, besteht über das gesamte Katalysatorvolumen eine homogene Feld- und damit auch eine homogene Temperaturverteilung. Die Positionen der Modenrührer und der Magnetronports wurden ausreichend optimiert. Die gewollten Temperaturerhöhungen anströmseitig liegen in einem Bereich, der durch den Luftstrom laut Berechnungen problemlos homogenisiert wird.

Einen weiteren wichtigen Punkt bei der Auslegung der Anlage stellt der Vergleich des Energiebedarfs in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit dar. In der Abbildung 61 ist dieser Sachverhalt für zwei unterschiedliche Bedingungen gezeigt. Größere Volumenströme tragen mehr Energie aus. Jedoch ist diese Abhängigkeit in der Mikrowellen-assistierten Katalyse nicht linear. Man geht davon aus, dass der Katalysator lediglich die für die Katalyse notwendige Temperatur aufweisen muss. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten bei höheren Volumenströmen verringern die Zeit, in der die Wärme vom Katalysator auf die Luft übertragen werden kann. In Abhängigkeit der Oberfläche und des ΔT von Katalysator zu Luft

kann diese Wärmeübertragung bei höheren Volumenströmen relativ gesehen reduziert werden.

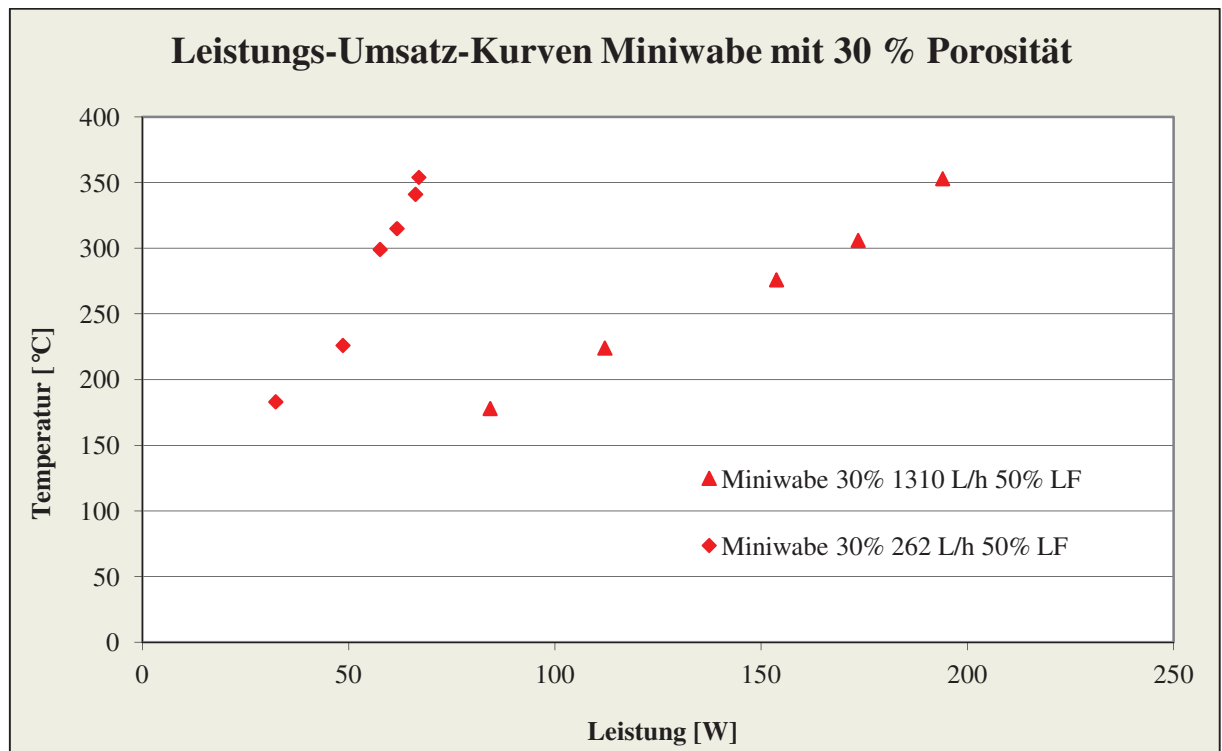


Abbildung 61: Vergleich der Energieaufnahme der Miniwabe 30 % (262 mL, 401 g) in Luft mit 50 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C und RG 1000 und 5000 h⁻¹

Des Weiteren waren energetische Betrachtungen von Interesse. Zunächst wurde berechnet, bei welchem Schadstoffgehalt an Methanol der Reaktor autotherm betreibbar ist. In der Tabelle 16 sind diese Daten angegeben.

Berechnung der durch die Verbrennung des Methanols freiwerdenden Wärme						
ζ_{Λ} ges [L/h]	$\zeta_{\text{Meth.}}$ [ppmv/h]	$\zeta_{\text{Meth.}}$ [L/h]	Molvolumen [L]	$\nu_{\text{Meth.}}$ [mol/h]	mol. Enth. Δh_M [kJ/mol]	Θ_M [kJ/h]
262	6500	1,703	24,4501556	0,06965191	725	50,50
1310	6500	8,515	24,4501556	0,34825954	725	252,49
2620	6500	17,03	24,4501556	0,69651908	725	504,98

Tabelle 16: Stoffdaten für Methanol

Die aus den Messwerten berechneten Beträge für die Aufheizung liegen mit Werten zwischen 360 und 774 W etwas höher als aus den Vorversuchen kalkuliert. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass noch Einsparpotential bei der Reaktorisation und der Abtrennung der Mikrowellenofenlüftung vom Ofenraum vorhanden ist. Die einzige Aufgabe der Lüftung sollte in deren ausschließlicher Verwendung zur Magnetronkühlung bestehen.

8.2 Anlagenkonzeption, -konstruktion und Messungen - Katalytische Messungen

Umsatz	$\Theta_{MW,th}$	$\Theta_{MW,mess}$	$\Delta\Theta_{MW}$	η
[%]	[W]	[W]	[W]	[%]
7	30	74,3	44,3	40
26	36,9	92,2	55,3	40
44	46	123,7	77,7	37
82	47,2	143,5	96,3	33
100	55,2	164	108,8	34

Tabelle 17: Berechnung des Wirkungsgrades des Mikrowellenofens

$$\eta = \frac{\Theta_{MW,th}}{\Theta_{MW,mess}} * 100 \quad \text{Gleichung 57}$$

In der Tabelle 17 sind die berechneten mit den gemessenen Mikrowellenleistungen, verglichen für 401 g Katalysator bei einer RG von 5000 h^{-1} , dargestellt. Der Wert des Wirkungsgrades berechnet, über Gleichung 57, liegt niedriger als für MW-Öfen ($\eta \sim 60 \%$) angegeben. Überraschend ist der Gang, dass mit steigendem Umsatz mehr Energie benötigt wird. Dies spricht eindeutig dafür, dass mit steigenden Temperaturen höhere Wärmeverluste im Reaktor auftreten, die, wie oben erwähnt, noch reduzierbar (Isolation, Wärmetauscher u.a.) sind.

Nachdem aus den vorhergehenden Untersuchungen im Labormaßstab bekannt war, welches Katalysatorvolumen für einen Umsatz von 500 ppm Methanol bei einer Raumgeschwindigkeit von maximal 10000 h^{-1} und einem Volumenstrom von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ benötigt wird und aus der über die Dielektrizitätskonstanten berechnete maximale Eindringtiefe der Reaktordurchmesser bestimmt wurde, konnten die weiteren Dimensionen des Reaktors und die zu installierende Leistung der Magnetronen festgelegt werden. Die Priorität lag auch auf der kompakten Bauweise des Gesamtsystems, um hier einen weiteren Vorteil gegenüber klassischen Systemen zu schaffen.

Diese Details und mögliche Freiräume in Bezug auf die Magnetronen, deren Steuerung und die dazugehörigen Schaltnetzteile wurden mit der MUEGGE Electronic GmbH besprochen und deren technische Umsetzbarkeit sichergestellt. Dieses Unternehmen wurde uns von mehreren Partnern und Fachkollegen als einziger in Deutschland ansässiger Hersteller von Seriengeräten für industrielle Anwendungen im höheren Leistungsbereich empfohlen.

Mit den Vorgaben aus den Simulationen wurde ein Reaktor entwickelt, der alle zu berücksichtigenden Abmessungen und Anordnungen beinhaltet. Die benötigten zwei Magnetronen wurden im vorderen Bereich angeordnet, um im Betrieb ein schnelles Aufheizen

des anströmseitig gelegenen Katalysators zu generieren. So kann durch Übertragung der Wärme über den Luftstrom und durch Wärmeleitung im Katalysatorbett die Aufheizung im hinteren Teil des Reaktors erfolgen. Bei einer symmetrischen Anordnung der zwei Magnetronen würde der hintere Bereich schneller und das gesamte Bett gleichmäßiger erwärmt, jedoch würde die Wärme auch schneller ausgetragen werden. Der Katalysator wurde durch das erste Magnetron auf der Oberseite und durch das zweite Magnetron von der Unterseite bestrahlt.

Als Halter für den Katalysator wurde wie im Labor ein Quarzglaszylinder verwendet, der auf die geometrischen Abmessungen und die Eindringtiefe des Katalysatormaterials angepasst wurde. Zusätzlich wurden zu einer homogeneren Verteilung der elektromagnetischen Strahlung zwei Modenrührer installiert.

Am Fraunhofer IKTS Dresden wurden theoretische Betrachtungen zum Druckverlust über den gesamten Katalysatorschaumkörper durchgeführt. Für den extremsten Fall 600 °C, 100 Nm³/h (303 m³/h bei 600 °C) wurde bei einer dynamischen Viskosität der Luft von 3,9*10⁻⁵ Pa*s, bei einer Länge der Katalysatorbettes von 350 mm, einem Durchmesser von 200 mm und einem Schaum mit einer Porosität von 30 ppi ein Druckverlust von 20 mbar erhalten (15 mbar bei 400 °C). Grundlagen der Berechnung von Druckverlusten, die durch keramische Schäume erzeugt werden, sind unter anderem durch Richardson et al. [187] gegeben. Sie zeigen, wie es möglich ist, die volumenspezifische Oberfläche der verwendeten Katalysatorproben nach dem Tetradekaedermodell über Gleichung 58 zu berechnen.

$$S_V = \frac{12,979*(1-\varepsilon)+(1-0,971*(1-\varepsilon)^{0,5})}{d_p*(1-\varepsilon)^{0,5}} \text{ mit } \varepsilon = \frac{V_{frei}}{V_{ges}} \quad \text{Gleichung 58}$$

Aus allen zusammengefassten Daten wurden Konstruktionszeichnungen angefertigt, die den genauen Aufbau des Demonstrators im Detail wiedergaben. Wichtig sind dabei die Positionen der Modenrührer, die Positionen der Wellenleiter, die Abmessungen von Quarzglasreaktor und Resonatorraum sowie die Art der Halterung des Reaktors und die strömungsseitige Luftführung, die möglichst geringe Druckverluste bei gleichzeitig kompakter Bauweise generieren sollte.

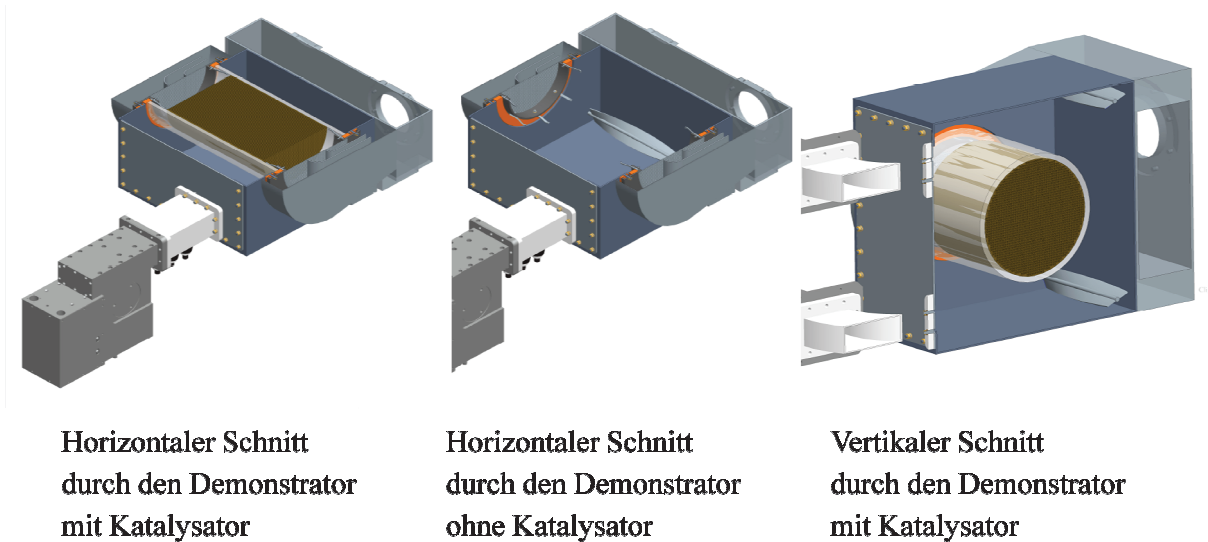


Abbildung 62: 3D-Konstruktionszeichnungen des Demonstrators

Nach diesen Modellen wurde der Reaktor mit der gesamten Peripherie wie der Luftzuführung und der Abgasabsaugung, dem Schaltschrank mit der kompletten Steuerung der Anlage, der Dosierarmatur der Schadstoffe und dem Analysengerät (FID) in einem kompakten Versuchsaufbau realisiert. Der eigentliche Reaktor, der in der Lage sein sollte, 100 m³/h mit Methanol verunreinigtem Abgasstrom aufzubereiten, ist der in der Mitte der Abbildung 63 dargestellte Würfel.

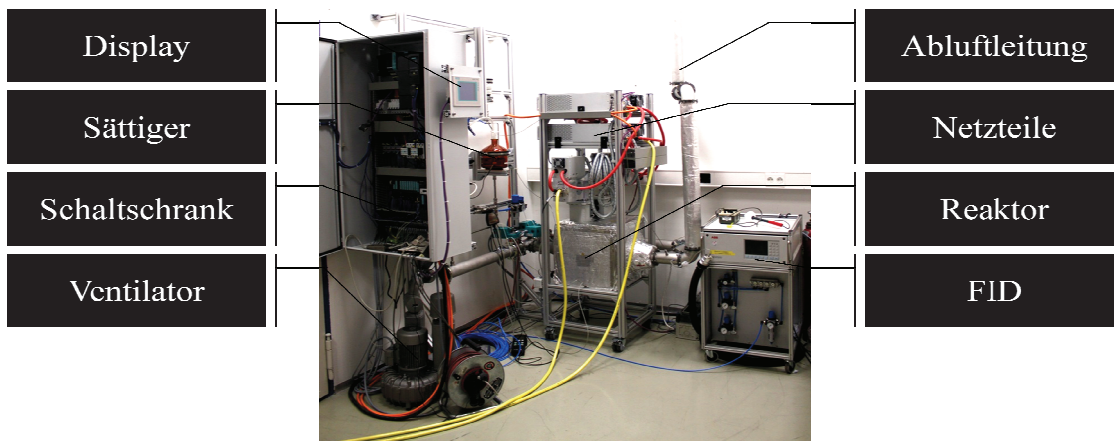


Abbildung 63: Versuchsaufbau für 10000 mL

8.2 Katalytische Messungen - 10000 mL

Die Pilotanlage im technisch relevanten Maßstab ist mit 7 Katalysatorscheiben mit dem Durchmesser von $d = 20$ cm und einer Höhe von $h = 50$ mm bestückt. Die Angaben zu den einzelnen Massen und Volumina mit Co_3O_4 LM 20 beschichteten SiC-Schaumträgern befinden sich im Experimentellen Anhang in Tabelle T10. Das Gesamtvolumen und die einzusetzende Masse haben sich aus den Messungen zum katalytischen Verhalten sowie des Einkoppelverhaltens ergeben. Aufgrund des zu hohen Druckverlustes von Schäumen mit 45 ppi Maschenweite (berechnet) wurden solche mit 30 ppi eingesetzt.

Für die Untersuchungen war ebenfalls von Bedeutung, dass im gesamten System nur ein geringer Druckverlust auftritt. Dadurch ist eine einfachere Integration eines solchen Systems in bereits bestehende Produktionsprozesse mit Luftabsaugung möglich. Die Messungen zeigen, dass das System selbst mit dem später integrierten Wärmetauscher im erwärmten Zustand bei 175 °C unterhalb der Marke von 10 mbar bleibt (Abbildung 64). Die Ergebnisse korrelieren mit den Berechnungen des Fraunhofer IKTS und unseren eigenen.

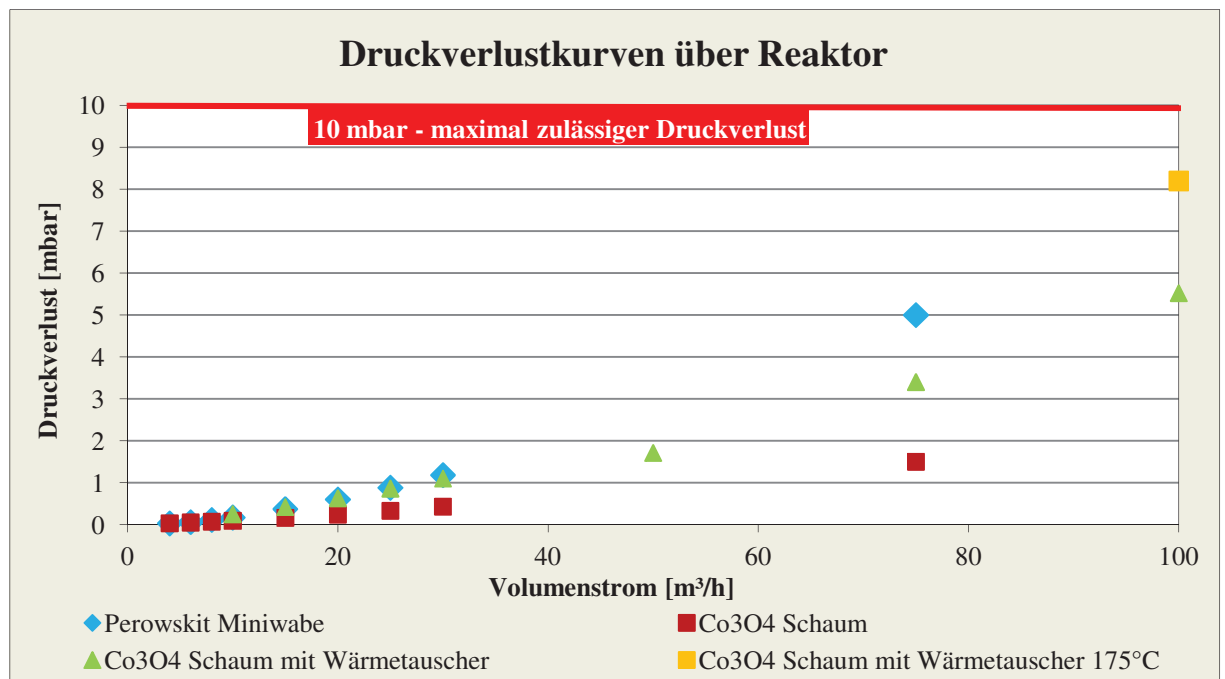


Abbildung 64: Bestimmung der Druckverluste über das Katalysatorbett bei verschiedenen Volumenströmen

Für alle weiteren Untersuchungen konnte die Temperaturmessung nur noch indirekt über die Abgastemperatur erfolgen, da es nicht möglich war, ein Thermoelement in den Reaktor einzubringen. Auch ein IR-Pyrometer war nicht integrierbar, da der Quarzglaszylinder, der den Katalysator trägt, zu dickwandig war und damit als Isolator fungierte. Bei einer Messung

8.2 Anlagenkonzeption, -konstruktion und Messungen - Katalytische Messungen

eintritts- oder austrittsseitig des Reaktors müsste genau durch ein Loch der Lochplatte, die verhindert, dass elektromagnetische Strahlung austritt, gemessen werden. Selbst dann würde der Katalysator eine nicht ausreichende Fläche für einen genauen Messpunkt ergeben.

