

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Dissertation

**Synthese und Charakterisierung
nanostrukturierter Palladiumkatalysatoren zur
Hydrierung von Hydroxymethylfurfural**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

von

Jens Baumgard aus Rostock

Geboren am 01. Mai 1984 in Greifswald

Dekan: Prof. Dr. Martin Köckerling

Die vorliegende Arbeit wurde von Dezember 2009 bis Januar 2013 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Udo Kragl angefertigt.

Gutachter/in: 1. Prof. Dr. Udo Kragl

2. Prof. Dr. Michael Köhler

Datum der Einreichung: 22. November 2013

Datum der Promotion: 29. April 2014

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Jens Baumgard

Rostock, 22.November 2013

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Udo Kragl, für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit dieses interessante und fordernde Thema in der Themengruppen von Dr. Jähnisch zu bearbeiten.

Des Weiteren gilt besonderer Dank Dr. habil. Klaus Jähnisch, nicht nur für die Aufnahme in seiner Themengruppe, sondern ganz besonders für die motivierenden Gespräche, sein großes Interesse an den Forschungsergebnissen.

Außerdem möchte ich Dr. Norbert Steinfeldt danken, für die Einarbeitung in die Nanopartikelsynthese und –charakterisierung, die wissenschaftlichen Diskussionen, die vielen hilfreichen Ratschläge und seine große Geduld, wenn ich mal etwas länger brauchte diese zu erkennen.

Dank gilt auch Micha, Hannes, Sandra, Manuela, Heike, Anne-Marie, Elka und Baraa, für die Hilfsbereitschaft, die manchmal fachlichen Diskussionen und die viel häufigeren netten Gespräche.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Tim Peppel für die Ozonbehandlung der Katalysatoren, bei Dr. Volker Brüser für die Versuche zur Plasmabehandlung von Trägermaterialien und Trägerkatalysatoren und bei Dr. Henrik Lund für die Anfertigung der TGA-Messungen bedanken.

Weiterer Dank gilt der Analytischen Abteilung des LIKAT, dabei möchte ich Martin Adam und Dr. Marga-Martina Pohl, auf Grund der vielen oft schwierigen TEM-Messungen die sie für mich anfertigten, hervorheben.

Danken möchte ich auch den vielen netten Menschen die ich hier in Rostock kennenlernen durfte ob in der Uni oder außerhalb und die nun Freunde sind.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinen Brüdern, die mich immer unterstützt haben, wodurch mir der Weg bis hierher überhaupt erst möglich wurde.

Mein größter Dank aber gilt Janine, für ihre Geduld, ihre Unterstützung und all die kleinen und großen Dinge, mit denen Sie mir den Alltag verschönert. Ich freue mich auf unsere nicht mehr all zulange Zeit zu zweit... ..und dann die Zeit zu dritt!

für meine Eltern

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden ausgewählte Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von definierten nanostrukturierten Palladiumkatalysatoren vorgestellt. Dazu wurden die ablaufenden Prozesse, bei der Bildung von Palladiumnanopartikeln mit Hilfe der Polyolmethode, mittels zeitaufgelöster Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Es wurde ein auf der asymmetrischen-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung beruhendes Verfahren zur größenspezifischen Trennung von <10 nm-großen Nanopartikeln, mit der Möglichkeit zur Präparation von Katalysatoren, demonstriert. Weiterhin konnte mit den in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren ein Prozess zur Hydrierung von Hydroxymethylfurfural unter milden Bedingungen entwickelt werden.

Summary

This thesis summarizes selected results in the field of synthesis and characterization of well-defined nanostructured Palladium-based catalysts. Especially time resolved small angle X-ray scattering investigations of the processes during the particle formation of Palladium nanoparticles using the polyol-method were carried out. A preparative selective size separation technique for sub-10 nm sized nanoparticles based on the asymmetric flow field flow fractionation was demonstrated. Moreover a process for the hydrogenation of Hydroxymethylfurfural at mild conditions was developed.

Inhalt

1. Aufgabenstellung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Nanotechnologie.....	3
2.2 Nanopartikel	3
2.2.1 Was sind Nanopartikel?	3
2.2.2 Eigenschaften von Nanopartikeln.....	4
2.2.3 Katalytische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln.....	5
2.3 Herstellungsprozesse	6
2.4 Partikelbildung	7
2.4.1 Keimbildung und Wachstum	7
2.4.2 Partikelform	9
2.5 Alterung und Stabilisierung.....	10
3. Nanopartikelsynthese	13
3.1 Batchsynthese	13
3.1.1 Reduktionsgeschwindigkeit.....	13
3.1.2 Ermittlung geeigneter Stabilisatoren	14
3.1.3 Variation der Natriumhydroxid- Konzentration.....	15
3.1.4 Einfluss der Temperatur	21
3.1.5 Einfluss der Palladiumkonzentration.....	24
3.1.6 Einfluss des Diols	24
3.1.7 Einfluss des Verhältnisses von Palladium zu Stabilisator	26
3.1.8 Einfluss der PVP- Kettenlänge	28
3.1.9 Zusammenfassung Batch-Synthese	29
3.2 Semi-Batch	29
3.3 Kontinuierliche Synthese.....	34
3.4 Zeitaufgelöste SAXS-Untersuchung	35
3.5 Einfluss der Säuremenge auf Änderung der Partikelgröße	49
3.6 Phasentransfer.....	52
3.7 Zusammenfassung	57
4. Nanopartikeltrennung	60
4.1 Stand der Technik.....	60
4.2 AF4 Anlage	63
4.3 Trennung von Pd/PVP.....	64
4.4 Trennung von Pd/C ₁₂ -Amin	66
4.5 Zusammenfassung	79
5. Untersuchung der katalytischen Aktivität	80

5.1	Ungeträgerte PVP-stabilisierte Nanopartikel	81
5.1.1	Variation des Metalls	81
5.1.2	Parameteroptimierung	82
5.1.3	Einfluss der Partikelgröße	84
5.2	Untersuchungen zur Rezyklierung	85
5.2.1	Membranfiltration	86
5.2.2	Trägerkatalysatoren	88
5.2.3	Entfernen des Polyvinylpyrrolidons	90
5.2.4	Rezyklieren der Trägerkatalysatoren	96
5.2.5	Pd/C ₁₂ -Amin@TiO ₂	97
5.3	Zusammenfassung	100
6.	Anhang.....	101
6.1	Allgemeiner Teil.....	101
6.1.1	Abkürzungen.....	101
6.1.2	Temperatur.....	101
6.1.3	Druck	102
6.2	Chemikalien.....	102
6.2.1	Reagenzien.....	102
6.2.2	Lösungsmittel	102
6.2.3	Gase	103
6.3	Geräte 103	
6.3.1	Nanopartikelsynthese mikro	103
6.3.2	Nanopartikeltrennung	103
6.3.3	HMF Hydrierung	104
6.3.4	Rezyklierung Nanopartikel	104
6.3.5	Röntgenkleinwinkelstreuung	104
6.3.6	Transmissionselektronenmikroskopie	104
6.3.7	Pulver-Röntgendiffraktometrie	105
6.3.8	Thermogravimetrie / Dynamische Differenzkalorimetrie	105
6.4	Analytik Analysemethoden	105
6.4.1	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	105
6.4.2	Transmissionselektronenmikroskopie	110
6.4.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	111
6.4.4	Thermogravimetrische Analyse und Dynamische Differenzkalorimetrie	112
6.4.5	Gaschromatographie	112
6.5	Standardarbeitsvorschriften (SAV)	112
6.5.1	Herstellung Nanopartikel	113
6.5.2	Bestimmung der Restkonzentration an Palladiumsalz in Anwesenheit von Pd-NP	113

6.5.3	Reinigung Nanopartikel.....	114
6.5.4	Phasentransfer Nanopartikel.....	114
6.5.5	Herstellung Trägerkatalysatoren.....	114
6.5.6	PVP entfernen.....	115
6.5.7	Hydrierung 2,5 Hydroxymethylfurfural	115
6.6	Liste der eingesetzten Stabilisatoren	117
6.7	Optimierung der Hydrierung	118
7.	Literatur	121

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Schematischer Aufbau der Arbeit.....	2
Abb. 2: Einteilung der Nanoobjekte nach ISO/TS 27/687.....	4
Abb. 3: Schematische Darstellung vom Atomorbitalmodell zum Bändermodell.....	5
Abb. 4: Herstellungsmöglichkeiten für Nanopartikel.....	6
Abb. 5: Schema für die reduktive Partikelbildung in Lösung.....	8
Abb. 6: Änderung der freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit des Partikelradius r , resultierend aus Oberflächenenergie ΔG_{Oberfl} und Volumenenergie ΔG_{Volum} . [31].....	8
Abb. 7: Zeitlicher Ablauf der Keimbildung nach LaMer.....	9
Abb. 8: Superposition von attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Teilchenabstand [47].....	11
Abb. 9: Abhängigkeit der Reduktionstemperatur von der Konzentration an NaOH und HCl, 14	
Abb. 10: Streukurven a) ≤ 35 mM NaOH, c) > 35 mM NaOH und Guinier-Plots b) ≤ 35 mM NaOH, d) > 35 mM NaOH für Pd-NP synthetisiert bei verschiedenen NaOH Konzentrationen.....	16
Abb. 11: mit der IFT Methode simulierte volumengewichtete Partikelgrößenverteilungen der Pd-NP für verschiedene NaOH Konzentrationen.....	17
Abb. 12: TEM Bilder, Maßstab: 10 nm und korrespondierende Histogramme bei NaOH Konzentrationen von a) 50 mM, b) 10 mM.....	18
Abb. 13: Abhängigkeit des Guinierradius und des Maximums der Volumengewichteten Größenverteilung vom NaOH/Pd Verhältnis, Balken geben den Bereich der Halbwertsbreite (FWHM) der IFT-Simulation an.....	20
Abb. 14: Cyclische Voltammogramme von PtAu/C Elektroden in 10mM Ethylenglykol bei unterschiedlichen NaOH Konzentrationen: (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,3 M, (d) 0,5 M, (e) 0,8 M und (f) 1,0 M [52].....	21

Abb. 15: Variation der Temperatur, Streukurven und vol.-gew. Größenverteilung.....	22
Abb. 16: Variation des Diols, Streukurven und vol.-gew. Größenverteilung.....	25
Abb. 17: Variation Palladium/Ligand-Verhältnis, Streukurven und vol.-gew. Größenverteilung (IFT-Methode).....	27
Abb. 18: Aufbau Semi-Batch Prozess	30
Abb. 19: Semi-Batch ohne vorherige Neutralisation, Streukurven und vol.-gew. Partikelgrößenverteilungen	31
Abb. 20: Semi-Batch mit vorheriger Neutralisation, Gunier-Plot und vol.-gew. Partikelgrößenverteilung	33
Abb. 21: Schema für Aufbau der kontinuierlichen Nanopartikelsynthese.....	35
Abb. 22: Schematischer Aufbau der In Situ SAXS-Messung.....	36
Abb. 23: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und 50 mM NaOH.....	38
Abb. 24: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 50 °C und 50 mM NaOH.....	39
Abb. 25: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 25 °C und 50 mM NaOH.....	40
Abb. 26: Zeitliche Veränderung von Guinierradius und der norm. Partikelanzahl für 50 mM NaOH bei 90 °C, 50 °C und 25 °C und ein Vergleich des Pd-Umsatzes für die unterschiedlichen Temperaturen mittels Invariante.....	41
Abb. 27: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und 80 mM NaOH.....	42
Abb. 28: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und 10 mM NaOH.....	43