Die ersten Versuche erfolgten bei geringen Volumenströmen von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ und 500 ppm Methanol, um das Verhalten der Anlage kennenzulernen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur gestartet. Nach ca. 120 s kam es dabei zu einer Desorption von Methanol. Für die Messungen war dies ein Anhaltspunkt für das notwendige Temperaturregime im Reaktor. Für den Einsatz zur Abgasaufbereitung bedeutet dies, dass der Reaktor erst auf Betriebstemperatur zu bringen ist, bevor das Abgas über den Katalysator geleitet werden darf (Abbildung 65).

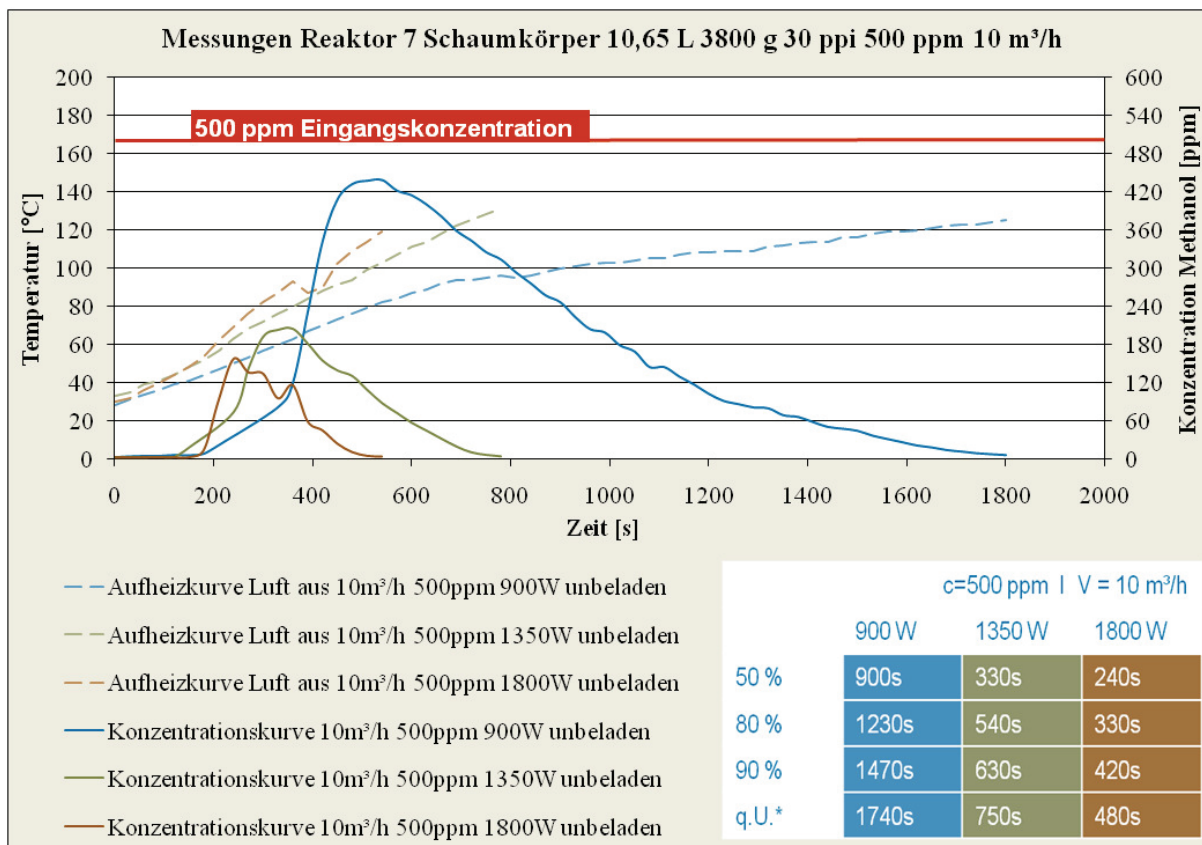


Abbildung 65: Temperatur- und Konzentrationskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei $10 \text{ m}^3/\text{h}$

Die Abbildung zeigt, dass 500 ppm Methanol bei $10 \text{ m}^3/\text{h}$ abgebaut werden können. Je nach eingesetzter Leistung kann dieser Vorgang beschleunigt oder verlangsamt werden. In den Folgeversuchen wurde der Volumenstrom auf $30 \text{ m}^3/\text{h}$ erhöht.

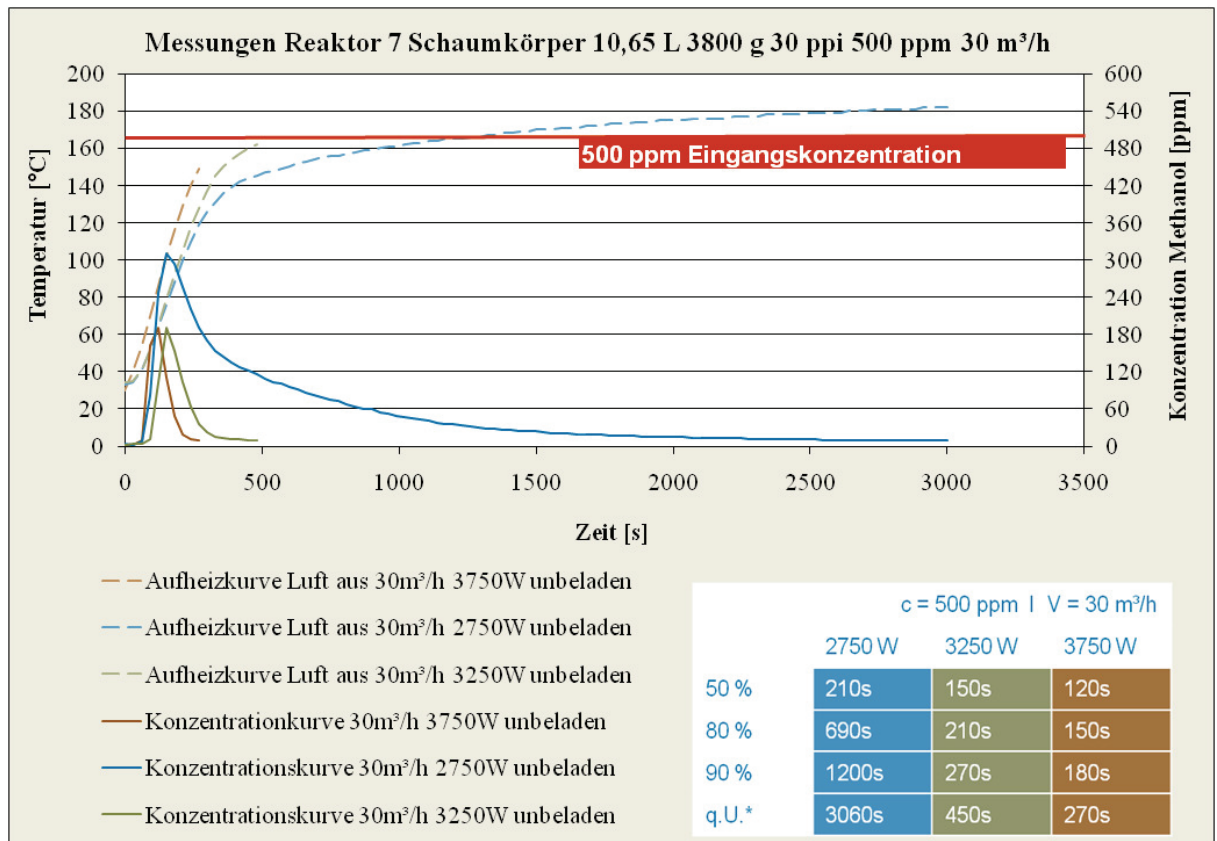


Abbildung 66: Temperatur- und Konzentrationskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei 30 m³/h

Wie in Abbildung 66 dargestellt, ist auch der Umsatz bei 30 m³/h und 500 ppm möglich. Jedoch wurden hier schon Leistungen von 3750 W benötigt, wenn es möglichst zeitnah zum quantitativen Umsatz kommen soll. Für den Dauerbetrieb waren 2750 W ausreichend.

Es wurde getestet, ob ein Wärmetauscher Nachteile beim Aufheizvorgang bringen kann und wie stark sich im kontinuierlichen Betrieb die benötigte Leistung reduzieren lässt. Da die Anlage möglichst energieeffizient arbeiten soll, war von Anfang an der Einbau eines Wärmetauschers in das System angedacht. Die Ergebnisse der Untersuchungen im kontinuierlichen Betrieb sind in Abbildung 67 dargestellt. Die gemessenen Temperaturen entsprechen den Temperaturen des austretenden Luftstroms. Jeder angegebene Wert steht für die Temperatur beziehungsweise eingestellte Leistung, bei der ein quantitativer Umsatz erfolgte. Mit dem Wärmetauscher kann die benötigte Leistung bei 30 m³/h bei 500 ppm Methanol im Dauerbetrieb von 2750 auf 1400 W reduziert werden. Dadurch ist eine Energieersparnis von fast 50 % möglich. Bei 50 m³/h ist sogar eine Reduzierung der benötigten Leistung von 4000 auf 1800 W möglich.

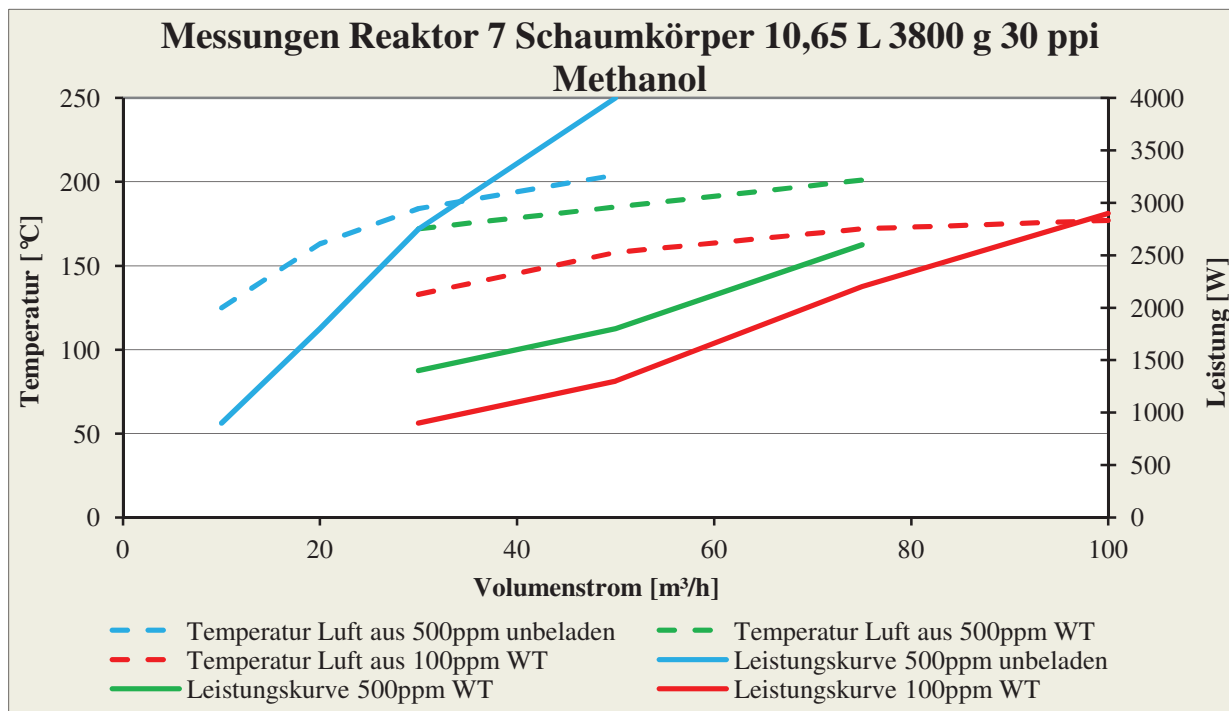


Abbildung 67: Benötigte Temperaturen und Leistungen für den quantitativen Umsatz von Methanol bei verschiedenen Volumenströmen mit und ohne Wärmetauscher

Die Anlage könnte mit den derzeit installierten 4 kW bei einem geringen Volumenstrom und einem Wirkungsgrad von 65 %, welchen die Magnetrone laut Hersteller bei maximaler Leistung besitzen, innerhalb von 302 s auf eine Oxidationstemperatur von 250 °C gebracht werden. Reale Messwerte der Untersuchungen bei 30 m³/h ergaben eine Zeit von 270 s. Der quantitative Umsatz erfolgt also unterhalb von 250 °C. Innerhalb dieser Zeit wird der Wärmetauscher aufgrund seiner Trägheit selbst bei 100 m³/h noch keine Wirkung erzielen.

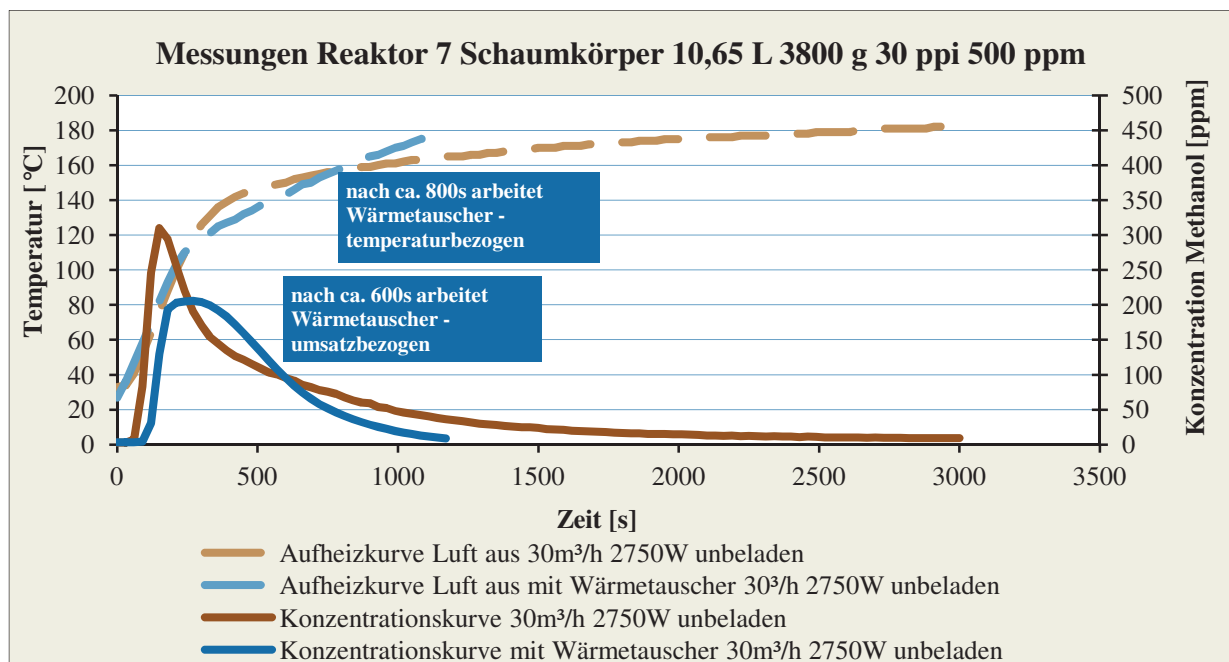


Abbildung 68: Einfluss des Wärmetauschers auf die Eingangstemperatur und das Umsatzverhalten

Das Verhalten des Wärmetauschers wird durch Abbildung 68 verdeutlicht.

Durch den Einsatz von Schäumen mit dem aktiveren Co-Spinell als Katalysator konnten die Umsätze bei gleichem Leistungseintrag wesentlich gesteigert werden. Durch die nun viel größere Oberfläche kann aber auch mehr Wärme vom Katalysator an die Gasphase abgegeben werden, woraus ein hoher Wärmeaustrag resultiert. Für ein energieeffizientes System ist es deshalb unverzichtbar, die aus dem Reaktor ausgetragene Wärme durch einen Wärmetauscher zurückzugewinnen. In Abbildung 69 ist dargestellt, wie viel Wärme tatsächlich zurückgewonnen werden kann und wie stark sich deshalb die zugeführte Leistung verringert.

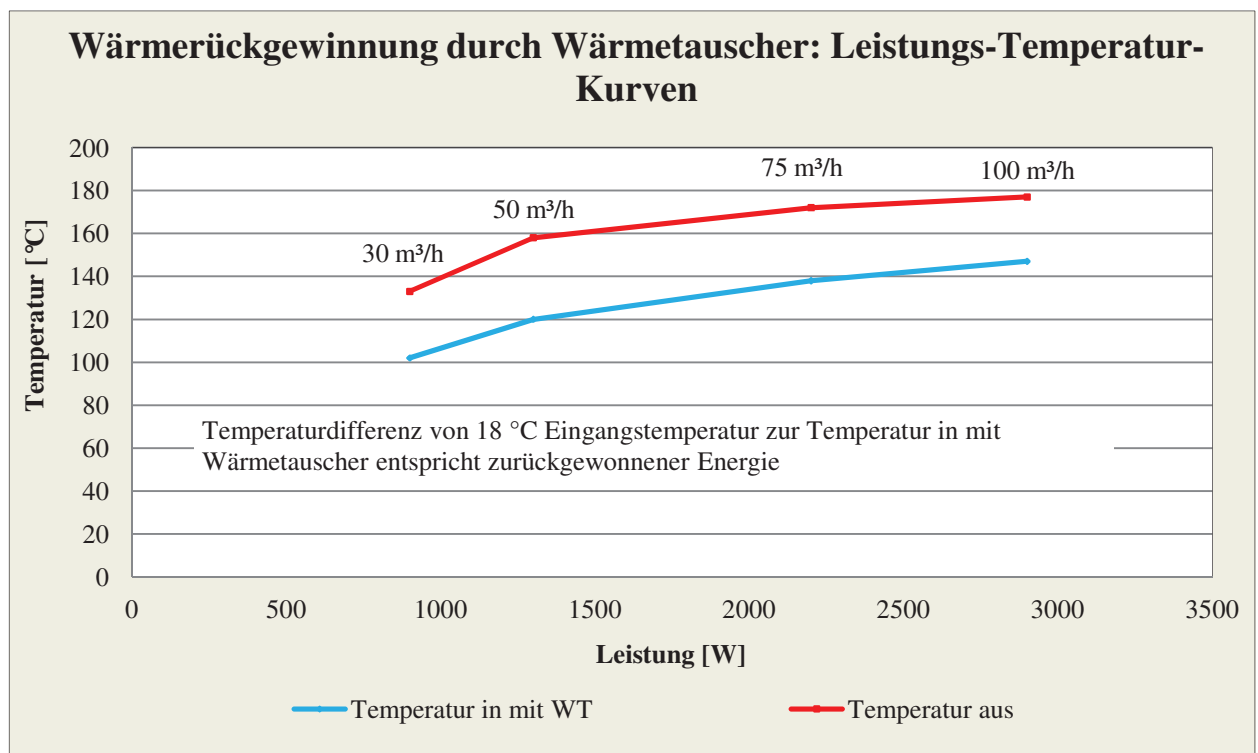


Abbildung 69: Leistungs-Temperatur-Kurven beim Einsatz eines Wärmetauschers

Hier nicht dargestellt sind die Messungen für den Perowskitkatalysator. Da das Pulver P 255 stark abweichende Eigenschaften zum Pulver P 141 und wesentlich geringere dielektrische Verluste aufwies, konnte der Reaktor bei Befüllung mit dem Granulat G 131 nur durch sehr viel mehr Leistung auf Betriebstemperatur gebracht werden. Da der SiC-Schaumkörper wesentlich bessere Ergebnisse versprach, wurde anschließend nur noch mit diesem Material gearbeitet. Eine Übersicht der Verbesserung der Leistungsparameter in Bezug auf das eingesetzte Material und den verwendeten Wärmetauscher ist in Tabelle 18 aufgeführt.