Abb. 29: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 25 °C und 10 mM NaOH.....	44
Abb. 30: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und 20 mM NaOH.....	45
Abb. 31: Zeitliche Veränderung von Guinierradius und der norm. Partikelanzahl für 90 °C bei 30 mM, 20 mM und 10 mM NaOH	45
Abb. 32: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und Zugabe von HCl zur Neutralisation überschüssiger NaOH	47
Abb. 33: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und Zugabe von Pd-Salz Lösung	48
Abb. 34: Zeitliche Veränderung von Guinierradius und der norm. Partikelanzahl für 90 °C bei Zugabe von Pd-Salz bzw. HCl zur Neutralisation (links); Zeitliche Veränderung der Invariante (rechts).....	49
Abb. 35: TEM Bilder, Maßstab: 10 nm und Histogramme, oben - Keime, mitte - 10 mM HCl, unten - 50 mM HCl	50
Abb. 36: HRTEM der Netzebenen eines Pd-NP, Maßstab 5 nm.....	51
Abb. 37: Streukurven, Extraktion von Pd-NP aus der EG Synthese Lösung mit 50 mM NaOH und 60 mM PVP(Monomer), mit Toluol mit 100 mM C ₁₂ -Amin bei Raumtemperatur	53
Abb. 38: TEM Aufnahme, Maßstab: 5 nm und Histogramm, Extraktion von Pd-NP aus der EG Synthese Lösung mit 50 mM NaOH und 60 mM PVP(Monomer), mit Toluol mit 100 mM C ₁₂ -Amin bei Raumtemperatur	53
Abb. 39: HAADF Aufnahme von Pd-NP bei 50 mM NaOH.....	54
Abb. 40: Streukurven, Extraktion von Pd-NP aus der EG Synthese Lösung mit 10 mM - links bzw. 20 mM - rechts NaOH und 60 mM PVP(Monomer), mit Toluol mit 100 mM C ₁₂ -Amin bei Raumtemperatur	55

Abb. 41: TEM Bilder von Pd-NP nach der Extraktion aus der EG-Phase, a) 10 mM NaOH – Toluol, b) 10 mM NaOH – EG, c) 20 mM NaOH – Toluol, d) 20 mM NaOH – EG	56
Abb. 42: HAADF Aufnahme von Pd-NP bei 20 mM NaOH in EG, nach Extraktion, Maßstab: 20 nm.....	57
Abb. 43 Postulierter Mechanismus der Pd-Nanopartikelbildung.....	58
Abb. 44: Prinzip AF4	62
Abb. 45: AF2000 AT von Postnova analytics mit Explosionszeichnung des Trennkanals	63
Abb. 46: Fraktogramme von Pd/PVP (V02) und PVP K-30 bei Wellenlänge von 300 nm.....	64
Abb. 47: normalisierte Streukurven der Trennung von Pd/PVP	65
Abb. 48: Stabilisierungs- und Flockungswirkung von Polymeren [59].....	66
Abb. 49: a) TEM Bild der mit C ₁₂ -Amin stabilisierten Pd-NP (Maßstab 20 nm), b) und die zugehörige Streukurve samt Fit.....	67
Abb. 50 HRTEM mit sichtbaren Netzebenen der einzelnen Kristallite	68
Abb. 51: Vergleich TEM, SAXS Ergebnisse für Pd/C ₁₂ -Amin.....	68
Abb. 52: a) Fraktogramme der Pd/C ₁₂ -Amin und von C ₁₂ -Amin bei 350 nm, b) Profil der Volumenströme.....	69
Abb. 53: H ¹ NMR Spektren von C ₁₂ -Amin, Pd/C ₁₂ -Amin vor und nach der Trennung in d ₆ -Benzol.....	70
Abb. 54: UV/Vis- Spektren der 9 gesammelten Pd-NP Fraktionen. B (8,5min-9min), C (9min-9,5min), D (9,5-10min), E (10min-10,5min), F (10,5min-11min), G (11min-11,5min), H (11,5min-12min), I (12min-12,5min).....	70
Abb. 55: a) Streukurven der mittels AF4 gesammelten Pd-NP Fraktionen, b) die korrespondierenden Guinier Plots.....	71

Abb. 56: TEM Bilder der Fraktionen B, D, F, H, J, Maßstab: 10 nm und die korrespondierenden Histogramme mit vol.-gew. Größenverteilung (wenn vorhanden).....	73
Abb. 57: Schema zum Einfluss der räumlichen Orientierung der NP auf dem TEM-Grid auf die TEM Messung	75
Abb. 58: TEM Bilder und zugehörige Histogramme von Rh/C ₁₂ -Amin Nanopartikeln aus dem semi-Batch.....	77
Abb. 59: Fraktogramme der C ₁₂ -Amin geschützten Rh-NP	78
Abb. 60: Auftragung der Retentionszeit gegen den mittleren Partikeldurchmessers (TEM) der C ₁₂ -Amin stabilisierten Pd-NP und Rh-NP	79
Abb. 61: Reaktionsschema, Hydrierung von HMF	80
Abb. 62: Aktivitätsvergleich unterschiedlicher Metalle.....	82
Abb. 63: Zeitaufgelöste Konzentrationskurven für die Hydrierung von HMF bei optimierten Bedingungen.....	83
Abb. 64: Erweitertes Reaktionsschema für die Hydrierung von HMF in Ethanol bei Zugabe von HOAc	83
Abb. 65: Aktivität der verschiedenen mittleren Partikelgrößen der Pd-NP bei der Hydrierung von HMF (links), Produktzusammensetzung bei Umsatz von etwa 40% (rechts).....	84
Abb. 66: Schematischer Aufbau der Rührzelle 75 mit Probenahmesystem und Substratzugabe unter Reaktionsbedingungen	86
Abb. 67: Rezyklierung der 1,1 nm großen Pd-NP	87
Abb. 68: vol.-gew. Größenverteilung der rezyklierten 1,1 nm großen Pd-NP.....	88
Abb. 69: Variation des Trägermaterials der 1,1 nm großen Pd-NP	89
Abb. 70: Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur verschiedener Pd-NP-Formen [129]..	91
Abb. 71: Thermogravimetrische Analyse von Pd-NP, PVP und Pd@TiO ₂	92

Abb. 72: Thermogravimetrische Analyse von Pd@TiO ₂ nach Kalzinieren, Plasma, Ozon und Wasserbehandlung.....	93
Abb. 73: TEM Bilder, Vergleich der unterschiedlich behandelten Pd@TiO ₂ Proben.....	94
Abb. 74: katalytische Tests, Vergleich der unterschiedlich behandelten Pd@TiO ₂ Proben,....	95
Abb. 75: Rezyklierung der 1,1 nm großen Pd-NP auf TiO ₂ (P25).....	96
Abb. 76: TEM Bilder, Vergleich der unterschiedlichen Pd-NP – Fraktionen nach dem Trägern	98
Abb. 77: Schematische Darstellung des Reziprozitätsprinzip, [66].....	106
Abb. 78: Streukurven geometrischer Körper, korrespondierende Abstandsverteilungsfunktionen[141]	109
Abb. 79: Schema der Korrelation zwischen einem Partikel und seinen beobachtbaren Streudaten[142]	110

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Zusammenfassung der SAXS Ergebnisse für die Variation der NaOH Konzentration	19
Tab. 2: Variation der Temperatur, Vergleich der SAXS Daten	23
Tab. 3: Variation der Palladiumkonzentration, Vergleich SAXS Daten	24
Tab. 4: Variation des Diols, Vergleich der SAXS Daten	25
Tab. 5: Variation Palladium/Ligand-Verhältnis, Vergleich der SAXS-Daten.....	27
Tab. 6: Variation PVP-Kettenlänge, Vergleich SAXS-Ergebnisse	28
Tab. 7: Semi-Batch ohne vorherige Neutralisation, Vergleich SAXS-Daten.....	32
Tab. 8: Semi-Batch mit vorheriger Neutralisation, Vergleich SAXS-Daten	34
Tab. 9: Zeitintervalle und Guinier-Radien für Trennung Pd/PVP	65
Tab. 10: Vergleich der TEM und SAXS Auswertungen für die einzelnen Fraktionen der Trennung von Pd/C ₁₂ -Amin	74
Tab. 11: Hydrierung von HMF	81
Tab. 12: Zeit der Probenahme und Ergebnisse der TEM Auswertung	97
Tab. 13: Ergebnisse der katalytischen Tests der C ₁₂ -Amin stabilisierten Pd-NP@TiO ₂	99
Tab. 14: Verwende Abkürzungen	101
Tab. 15: Verwendete Chemikalien.....	102
Tab. 16: Verwendete Lösungsmittel	103
Tab. 17: Untersuchte Liganden zur Synthese von Pd-NP mittels Polyolmethode in EG.....	117
Tab. 18: Ausgewählte Versuche zur Optimierung der Testbedingungen zur Hydrierung von Hydroxymethylfurfural im Batchreaktor, LM: Ethanol	118

1. Aufgabenstellung

Trägerkatalysatoren, insbesondere nanostrukturierte Trägerkatalysatoren, spielen in zahlreichen Prozessen der chemischen Industrie eine wesentliche Rolle. Dabei werden sie in praktisch allen Teildisziplinen wie Polymerchemie, Petrochemie, Pharmachemie usw. eingesetzt.[1] Es ist bekannt, dass neben den chemischen und strukturellen Eigenschaften der geträgerten Spezies [2] auch die Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial und dessen Säure-Base-Eigenschaften das Verhalten des Materials in der Katalyse bestimmen. [3] [4] Daher ist es von besonderem akademischem aber auch wirtschaftlichem Interesse diese Zusammenhänge besser zu verstehen um gezielt Katalysatoren an chemische Prozesse anpassen zu können.

Für die Herstellung von Trägerkatalysatoren gewinnt die „kolloidale Abscheidung“ (colloidal deposition) in den letzten Jahren stark an Bedeutung. Dabei werden Nanopartikel, die in einem vorgelagerten Schritt hergestellt wurden, durch Adsorption auf einen Träger aufgebracht, wobei die Morphologie der Nanopartikel weitestgehend erhalten bleibt. Dieses Verfahren bietet mehrere Vorteile; für die Herstellung der Nanopartikel stehen mehr Prozesse zur Verfügung wodurch eine bessere Beeinflussung der Nanopartikelgröße und –form möglich ist, weshalb die katalytischen Eigenschaften der aktiven Spezies isoliert von weiteren Faktoren untersucht und optimiert werden können. [5] [6] Zusätzlich kann der Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Aktivität isoliert von der Nanopartikelmorphologie untersucht werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens hergestellte Katalysatoren zeigen z.B. höhere Aktivitäten bei geringerem Materialeinsatz. Allerdings sind wesentliche Schritte dieses Verfahrens noch nicht genügend verstanden.

In der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zum besseren Verständnis einzelner Schritte in der Entwicklung von Trägerkatalysatoren gewonnen werden. Dazu sollen einzelne Parameter identifiziert werden, die wichtig für die Herstellung eines Katalysators zur Hydrierung von 5-(Hydroxymethyl)furfural (HMF) unter milden Bedingungen sind (Abb. 1):

- Besseres Verständnis über die bei der Nanopartikelbildung ablaufenden Prozesse und ihre Beeinflussbarkeit. Daraus resultierend die Entwicklung eines Prozesses zur gezielten Einstellung der Partikelgrößenverteilung.
- Entwicklung von alternativen Methoden, die den Zugang zu monodispersen Nanopartikeln ermöglichen. (größenspezifische Trennung)

- Untersuchungen des Einflusses von Partikelgröße und Trägermaterial auf die katalytischen Eigenschaften zur Hydrierung von Hydroxymethylfurfural.
- Optimierung des Prozesses hinsichtlich der Reaktionsbedingungen (geringer Druck, geringe Temperatur) und der Rezyklierung des Katalysatormaterials.