Perowskit			Co-Spinell			Co-Spinell / WT		
V [m³/h]	P [W]	c [ppm]	V [m³/h]	P [W]	c [ppm]	V [m³/h]	P [W]	c [ppm]
10	2000	100	10	900	500	30	900	100
			20	1800	500	30	1400	500
			30	2750	500	50	1300	100
			50	4000	500	50	1800	500
						75	2200	100
						75	2600	500
						100	2900	100

Tabelle 18: Vergleich des Leistungsbedarfs im kontinuierlichen Betrieb unter Einsatz der Perowskitgranulate, des Co-Spinellschaums und des zusätzlichen Wärmetauschers

Um zu überprüfen, ob auch der Katalysator im 10000 mL Maßstab aktiv bleibt und ob die Magnetrone beziehungsweise die gesamte dazugehörige Elektronik über einen Zeitraum von mehreren Tagen ununterbrochen in der Lage ist, Methanol quantitativ umzusetzen, erfolgte ein Dauerversuch. Dazu wurde der Reaktor mit 1 kW Leistung über einen Zeitraum von 48 h bei einem Volumenstrom von 34 m³/h beauftragt. Es wurde darauf geachtet, dass die Umsetzung des Methanols bei einer Konzentration von 100 ppm stets unter dem AGW-Wert blieb.

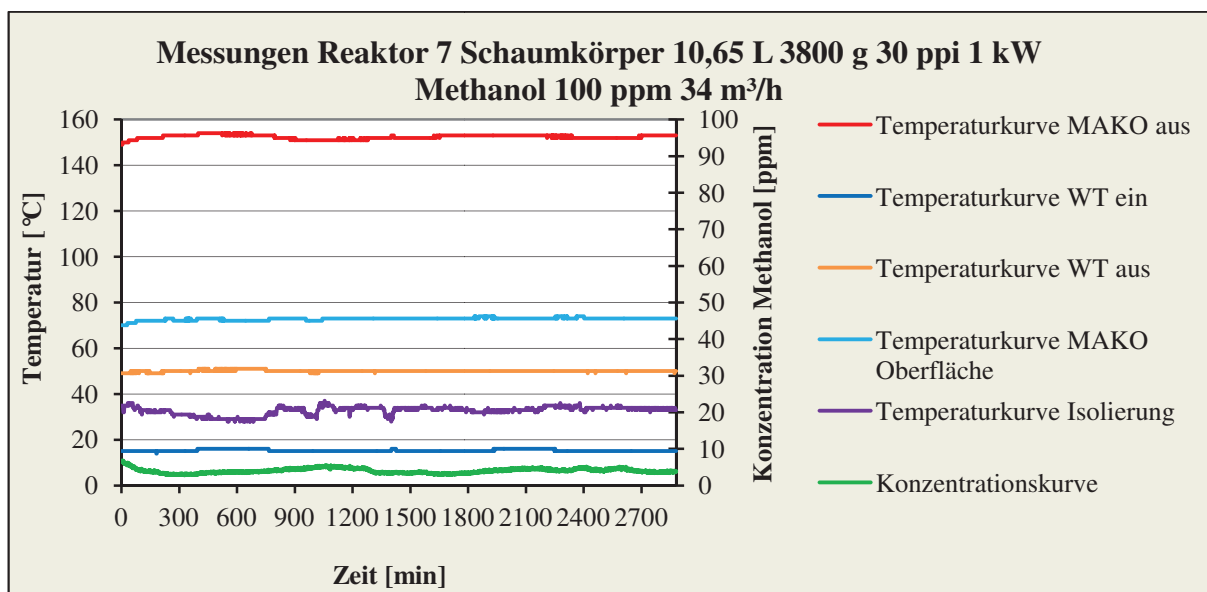


Abbildung 70: Dauerversuch zum Abbau von 100 ppm Methanol bei einem Volumenstrom von 34 m³/h und 1 kW Leistung

Wie im kleinen Maßstab sollte auch im 10000 mL Maßstab getestet werden, bei welchen

Temperaturen der Umsatz von Kohlenstoffmonoxid möglich ist. Dazu wurde bei Volumenströmen von 50 und 100 m³/h Kohlenstoffmonoxid mit einer Konzentration von 30 ppm zudosiert. Die Messung der CO-Konzentrationen erfolgte ebenfalls über das Testo Abgasanalysengerät. CO konnte quantitativ angebaut werden (Abbildung 71).

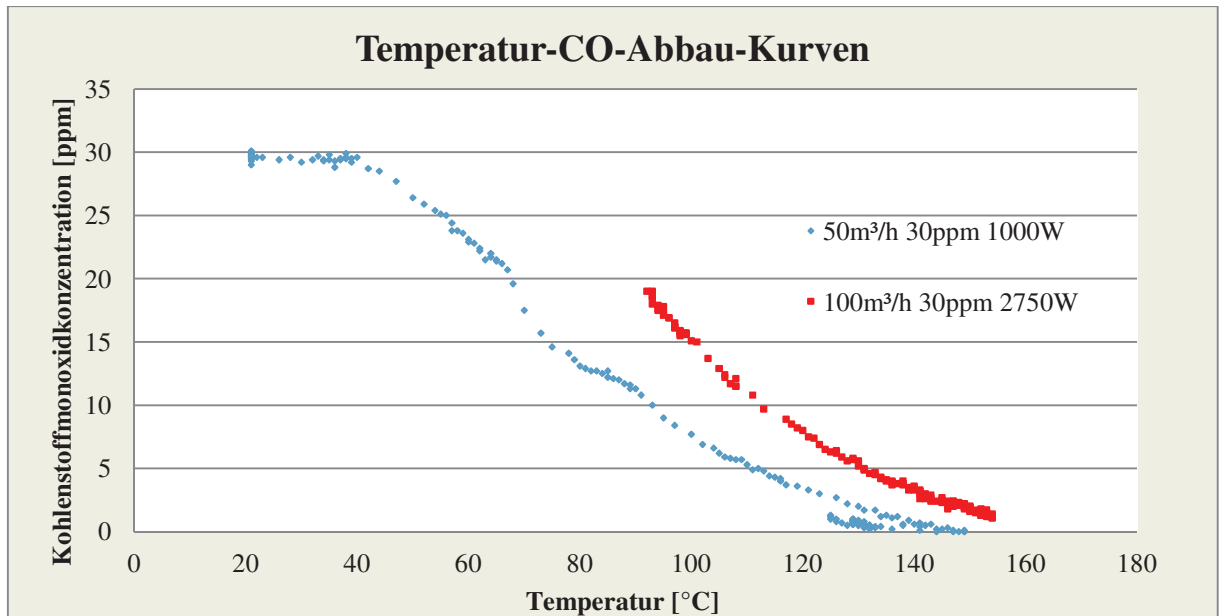


Abbildung 71: Temperatur-CO-Konzentrationskurven bei 30 ppm und 50 beziehungsweise 100 m³/h

9 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit entwickelte Anlage zur Mikrowellen-assistierten katalytischen Abgasbehandlung ist die erste solche uns bekannte im technisch relevanten Maßstab. Durch den Einsatz meist kleiner, unkomplizierter Apparaturen konnten in anderen Arbeitsgruppen nur einfachste Versuche durchgeführt werden. Oft scheiterten diese an der Komplexität dieses Themas. Durch den Aufbau eines Netzwerkes von Wissenschaftlern aus den Bereichen Chemie, Verfahrenstechnik, Festkörperchemie, Elektrotechnik, Physik und Maschinenbau war es uns möglich, wichtige Fragen zu klären und unser Vorhaben umzusetzen.

Der Katalysator bildet durch limitierende Faktoren wie die Permittivität und dem daraus ableitbaren Reaktordurchmesser sowie seiner Aktivität und dem benötigten Katalysatorvolumen, das bei vorgegebenem Durchmesser durch die Länge des Reaktors eingestellt werden muss, die Grundlage zur Auslegung der Gesamtanlage.

In unserem Fall wurde zunächst der Katalysator entwickelt und dessen Eigenschaften bestimmt. Auf dieser Basis wurde ein System um den Katalysator konstruiert, durch das die Einführung dieser Technik in den Markt der katalytischen Abgasaufbereitung im Bereich von Volumenströmen bis maximal 100 m³/h möglich war.

Wie gezeigt werden konnte, spielt eine große Anzahl von Faktoren, die das Einkoppelverhalten beeinflussen können, eine Rolle. Dabei muss nicht nur auf das Material selbst eingegangen werden, auch die Kristalldichte und Schüttdichte des Granulates beziehungsweise des Schaumes hat erheblichen Einfluss. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Partikelgröße. Sintern Partikel zusammen, steigt bei den eingesetzten Materialien die Dichte und erhöht damit die auftretenden Verluste pro Volumeneinheit. Durch den Verlust der Oberfläche sinkt gleichzeitig die Aktivität des Katalysators. Aber nicht nur die Oberfläche wird reduziert, auch die Anzahl der aktiven Zentren geht durch Ausheilungsprozesse von Defekten innerhalb der Kristallstruktur zurück.

Bei den angestregten Untersuchungen wurde festgestellt, dass die dielektrische Erwärmung nicht allein auf elektrische Verluste, wie meist auch in der Literatur beschrieben, zurückzuführen ist. Vielmehr können magnetische Verluste in den verwendeten Mischmetalloxiden der Perowskite und Spinelle sogar einen größeren Anteil an der Erwärmung des Katalysatorkörpers besitzen als die elektrischen Verluste. Deshalb müssen zukünftig stets beide Verlustmechanismen in gleicher Weise berücksichtigt werden, wodurch

auch die fachlich richtige Beschreibung der Erwärmung als „dielektromagnetisches Heizen“ und nicht nur als „dielektrisches Heizen“ angewendet werden müsste. Im Fall der geträgerten Systeme, bei denen Siliziumcarbid oder Cordierit als Träger zum Einsatz kamen, ist der magnetische Verlust durch den geringen Masseanteil des Spinells zu vernachlässigen, da beide Träger diamagnetisch sind.

Aufgrund fehlender Daten wurde der magnetische Einfluss bei der bisherigen Herangehensweise nicht berücksichtigt, soll aber in Zukunft in die Simulation und Auslegung einer Anlage einfließen und durch vorhergehende Messungen detaillierter belegt werden.

Der Katalysator als Gesamtsystem soll aus einer katalytisch- und mikrowellenaktiven Komponente auf einem mikrowellentransparenten Träger bestehen. Dadurch würde die freigesetzte Energie nur selektiv in die katalytisch aktive Zone gebracht. Erste Untersuchungen dazu zeigen jedoch, dass eine Mindestmasse benötigt wird, da das Gesamtsystem andernfalls nicht in der Lage ist, die eingespeiste Energie zu absorbieren wodurch der Katalysator einerseits nicht heiß genug wird und andererseits das System durch Rückreflektionen ins Magnetron Schaden nehmen kann.

Hier zeigte sich auch eine weitere widersprüchliche Problematik. Für die Katalyse sollte die Oberfläche immer möglichst groß gewählt werden, um eine möglichst hohe Anzahl aktiver Zentren zu generieren. Größere Oberflächen entstehen aus kleineren Partikeln mit geringeren Sintereffekten, die meist auch stärkere Gitterverzerrungen und damit mehr Defekte aufweisen. Eine große Oberfläche begünstigt jedoch auch den Wärmeübergang auf den Träger und das durch den Katalysator strömende Gas. Damit wird bei zu großen Oberflächen, die sich über die Porosität und Stegbreite im Verhältnis zur Porenanzahl pro Längeneinheit steuern lassen, der Wärmeaustrag aus dem System begünstigt. Untersuchungen zu diesen Phänomenen sollen erfolgen.

Im Realfall existieren mehrere Sauerstoffspezies nebeneinander, was eine Zuordnung zu den jeweiligen Reaktionsphänomenen erschwert, da die Bildung der Sauerstoffspezies temperaturabhängig ist. Prinzipiell gilt die Aussage, dass relativ große Oberflächen mehr aktive Zentren durch eine erhöhte Anzahl von Mikroverzerrungen im Gitter, nachweisbar durch PXRD, erzeugen und damit verbunden die Möglichkeit, den Sauerstoffaustausch im Perowskit- beziehungsweise Spinellgitter zu erhöhen, was eine gute Grundlage für hohe Reaktivitäten bei Oxidationen bildet.

Ad- und Desorption von Sauerstoff sind der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Absorption von Sauerstoff in das Gitter des Perowskits verläuft wesentlich langsamer. Deshalb sollte die für die Katalyse zur Verfügung stehende Oberfläche auch in Bezug auf Ad- und Desorptionsprozesse immer möglichst groß gewählt werden.

Die entwickelten Katalysatoren weisen ähnlich hohe und teilweise höhere Aktivitäten als Edelmetallkatalysatoren auf und bilden damit kostengünstige Alternativen. Beide Katalysatoren waren in der Lage, über mehrere Tage hinweg Methanol bei Konzentrationen von bis zu 500 ppm und Propan bei Konzentrationen bis zu 0,4 Vol.-% quantitativ ohne Verluste der Aktivität umzusetzen. Es konnte gezeigt werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität, den im Material vorhandenen Mikrostrains, den gemessenen dielektrischen Verlusten und der Verschiebung der Banden im Raman-Spektrum besteht. Durch die vergleichsweise sehr niedrigen Oxidationstemperaturen am Co-Spinellkatalysator kann nicht nur viel Energie gespart werden, sondern auch Nebenreaktionen, die bei höheren Temperaturen ablaufen, verhindert werden. So sollte es bei der Oxidation von Propan und auch noch kurzkettigeren Alkanen möglich sein, die Bildung von Stickoxiden aus stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen zu vermeiden, was nachgeschaltete, teure, selektive katalytische Reduktionen unnötig macht.

Durch den Einsatz von Trägern können die Kosten für den Katalysator stark reduziert werden. Im klassischen Bereich, in dem die Temperaturgradienten zwischen den einzelnen Materialien weniger hoch sind als in der Mikrowellen-assistierten Katalyse, könnte der Co-Spinell sowohl auf Monolithen als auch auf Schäumen aufgebracht sein. Für die Schaumkörper, die im Bereich der Mikrowellen-assistierten Katalyse eingesetzt werden sollen, könnte nach weiteren anderen Materialien mit noch höheren dielektrischen Verlusten geforscht werden. Auch sollte weiter getestet werden, ob es möglich ist, den auf einem mikrowellentransparenten Träger aufbrachten Katalysator selektiv zu erwärmen, was einen großen energetischen Vorteil hervorruft. Bisherige Ergebnisse zeigen, dass eine zu dünne Katalysatorschicht nur zu einer geringen Erwärmung führt. Die aus den Verlusten generierte Wärme wird wegen des ungünstigen Masse-Oberfläche-Verhältnisses zu schnell wieder an den Träger und die Luft durch Wärmeübertragung abgegeben. Weiterhin ist es möglich, etablierte Mischmetalloxidkatalysatoren auf Trägern mit hohen dielektrischen Verlusten wie dem SiC in der Mikrowellen-assistierten Katalyse durch indirekte Erwärmung einzusetzen.

Die im Rahmen dieser Dissertation aufgebauten Versuchsapparaturen gestatteten es, das Einkoppelverhalten und die Aktivität von Katalysatoren mit einem Volumen von 3, 300 und 10000 mL bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, Schadstoffgehalten und Feuchtebedingungen zu untersuchen. Dadurch konnten viele Erkenntnisse gesammelt werden, die bei der Konzipierung weiterer Anlagen mit anderen Anwendungsfeldern berücksichtigt werden können. Da man in vielen Bereichen wie der Reaktoroptimierung noch am Anfang steht und hier im zeitlichen Rahmen der Arbeit nur ein Bruchteil der Simulationen möglich war, bietet diese Technologie weiterhin viel Raum für Untersuchungen und Verbesserungen.

Da die Größe einer solchen Anlage aufgrund von materialspezifischen Katalysatoreigenschaften wie der Permittivität physikalisch begrenzt wird, ist ein Upscaling nur bis zu einem bestimmten Faktor möglich. Um größere Volumenströme dennoch aufbereiten zu können, muss dann ein numbering up erfolgen.

Es existieren viele theoretische Ansätze für den Einsatz von Mikrowellentechnik in der chemischen Industrie, die dann aber lediglich bis zum Labormaßstab vollzogen werden. Die Probleme dabei liegen zum einen darin begründet, dass die Industrie bevorzugt auf bereits etablierte Techniken zugreift, statt innovative Ideen zu fördern, um Fehlinvestitionen zu vermeiden. Diese Arbeit hat zu einem deutlichen Sprung nach vorn auf dem Gebiet der Mikrowellen-assistierten heterogenen Katalyse beigetragen und gezeigt, dass durch den gezielten Einsatz von beschränkten Mitteln viel erreichbar ist.

Letztendlich besteht aber immer das Problem, dass eine katalytische Nachverbrennung an die jeweiligen Prozessparameter der Produktion, bei der die Schadstoffe entstehen, angepasst werden muss. Das schließt stark variierende Eingangstemperaturen, Volumenströme, Beladungen und die Vielfalt der Schadstoffe ein.

10 Ausblick

Mit der an der Universität Jena im Institut für Technische Chemie und Umweltchemie aufgebauten neu entwickelten Messapparatur zur gleichzeitigen Bestimmung von Permittivitäten und Permeabilitäten von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen können weiterführende und vertiefende Grundlagenuntersuchungen zum Einkoppelverhalten und der damit verbundenen Erwärmung von reinen Stoffen und Stoffgemischen in elektromagnetischen Wechselfeldern der Frequenz 2,45 GHz erfolgen. Da diese Materialeigenschaften, wie schon gezeigt, temperaturabhängig sind, wurde das Messsystem für einen Temperaturbereich von 20 - 1000 °C ausgelegt, womit der relevante Bereich der Gasphasenkatalyse vollkommen abgedeckt ist. Für andere Anwendungen sollte auch eine Kühlung weit unter 0 °C möglich sein. Neben der Untersuchung der Erwärmung eines Materials mit unterschiedlichen Dichten (Konzentrationen) kann eine genaue Bestimmung der temperaturabhängigen dielektrischen oder magnetischen Verluste von Materialien für die Katalyse erfolgen. Diese sind bisher nur für sehr wenige ausgesuchte Beispiele, wie in dieser Arbeit beschrieben, bekannt. Meist beziehen sich die Daten jedoch auf Materialien, die für den Einsatz in der Mikrowellen-assistierten Katalyse völlig ungeeignet erscheinen wie zum Beispiel Metalle. Die Literatur geht von einer überwiegend dielektrischen Erwärmung aus, was aber für einige Materialien widerlegt wurde und nun weiter untersucht werden kann. Weiterhin führten Interpretationen der fehlerbehafteten gemittelten Temperaturwerte bezogen auf makroskopische Temperaturzonen zu Fehleinschätzungen wie den so genannten „Mikrowelleneffekten“. Grundsätzlich müssen für alle an einer dielektrisch erwärmten Reaktion teilnehmenden Stoffe das Einkoppelverhalten und stoffspezifische Eigenschaften wie die Wärmekapazitäten und Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt werden, um die Wärmeverteilung und Wärmeflüsse innerhalb der Reaktionsmischungen ableiten zu können. Solche in der Literatur beschriebenen Phänomene können nun auch aus dieser Sichtweise untersucht werden.

Die Mikrowellentechnik findet heutzutage vor allem Anwendung in Trocknungsprozessen. Durch die vorgestellte Kombination von Schaumstrukturen in Verbindung mit Mikrowellentechnik sind nun weitere Anwendungsfelder wie die einfache Erwärmung von Gasen oder der Einsatz sehr feiner Schäume als Rußpartikelfilter beziehungsweise Filter für organische Stäube denkbar. Der dielektrische Heizvorgang würde hierbei als Abbrenn- und Regenerationsphase für den Filter dienen.

Für zukunftsorientierte Verfahren könnte neben der energetischen Verbesserung und der Zeitersparnis sowie der Ausbeutesteigerung klassischer Synthesen und der Katalyse die Aushärtung von Spezialpolymeren durch Zugabe von geeigneten Materialien wie Graphit (bis 80 %) oder perowskitische Nanopartikel als Füllstoffanteil Anwendung finden.

Unter vermindertem Druck und dem Einsatz von Metallen und Mischmetalloxiden in Kombination mit der Mikrowellentechnik kann ein kaltes Mikrowellenplasma erzeugt werden, welches sich in Oberflächenbehandlungs- und katalytischen Stoffwandlungsprozessen nutzen lässt. Diese Plasmen könnten in der Lage sein, selbst sehr gering konzentrierte Schadstoffe in Abgasen zu beseitigen.