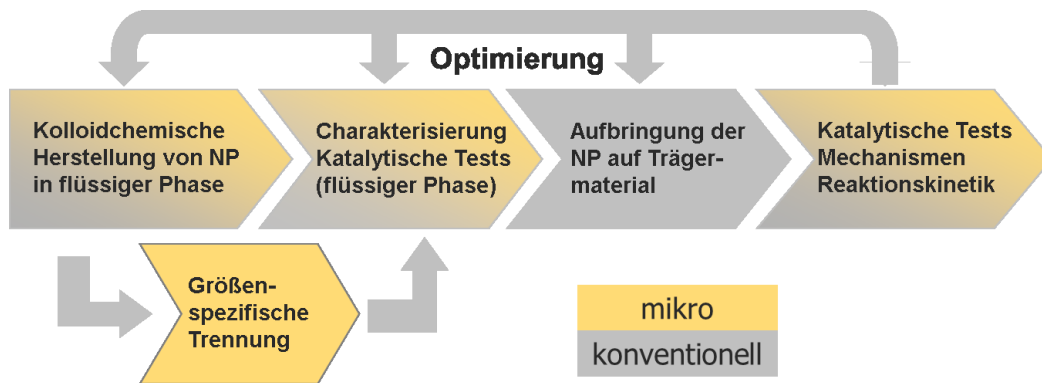


Abb. 1 Schematischer Aufbau der Arbeit

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Nanotechnologie

Den Grundstein für die Nanotechnologie, auch wenn er diesen Begriff nicht verwendete, legte Richard Phillips Feynman. Er wies mit seinem Vortrag „There is Plenty of Room at the Bottom“ darauf hin, dass in dem Raum zwischen der atomaren und bulk Dimension eine große Erkenntnislücke herrscht und dieses Gebiet sehr große Möglichkeiten bieten kann. [7] Jedoch deutete Ostwald bereits 1920 mit seinem Buch „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ auf vergleichbare Argumente hin. [8] Die erste Definition des Begriffes geht auf Norio Taniguchi zurück, welcher alle Technologien und Verfahren zur Herstellung, Modifizierung und Anwendung von Materialien durch die Manipulation einzelner Atome oder Moleküle als Nanotechnologie zusammenfasste. [9] Heute gängige Definitionen reichen von der Nanotechnologie als Wissenschaft über die Konstruktion nanometergroßer komplexer Maschinen (Nanobots) [10] bis zur Nanotechnologie als Wissenschaft, die sich im weitesten Sinne mit der Herstellung und Anwendung nanostrukturierter Materialien befasst.

2.2 Nanopartikel

2.2.1 Was sind Nanopartikel?

Nanopartikel gehören zu den Nanoobjekten, sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie in allen Raumdimensionen kleiner als 100 nm groß sind (Abb. 2). Die Eigenschaften dieser Teilchen weichen sehr stark von denen des Bulkmaterials ab, was zum einen an der starken Vergrößerung der spezifischen Oberfläche liegt und zum anderen an der diskreten Anzahl an Atomen pro Partikel.

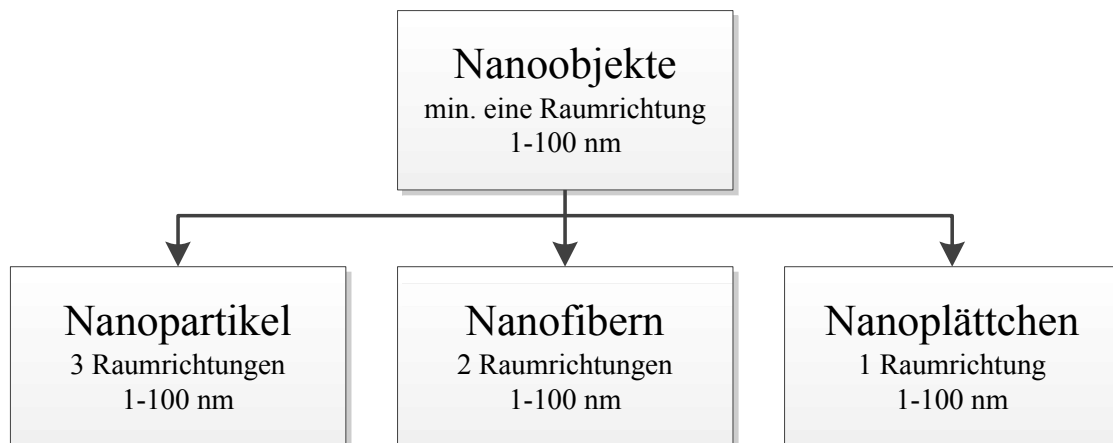


Abb. 2: Einteilung der Nanoobjekte nach ISO/TS 27/687

Heutzutage ist die Nanotechnologie allgegenwärtig, so wurden bis Oktober 2012 beim BUND etwa 1000 in Deutschland kommerziell erhältliche Produkte gelistet. Zu ähnlichen Zahlen kam bereits im März 2011 die Studie „Project on Emerging Nanotechnologies“ [11]. Es wurden dabei weltweit 1317 Produkte gelistet, wovon der Sektor Gesundheit und Fitness über 50% ausmacht. Aber nicht nur in Konsumgütern wird die Nanotechnologie eingesetzt, sie spielt auch in der Produktion z.B. von Katalysatoren [12], der Wissenschaft oder in der Medizin als Kontrastmittel [13] oder bei der Krebstherapie [14] eine entscheidende Rolle.

2.2.2 Eigenschaften von Nanopartikeln

Das große Interesse an der Nanotechnologie kommt durch die außergewöhnlichen optischen, magnetischen, chemischen und elektronischen Eigenschaften, [15] [16] die viele Materialien in diesen Größendimensionen erlangen, zustande. Durch die extreme Verkleinerung verlieren die bulk-Eigenschaften an Bedeutung und die Quanteneffekte gewinnen an Einfluss. Diese Veränderung lässt sich besonders gut an Abb. 3 zeigen, denn während das bulk-Material eine undefinierbare Anzahl an Teilchen besitzt und somit z.B. das Entfernen eines Atoms keine Auswirkung auf die möglichen Energiezustände des Systems hat, sorgt bei diskreten Systemen wie den Nanopartikeln eine gleiche Änderung dafür, dass bestimmte Energieniveaus nicht mehr zugänglich sind und die Energiedifferenz eines Elektronen-Loch-Paares ansteigt.

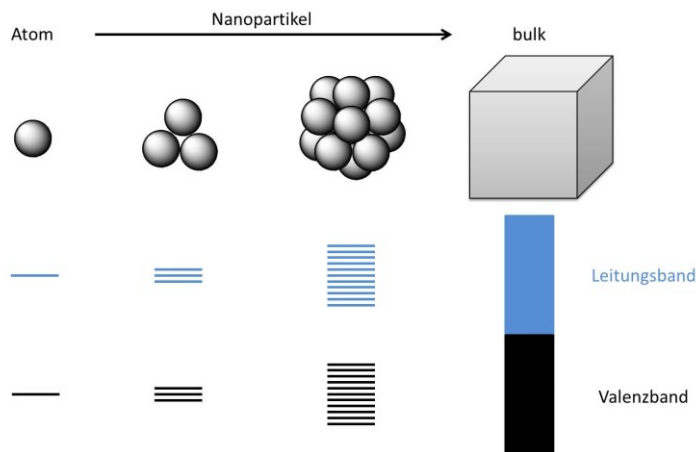


Abb. 3: Schematische Darstellung vom Atomorbitalmodell zum Bändermodell

Ein weiterer Grund für die Änderung der Eigenschaften ist die starke Zunahme der spezifischen Oberfläche und der damit wachsende Anteil an Oberflächenatomen. Befinden sich bei 20 nm großen Sphären etwa 10% der Atome in Oberflächennähe, so sind es bei 2 nm großen Sphären 80%. Da Oberflächenatome von weniger gleichartigen Atomen umgeben sind als die Atome der Volumenphase, haben sie eine zum Teil deutlich höhere Energie. In Folge dieser Tatsache lässt sich bei sehr kleinen Partikeln beobachten, dass das Metallgitter zu Gunsten einer Verkleinerung der Grenzfläche deformiert wird.

2.2.3 Katalytische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln

Seit 1919 beim Verfahren der Reduktion von Nitrobenzol durch F. Nord das erste Mal Nanopartikel zur Katalyse eingesetzt wurden, [17] steigt die Zahl der Anwendungsmöglichkeiten stetig an. Von besonderem Interesse ist dabei die größenspezifische Reaktivität der Partikel.

Die Tatsache, dass Nanopartikel für die Katalyse eingesetzt werden können, liegt daran, dass die Oberflächenatome sowohl elektronisch als auch koordinativ ungesättigt sind. Vorteilhaft ist, dass diese Atome einen großen Anteil an der Gesamtanzahl der Atome ausmachen. Es wird angenommen, dass die katalytisch aktiven Zentren je nach Partikelgröße unterschiedlich gestaltet sind und somit die Selektivität des Katalysators beeinflussen. [18] Auch Änderungen in den elektronischen Eigenschaften der Partikel können einen Einfluss auf die Katalyse haben, „da chemische Reaktionen auf Elektronenverschiebungen, Elektronendichten und Ionisierungspotenzialen basieren.“ [19] Wie sich diese Eigenschaften in Abhängigkeit von der Partikelgröße ändern wird bereits untersucht [20]. Zusätzlich haben die Konzentration an

Fehlstellen und Gitterdefekten, die Menge stark ungesättigter Eckatome und die Verzerrung des Metallgitters einen Einfluss auf die Katalyse. [21]

2.3 Herstellungsprozesse

Eine der Herausforderungen bei der Darstellung von Nanopartikeln ist die Herstellung monodisperser Nanopartikel mit einstellbarer Größe. Eine Verteilung ist monodispers, wenn die Partikel eine einheitliche Form haben und die Standardabweichung der Partikelgröße kleiner ist als 15% des Mittelwertes. [22, 23]

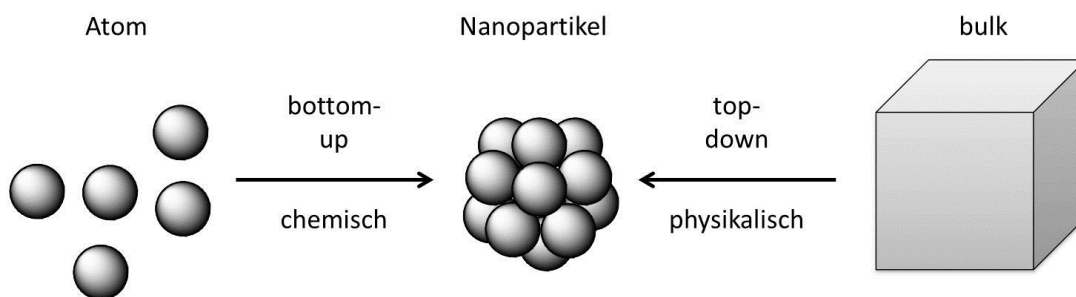


Abb. 4: Herstellungsmöglichkeiten für Nanopartikel

Für die Herstellung von Nanopartikeln kommen zwei verschiedene Vorgehensweisen in Frage. „Top-down“ heißt das Prinzip bei dem mit meist mit physikalischen Methoden aus dem bulk-Werkstoff Nanopartikel hergestellt werden. Die verbreitetste Methode ist hierbei das Mahlen.

Weitaus häufiger wird das „Bottom-up“ Prinzip genutzt, um Nanopartikel herzustellen. Hierbei werden die Metallnanopartikel meist mittels Gasphasen-, nasschemischer bzw. elektrochemischer Verfahren hergestellt. Im Gegensatz zum „Top-down“ Prinzip werden bei den Methoden in der Flüssigphase jedoch keine „sauberen“ Nanopartikel erhalten, sondern Lösungen die neben den Partikeln ebenfalls Verunreinigungen enthalten. Der Vorteil dieses Prinzips besteht darin, dass eine Vielzahl von Freiheitsgraden für die Herstellung zur Verfügung steht. Dadurch kann Einfluss auf die Keimbildung und das Wachstum genommen werden. Bei den Verfahren in der Gasphase ist die Beeinflussung der Partikelgröße und Form deutlich schwieriger, jedoch werden hier als wichtiger Vorteil keine Stabilisatoren benötigt.

Typische Beispiele für die Nanopartikelherstellung in der Flüssigphase sind, die Zersetzung z.B. von Metallcarbonylen, die Reduktion von Metallsalzen mittels Wasserstoff [24] [25] und mittels Hydriden[26] [27] [28]. Ein weiteres Verfahren ist die Polyolmethode.

Die Polyolmethode ist eine Weiterentwicklung der von Hirai et al. [29] genutzten Reduktion von Metallsalzen mit aliphatischen Alkoholen. Zur Reduktion der Präkursor werden mehrfache Alkohole (Polyole) eingesetzt, welche gleichzeitig als Lösungsmittel fungieren. Der Vorteil dieser Weiterentwicklung besteht darin, dass zum einen die Dielektrizitätskonstante der Polyole höher liegt als die der einfachen Alkoholen (z.B. Ethylenglykol 38 Fm^{-1} /Ethanol 25 Fm^{-1}), was für die Löslichkeit vieler Metallsalze vorteilhaft ist. Zum anderen liegen die Siedetemperaturen deutlich höher (z.B. Ethylenglykol $197 \text{ }^\circ\text{C}$ /Ethanol $78 \text{ }^\circ\text{C}$), was das Arbeiten in einem größeren Temperaturbereich ermöglicht.

Da Ethylenglykol und seine Oxidationsprodukte eher schwache Liganden sind, können nur die Nanopartikel weniger Elemente oder in sehr niedrigen Konzentrationen stabilisiert werden. Durch die Verwendung von polymeren Stabilisatoren wurde die Methode für eine große Bandbreite an Elementen anwendbar. Dies wurde erstmals durch Bonet *et. al.* am Beispiel der Platinmetalle gezeigt [30]. Durch die Auswahl geeigneter Prozessparameter und Hilfsreagenzien wie z.B. Basen / Säuren sind verschiedene Größen monodispers darstellbar.

2.4 Partikelbildung

2.4.1 Keimbildung und Wachstum

Der Prozess der reduktiven Nanopartikelbildung wird in 3 Einzelschritte eingeteilt. (Abb. 5)

- Reduktion des Präkursors
- Keimbildung
- Keimwachstum

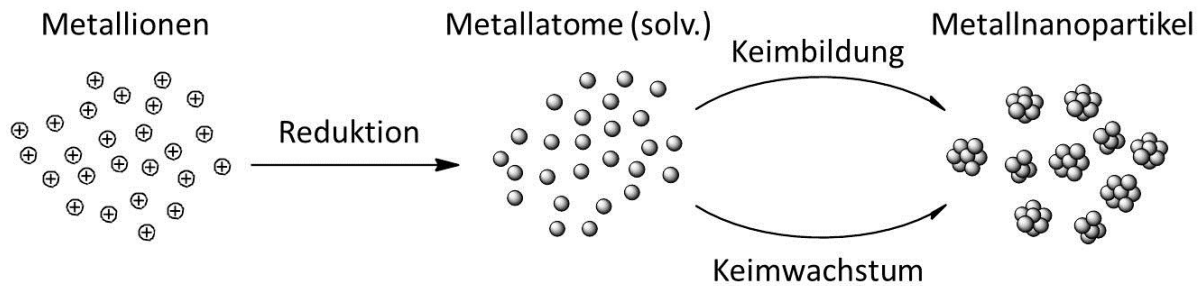


Abb. 5: Schema für die reduktive Partikelbildung in Lösung

Der erste Teilschritt ist die Reduktion von Metallionen mittels des Reduktionsmittels zu den Metallatomen, welche dann vom vorhandenen Lösungsmittel solvatisiert werden. Die Konzentration an Metallatomen steigt über die Löslichkeitskonzentration, bis hin zur kritischen Keimbildungskonzentration an. Auf Grund der hohen Konzentration finden sich nun Metallatome schneller zu Clustern zusammen, als diese wieder zerfallen. Die Cluster werden größer und erreichen die kritische Keimgröße. Diese Größe beschreibt den Punkt, ab dem Wachstum thermodynamisch begünstigt wird (siehe Abb. 6).

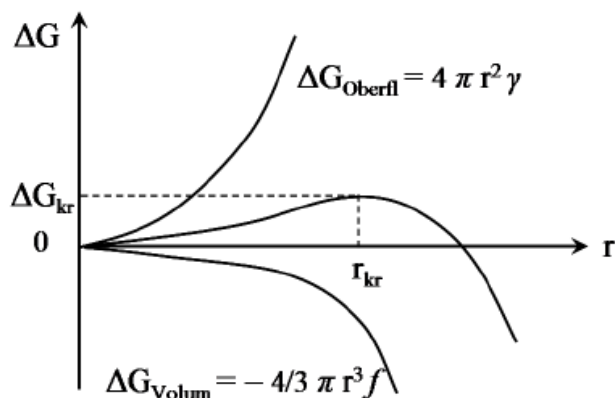


Abb. 6: Änderung der freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit des Partikelradius r , resultierend aus Oberflächenenergie ΔG_{Oberfl} und Volumenenergie ΔG_{Volum} . Für die kritische Keimgröße r_{kr} nimmt die freie Enthalpie ein Maximum an. [31]

Bei der Partikelbildung laufen verschiedene Vorgänge ab. Die bekannteste Theorie zur Beschreibung dieser Vorgänge stammt von LaMer (Abb. 7), sie beschreibt die Keimbildung an Hand von Schwefelhydrosolen. [32] Die partikelbildende Spezies kann entweder durch eine Dosierung oder durch eine vorgelagerte Reaktion (Reduktion, Zersetzung usw.) gebildet werden. Ihre Konzentration steigt solange an, bis die kritische Keimbildungskonzentration erreicht wird, danach setzt die Keimbildung ein. Diese endet, sobald nicht mehr genug

Material nachgeliefert wird, um die kritische Keimbildungskonzentration zu halten. An die Keimbildung schließt sich das Keimwachstum an. Theoretisch laufen beide Prozesse solange die kritische Keimbildungskonzentration nicht unterschritten wird, parallel ab. Es existieren zwei Typen von Wachstum, das homogene und heterogene Wachstum. Beim homogenen Wachstum handelt es sich um das Koaleszieren von gleichartigen Teilchen. Heterogenes Wachstum hingegen beschreibt die Anlagerung von Metallatomen an bereits gebildete Partikel. Hierbei findet ein gezielter Einbau der Atome ins Metallgitter statt, wodurch ein Einkristall gebildet wird. Ein Vorteil des heterogenen Wachstums ist, dass eine deutlich schmalere Partikelgrößenverteilung erreicht wird als beim homogenen Wachstum. [33] [34]

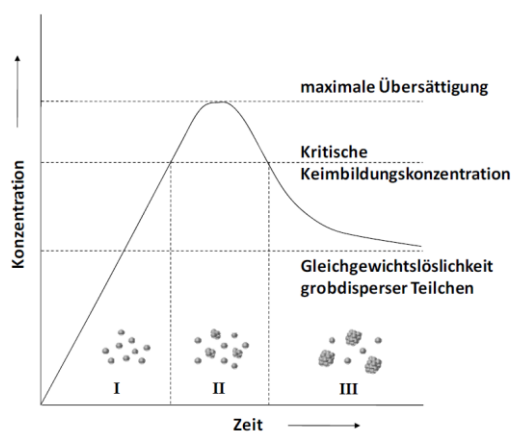


Abb. 7: Zeitlicher Ablauf der Keimbildung nach LaMer

2.4.2 Partikelform

Die Partikelform hängt maßgeblich von der Struktur des Kristallisationskeimes ab. In der Regel wird dieser durch die Thermodynamik und damit durch das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenenergie bestimmt. Es ist aber auch möglich, die Partikelform durch die kinetische Kontrolle der Reduktion des Präkursors zu beeinflussen. So lassen sich durch eine starke Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit der Metallatome Gitterdefekte und Stapelfehler induzieren. [35] Deren Folge sind Keime, die zum Teil stark von der thermodynamisch stabilsten Form abweichen, wie z.B. Plättchen oder Nadeln. Dies kann z.B. über niedrige Temperaturen, [36] schwache Reduktionsmittel, [37] stabile Präkursoren [38] und Zugabe von Oxidationsmitteln erfolgen [39].

Eine weitere Möglichkeit die Partikelform zu beeinflussen, ist ein gezielter Eingriff in die Wachstumsprozesse. Hierzu werden oftmals Liganden zugegeben, welche bevorzugt an bestimmten Oberflächenstrukturen (Facetten) des Nanokristalls chemisorbieren und somit

deren freie Oberflächenenergie ändern. Durch diese thermodynamische Änderung wird die Wachstumsgeschwindigkeit in diese Richtung minimiert und es entstehen verzerrte Kristallformen.

2.5 Alterung und Stabilisierung

Die bereits unter 2.2.2 beschriebene Eigenschaft der sehr großen spezifischen Oberfläche von Nanopartikeln sorgt dafür, dass die freie Energie dieser Systeme sehr groß ist. Da aber jedes System bestrebt ist, einen Zustand möglichst geringer Energie einzunehmen, sind die meisten Dispersionen von Nanopartikeln thermodynamisch nicht stabil. Werden die Nanopartikel nicht ausreichend stabilisiert z.B. durch Hilfsreagenzien wie Polyvinylalkohol, unterliegen sie einer Alterung. Eine Art der Alterung Ostwald-Reifung, dabei Lösen sich kleine Partikel auf und die so in Lösung gelangten Atome, lagern sich dann an die großen Nanopartikel an. [40]

$$\frac{dm}{dt} = \frac{qDc_0}{\gamma} \left(e^{\left[\frac{\gamma}{f(r_1)RT}\right]} - e^{\left[\frac{\gamma}{f(r_2)RT}\right]} \right) \quad (1)$$

$\frac{dm}{dt}$: Alterungsgeschwindigkeit

D : Diffusionskoeffizient

C_0 : Löslichkeit der makroskopischen Phase

γ : kinematische Viskosität

$r_1 r_2$: Radien der Kolloide

T : Temperatur

Die Formel (1) zeigt, dass monodisperse Nanopartikelverteilungen nicht durch heterogenes Wachstum altern. Da es sich dabei um einen idealen Zustand handelt, welcher in der Realität selten erreichbar ist, altern viele Nanopartikeldispersionen. Die Gleichung zeigt auch, dass ein Anstieg von Temperatur und Löslichkeit zu einer schnelleren Alterung führen kann.