Experimentelle Daten

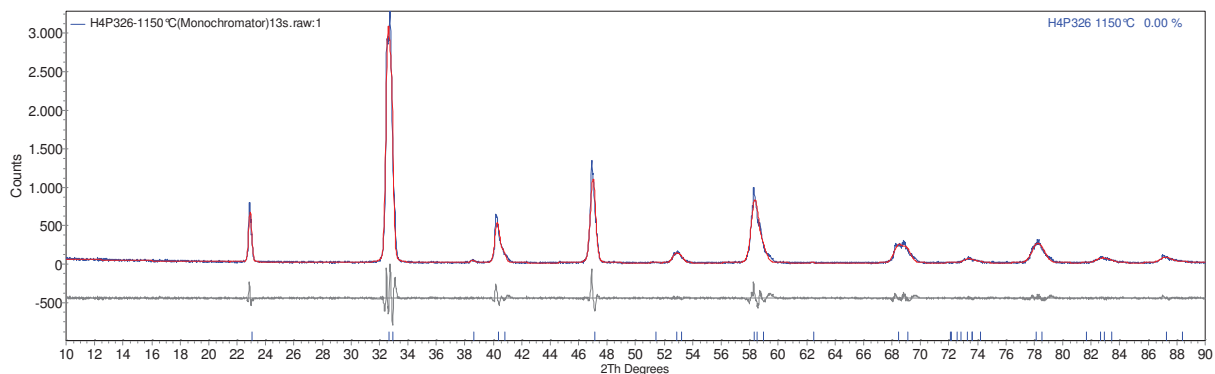


Abbildung A1: Pulverröntgendiffratogramm H 4 P 326 1150 °C

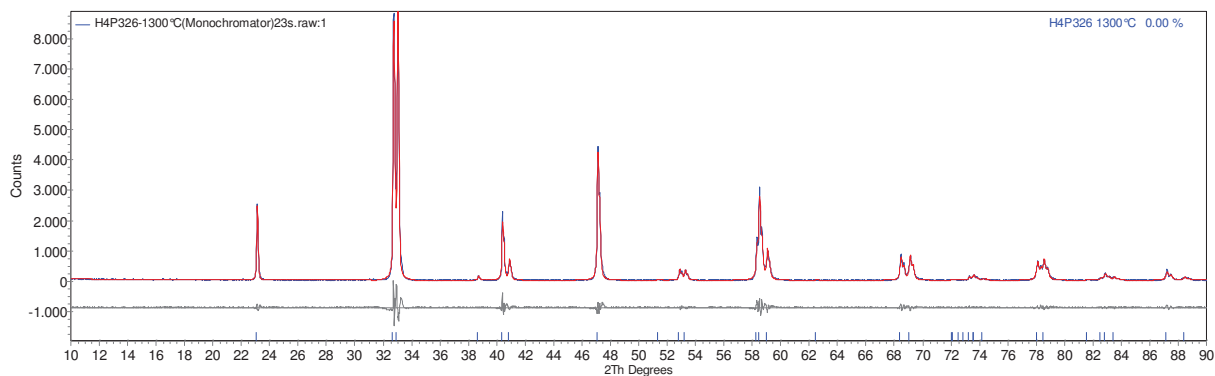


Abbildung A2: Pulverröntgendiffratogramm H 4 P 326 1300 °C

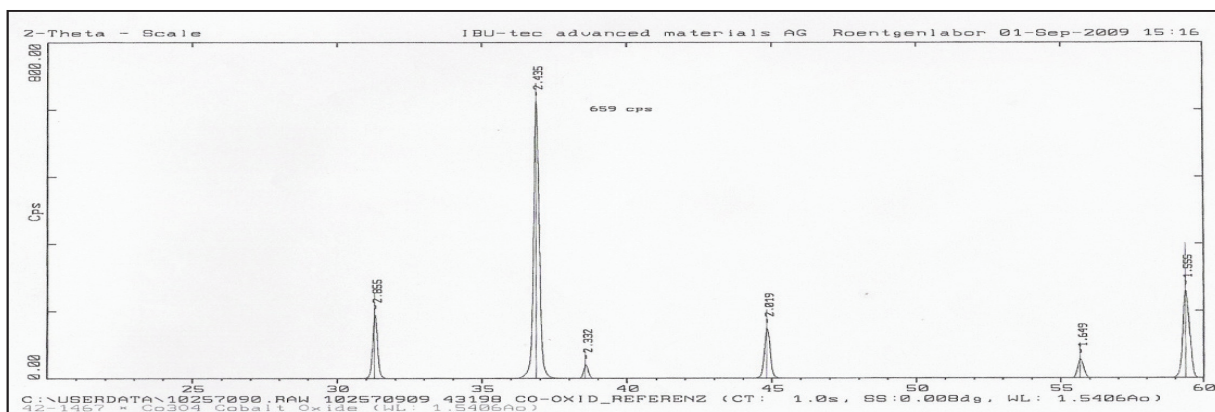


Abbildung A3: Pulverröntgendiffraktogramm Co_3O_4 K

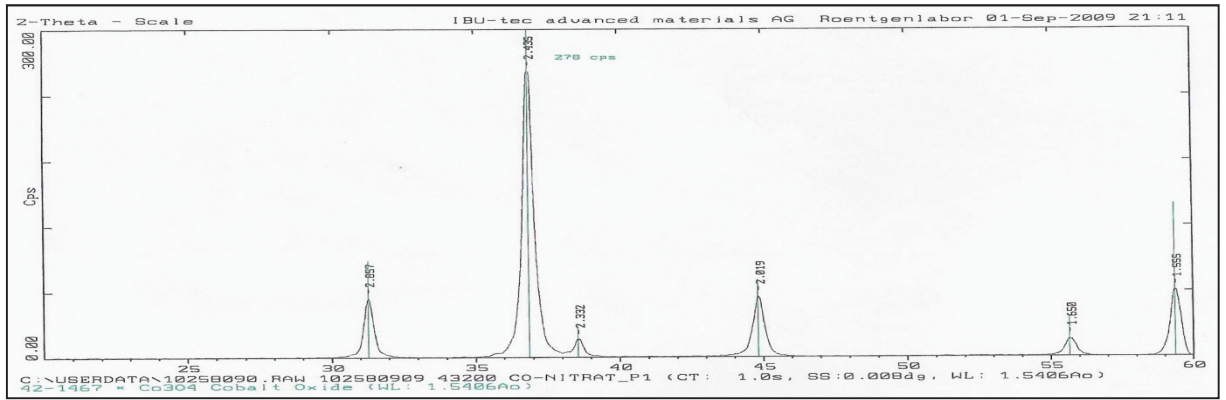


Abbildung A4: Pulverröntgendiffraktogramm Co_3O_4 LM

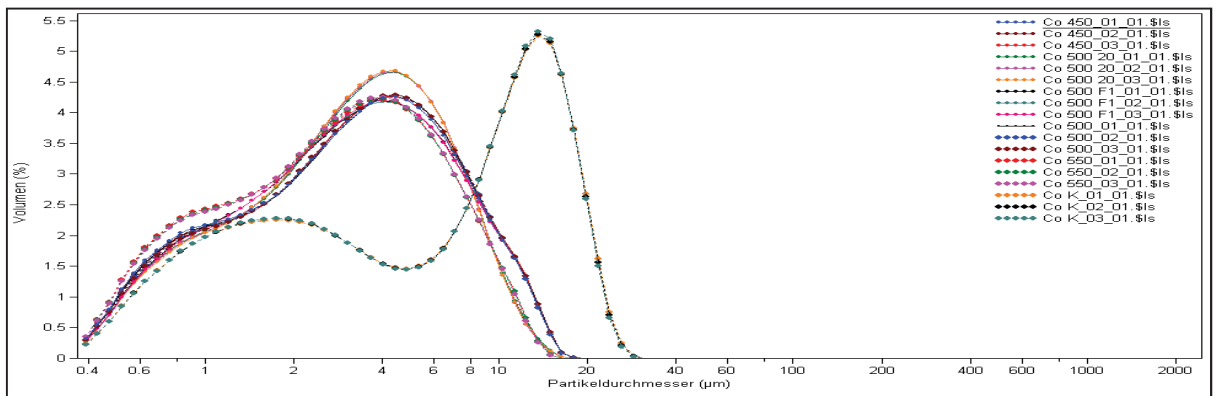


Abbildung A5: Partikelgrößenverteilung der Co-Spinellpulver

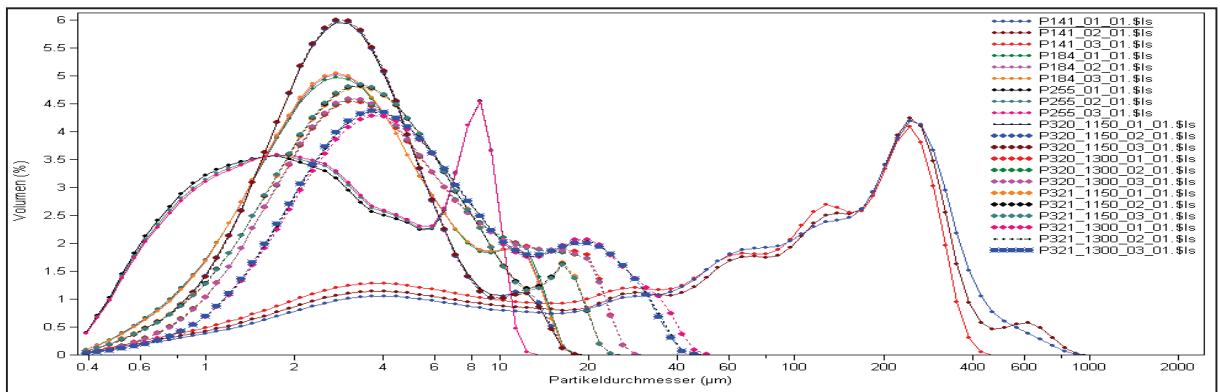


Abbildung A6: Partikelgrößenverteilung der Perovskitpulver Teil 1

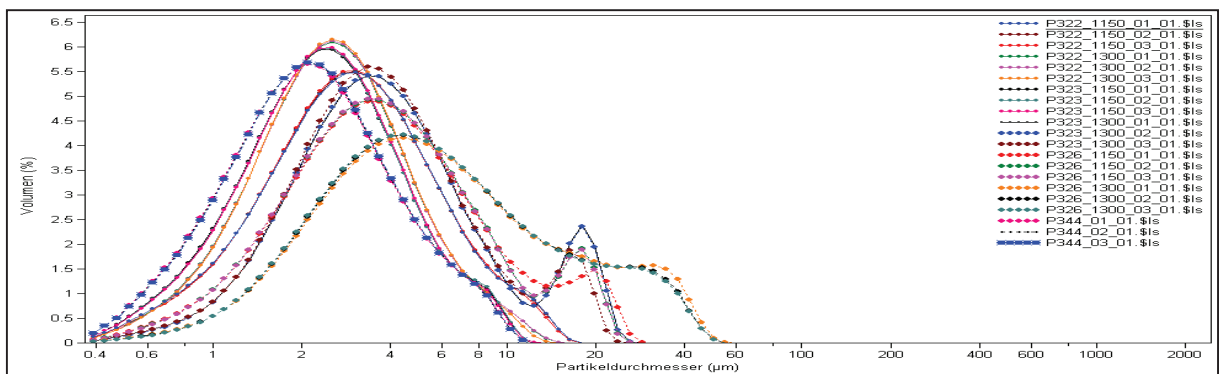


Abbildung A7: Partikelgrößenverteilung der Perovskitpulver Teil 2

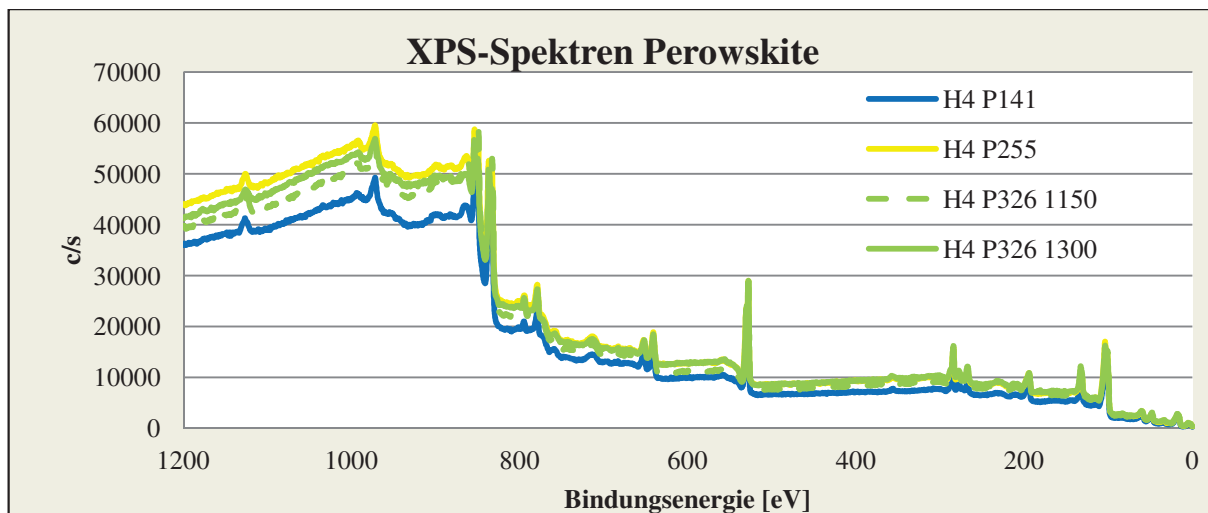


Abbildung A8: XPS-Übersichtsspektren der Perowskitverbindungen

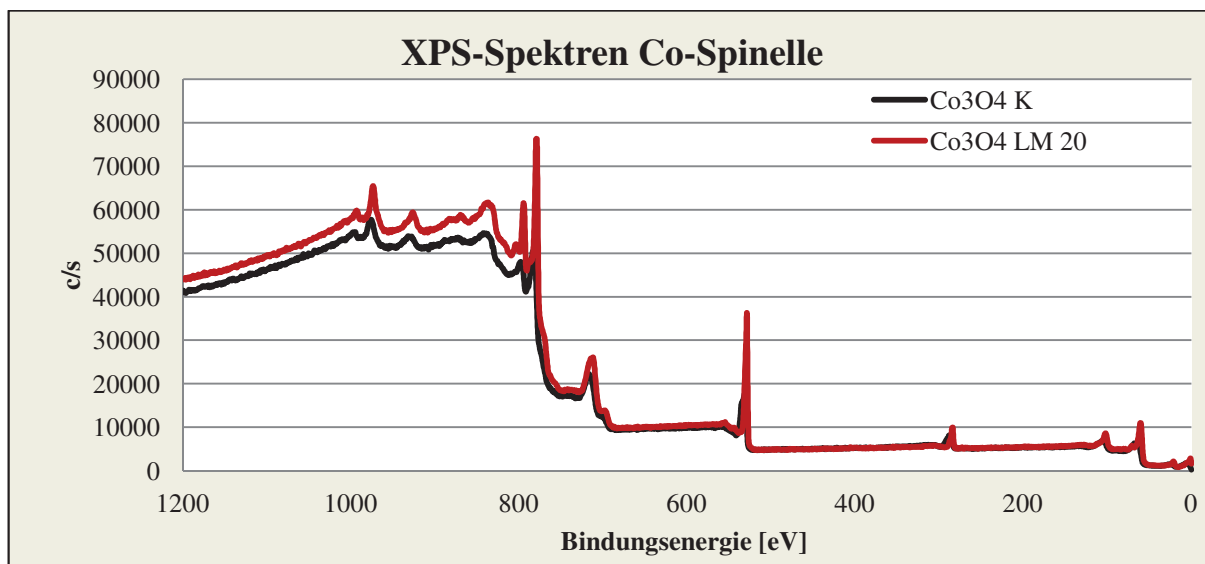
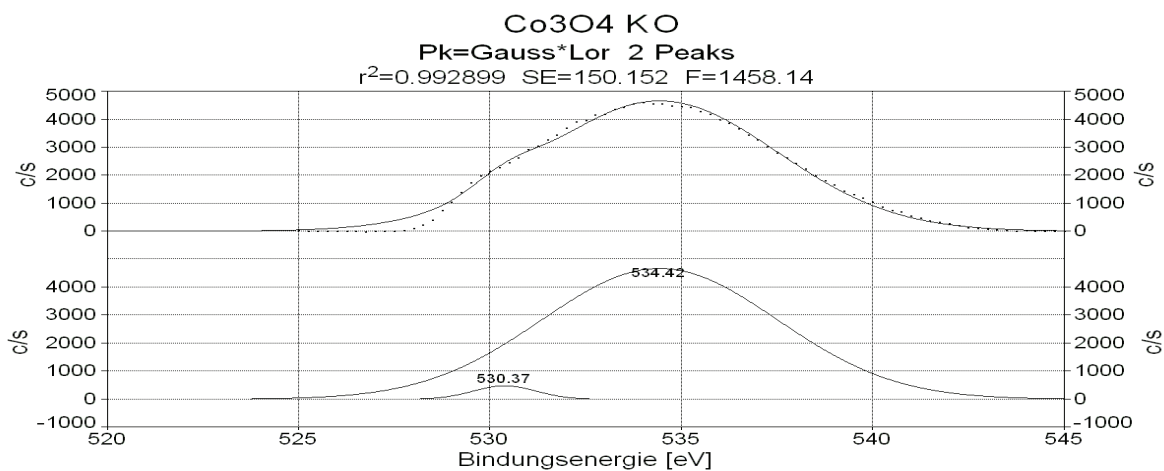


Abbildung A9: XPS-Übersichtsspektren der Verbindungen Co₃O₄ K und Co₃O₄ LM 20



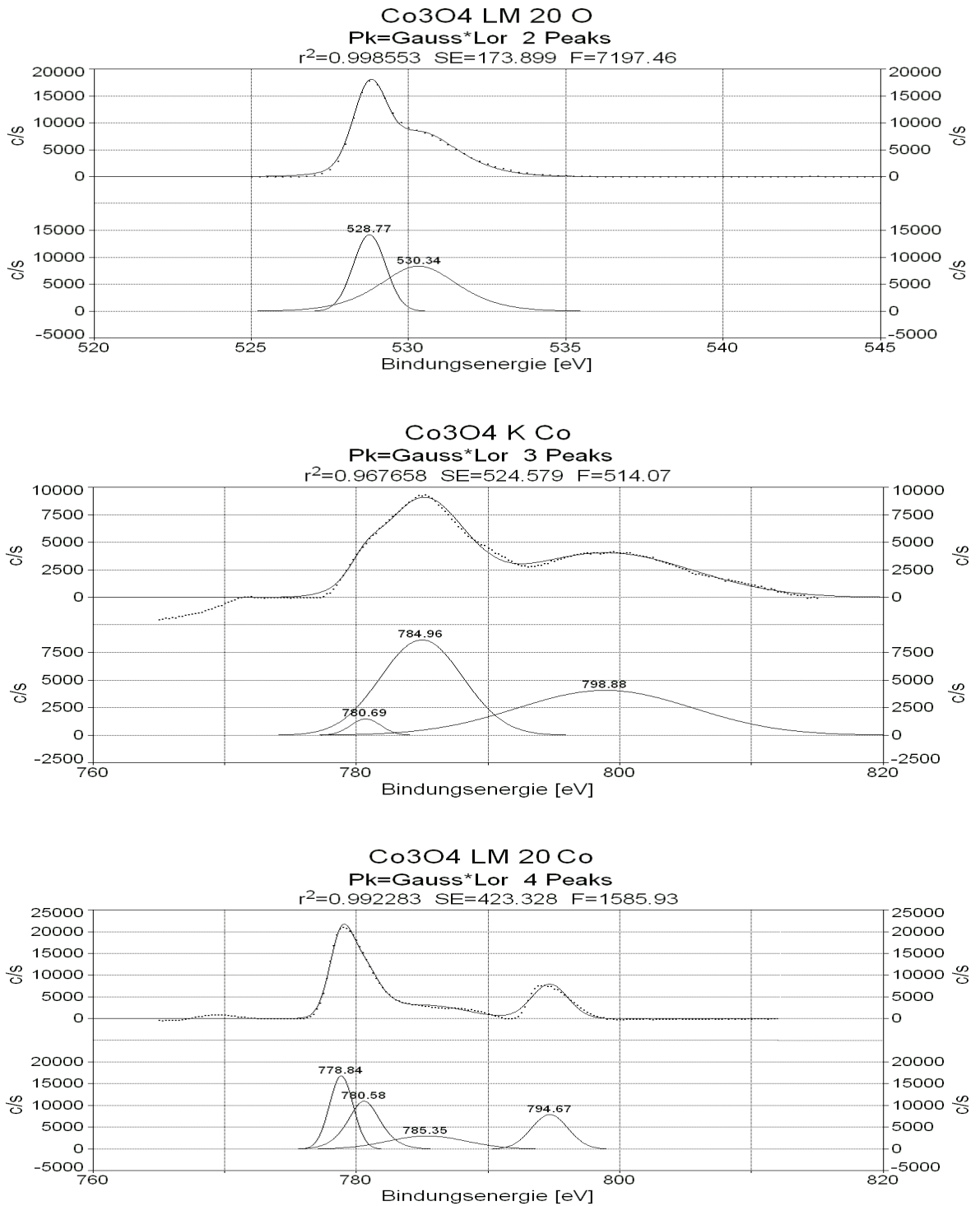


Abbildung A10: O1s und Co2p2/3 XPS Spektren der Verbindungen Co₃O₄ K und Co₃O₄ LM 20 mit den Messwerten und den angepassten Gauss-Lorentz-Fits

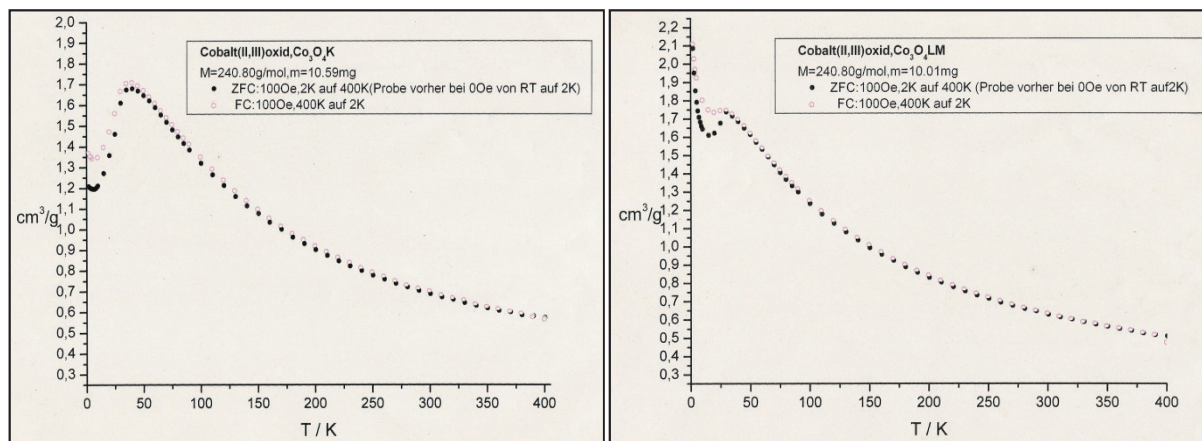


Abbildung A11: Magnetisierungskurven von Co₃O₄ K und Co₃O₄ LM 20 bei 100 Oe

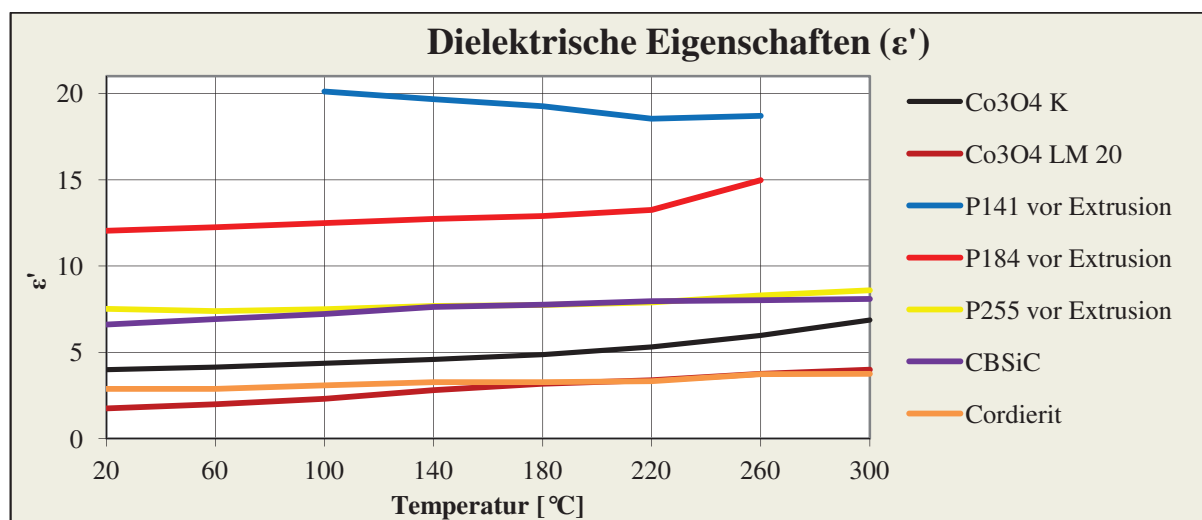


Abbildung A12: ε'-Werte der eingesetzten Katalysatoren und Träger

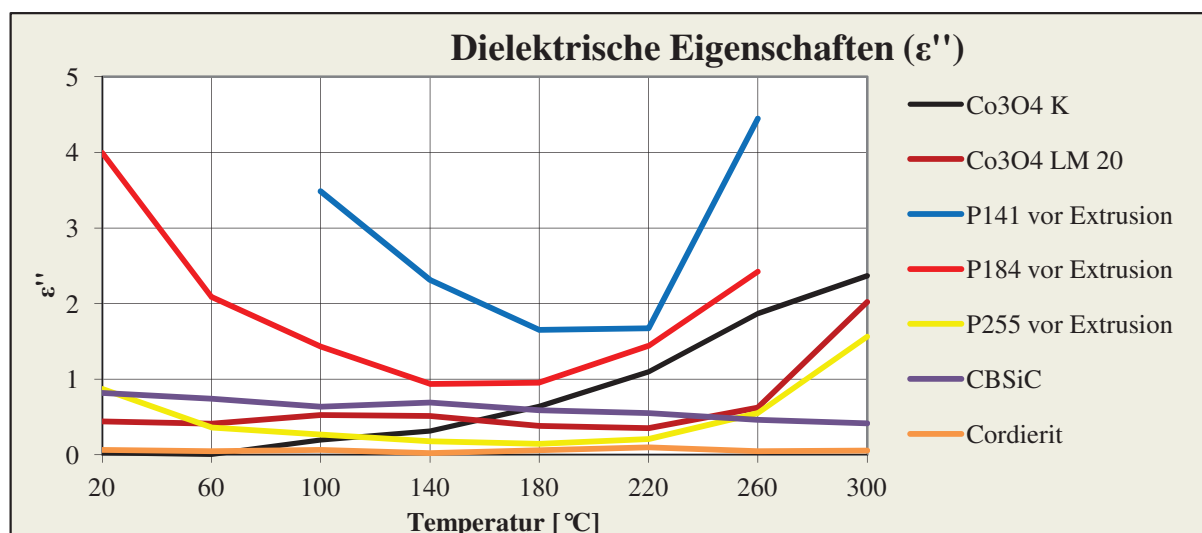


Abbildung A13: ε''-Werte der eingesetzten Katalysatoren und Träger

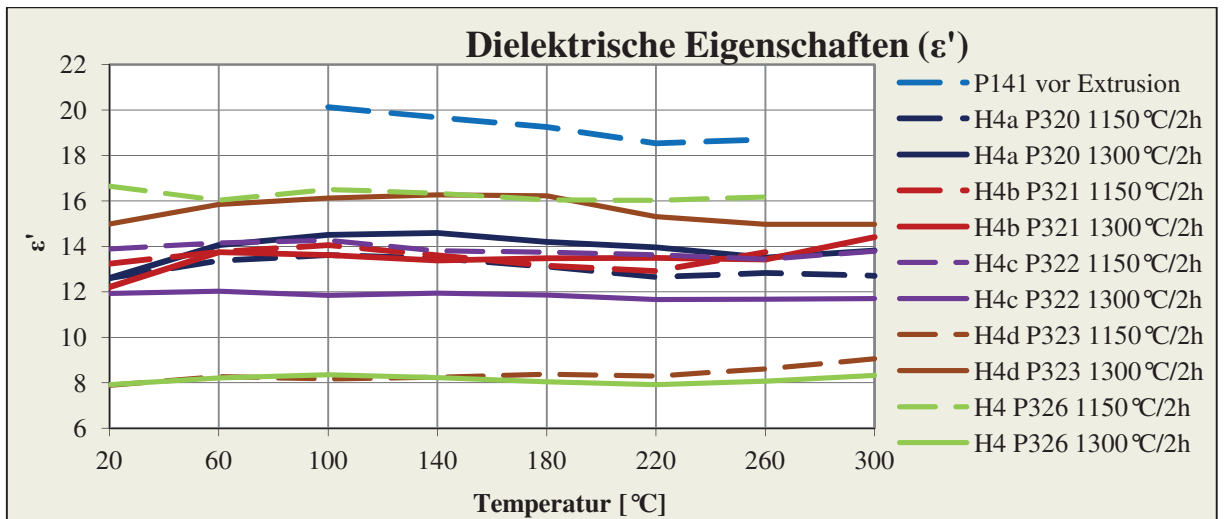


Abbildung A14: ϵ' -Werte der Perowskitverbindungen mit variierender Zusammensetzung

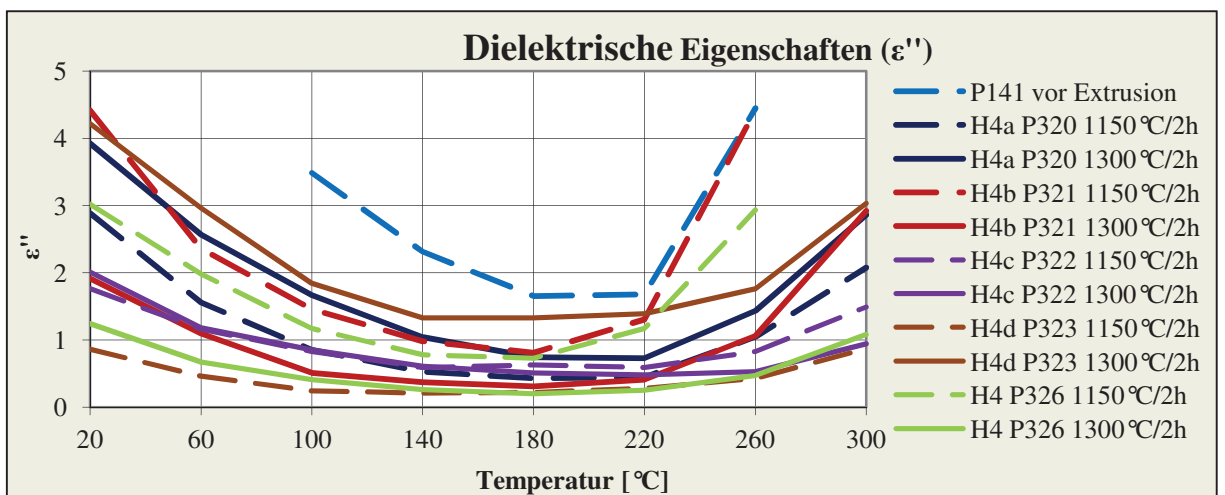


Abbildung A15: ϵ'' -Werte der Perowskitverbindungen mit variierender Zusammensetzung

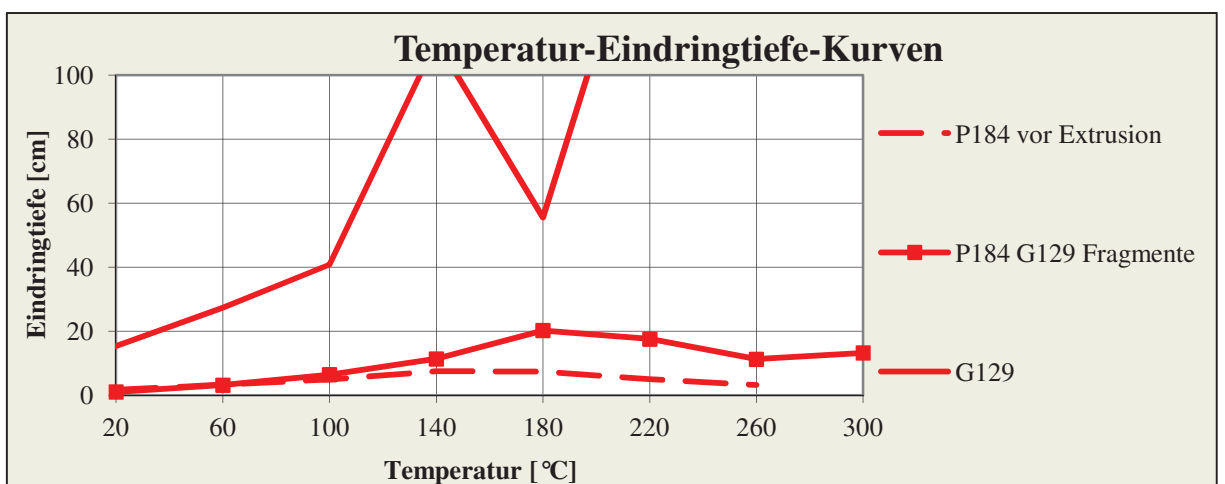


Abbildung A16: Bestimmung der Eindringtiefen in Abhängigkeit von der Temperatur des Pulvers P 184, der Fragmente von G 129 und G 129

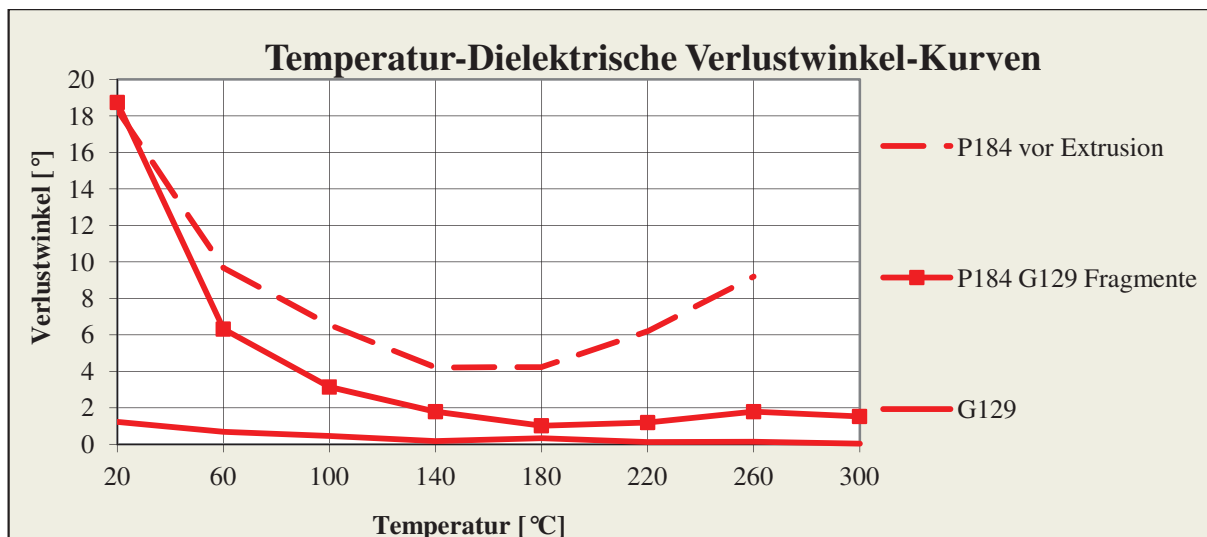


Abbildung A17: Bestimmung der dielektrischen Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur des Pulvers P 184, der Fragmente von G 129 und G 129

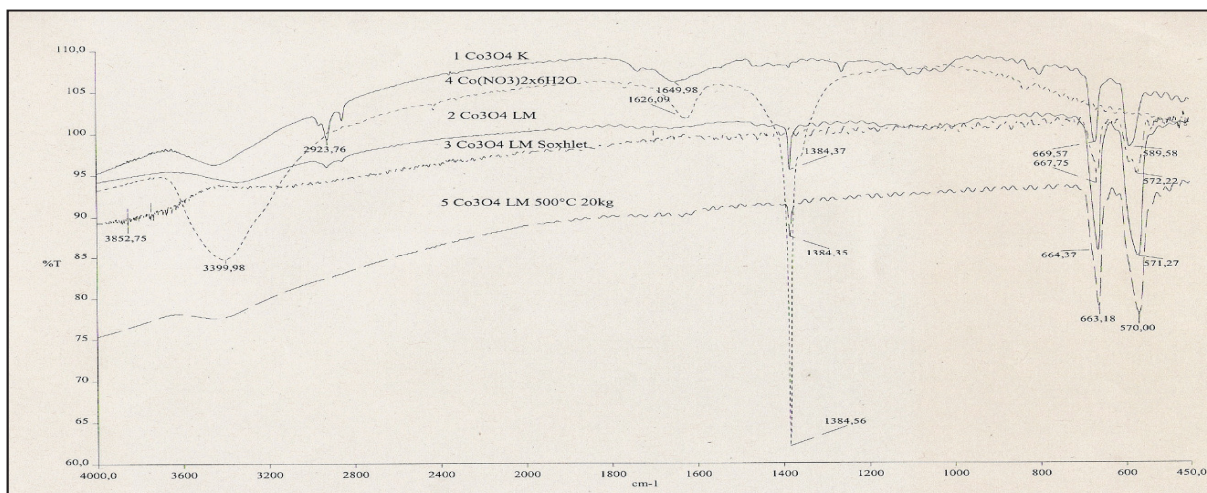


Abbildung A18: KBr-IR-Messungen der Co-Spinelle

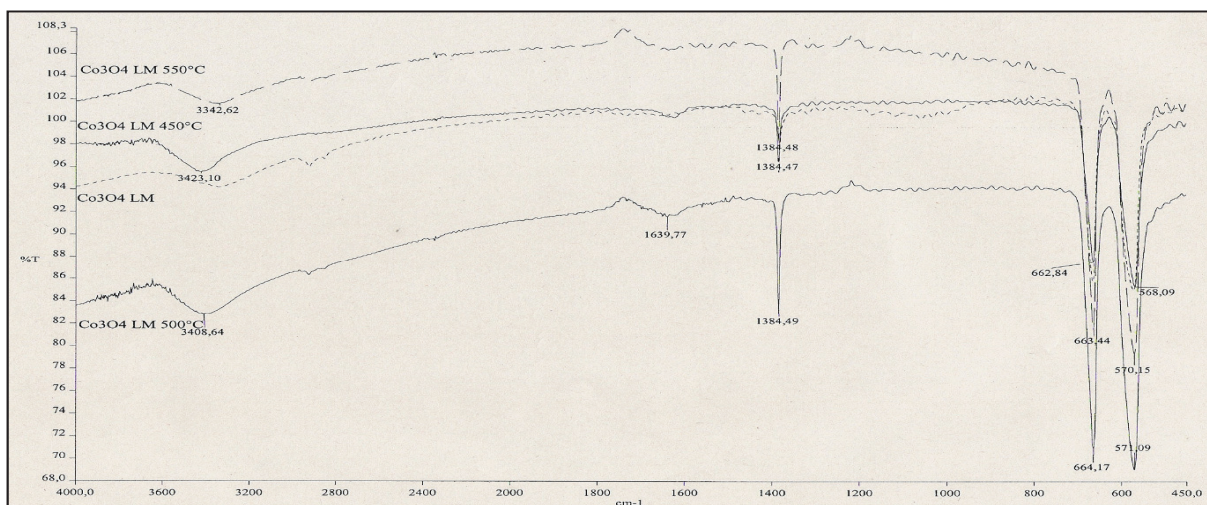


Abbildung A19: KBr-IR-Messungen der Co-Spinelle in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur

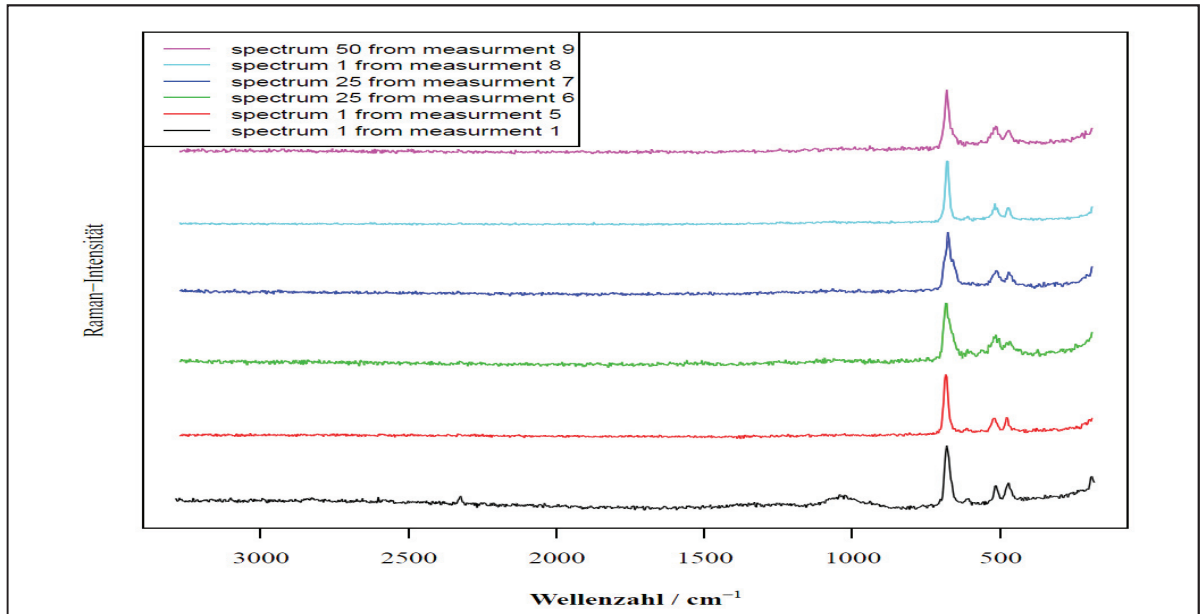


Abbildung A20: Raman-Messungen der Co-Spinelle in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur und Konzentration

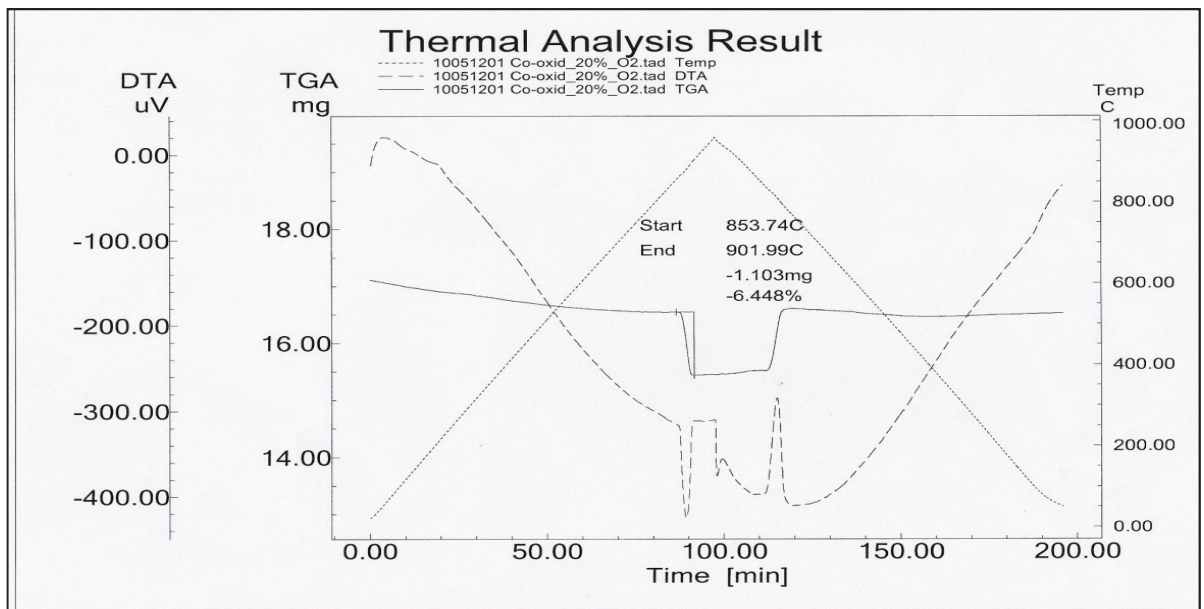


Abbildung A21: Ergebnisse TGA- und DTA-Messung der Probe Co₃O₄ LM 20 in Luft

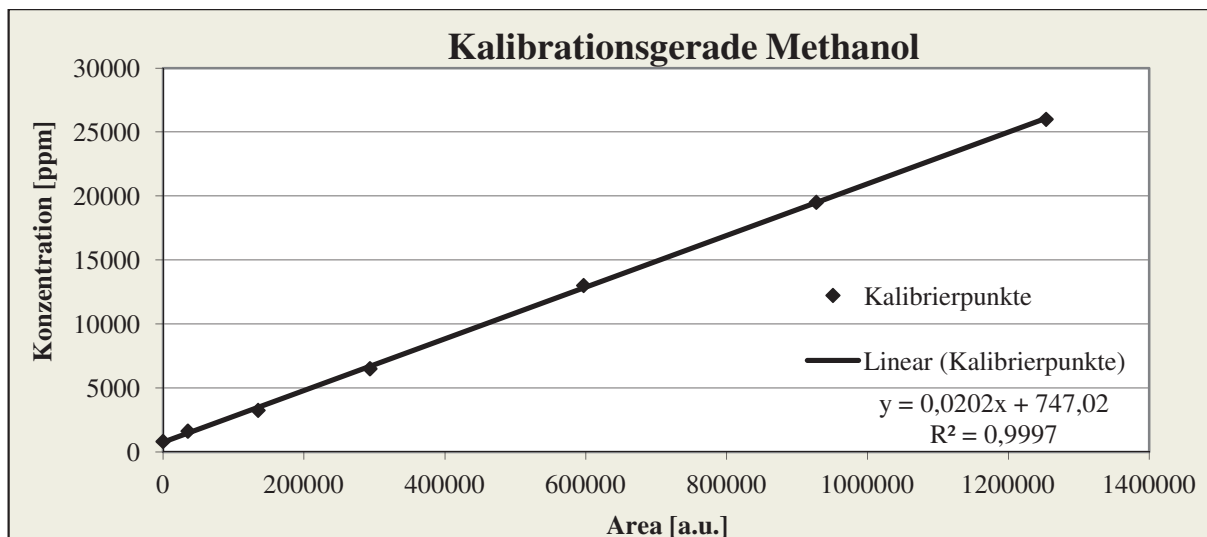


Abbildung A22: Kalibrationsgerade Methanol

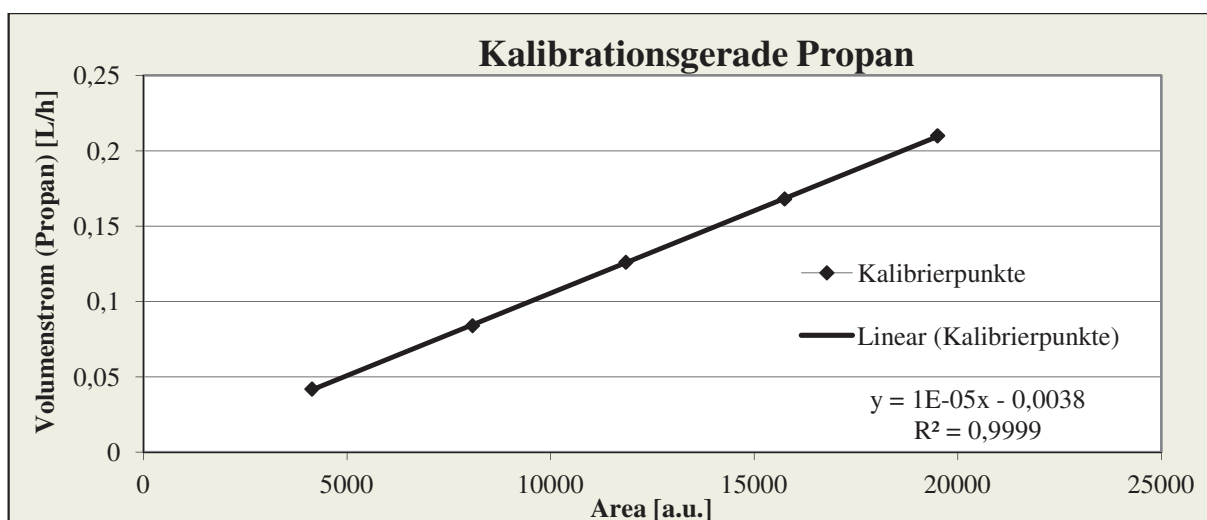


Abbildung A23: Kalibrationsgerade Propan

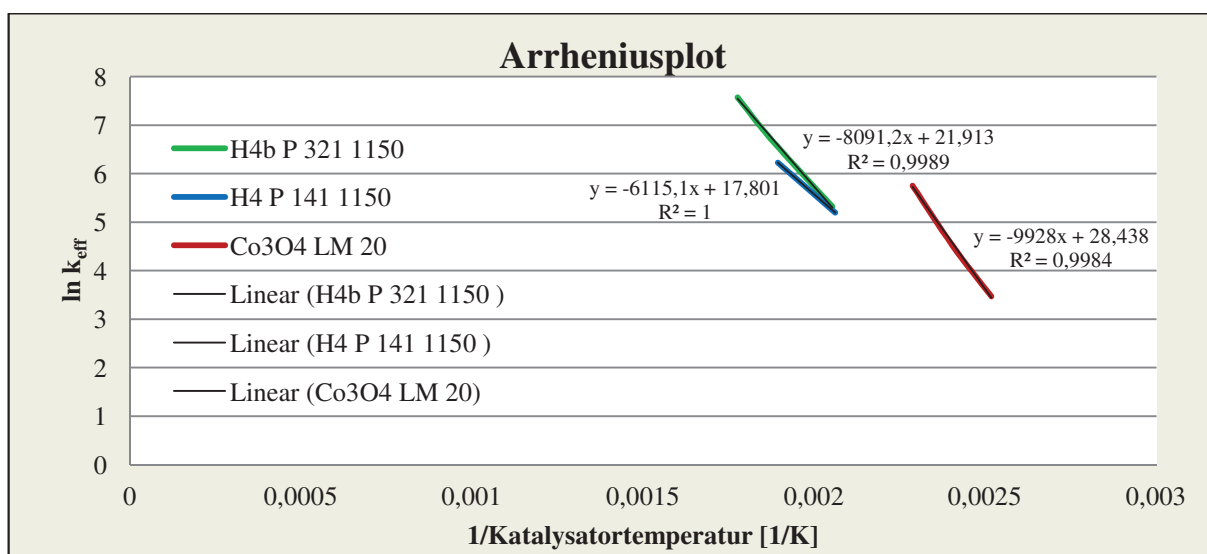


Abbildung A24: Arrheniusplots mit Trendlinien der aktivsten Katalysatoren bei der konventionellen Oxidation von Propan
(Gesamtvolumenstrom 10,5 L/h; 0,4 Vol.-% Propan; 3 g Katalysator)

Bezeichnung	Form	Zusammensetzung	Kalziniertemperatur
P 141, H 4, V 533	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1150 °C
P 141, H 4	Vollzylinder, G 126	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1350 °C
P 141, H 4	Pulver aus G 126	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1350 °C
P 184, H 4, V 580	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1150 °C
P 184, H 4	Hohlzylinder, G 130	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 184, H 4	Miniwabe 3 %, G 129 B	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1375 °C
P 184, H 4	Miniwabe 30 %, G 129	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 184, H 4	Pulver aus G 130	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 184, H 4	Pulver aus G 129	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 255, H 4, EA 51/08	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1150 °C
P 255, H 4	G 131, Miniwabe	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 255, H 4	G 131, Miniwabe	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1325 °C
P 255, H 4	G 131 aus Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 320, H 4a	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1150 °C
P 320, H 4a	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,15}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 321, H 4b	Pulver	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1150 °C
P 321, H 4b	Pulver	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 322, H 4c	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,45}\text{O}_{3-\delta}$	1150 °C
P 322, H 4c	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,45}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 323, H 4d	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1150 °C
P 323, H 4d	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C
P 326, H 4	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1150 °C
P 326, H 4	Pulver	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1300 °C

Tabelle T1: Durch die keramische Methode synthetisierte Perowskitpulver und Bezeichnungen der Formkörper

Bezeichnung	Kühlung	c Lösung [g/L]	Kalziniertemperatur
Co_3O_4 K	-	-	1000 °C
Co_3O_4 LM	Wasserkühlung	0,623	500 °C
Co_3O_4 LM 450	Luftkühlung	0,623	450 °C
Co_3O_4 LM 500	Luftkühlung	0,623	500 °C
Co_3O_4 LM 550	Luftkühlung	0,623	550 °C
Co_3O_4 LM c (hoch)	Luftkühlung	1,495	500 °C
Co_3O_4 LM 20	Luftkühlung	0,623	500 °C

Tabelle T2: Synthetisierte Co-Spinellpulver

Phasenname	H 4 P 326 1150 °C
R-Bragg	2,211
Raumgruppe	R-3c
Zellvolumen (Å^3)	344,273 (69)
Kristallitgröße	
-Gaussian (nm)	60,2 (28)
k: 1 LVol-IB (nm)	56,5 (26)
k: 0,89 LVol-FWHM (nm)	53,6 (25)

Anhang - Experimentelle Daten

Strain						
-L	0,0985 (73)					
-G	0,789 (14)					
4 e0	0,2103 (36)					
Gitterparameter						
a (Å)	5,47555 (48)					
b (Å)	13,2592 (13)					
h	k	l	m	d	Th2	I
0	1	2	6	3,85689	23,04114	4,03
1	1	0	6	2,73777	32,68269	44
1	0	4	6	2,71682	32,94192	32,9
1	1	3	12	2,32742	38,65487	0,807
2	0	2	6	2,23250	40,36819	16,4
0	0	6	2	2,20986	40,80005	4,54
0	2	4	6	1,92845	47,08628	56
2	1	1	12	1,77614	51,40419	0,216
1	2	2	12	1,73018	52,87384	7,76
1	1	6	12	1,71958	53,22541	5,56
0	3	0	6	1,58065	58,33028	34,1
2	1	4	12	1,57659	58,49519	54,8
0	1	8	6	1,57659	58,49519	54,8
1	2	5	12	1,48494	62,49547	0,374
2	2	0	6	1,36889	68,48801	37,5
2	0	8	6	1,35841	69,09075	32,7
1	3	1	12	1,30876	72,11121	0,411
2	2	3	12	1,30761	72,18500	0,00781
2	1	7	12	1,30187	72,55350	0,154
1	1	9	12	1,29733	72,84776	0,00781
3	1	2	12	1,29004	73,32635	7,21
3	0	6	6	1,28563	73,61941	2,77
0	3	6	6	1,28563	73,61941	2,77
1	0	10	6	1,27694	74,20422	3,45
1	3	4	12	1,22248	78,11674	44,4
1	2	8	12	1,21686	78,54707	38,2
3	1	5	12	1,17824	81,65306	0,00781
0	4	2	6	1,16698	82,61165	7,21
2	2	6	12	1,16371	82,89487	12,3
0	2	10	6	1,15725	83,46078	6,35
4	0	4	6	1,11625	87,27214	25,3
0	0	12	2	1,10493	88,39677	7,25
3	2	1	12	1,08424	90,54327	3,77

Tabelle T3: PXRD - H 4 P 326 1150 °C - hkl Phase - 1 Pawley method

Phasenname	H 4 P 326 1300 °C
R-Bragg	1,374
Raumgruppe	R-3c
Zellvolumen (Å ³)	345,241 (16)
Kristallitgröße	
-Gaussian (nm)	251 (15)
k: 1 LVol-IB (nm)	236 (14)
k: 0,89 LVol-FWHM (nm)	223 (14)
Strain	
-L	0,1705 (24)
4 e0	0,04261 (61)
Gitterparameter	
a (Å)	5,48269 (11)
b (Å)	13,26183 (30)

h	k	l	m	d	Th2	I
0	1	2	6	3,86048	23,01944	8,16
1	1	0	6	2,74135	32,63891	73,7
1	0	4	6	2,71835	32,92290	79,2
1	1	3	12	2,32974	38,61482	1,88
2	0	2	6	2,23514	40,31858	31,3
0	0	6	2	2,21031	40,79156	11,3
0	2	4	6	1,93024	47,03989	110
2	1	1	12	1,77842	51,33343	0,906
1	2	2	12	1,73231	52,80391	13
1	1	6	12	1,72067	53,18898	12,1
0	3	0	6	1,58272	58,24697	48,6
2	1	4	12	1,57825	58,42762	115
0	1	8	6	1,56508	58,96749	51,2
1	2	5	12	1,48636	62,42896	0,491
2	2	0	6	1,37067	68,38641	64
2	0	8	6	1,35917	69,04647	70,6
1	3	1	12	1,31045	72,00345	1,71
2	2	3	12	1,30918	72,08427	0,000244
2	1	7	12	1,30289	72,48780	0,477
1	1	9	12	1,29791	72,80997	0,0204
3	1	2	12	1,29167	73,21882	9,71
3	0	6	6	1,28683	73,53975	7,4
0	3	6	6	1,28683	73,53975	7,4
1	0	10	6	1,27730	74,18002	5,97
1	3	4	12	1,22389	78,00960	73,6
1	2	8	12	1,21772	78,48076	81,6
3	1	5	12	1,17952	81,54569	1,74
0	4	2	6	1,16846	82,48396	9,66
2	2	6	12	1,16487	82,79404	26,1
0	2	10	6	1,15779	83,41357	13,6

Anhang - Experimentelle Daten

4	0	4	6	1,11757	87,14353	45
0	0	12	2	1,10515	88,37457	16,4
3	2	1	12	1,08564	90,39349	0,000244

Tabelle T4: PXRD - H 4 P 326 1300 °C - hkl Phase - 1 Pawley method

Phasenname	Co ₃ O ₄ K
R-Bragg	0,694
Raumgruppe	Fd-3m:2
Zellvolumen (Å ³)	527,852 (50)
Kristallitgröße	
-Gaussian (nm)	94,2 (21)
k: 1 LVol-IB (nm)	59,9 (13)
k: 0,89 LVol-FWHM (nm)	83,8 (19)
Strain	
-G	0,000 (56)
4 e0	0,000 (14)
Gitterparameter	
a (Å)	8,08172 (25)

h	K	L	m	d	Th2	I
1	1	1	8	4,66599	19,00469	0,764
0	2	2	12	2,85732	31,27944	5,27
3	1	1	24	2,43673	36,85680	25,2
2	2	2	8	2,33299	38,55890	2,4
0	0	4	6	2,02043	44,82280	8,9
3	3	1	24	1,85407	49,09686	0,0623
4	2	2	24	1,64968	55,67160	6,13
3	3	3	8	1,55533	59,37430	14,1
5	1	1	24	1,55533	59,37430	14,1
0	4	4	12	1,42866	65,25499	43,1
5	3	1	48	1,36606	68,64948	2,07
4	4	2	24	1,34695	69,76305	0,178
0	6	2	24	1,27783	74,14368	4,53
5	3	3	24	1,23245	77,36626	13,9
6	2	2	24	1,21837	78,43097	7,61
4	4	4	8	1,16650	82,65341	4,14
7	1	1	24	1,13167	85,79283	0,93
5	5	1	24	1,13167	85,79283	0,93