Eine weitere Möglichkeit der Alterung ist die Agglomeration. Dieser hauptsächlich durch die Van-der-Waals-Kräfte resultierenden Zusammenlagerung der Partikel kann mit verschiedenen Mechanismen unterdrückt werden. Die größte Bedeutung in einem stabilisatorfreien System kommt dabei der elektrostatischen Abstoßung zu. Auf Grund der Oberflächenladung der

Partikel sind diese in Lösung von einer elektrostatischen Doppelschicht umgeben, deren Aufbau mit dem Stern-Modell beschrieben werden kann.[41] [42] Das einzelne Partikel umgibt eine elektrostatische Doppelschicht, welche aus an der Oberfläche der Partikel festgebundenen Adsorbaten (Sternschicht) und einer diffusen Schicht nur leicht gebundener Moleküle besteht. Während die Sternschicht bei der Bewegung der Partikel durch das umgebende Medium fest gebunden bleibt, bewegt sich nur ein Bruchteil der diffusen Schicht mit. Der Radius von Partikel und umgebender unbeweglicher Hülle wird als Scherradius bezeichnet. Durch die unterschiedlichen Ladungen baut sich eine Potentialdifferenz zwischen Partikeloberfläche und Volumenphase des Lösungsmittels auf, das sogenannte Zeta-Potential. [43, 44] Es ist eine wichtige Größe für die Stabilität von kolloidalen Dispersionen: Liegt es über 30 mV handelt es sich um elektrostatisch stabile Kolloide. [45]

Die DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek Theorie) beschreibt die Stabilität kolloidaler Lösungen mit dem Gesamtpotential, welches sich aus attraktivem und repulsivem Potential zusammensetzt (Abb. 8). [46]

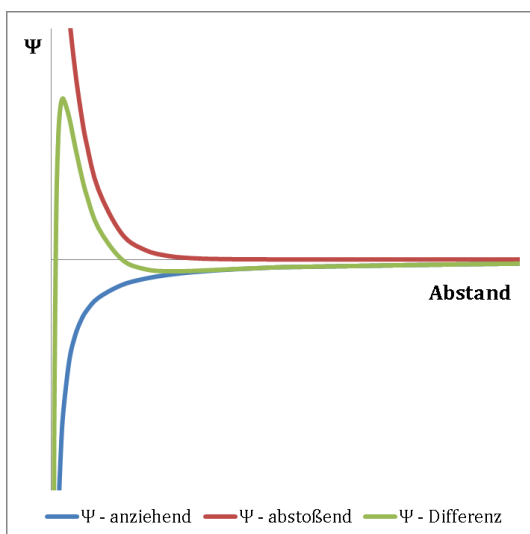


Abb. 8: Superposition von attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Teilchenabstand [47]

Die Abbildung zeigt die Änderung der verschiedenen Potentiale in Abhängigkeit der Entfernung zweier Kolloide. Bei großer Entfernung überwiegen die anziehenden Wechselwirkungen. Wird nun der Abstand der Kolloide verringert, so wird ein lokales Minimum erreicht. Bei dieser Entfernung kommt es zu einer Agglomeration der Partikel, also einer „Ansammlung von schwach gebundenen Partikeln oder Aggregaten bzw. Gemische der beiden, in der die resultierende Oberfläche ähnlich der Summe der Oberflächen der einzelnen

Bestandteile ist. Schwache Kräfte, zum Beispiel Van-der-Waals-Kräfte, oder einfache physikalische Verhakungen halten ein Agglomerat zusammen.“ [48] Diese Anordnung von Teilchen ist reversibel und lässt sich meist schon durch einen geringen Energieeintrag wieder rückgängig machen. Bei einer weiteren Annäherung der Teilchen, nehmen die abstoßenden Wechselwirkungen stark zu, bis ein lokales Maximum erreicht wird. Dieses Maximum kann, je nach Art der kolloidalen Lösung nur mit ausreichend großer kinetischer Energie (hoher Temperatur) überwunden werden. Wenn dieses Maximum überwunden wird und eine weitere Annäherung stattfindet, gelangt man zu einem globalen Minimum, hier findet die Aggregation der Teilchen statt. Laut Definition nach DIN SPEC 1121 sind Aggregate „fest gebundene oder verschmolzene Partikel(n), deren resultierende Oberfläche wesentlich kleiner als die Summe der berechneten Oberflächen der einzelnen Bestandteile sein kann. Starke Kräfte, wie z.B. kovalente Bindungen oder solche, die auf Sintern oder komplexen physikalischen Verhakungen beruhen, halten ein Aggregat zusammen.“ [48] Diese Strukturen lassen sich nicht wieder auflösen, die Prozesse sind demnach irreversibel.

Da sich einige Arten von Kolloiden nicht allein durch elektrostatische Abstoßung stabilisieren lassen, wird eine sterische Stabilisierung genutzt. Dazu werden der Syntheselösung Substanzen zugesetzt, die an der Nanopartikeloberfläche adsorbieren. Grundsätzlich wird dabei zwischen zwei verschiedenen Effekten bei der Stabilisierung unterschieden, den Entropischen und den Energetischen. Bei den entropischen Effekten beruht die Stabilisierung darauf, dass bei einer Annäherung von zwei Teilchen die Beweglichkeit des adsorbierten Stabilisators beeinträchtigt wird und sich dadurch die Entropie des Systems verringert. [49] [50] Da laut zweitem Hauptsatz der Thermodynamik die Entropie in einem geschlossenen System aber dem Maximum zustrebt, vermeiden die so stabilisierten Partikel eine zu starke Annäherung. Bei den energetischen Effekten handelt es sich um eine Absenkung der für Nanopartikel sehr hohen Oberflächenenergie durch Adsorption (bei metallischen Nanopartikeln) meist schwefel- oder stickstoffhaltiger Moleküle. Dadurch wird der Energiegewinn für die Vergrößerung der Volumenphase minimiert [49] [51]. In einer realen Lösung beruht die Stabilisierung meist auf einer Mischung der beschriebenen Effekte.

3. Nanopartikelsynthese

Wie schon in Abschnitt 2.3 beschrieben gibt es verschiedene Möglichkeiten zur chemischen Herstellung von Edelmetallnanopartikeln. In dieser Arbeit wird die Reduktion mit Polyolen im Mittelpunkt stehen. Dies hat mehrere Gründe: Es werden bei dieser Methode weder Druckapparaturen wie bei der Reduktion mit Wasserstoff, noch luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wie bei Reduktion mit Metallhydriden benötigt. Ein weiterer Vorteil ist, dass Polyole relativ schwache Reduktionsmittel sind, weshalb sie unter Standardbedingungen nicht spontan mit den Metallpräkursoren reagieren. Somit können sie auch als Lösungsmittel eingesetzt werden. Dies ermöglicht eine einfache Handhabung und Steuerung der Reduktionsgeschwindigkeit über die Reaktionsbedingungen, da eine Stofftransportlimitierung des Reduktionsmittels ausgeschlossen werden kann. Es ist weder eine zusätzliche Phasengrenze, wie beim Wasserstoff, noch eine geringe globale Konzentration des Reduktionsmittels, wie bei den Metallhydriden, vorhanden.

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines aktiven Katalysators für die Hydrierung von Hydroxymethylfurfural. Bei den Vorversuchen zur Hydrierung von HMF zeigte Palladium die höchste Aktivität der getesteten Metalle (siehe Kapitel 5). Aus diesem Grund liegt der Fokus im folgenden Kapitel besonders auf Pd-NP.

3.1 Batchsynthese

Die Batchsynthese der Pd-NP erfolgte nach der im Anhang beschriebenen SAV 6.5.1.

3.1.1 Reduktionsgeschwindigkeit

Als erstes wurde die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von NaOH Konzentration und der Temperatur untersucht. Hierzu wurden 20 mM Pd-Salzlösungen mit NaOH Konzentrationen von 0 mM bis 50 mM bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (25 °C – 150 °C, Schrittweite 25 K) 3 h behandelt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mittels SAV 6.5.2 auf die Anwesenheit von Pd²⁺ (qualitativ) überprüft, die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt.

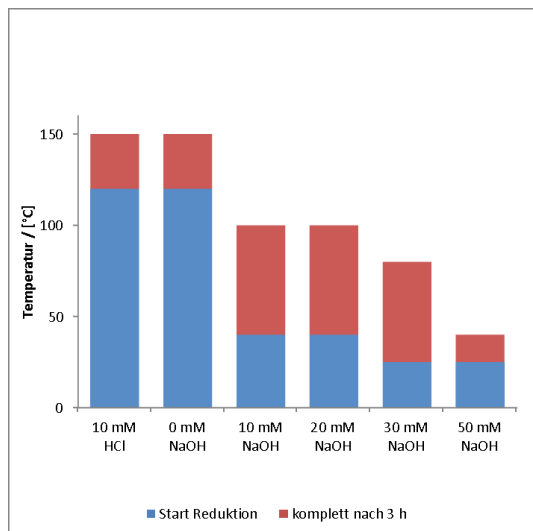


Abb. 9: Abhängigkeit der Reduktionstemperatur von der Konzentration an NaOH und HCl, bei 10 mM HCl und 0 mM NaOH fallen die Partikel bei 150 °C aus, Bedingungen: 20 mM Na[PdCl₄], 60 mM PVP K-30, Ar, 700 U/min

Es lässt sich sehr gut erkennen, dass die Temperatur bei der die Reduktion des Pd²⁺-Salzes beginnt, stark von der Anwesenheit von NaOH abhängt. Gleiches gilt für die Temperatur die für die Reduktion des gesamten Salzes im angegebenen Zeitraum benötigt wird. Beide Temperaturen steigen mit Abnahme der NaOH Konzentration an.

Weiterhin wurde beobachtet, dass sich bei der Zugabe von HCl die orangegelbe Na₂[PdCl₄]/EG –Lösung rot färbte. Bei der schnellen Zugabe von NaOH auf eine Konzentration von 50 mM hellte sich die Lösung erst auf, bevor sie sich schwarz färbte. Bei der Zugabe geringerer Mengen an NaOH kam es zu keiner sichtbaren Aufhellung vor der Schwarzfärbung. Diese Farbänderungen könnten für den Austausch der Liganden des im Ethylenglykol gelösten Pd-Komplexes sprechen. Die Bildung der unterschiedlichen Komplexe und deren unterschiedliche Redox Eigenschaften könnten den wichtigen Einfluss von NaOH auf die Reduktionstemperatur erklären.

3.1.2 Ermittlung geeigneter Stabilisatoren

Bei der Suche nach geeigneten Liganden für die Stabilisierung der Pd-NP wurden viele aus der Literatur bekannte Substanzen zur Stabilisierung von Nanopartikeln getestet. Eine vollständige Tabelle der getesteten Substanzen ist im Anhang (Tab. 17) aufgeführt.

Es zeigte sich, dass außer den Polymeren PVA und PVP keiner der getesteten wasserlöslichen Stabilisatoren in der Lage war, bei der Synthese von Nanopartikeln mit 20 mM

Palladiumsalzlösung als Stabilisator zu fungieren. Bei den hydrophoben Liganden, zeigten sowohl die primären Amine als auch die Phosphine stabilisierende Eigenschaften.