Tabelle T5: PXRD - Co₃O₄ K - hkl Phase - 1 Pawley method

Phasenname		Co ₃ O ₄ LM				
R-Bragg		0,449				
Raumgruppe		Fd-3m:2				
Zellvolumen (Å ³)		528,12 (11)				
Kristallitgröße						
-Gaussian (nm)		24,96 (30)				
k: 1 LVol-IB (nm)		15,89 (19)				
k: 0,89 LVol-FWHM (nm)		22,21 (26)				
Strain						
-G		0,181 (39)				
4 e0		0,0453 (96)				
Gitterparameter						
a (Å)		8,08311 (55)				
h	K	L	m	d	Th2	I
1	1	1	8	4,66678	19,00141	1,68
0	2	2	12	2,85781	31,27396	11,2
3	1	1	24	2,43715	36,85028	55,2
2	2	2	8	2,3339	38,55206	5,2
0	0	4	6	2,02078	44,81472	20,1
3	3	1	24	1,85439	49,08792	0,232
4	2	2	24	1,64996	55,66126	11,8
3	3	3	8	1,55559	59,36314	28,3
5	1	1	24	1,55559	59,36314	28,3
0	4	4	12	1,42890	65,24245	88,6
5	3	1	48	1,36629	68,63612	4,53
4	4	2	24	1,34718	69,74941	0,122
0	6	2	24	1,27805	74,12890	7,95
5	3	3	24	1,23266	77,35059	26,1
6	2	2	24	1,21857	78,41499	15,1
4	4	4	8	1,16670	82,63621	10,1
7	1	1	24	1,13186	85,77464	2,85
5	5	1	24	1,13186	85,77464	2,85

Tabelle T6: PXRD - Co₃O₄ LM - hkl Phase - 1 Pawley method

Säule	Agilent Technologies HP-Plot Q
Teilenummer	19091P-Q04
Länge (m)	30
Innendurchmesser (mm)	0,32
Film (µm)	20,0
Temperaturlimit	von -60°C bis 270°C

Tabelle T7: Eigenschaften der verwendeten GC-Säule

Anhang - Experimentelle Daten

System	
GC	Agilent Technologies 7890 A GC-System mit FID- und TCD-Detektor
Software	Agilent ChemStation for GC-System Rev. B.04.01 SP1[647]
Name der Methode	Methanol
Methode	1,5 min bei 60 °C, dann mit 30 °C/min auf 240 °C (Gesamtzeit 7,5 min)

Tabelle T8: Gaschromatographie-Parameter für die Methanoloxidation

System	
GC	Agilent Technologies 7890 A GC-System mit FID- und TCD-Detektor
Software	Agilent ChemStation for GC-System Rev. B.04.01 SP1[647]
Name der Methode	Propan
Methode	Isotherm bei 150°C über 8,5 Minuten

Tabelle T9: Gaschromatographie-Parameter für die Propanoxidation

Probe	Zellweite	Durchmesse	Höhe	Volumen	Masse _{Träger}	Masse _{Gesamt}	Dichte
CS20_152	30	15,20	25,70	4,66	1,95	2,51	0,54
CS20_155	30	15,26	25,64	4,69	2,04	2,04	0,44
S26_1986	30	15,47	24,96	4,69	2,72	2,97	0,63
S26_1987	30	15,52	24,72	4,68	2,09	2,28	0,49
S26_1988	30	15,48	24,91	4,69	2,07	2,50	0,53
S26_1990	30	15,24	24,93	4,55	2,32	2,32	0,51
S26_2009	45	16,34	24,94	5,23	2,91	3,41	0,65
S26_2010	30	38,40	50,40	58,37	19,94	21,54	0,37
S26_2011	30	38,20	49,90	57,19	20,36	22,08	0,39
S26_2212	30	197,56	49,72	1524,12	474,83	583,81	0,38
S26_2213	30	196,35	49,69	1504,60	474,90	524,44	0,35
S26_2214	30	197,07	49,54	1511,08	469,92	569,25	0,38
S26_2215	30	197,75	49,92	1533,20	476,52	562,30	0,37
S26_2217	30	197,79	49,90	1533,20	476,36	517,12	0,34
S26_2218	30	197,85	49,49	1521,53	480,14	521,78	0,34
S26_2220	30	197,81	49,62	1524,91	478,15	521,59	0,34

Tabelle T10: Charakteristik der Formkörper (Zylinder) Co₃O₄ LM 20 auf SiC-Trägerschäumen

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BET	spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DTA	Differential-Thermoanalyse
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier-Transformation
FWHM	Halbwertsbreite
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor
HITK	Hermisdorfer Institut für Technische Keramik e.V.
HF	Hochfrequenz
ICT	Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie
IKTS	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme
IPHT	Institut für Photonische Technologien e.V.
IR	Infrarot
KNV	katalytische Nachverbrennung
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LF	Luftfeuchtigkeit
LM	Labormuster
MFC	Mass Flow Controller
MW	Mikrowellen
NIST	National Institute of Standards and Technology
PU	Polyurethan
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RG	Raumgeschwindigkeit
RG*	modifizierte Raumgeschwindigkeit
SCR	selektive katalytische Reduktion
SCS	Self-Combustion-Synthese
SD	Standardabweichung
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TGA	thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperatur-Programmierte-Desorption
UV	ultraviolett
VIS	visuell, sichtbar
VOC	flüchtige organische Verbindungen
WT	Wärmetauscher
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Lateinische Buchstaben

A	Ausbeute des Produktes oder Kation
B	magnetische Flussdichte oder Kation
c	Lichtgeschwindigkeit
D	dielektrische Verschiebung
E	Energie oder elektrische Feldstärke
f	Frequenz
H	magnetische Feldstärke
I_v	Verschiebungsstrom
n	natürliche Zahl
P	Leistung oder Polarisierung
p	Druck
q	Ladung
r_A	Ionenradius des A-Kations
r_B	Ionenradius des B-Kations
r_O	Ionenradius des Sauerstoffs
S	Selektivität
T	Temperatur
T_c	Curie-Temperatur
t	Toleranzfaktor
U	Umsatz
V	Volumen

Griechische Buchstaben

α	Absorptionskoeffizient
Δ	Differenz
δ	Verlustwinkel oder Eindringtiefe elektromagnetischer Wellen
ϵ	absolute Dielektrizitätskonstante, Permittivität
ϵ_r	relative Dielektrizitätszahl, Permittivitätszahl
ϵ_0	elektrischen Feldkonstante
ϵ_r^*	komplexe Dielektrizitätszahl, Permittivität
ϵ_r'	relative Dielektrizitätskonstante – Realteil, Dielektrizitätszahl
ϵ_r''	relative Dielektrizitätskonstante – Imaginärteil
η	Wirkungsgrad
θ	Beugungswinkel (bragg'scher Winkel)
λ	Wellenlänge
μ	Permeabilität
τ	Relaxationszeit
χ	Suszeptibilität
ω	Kreisfrequenz

Abbildungsverzeichnis

	Seite
[1] Schwingungsrichtung von Ladungsträgern, elektromagnetische Welle der Wellenlänge λ mit Ausbreitungsrichtung und Wellenvektor k aus dem Rechtssystem mit B- und E-Feld	7
[2] Elektromagnetisches Spektrum, Frequenzen, Wellenlängen und Anwendungen [32]	8
[3] Schematischer Aufbau eines Multimodeapplikators	12
[4] Polarisation von Atomkern und Elektronenhülle im elektrischen Feld	14
[5] Vier Grundtypen der mikroskopischen Polarisationsmechanismen: A – Elektronenpolarisation; B – Ionenpolarisation; C – Orientierungspolarisation; D – Raumladungspolarisation	17
[6] Orientierungspolarisation mit Relaxationszeiten [28]	19
[7] Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante [28]	20
[8] Punktgruppen und spezielle Materialeigenschaften	21
[9] Bariumtitanat - Phasenumwandlung in Abhängigkeit der Temperaturerhöhung und daraus resultierende relative Dielektrizität	22
[10] Hysteresekurve eines ferroelektrischen und paraelektrischen Stoffes [28]	23
[11] Unterteilung des Vorgangs der Magnetisierung einer Neukurve	25
[12] Darstellung der idealen Kristallstruktur eines Perowskites ABO_3	29
[13] Kristallstruktur Cobalt-Spinell	39
[14] Katalysatorpulver 184; Katalysator G 130 aus Pulver 184, Hohlzylinder (30 % Porosität, $\delta = 1,97 \text{ g/cm}^3$); Katalysator G 129, Pulver 184, Miniwabe (30 % Porosität, $\delta = 1,49 \text{ g/cm}^3$)	60
[15] Struktur einer offenzelligen Schaumkeramik	62
[16] Schematische Darstellung der Schaumkeramikerstellung	63
[17] Schematische Einteilung der Beschichtungstechnologien	63
[18] Beschichtete Schaumkörper mit 30 ppi der 3 verschiedenen Reaktorgrößen	64
[19] Pulververrentgendiffraktogramme der Pulver P 141, P 184, P255	68
[20] REM-Aufnahmen $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$: Pecchini-Methode, Polyol-Methode, keramische Methode (P 141), keramische Methode (P 255)	72
[21] REM-Aufnahmen $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$: EDTA-Methode, hydrothermale Methode, keramische Methode im Mikrowellenofen, Self-Combustion-Methode	72
[22] REM-Aufnahmen Co_3O_4 LM bei verschiedenen Vergrößerungen	72
[23] Ergebnisse der Messungen zur Magnetisierung von P 141 und P 255 in Abhängigkeit von der Feldstärke und der Temperatur	77
[24] Messapparatur zur Bestimmung von ϵ' und ϵ''	79
[25] Berechnete Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung in Abhängigkeit von der Temperatur bei den verwendeten Katalysator- und Trägermaterialien	80
[26] Berechnete dielektrische Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur der verwendeten Katalysator- und Trägermaterialien	80
[27] Berechnete Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung in Abhängigkeit von der Temperatur bei den Perowskiten mit variierender Zusammensetzung	81
[28] Berechnete dielektrische Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur der Perowskite mit variierender Zusammensetzung	81
[29] Transmissions-IR-Messungen Co-Spinelle	85
[30] ATR-IR-Messungen Co-Spinelle	85

[31]	Ergebnisse TGA-Messung Perowskitpulver in Luft	89
[32]	Ergebnisse TGA-Messung Co-Spinellpulver in Luft	90
[33]	Probekörper 30 ppi und 45 ppi v.l.n.r. SiSiC, SSiC, CBSiC, Cordierit	92
[34]	Aufheizverhalten für verschiedene Trägerschäume 30 ppi (Linienfarbe: Cordierit (orange); Al ₂ O ₃ /SiC (lila); SiSiC (blau); SiC (grün))	92
[35]	Aufheizverhalten für verschiedene Trägerschäume 30 ppi (Linienbreite: mit (dick) oder ohne (dünn) Beschichtung von Co ₃ O ₄ ; Linienfarbe: Cordierit (orange), SiC (grün), Co ₃ O ₄ (schwarz))	93
[36]	Einkoppelverhalten in Abhängigkeit der Bauform bei einfacher Isolierung des Reaktors (3 mm)	94
[37]	Erwärmungsverhalten Katalysatorpulver P 255 in MLS Start mit FO-Sensor bei unterschiedlichen Leistungen und Dichten	96
[38]	Fließbildschema der Apparatur	97
[39]	Vergleich der katalytischen Aktivität der verschiedenen Co-Spinellpulver	100
[40]	Langzeittest Co ₃ O ₄ LM 20 Totaloxidation Propan	101
[41]	Langzeittest S26 1987 Totaloxidation Methanol	102
[42]	Einfluss der Fixierung der Katalysators auf dessen katalytische Aktivität	103
[43]	Reaktionsschema CO-Oxidation an Co ₃ O ₄ [185]	104
[44]	Wasserstoffoxidation mit SiC geträgertem Co ₃ O ₄	104
[45]	Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der Perowskitpulver von der Zusammensetzung und der Temperatur	106
[46]	Funktionsschema des Mikrowellenreaktors mit Gasdurchführung [28]	108
[47]	Quarzglasreaktor 300 mL Maßstab mit Lochboden	109
[48]	Temperatur-Umsatz-Diagramm von 0,4 Vol.-% Propan mit Perowskitkatalysatoren	110
[49]	Vergleich der Oxidationstemperaturen von P 141, Co ₃ O ₄ K, Co ₃ O ₄ LM 20	110
[50]	Abhängigkeit des Umsatzes der Proben P 141, Co ₃ O ₄ K, Co ₃ O ₄ LM 20 von der eingestrahnten Leistung	111
[51]	Aufheizverhalten der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % (401 g; 262 mL) bei RG 5000 h ⁻¹ (50 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C, 6500 ppmv Methanol)	112
[52]	Vergleich der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % bei 50 und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C	113
[53]	Temperatur-Umsatzverhalten der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % bei verschiedenen Methanolkonzentrationen	114
[54]	Vergleich des Einkoppelverhaltens der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % bei verschiedenen Methanolkonzentrationen	114
[55]	Temperatur-Umsatzverhalten der Katalysatorbauform Miniwabe 30 % bei verschiedenen CO-Konzentrationen	115
[56]	Temperatur-Umsatz-Verhalten der Schaumprobekörper S26 2010 und S26 2011	116
[57]	Leistung-Umsatz-Verhalten der Schaumprobekörper S26 2010 und S26 2011	116
[58]	Vergleich der konventionellen und Mikrowellen-assistierten Katalyse am Beispiel von P 141	118
[59]	Modell zur Berechnung der Feldverteilung im Katalysatorbett	121
[60]	Darstellung der über die Simulation erhaltenen Temperaturverteilung im Katalysatorbett	122
[61]	Vergleich der Energieaufnahme der Miniwabe 30 % (262 mL, 401 g) in Luft mit 50 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C und RG 1000 und 5000 h ⁻¹	123
[62]	3D-Konstruktionszeichnungen des Demonstrators	126
[63]	Versuchsaufbau für 10000 mL	126
[64]	Bestimmung der Druckverluste über das Katalysatorbett bei verschiedenen	127

	Volumenströmen	
[65]	Temperatur- und Konzentrationskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei 10 m ³ /h	128
[66]	Temperatur- und Konzentrationskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei 30 m ³ /h	129
[67]	Benötigte Temperaturen und Leistungen für den quantitativen Umsatz von Methanol bei verschiedenen Volumenströmen mit und ohne Wärmetauscher	130
[68]	Einfluss des Wärmetauschers auf die Eingangstemperatur und das Umsatzverhalten	130
[69]	Leistungs-Temperatur-Kurven beim Einsatz eines Wärmetauschers	131
[70]	Dauerversuch zum Abbau von 100 ppm Methanol bei einem Volumenstrom von 34 m ³ /h und 1 kW Leistung	132
[71]	Temperatur-CO-Konzentrationskurven bei 30 ppm und 50 beziehungsweise 100 m ³ /h	133
		Seite
[A1]	Pulverröntgendiffraktogramm H 4 P 326 1150 °C	140
[A2]	Pulverröntgendiffraktogramm H 4 P 326 1300 °C	140
[A3]	Pulverröntgendiffraktogramm Co ₃ O ₄ K	140
[A4]	Pulverröntgendiffraktogramm Co ₃ O ₄ LM	141
[A5]	Partikelgrößenverteilung der Co-Spinellpulver	141
[A6]	Partikelgrößenverteilung der Perowskitpulver Teil 1	141
[A7]	Partikelgrößenverteilung der Perowskitpulver Teil 2	141
[A8]	XPS-Übersichtsspektren der Perowskitverbindungen	142
[A9]	XPS-Übersichtsspektren der Verbindungen Co ₃ O ₄ K und Co ₃ O ₄ LM 20	142
[A10]	O1s und Co2p _{2/3} XPS Spektren der Verbindungen Co ₃ O ₄ K und Co ₃ O ₄ LM 20 mit den Messwerten und den angepassten Gauss-Lorentz-Fits	143
[A11]	Magnetisierungskurven von Co ₃ O ₄ K und Co ₃ O ₄ LM 20 bei 100 Oe	144
[A12]	ε'-Werte der eingesetzten Katalysatoren und Träger	144
[A13]	ε''-Werte der eingesetzten Katalysatoren und Träger	144
[A14]	ε'-Werte der Perowskitverbindungen mit variierender Zusammensetzung	145
[A15]	ε''-Werte der Perowskitverbindungen mit variierender Zusammensetzung	145
[A16]	Bestimmung der Eindringtiefen in Abhängigkeit von der Temperatur des Pulvers P 184, der Fragmente von G 129 und G 129	145
[A17]	Bestimmung der dielektrischen Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur des Pulvers P 184, der Fragmente von G 129 und G 129	146
[A18]	KBr-IR-Messungen der Co-Spinelle	146
[A19]	KBr-IR-Messungen der Co-Spinelle in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur	146
[A20]	Raman-Messungen der Co-Spinelle in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur und Konzentration	147
[A21]	Ergebnisse TGA- und DTA-Messung der Probe Co ₃ O ₄ LM 20 in Luft	147
[A22]	Kalibrationsgerade Methanol	148
[A23]	Kalibrationsgerade Propan	148
[A24]	Arrheniusplots mit Trendlinien der aktivsten Katalysatoren bei der konventionellen Oxidation von Propan (Gesamtvolumenstrom 10,5 L/h; 0,4 Vol.-% Propan; 3 g Katalysator)	148

Tabellenverzeichnis

	Seite
[1] Wichtige Materialklassen für Mikrowellenresonatoren	10
[2] Leistungsübertragung im Vergleich [36]	13
[3] Herstellungsmethoden perowskitischer Mischmetalloxide	36
[4] Vergleich der verwendeten Methoden	57
[5] Parameter der Elementarzellen der über XRD vermessenen Pulver	67
[6] Partikelgrößenverteilung Pulver für 10, 50 und 90 % Durchgang	69
[7] Untersuchungen zur BET-Oberfläche und der Porosität der Perowskitgranulate	70
[8] Zusammenfassung der Ergebnisse aus den XPS-Messungen	75
[9] Positionen der Bande der Co-O-Schwingung, bestimmt über Raman-Spektroskopie	87
[10] Röntgenfluoreszenzanalysen von P 141 und P 255	88
[11] Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie der synthetisierten Perowskite $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	89
[12] Parameter für Druckverlustberechnungen an verschiedenen Katalysatorbauformen	91
[13] Elektrische Leitfähigkeiten der Trägermaterialien	92
[14] Vergleich der Aktivitäten von den Co-Spinellen zu den Verschiebungen in den IR- und Raman-Spektren	101
[15] Vergleich der Leistungsaufnahme des Mikrowellenofens zur quantitativen Umsetzung von 6500 ppm Methanol in Luft für Perowskitgranulate und Co-Spinell auf SiC-Träger	117
[16] Stoffdaten für Methanol	123
[17] Berechnung des Wirkungsgrades des Mikrowellenofens	124
[18] Vergleich des Leistungsbedarfs im kontinuierlichen Betrieb unter Einsatz der Perowskitgranulate, des Co-Spinellschaums und des zusätzlichen Wärmetauschers	132
	Seite
[T1] Durch die keramische Methode synthetisierte Perowskitpulver und Bezeichnungen der Formkörper	149
[T2] Synthetisierte Co-Spinellpulver	149
[T3] PXRD - H 4 P 326 1150 °C - hkl Phase - 1 Pawley method	150
[T4] PXRD - H 4 P 326 1300 °C - hkl Phase - 1 Pawley method	152
[T5] PXRD - Co_3O_4 K - hkl Phase - 1 Pawley method	152
[T6] PXRD - Co_3O_4 LM - hkl Phase - 1 Pawley method	153
[T7] Eigenschaften der verwendeten GC-Säule	153
[T8] Gaschromatographie-Parameter für die Methanoloxidation	154
[T9] Gaschromatographie-Parameter für die Propanoxidation	154
[T10] Charakteristik der Formkörper (Zylinder) Co_3O_4 LM 20 auf SiC-Trägerschäumen	154