3.1.3 Variation der Natriumhydroxid- Konzentration

Um den Einfluss des NaOH/Pd -Verhältnisses auf die Partikelbildung zu untersuchen, soll im folgenden Kapitel die zugegebene Menge an NaOH variiert werden. Da die Zugabe von HCl wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, erst bei sehr hohen Temperaturen zu einer Nanopartikelbildung führte, ist dies die einzige Möglichkeit verschiedene Komplexe zu erzeugen, ohne weitere Fremdionen zu nutzen. Die bei unterschiedlichen Bedingungen erhaltenen Nanopartikel werden dann anschließend hinsichtlich ihrer Größenverteilung charakterisiert. Die Charakterisierungen werden dabei mit den in Abschnitt 6.4.1 und 6.4.2 beschriebenen Methoden durchgeführt.

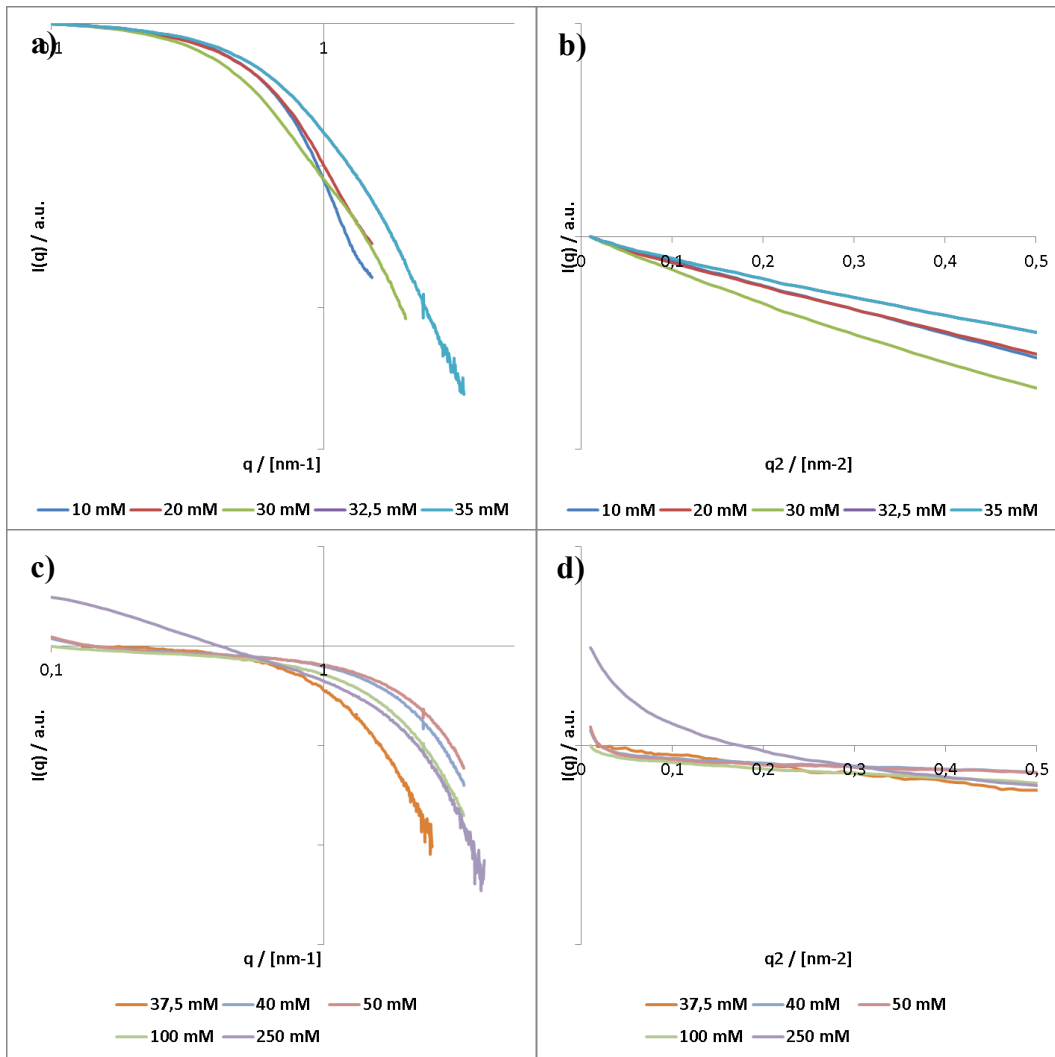


Abb. 10: Streukurven a) ≤ 35 mM NaOH, c) > 35 mM NaOH und Guinier-Plots b) ≤ 35 mM NaOH, d) > 35 mM NaOH für Pd-NP synthetisiert bei verschiedenen NaOH Konzentrationen Bedingungen: 20 mM $\text{Na}[\text{PdCl}_4]$, 60 mM PVP K-30, 100 °C, Ar, 700 U/min

Abb. 10 zeigt Streukurven von Palladium Nanopartikel, die bei unterschiedlichen NaOH Konzentrationen synthetisiert wurden. Es sind zwei Gruppen von Streukurven sichtbar: Streukurven, die mit NaOH Konzentrationen von größer 35 mM hergestellt wurden, fallen erst bei sehr hohen q -Werten ab und steigen nur schwach zu kleinen q -Werten an. Streukurven, welche bei Konzentrationen von bis zu 35 mM NaOH synthetisiert wurden, fallen deutlich früher ab und verzeichnen auch ein steilen Anstieg hin zu kleinen q -Werten. Beide Gruppen sind auch in der Guinier-Auftragung sichtbar. Bei den Streukurven mit niedrigen NaOH Konzentrationen liegt ein lineares Verhalten über das gesamte gezeigte Intervall vor. Bei den Streukurven für die hohen Konzentrationen an NaOH zeigt sich dieses lineare Verhalten nur für q^2 -Werte im Bereich von $0,2 \text{ nm}^{-2}$ bis $0,5 \text{ nm}^{-2}$. Bei geringeren q^2 -Werten weichen die Kurven vom linearen Plot zu höheren Intensitäten ab. Die Abweichungen

vom Guinier-Plot bei kleinen q -Werten deuten darauf hin, dass eine weitere Population in der Lösung vorhanden ist. Diese kann aber neben größeren Nanopartikeln auch aus größeren Strukturen bestehen, in welchen sich auf Grund von attraktiven Wechselwirkungen die NP nicht unabhängig voneinander bewegen können und diese in der Streukurve wie quasi große Partikel erscheinen.

Die Streukurve der bei 250 mM NaOH hergestellten Pd-NP zeigt als einzige keinen linearen Zusammenhang im dargestellten Intervall. Die Abweichungen beginnen schon bei großen q^2 -Werten, was eher für eine sehr breite Verteilung spricht. Die Ergebnisse der Größenbestimmung über die Guinier-Auftragung sind in Tab. 1 zusammengefasst.

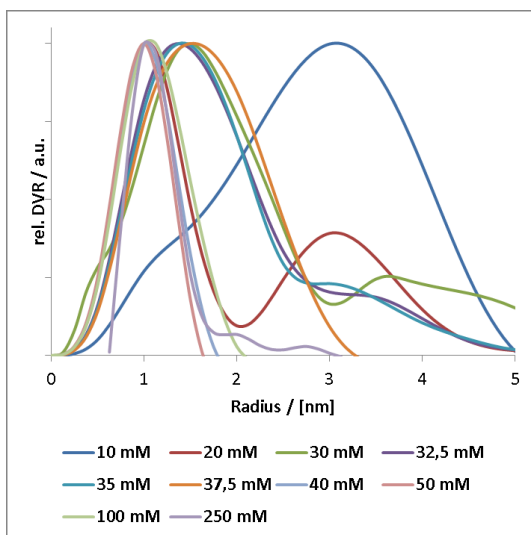


Abb. 11: mit der IFT Methode simulierte volumengewichtete Partikelgrößenverteilungen der Pd-NP für verschiedene NaOH Konzentrationen, Bedingungen: 20 mM $\text{Na}[\text{PdCl}_4]$, 60 mM PVP K-30, 100 °C, Ar, 700 U/min

Die Simulation der volumengewichteten Größenverteilung mittels der Indirekten Fourier Transformation (IFT Methode) liefert ein etwas anderes Bild als direkt aus den Streukurven ersichtlich ist. Die normierten Kurven sind in Abb. 11 dargestellt. Hier sind sich die Größenverteilungen von 100 mM, 50 mM, 40 mM, 37,5 mM und 35 mM NaOH sehr ähnlich. Es sind sehr schmale und symmetrische Größenverteilungen mit einem Maximum bei etwa 1 nm. Die Größenverteilungen für 32,5 mM und 30 mM NaOH sind deutlich asymmetrischer, sie haben ihr Maximum bei etwa 1,5 nm mit einer deutlich ausgeprägten Schulter bei 3 nm – 4 nm. Bei der Verteilung für 250 mM NaOH ist eine symmetrische Verteilung zu erkennen, die aber deutlich breiter ist als die anderen Pd-NP-Verteilungen, welche mit hohen NaOH Konzentrationen hergestellt wurden. Das Maximum der Verteilung liegt bei 1,2 nm. Die

Verteilungen für 20 mM und 10 mM sehen sehr breit aus und haben eine Schulter auf der linken Seite. Die Maxima liegen bei etwa 3 nm. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Intensität der Ausprägung der Schulter. Für die Proben mit 10 mM und 50 mM NaOH hergestellten Partikel wurden TEM-Bilder angefertigt (Abb. 12). Durch deren Auswertung konnte die Annahmen bei der Simulation der Größenverteilung bestätigt werden.

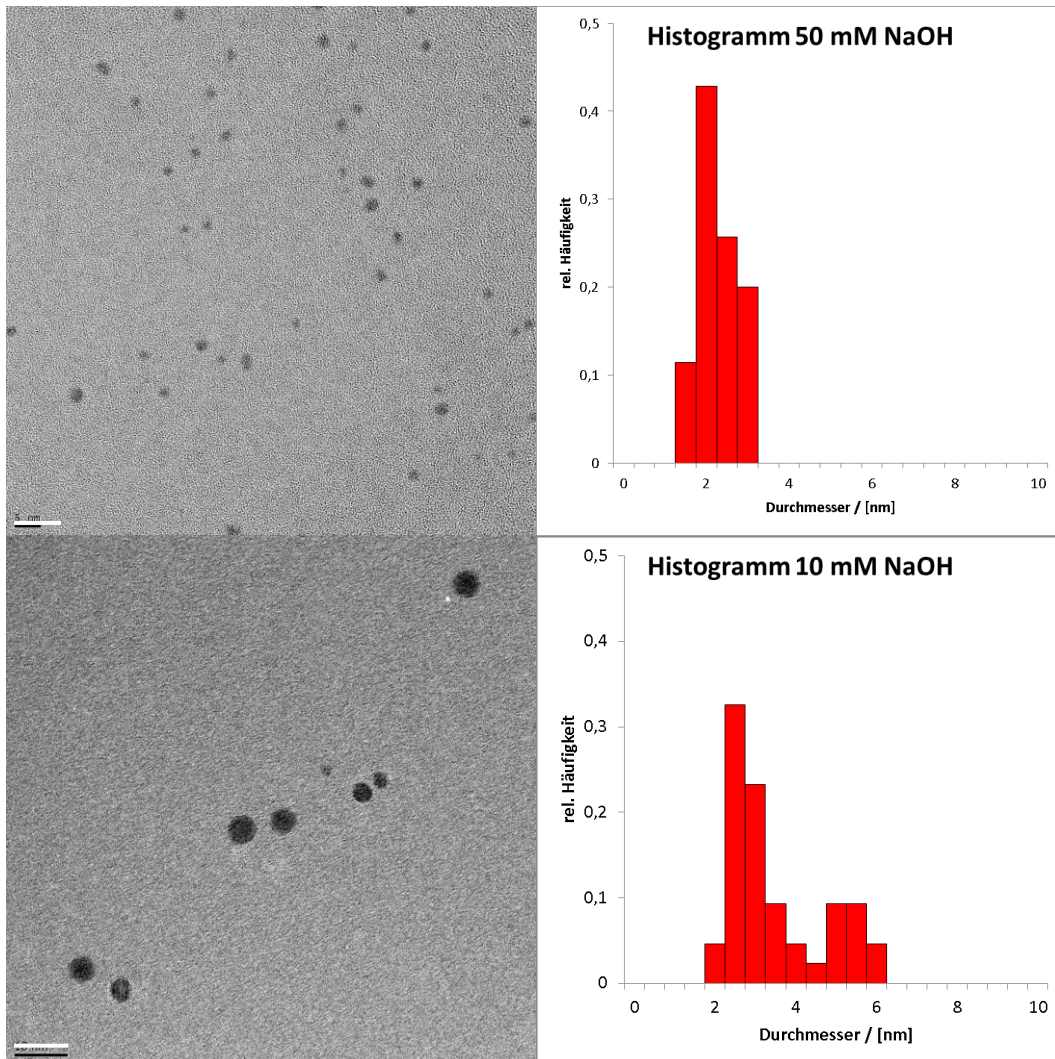


Abb. 12: TEM Bilder, Maßstab: 10 nm und korrespondierende Histogramme bei NaOH Konzentrationen von a) 50 mM, b) 10 mM, Bedingungen: 20 mM Na[PdCl₄], 60 mM PVP K-30, 100 °C, Ar, 700 U/min