Literaturverzeichnis

- [1] D. Delimaris, T. Ioannides, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009), 295
- [2] J. Liu, Z. Zhao et al., *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), 17114
- [3] I. Atribak, B. Azambre et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009), 126
- [4] W. Xingyi, K. Qian, L. Dao, *Appl. Catal. B: Environ.* 86 (2009), 166
- [5] J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* 75 (2003), 1529
- [6] W. Siecke, *Angew. Chem.* 49 (1936), 475
- [7] R. Schlögl, *Angew. Chem.* 115 (2003), 2050
- [8] W. Fratzscher, *Chem. Ing. Tech.* 81 (2009), 1553
- [9] C. J. Jiang, D. L. Trimm et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 93 (1993), 245
- [10] J. Llorca, N. Homs et al., *J. Catal.* 209 (2002), 306
- [11] A. Griebel, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt (2010)
- [12] S. Rebsdatt, S. Mayer, J. Alfranseder, *Chem. Ing. Tech.* 53 (1981), 850
- [13] H. Kestenbaum, A. L. Oliveira et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000), 2741
- [14] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* 3 (1964), 99
- [15] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* 145 (1986), 149
- [16] R. Schneider, D. Kießling et al., *Catal. Today* 47 (1999), 429
- [17] H. Arai, T. Yamada et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (1986), 265
- [18] T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 281
- [19] K. Fink, W. Gajewski et al., *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992), 416
- [20] H. S. Ghandi, M. Shelef, *Appl. Catal. A: Gen.* 77 (1991), 175
- [21] X. Tiancun, A. Lidun et al., *Catal. Lett.* 12 (1992), 287
- [22] J. Liu, A. Wang et al., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 40
- [23] B. Seyfi, M. Baghalha, H. Kazemian, *Chem. Eng. J.* 148 (2009), 306
- [24] B. Nigrovski, *Dissertation*, FSU Jena, Jena (2009)
- [25] B. Nigrovski, P. Scholz et al., *Catal. Comm.* 10 (2009), 1473
- [26] A. L. Antti, P. Perre, *Wood Sci. Techn.* 33 (1999), 123
- [27] M.T. Meuse, C. L. Ryan, *Adv. Polymer Tech.* 12 (1993), 197
- [28] H. Will, *Dissertation*, FSU Jena, Jena (2003)
- [29] H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, *Chem. Eng. Technol.* 27, 2 (2004), 113
- [30] H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, *Chem. Ing. Tech.* 76 (2004), 272
- [31] H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, *Top. Catal.* 29 (2004), 175
- [32] <http://www.fbmn.fh-darmstadt.de/home/blendowske/TO/em-spektrum.pdf> (2006)
- [33] G. Roussy, J. A. Pearce, *Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields*, John Wiley & Sons, West Sussex 1 (1995), 181
- [34] R. N. Gedye, F. E. Smith et al., *Tetrahedron Lett.* 27 (1986), 279
- [35] R. J. Giguere, T. L. Bray et al., *Tetrahedron Lett.* 27 (1986), 4945
- [36] *GIT Labor-Fachzeitschrift* (2010), 4, 286
- [37] M. J. Hill, *Dissertation*, University of Liverpool, Liverpool (2000)
- [38] A. C. Metaxas, R. J. Meredith, *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd., London 4 (1993)
- [39] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München (2006), 495ff
- [40] E. Ivers-Tiffée, W. Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, 10. Auflage, Vieweg & Teubner, Stuttgart (2007), 191ff
- [41] Hans Fischer, *Werkstoffe in der Elektrotechnik*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien (1982), 36

- [42] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* 2nd Edition, John Wiley & Sons, West Sussex 2 (2003), 63ff
- [43] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, *Adv. Catal.* 36 (1989), 237
- [44] C. P. Khattak, F. F. Y. Wang, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland Publisher, Amsterdam, 3 (1979), 528ff
- [45] E. J. Baran, *Catal. Today* 8 (1990), 133
- [46] R. J. Voorhoeve, *Perovskite-Related Oxides as Oxidation-Reduction Catalysts in Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York (1977)
- [47] R. J. Voorhoeve, D. W. Johnson et al., *Mater. Sci. Catal.* 195 (1977), 827
- [48] B. C. Tofield, W. R. Scott, *J. Solid State Chem.* 10 (1974), 183
- [49] S. Morup, N. Thrane, *Phys. Rev. B* 8 (1973), 1020
- [50] C. S. Swamy, J. Christoper, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 409
- [51] N. Yamazoe, Y. Teraoka, *Catal. Today* 8 (1990), 175
- [52] J. G. Bednorz, *NZZ* 266 (1995), 42
- [53] N. Christiansen, P. Gordes, *J. Mater. Sci.* 30 (1995), 1053
- [54] M. E. Baydi, S. K. Tiwari et al., *J. Solid State Chem.* 116 (1995), 157
- [55] T. Klaiber, *Chem. Ing. Tech.* 67 (1995), 1292
- [56] H. Landes, *Chem. Ing. Tech.* 67 (1995), 1310
- [57] M. Fischer, R. Köhne et al., *Chem. Ing. Tech.* 67 (1995), 1275
- [58] T. Tagawa, M. Kyaw, *Solid State Ionics* 106 (1998), 227
- [59] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997), Teil 4, 2108
- [60] U. Balachandran, J. T. Dusek et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 133 (1995), 19
- [61] J. E. T. Elshof, H. J. M. Bouwmeester, H. Verweij, *Appl. Catal. A: Gen.* 130 (1995), 195
- [62] G. Parravano, *J. Chem. Phys.* 20 (1952), 342
- [63] D. B. Meadowcroft, *Nature (London)* 226 (1970), 847
- [64] W. F. Libby, *Science* 171 (1971), 499
- [65] J. Spivey, *Catal. (London)* 8 (1989), 157
- [66] J. Spivey, J. Butt, *Catal. Today* 11 (1992), 465
- [67] J. L. G. Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 195
- [68] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 272 (1976), 3
- [69] R. J. H. Voorhoeve, L. E. Trimble, C. P. Khattak, *Mat. Res. Bull.* 9 (1974), 655
- [70] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika et al., *Science* 177 (1972), 353
- [71] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika et al., *J. Solid State Chem.* 14 (1975), 395
- [72] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982), 394
- [73] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.* 83 (1983), 151
- [74] T. Seiyama, N. Yamazoe, K. Eguchi, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.* 24 (1985), 19
- [75] J. G. McCarty, H. Wise, *Catal. Today* 8 (1990), 231
- [76] L. Wachowski, *Z. phys. Chem. Leipzig* 269 (1988), 743
- [77] T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988), 621
- [78] M. S. Islam, M. Cherry, L. J. Winch, *J. Chem. Soc.* 92 (1996), 479
- [79] B. Viswanathan, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 337
- [80] Y. Teraoka, K. Nakano et al., *Catal. Today* 27 (1996), 107
- [81] T. Nitadori, M. Misono, *J. Catal.* 93 (1985), 459
- [82] H. Yasuda, Y. Fujiwara et al., *J. Chem. Soc.* 90 (1994), 1183
- [83] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, *J. Amer. Ceram. Soc.* 60 (1977), 28
- [84] N. Guilhaume, M. Primet, *J. Catal.* 165 (1997), 197
- [85] H. Meye, E. Schubert et al., *Offenlegungsschrift* DE 42 17 339 A1 (1993)

- [86] R. Schneider, D. Kießling et al., *React. Catal. Lett.* 2 (1997), 245
[87] T. Shimizu, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 355
[88] K. Ichimura, Y. Inoue, I. Yasumori, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 301
[89] J. L. G. Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 321
[90] N. Gunasekaran, J. J. Carberry et al., *J. Catal.* 146 (1994), 583
[91] K. R. Thampi, M. S. Rao et al., *J. Chem. Soc.* 84 (1988), 1703
[92] T. R. N. Kutty, M. Avudaithai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 355
[93] V. C. Belessi, C. N. Costa et al., *Catal. Today* 59 (2000), 347
[94] V. C. Belessi, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001), 183
[95] A. Delmastro, D. Mazza et al., *Mater. Sci. Eng. B* 79 (2001), 140
[96] R. Spinicci, A. Tofanari et al., *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002), 20
[97] A. L. Sauvet, J. Fouletier et al., *J. Catal.* 209 (2002), 25
[98] A. Civera, M. Pavese et al., *Catal. Today* 83 (2003), 199
[99] A. Civera, G. Negro et al., *Catal. Today* 100 (2005), 275
[100] V. C. Belessi, P. N. Trikalitis et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 177 (1999), 53
[101] D. P. Fagg, V. V. Kharton et al., *Solid State Ion.* 156 (2003), 45
[102] P. Ciambelli, S. Cimino et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001), 239
[103] P. Ciambelli, S. Cimino et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001), 193
[104] P. Ciambelli, S. Cimino et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002), 231
[105] L. Froni, I. Rossetti, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002), 29
[106] N. A. Merino, B. P. Barbero et al., *J. Catal.* 240 (2006), 245
[107] S. Ponce, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000), 193
[108] P. Porta, S. Cimino, S. De Rossi, *Mater. Chem. Phys.* 71 (2001), 165
[109] J. Ding, X. Lü et al., *Mater. Sci. Eng. B* 171(2010), 31
[110] A. S. Kulkarni, R. V. Jayaram, *J. Mol. Catal. A* 223 (2004), 107
[111] R. Ran, D. Weng et al., *Catal. Today* 126 (2007), 394
[112] S. Kaliaguine, A. Van Neste et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 209 (2001), 345
[113] S. Petrovic, A. Terlecki-Baricevic et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008), 186
[114] V. Szabo, M. Bassir et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002), 175
[115] V. Szabo, M. Bassir et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003), 265
[116] V. Szabo, M. Bassir et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003), 81
[117] J. Spooren, R. I. Walton, F. Milange, *J. Mater. Chem.* 15 (2005), 1542
[118] S. Ifrah, A. Kaddouri et al., *C. R. Chimie* 10 (2007), 1216
[119] J. Twu, P. K. Gallagher, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992), 1
[120] N. Gunasekan, S. Saddawi, J. J. Carberry, *J. Catal.* 159 (1996), 107
[121] V. G. Milt, R. Spretz et al., *Catal. Lett.* 42 (1996), 57
[122] D. W. Johnsen, P. K. Gallagher et al., *Amer. Cer. Soc. Bull.* 55 (1976), 520
[123] H. G. Lintz, K. Wittstock, *Catal. Today* 29 (1996), 4577
[124] P. N. Trikalitis, P. J. Pomonis, *Appl. Catal. A: Gen.* 131 (1995), 309
[125] U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka, *Appl. Catal. A: Gen.* 323 (2007), 226
[126] U. Zavyalova, B. Nigrovski et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008), 221
[127] U. Zavyalova, K. Pollok et al., *Chem. Ing. Tech.* 79 (2007), 1300
[128] K. S. Song, S. K. Kang, S. D. Kim, *Catal. Lett.* 47 (1997), 65
[129] S. Che, O. Sakurai et al., *J. Aerosol Sci.* 29 (1998), 271
[130] A. Gonzales, E. M. Tamayo, *Catal. Today* 33(1997), 361
[131] J. Kirchnerova, D. Klvana et al., *Catal. Lett.* 12 (1993), 77
[132] R. Schneider, D. Kießling et al., *Chem. Tech.* 4 (1995), 199
[133] A. Baiker, P. E. Marti et al., *J. Catal.* 146 (1994), 268
[134] M. Hackenberger, K. Stephan et al., *Solid State Ionics* 101 (1997), 1195

- [135] H. Taguchi, H. Yoshioka et al., *J. Solid State Chem.* 104 (1993), 460
- [136] H. Taguchi, S. M. Ura et al., *J. Solid State Chem.* 129 (1997), 60
- [137] M. P. Pechini, *US Patent*, (1966), 3.231.328
- [138] J. Cihlar, D. DelFavero et al., *J. Europ. Ceram. Soc.* 26 (2006), 2999
- [139] J. Cihlar, D. DelFavero et al., *J. Europ. Ceram. Soc.* 27 (2007), 2455
- [140] T. Krech, *Diplomarbeit*, FSU Jena, Jena (2007)
- [141] D. Barnetto, I. M. Kodintsev, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994), 189
- [142] M. Hamdani, R. N. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010), 556
- [143] R. Xie, D. Li et al., *Catal. Comm.* 12 (2011), 589
- [144] D. Jiang, S. Dai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), 978
- [145] R. Boggio, A. Camgati, S. Trsatti, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987), 828
- [146] A. C. Tavares, M. A. M. Cartaxo et al., *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001), 57
- [147] Z. Yan, F. Huang et al., *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003), 1
- [148] P. S. Patil, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999), 185
- [149] M. Hamdani, M. I. S. Pereira et al., *Electrochim. Acta* 49 (2004), 1555
- [150] N. Sparatu, C. Terashima et al., *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), 337
- [151] G. Wu, N. Li et al., *Solid State Chem.* 177 (2004), 3682
- [152] I. Serebrennikova, V. I. Briss, *J. Mater. Sci.* 36 (2001), 4331
- [153] M. E. Baydi, S. K. Tiwari et al., *J. Solid State Chem.* 116 (1995), 157
- [154] C. Bo, J. B. Li et al., *Mater. Lett.* 58 (2004), 1415
- [155] M. Ilyas, M. Saeed, *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010), 77
- [156] R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966), 86
- [157] R. Merkle, J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008), 2
- [158] M. C. Cabanas, G. Binotto et al., *Chem. Mater.* 21 (2009), 1939
- [159] Q. Liu, L.-C. Wang et al., *J. Catal.* 263 (2009), 104
- [160] H. Tamura, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006), 1775
- [161] J. K. S. Wan, *US Patent* (1982), 4.345.983
- [162] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004), 6250
- [163] P. Lindström, J. Tierney et al., *Tetrahedron* 57 (2001), 9225
- [164] X. Zhang, D. O. Hayward, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006), 3421
- [165] T. Durka, T. Gerven, A. Stankiewicz, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009), 1301
- [166] J. Beckers, L. M. Zande, Z. Rothenberg, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006), 747
- [167] Z. Chemat-Djenni, B. Hamada, F. Chemat, *Molecules* 12 (2007), 1399
- [168] U. Bren, A. Krzan, J. Mavri, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008), 166
- [169] L. Gao, Y. Wang et al., *Clean* 37 (2009), 31
- [170] A. Kaddouri, P. Gelin, N. Dupont, *Catal. Comm.* 10 (2009), 1085
- [171] I. Hartmann, W. D. Einicke, *Chem. Ing. Tech.* 79 (2007), 1205
- [172] L. A. Isupova, V. A. Sadykov et al., *Catal. Today* 27 (1996), 249
- [173] W. Burckhardt, G. Winterstein, *Ceram. Trans.* 61 (1995), 35
- [174] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster - Elektronenmikroskopie*, 2. Auflage Springer, Berlin (1999)
- [175] C. Peuker, *Diplomarbeit*, Westsächsische Hochschule Zwickau, Zwickau (2008)
- [176] T. Nakumura, *J. Appl. Physics* 88 (2000), 348
- [177] Y. D. Zhang, X. Q. Ma et al., *J. of Appl. Physics* 93 (2003), 6969
- [178] Z. Yue, L. Li et al., *Mater. Lett.* 44 (2000), 279
- [179] E. Schölmann, *Phys. Rev.* 135 (1964), 413
- [180] J. R. Thomas Jr., *Catal. Lett.* 49 (1997), 137
- [181] J. Cheng, R. Roy, D. Agrawal, *Mater. Res. Innov.* 5 (2002), 170
- [182] L. Ai, J. Jiang, *Powder Techn.* 195 (2009), 11
- [183] H. Katsuiki, N. Kamochi, S. Komarneni, *Chem. Mater.* 20 (2000), 4803

- [184] U. Zavyalova, F. Girgsdies et al., *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), 17493
- [185] J. Zheng, W. Chu et al., *J. Nat. Gas Chem.* 19 (2010), 583
- [186] B. Solsona, T. E. Davies et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008), 176
- [187] J. T. Richardson, Y. Peng, D. Remue, *Appl. Catal. A: Gen.* 204 (2000), 19

Veröffentlichungen zu dieser Arbeit

Artikel:

T. Krech, C. Möser, R. Emmerich, P. Scholz, B. Ondruschka, J. Cihlar,
“Catalytic and heating behavior of nanoscaled perovskites under microwave radiation“,
Chem. Eng. Technol. 31 (2008), 1000-1006.

B. Nigrovski, P. Scholz, T. Krech, N.V. Qui, K. Pollok, T. Keller, B. Ondruschka,
“The Influence of Microwave Heating on the Texture and Catalytic Properties of Oxidized
Multi-Walled Carbon Nanotubes“,
Catal. Comm. 10 (2009), 1473-1477.

P. Scholz, T. Krech, R. Krippendorf,
„Schwankungstolerant - Katalytische Abgasreinigung mittels Mikrowellenstrahlung“,
Chemie Technik 8 (2010), 42-44.

N.V. Qui, P. Scholz, T. Krech, T. F. Keller, K. Pollok, B. Ondruschka,
“Multiwalled Carbon Nanotubes Oxidized by UV/H₂O₂ as Catalyst for Oxidative
Dehydrogenation of Ethylbenzene“,
Catal. Comm. 12 (2011), 464–469.

Gebrauchsmuster/Patente:

Gebrauchsmusterschrift JENOPTIK KATASORB GmbH (2010), DE 202010005946U1
„Mikrowellenreaktor zur mikrowellenunterstützten katalytischen Stoffumwandlung“

Patent JENOPTIK KATASORB GmbH (Veröffentlichung Oktober 2011),

Patentanmeldenummer: DE 102010015768.6

„Mikrowellenreaktor zur mikrowellenunterstützten katalytischen Stoffumwandlung“

Poster:

T. Krech, C. Möser, J. Cihlar Jr., P. Scholz, B. Ondruschka, J. Cihlar,
„Synthese und katalytische Charakterisierung von nanoskalierten Perowskiten unter
klassischen und Mikrowellen-assistierten Bedingungen (Teil 2)“,
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. Februar 2008, Weimar.

T. Krech, P. Scholz, B. Ondruschka,
„Struktur-Wirkungsbeziehungen von Perowskiten unter dem Einfluss elektromagnetischer
Wechselfelder“,
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März 2009, Weimar.

T. Krech, P. Scholz, B. Ondruschka, R. Emmerich,

„Mikrowellen-assistierte dielektrische Erwärmung von Perowskiten – Einsatzmöglichkeiten in der heterogenen Katalyse“,

43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 10.-12. März 2010, Weimar.

Q. Nguyen Van, T. Krech, P. Scholz, B. Ondruschka, T. Keller,

„Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over multi-walled carbon nanotubes oxidized by hydroxyl radicals“,

43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 10.-12. März 2010, Weimar.

Vorträge:

J. Cihlar, T. Krech, P. Scholz, B. Ondruschka,

“Synthesis and catalytic characterisation of nano-sized perovskites under microwave radiation”,

COST D32 Action, Chemistry under High-Energy Microenvironments,

29. März - 1. April 2009, Final Meeting Krakow (Poland).

T. Krech, P. Scholz, B. Ondruschka, R. Emmerich, J. Cihlar,

“Catalytic and heating behavior of nanoscaled perovskites under microwave radiation”,

Ampere 2009, 12th International Conference on Microwave and High Frequency Heating,

7.-10. September 2009, Karlsruhe.

T. Krech, P. Scholz, B. Ondruschka,

“Basics and new methods of exhaust gas treatment”,

6th German - Vietnamese Summer School on Modern Topics in Natural Sciences -

Environmental Research and Technology,

14.-16. September 2009, Ho Chi Minh City - Saigon (Vietnam).

Lebenslauf

Name, Vorname: Krech, Thomas
Geburtsdatum: 3. Juli 1982
Geburtsort: Suhl
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung:

1989 - 1993 Grundschule Rohr
1993 - 2001 Staatliches Gymnasium Zella-Mehlis
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung:

2001 - 2007 Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Vertiefungsrichtung: Technische Chemie und Umweltchemie

2007 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
der Friedrich-Schiller-Universität Jena im Arbeitskreis von Prof. Dr.
rer. nat. habil. Bernd Ondruschka

Thema der Diplomarbeit: Synthese und Charakterisierung der
Perowskite des Typs $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ und strukturell
vergleichbarer Typen

Abschluss: Diplom-Chemiker (Umweltchemie)

2008-2011 Dissertation am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
der Friedrich-Schiller-Universität Jena im Arbeitskreis von Prof. Dr.
rer. nat. habil. Bernd Ondruschka

Thema der Dissertation: Konzeption, Auslegung und Konstruktion
einer Anlage zur Mikrowellen-assistierten katalytischen
Abgasreinigung

Ort, Datum

Unterschrift

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Unterschrift des Verfassers