Auf allen Bildern sind sphärische Nanopartikel zu erkennen, wobei für die größeren Partikel leichte Abweichungen beobachtet werden. Die Bilder der Pd-NP bei 50 mM NaOH zeigen sehr gut die äußerst schmale Größenverteilung. Es sind zwar auch wenige größere Partikel zu erkennen, jedoch ist die Probe ansonsten sehr einheitlich zusammengesetzt. Bei der 10 mM NaOH Probe zeigen die TEM-Bilder die schon durch die SAXS-Messungen erwarteten breiteren Verteilungen, das Histogramm spiegelt dies zwar auch wieder, ist aber auf Grund der

geringen Partikelanzahl (39 NP) nicht belastbar. An allen Bildern der Probe fällt auf, dass es wenige Zwischengrößen gibt. Es sind entweder Partikel mit einem Radius von etwa einem Nanometer oder Partikel mit einem Radius von etwa 3 nm sichtbar.

Tab. 1: Zusammenfassung der SAXS Ergebnisse für die Variation der NaOH Konzentration

Versuchs- ID	c(NaOH) [mM]	NaOH/Pd – Verhältnis	Guinierradius der Partikel [nm]	Maximum der vol.-gew. Größenverteilung [nm]	Ø Radius TEM [nm]	XRD [nm]
V01	0	0	keine NP	keine NP		
V02	10	1:2	3,49	3,1	3,2 ± 1,2	4,0
V03	20	1:1	3,49*	2,9	3 ± 1,4	3,3
V04	30	1,5:1	3,41*	1,6		
V05	32,5	1,625:1	2,71	1,5		
V06	35	1,75:1	1,97	1,1		
V07	37,5	1,875:1	1,56	1,1		
V08	40	2:1	1,54	1,1		
V09	50	2,5:1	1,57	1,1	1,3 ± 0,2	1,3
V10	100	5:1	1,57*	1,2		
V11	250	12,5:1	4,43*	1,2		
V12	500	25:1	ausgefallen	ausgefallen		

Die in der Tabelle zusammengefassten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Charakterisierungsmethoden. Die angegebenen SAXS Ergebnisse sind Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen, wobei die Probenanzahl stark von der späteren Verwendung als Katalysator abhängig ist. Es fällt auf, dass der für das Intervall von $0,1 \leq q^2 \leq 0,5$ (* $0,2 \leq q^2 \leq 0,5$) bestimmte Guinierradius tendenziell größer ist als das Maximum der Partikelgrößensimulation, was an der stärkeren Gewichtung großer Partikel bei kleinen q-

Werten liegt (siehe Abb. 77). Dieses Verhalten ist deutlich in Abb. 10 zu erkennen, wo die Ergebnisse graphisch zusammengefasst sind.

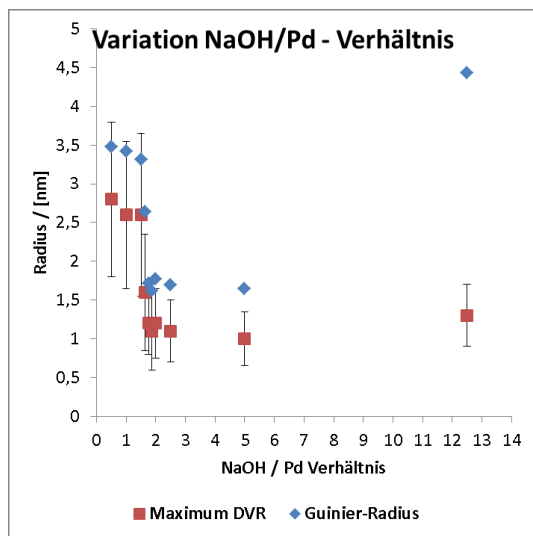


Abb. 13: Abhängigkeit des Guinierradius und des Maximums der Volumengewichteten Größenverteilung vom NaOH/Pd Verhältnis, Balken geben den Bereich der Halbwertsbreite (FWHM) der IFT-Simulation an, Bedingungen: 20 mM Na[PdCl₄], 60 mM PVP K-30, 100 °C, Ar, 700 U/min

Die mittlere Partikelgröße ist für NaOH-Konzentrationen von 10 mM - 30 mM relativ konstant, jedoch ist die Größenverteilung sehr breit. Die Partikelgröße nimmt dann bei einer Erhöhung der NaOH-Konzentration von 30 mM auf 35 mM ab und bleibt bei einer weiteren Erhöhung konstant. Die Partikelgrößenverteilung ist hier deutlich schmäler als die bei unter 30 mM NaOH hergestellten Partikel. Erst bei sehr hohen NaOH-Konzentrationen (250 mM) steigt die Partikelgröße wieder an. Hierbei fällt auf, dass der Guinierradius viel stärker ansteigt als das Maximum der vol.-gew. Größenverteilung. Dies spricht für ein Agglomerieren der Partikel auf Grund der nachlassenden Stabilisierung durch das PVP. Bei 500 mM NaOH agglomerierten die Partikel vollständig, es bildete sich ein schwarzer Niederschlag und die Syntheselösung entfärbte sich. Wodurch der abrupte Übergang in der Partikelgröße bei ca. 32,5 mM NaOH verursacht wird, lässt sich aus diesen Untersuchungen nicht ableiten.

Da der Verlauf der Partikelgröße sehr ähnlich dem Verlauf einer Säure-Base-Titration ist, könnte der beobachtete Verlauf auf die Bildung unterschiedlicher Pd-Komplexe hindeuten, denn auch beim Ligandenaustausch sind Äquivalenzpunkte bekannt. Da die pH-Wertbestimmung in wasserfreien EG keine guten Ergebnisse liefert und die Reaktion bei Zugabe von NaOH bereits bei Raumtemperatur abläuft, konnte keine Korrelation zwischen Partikelgröße und pH-Wert ermittelt werden.

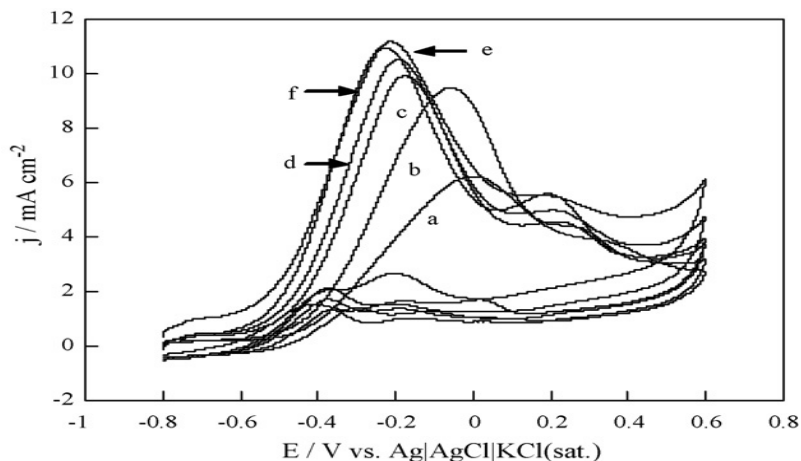


Abb. 14: Cyclische Voltammogramme von PtAu/C Elektroden in 10mM Ethylenglykol bei unterschiedlichen NaOH Konzentrationen: (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,3 M, (d) 0,5 M, (e) 0,8 M und (f) 1,0 M. Scan Rate: 50 mVs^{-1} [52]

Ein weiterer Grund für das beobachtete Verhalten könnte die Abhängigkeit des Redoxpotentials des Ethylenglykols von der NaOH Konzentration sein. In Abb. 14 sind zyklische Voltammogramme für Ethylenglykol bei unterschiedlichen NaOH Konzentrationen dargestellt. Die Ergebnisse wurden von Jin et. al [52] im Jahr 2009 veröffentlicht. Die Abbildung zeigt, dass ein Anstieg der NaOH Konzentration zu einem Absinken des Oxidationspotentials des Ethylenglykols führt. Dadurch steigt die Differenz zwischen Oxidationspotential von EG und dem Reduktionspotential des Pd^{2+} , was die Reaktion stärker begünstigt. Bei einer NaOH Konzentration von 50 mM liegt das Potential bei etwa 0 V gemessen gegen eine Silber/Silberchlorid Elektrode, was gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode 0,222 V sind.

3.1.4 Einfluss der Temperatur

Für die Variation der Temperatur wurde eine NaOH Konzentration von 50 mM gewählt, da hier die Möglichkeit besteht die Partikelbildung über einen großen Temperaturbereich (25 °C – 140 °C, siehe Kapitel 3.1.1) zu verfolgen.

Die Kurve für die bei 100 °C hergestellten Pd-NP zeigt die schon in Kapitel 3.1.3 zu sehende leichten Anstieg bei kleinen q-Werten zeigt. Die Kurve der Partikel die bei 120 °C hergestellt wurden, weist einen leicht stärkeren Anstieg als die restlichen Kurven auf. Die Ergebnisse der Guinier-Methode sind in Tab. 2 zusammengefasst.

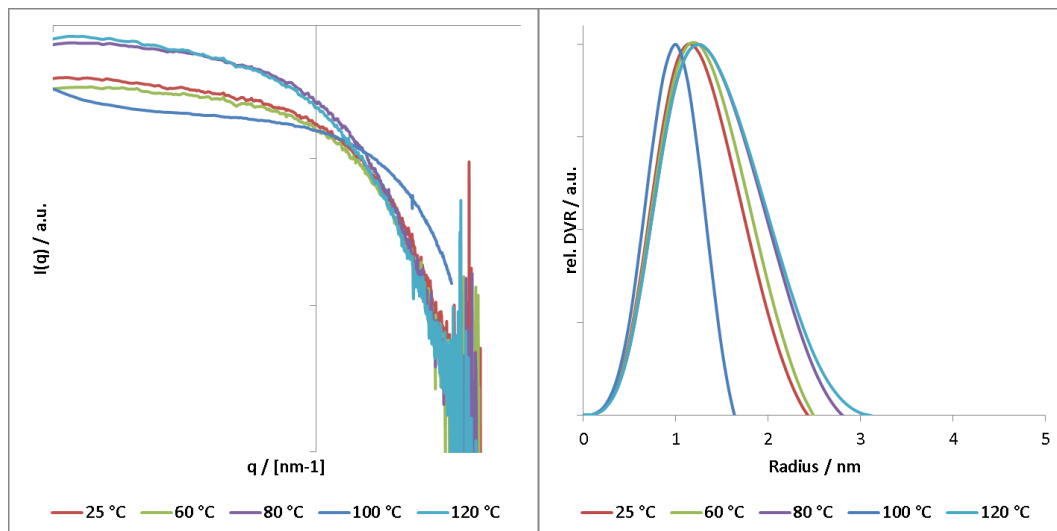


Abb. 15: Variation der Temperatur, Streukurven und vol.-gew.- Größenverteilung, Bedingungen: 20 mM Na[PdCl₄], 60 mM PVP K-30, 3 h, 50 mM NaOH, Ar, 700 U/min

Bei der Größenbestimmung über die IFT-Methode zeigt ein ähnliches Bild wie die Guinier-Methode. So zeigen die Lösungen aller Streukurven schmale Größenverteilungen, welche gut übereinander liegen. Es sind lediglich leichte Differenzen bei den Schnittpunkten mit der x-Achse zu erkennen. Die Ergebnisse der IFT-Methode sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Anhand der Ergebnisse lässt sich gut erkennen, dass die Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die Größe der Nanopartikel besitzt. Über einen weiten Temperaturbereich bleiben der Guinierradius und das Maximum der vol.-gew. Größenverteilung fast gleich, nur ein leichter Anstieg des Guinierradius bei 120 °C ist zu verzeichnen. Ab einer Temperatur von 140 °C fallen die Partikel dann auf Grund einer zu geringen Stabilisierung aus.

Tab. 2: Variation der Temperatur, Vergleich der SAXS Daten

Reaktions – ID	Temperatur [°C]	Guinierradius [nm]	Maximum der vol.-gew. Größenverteilung [nm]
V13	25	1,49	1,1
V14	60	1,57	1,1
V15	80	1,74	1,25
V09	100	1,58*	1,1
V16	120	1,98*	1,25
V17	140	ausgefallen (nach ca. 45 min)	ausgefallen (nach ca. 45 min)
V18	160	ausgefallen (nach ca. 15 min)	ausgefallen (nach ca. 15 min)

Der geringe Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße ist aus mehreren Gründen unerwartet. Eine starke Temperaturänderung bewirkt nach der Arrhenius-Gleichung eine deutliche Beschleunigung der Geschwindigkeit der Reduktion des Metallsalzes. Die Änderung von 25 °C auf 120 °C hat nach der RGT-Regel eine mindestens 1000-fache Beschleunigung zur Folge. Weiterhin nimmt die Viskosität des Ethylenglykols mit steigender Temperatur stark ab, was sich auch beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken sollte. [53] Wenn nun berücksichtigt wird, dass in einem nicht diffusionslimitierten System die Partikelbildung laut LaMer von der Konzentration der Metallatome bestimmt wird, [32] sollten die Partikel bei ähnlich schnellen Reduktionen des Metallsalzes vergleichbare Größen aufweisen und bei unterschiedlich schnellen Reduktionen verschiedene Größen. Beim Vergleich der Proben V14 (50 mM NaOH, 60 °C) mit V02 (10 mM NaOH, 100 °C) zeigt sich, dass beide Reaktionen 3 h benötigen bis kein Pd²⁺ mehr nachweisbar ist. Trotzdem sehen die Streukurven und somit die Größenverteilungen deutlich unterschiedlich aus, dies deutet darauf hin, dass nicht allein die Reaktionsgeschwindigkeit der größenbestimmende Schritt ist.

3.1.5 Einfluss der Palladiumkonzentration

Die für diese Variation durchgeführten Versuche wurden bei einem gleichbleibenden Verhältnis von Pd zu NaOH von 1 zu 2,5 durchgeführt um die Reduktion von gleichen Pd-Ausgangskomplexen zu starten. Die Variation der Ausgangskonzentration an Pd-Salz zeigt, dass weder ein Absenken noch ein Anheben der Konzentration zu unterschiedlichen Partikelgrößen führt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Variation der Palladiumkonzentration, Vergleich SAXS Daten

Versuchs- ID	Palladium- konzentration [mmol/l]	Guinierradius [nm]	Maximum der vol.-gew. Partikelgrößenverteilung [nm]
V19	5	1,5	1,1
V20	10	1,4	1,1
V09	20	1,7*	1,1
V21	50	1,9	1,25

Auch in diesem Fall ist das Verhalten unerwartet, da die zur Verfügung stehende Menge an Pd-Salz einen starken Einfluss auf die Konzentration an zur Verfügung stehenden Palladiumatomen in Lösung haben sollte. Wodurch bei geringeren Pd-Konzentrationen das Erreichen der kritischen Keimbildungskonzentration erschwert werden sollte und dadurch zumindest laut Theorie größere Partikel entstehen sollten.

3.1.6 Einfluss des Diols

Die Variation des Diols stellt einen komplexen Eingriff in das System dar, denn das Diol stellt nicht nur das Lösungsmittel und Reduktionsmittel dar, sondern dessen Oxidationsprodukte fungieren ebenfalls als Stabilisatoren. [54] Die folgenden Versuche wurden wie Versuch V09 durchgeführt, wobei nur das Diol variiert wurde. Bei dem Versuch mit 1,6-Hexandiol (Schmelzpunkt: 39 – 42 °C) wurden Pd, PVP, NaOH und das Diol eingewogen und gemeinsam erhitzt.

Die Streukurven der mit unterschiedlichen Diolen hergestellten Pd-NP und die mittels Simulation berechneten vol.-gew. Partikelgrößenverteilungen sind in Abb. 16 dargestellt. Für

die Variation der Diole zeigen sich bei den Streukurven schon einige Unterschiede, so fallen die Streukurven umso früher ab je länger das Diol ist.

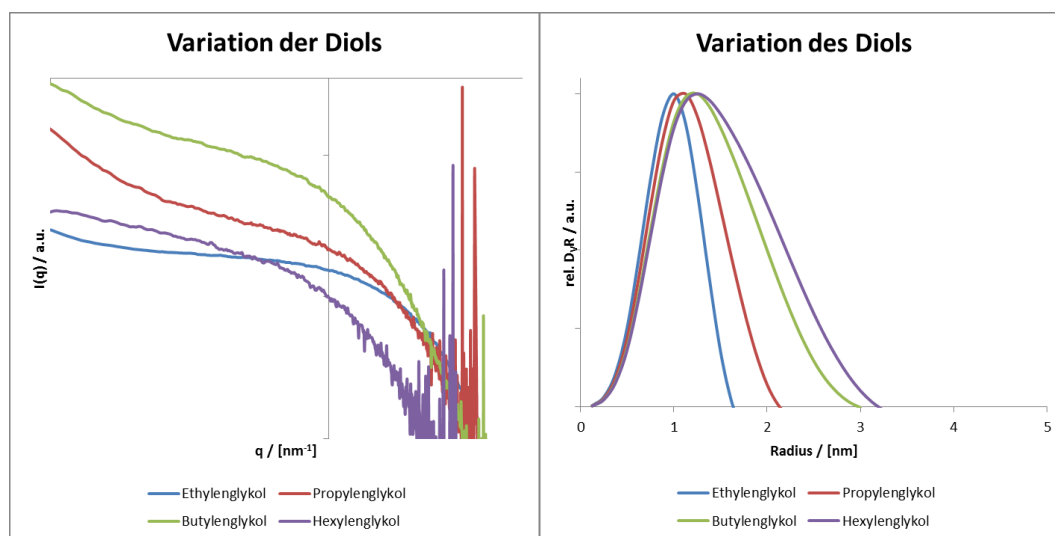


Abb. 16: Variation des Diols, Streukurven und vol.-gew. Größenverteilung, Bedingungen: 20 mM Na[PdCl₄], 60 mM PVP K-30, 50 mM NaOH, 100 °C, 3 h, Ar, 700 U/min

Die Auftragung der volumen-gewichteten Größenverteilungen (Abb. 16) zeigt zwei Trends für die Zunahme der Molekülgröße des Diols. Das Maximum der simulierten Größenverteilungsfunktion wandert zu größeren Radien und zusätzlich verbreitert sich die Kurve sehr stark. Die Ergebnisse der IFT-Methode sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Variation des Diols, Vergleich der SAXS Daten

Versuchs- ID	Reduktionsmittel /Lösungsmittel	Guinierradius der Partikel [nm]	Maximum der vol.-gew. Partikelgrößenverteilung [nm]
V09	Ethylenglykol	1,57*	1,1
V22	1,3- Propandiol	2,31*	1,2
V23	1,4- Butandiol	2,29*	1,4
V24	1,6- Hexandiol	2,22	1,5

Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Kettenlänge des Diols die Partikelgröße und die Halbwertsbreite zunehmen. Da in den bisherigen Untersuchungen die Geschwindigkeit der Reduktion des Pd-Salzes und die Viskosität des Lösungsmittels keinen signifikanten Einfluss

auf die Partikelgröße hatten, ist es unwahrscheinlich, dass durch das höhere Oxidationspotential bzw. die höhere Viskosität der längerkettigen Dirole die beobachteten Unterschiede in der Partikelgröße hervorgerufen werden.

Da die Oxidationsprodukte der Dirole auch die Funktion von Stabilisatoren in diesem System haben, könnte ein Grund für die Unterschiede in der Partikelgröße hier liegen. Zu den wichtigen Einflussgrößen gehört dabei die Lage des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes, denn je stärker ein Ligand mit der Oberfläche des Nanopartikels wechselwirkt, desto stärker setzt er die Oberflächenenergie und somit die Tendenz zur Anlagerung von weiteren Atomen herab (siehe Kapitel 2.5, energetische Stabilisatoren). So ist es durch die Wahl geeigneter Liganden möglich, bestimmte Wachstumsrichtungen des Kristalls zu unterdrücken um gestauchte bzw. gestreckte Strukturen zu synthetisieren[55, 56]. Jedoch wurde dieser Effekt nur bei um mehrere Größenordnungen größeren Partikeln als den hier synthetisierten beobachtet. Ein weiterer Grund für die Zunahme der Partikelgröße bei größeren Diolen könnte in dem zunehmenden Platzbedarf der aus den Diolen gebildeten Stabilisatoren bei gleichbleibender Anzahl der funktionellen Gruppen liegen. Dies sorgt dafür, dass weniger Liganden auf der Oberfläche wechselwirken können, wodurch es erst bei größeren Partikeln zu einer optimalen Besetzung der Oberfläche kommt. Da neben den Oxidationsprodukten aber auch noch das PVP als konkurrierender Ligand vorliegt, ist eine isolierte Betrachtung des Einflusses der Dirole schwierig. Zusätzlich ändert sich das Lösungsmittel bei jedem Experiment, wodurch Änderungen der Konformation des PVP hervorgerufen werden können. [57] Dies verkompliziert die Betrachtungen zusätzlich.

3.1.7 Einfluss des Verhältnisses von Palladium zu Stabilisator

Der Einfluss von PVP auf die Partikelbildung soll im Folgenden untersucht werden. Hierzu wird die Menge an PVP bei konstanter Pd-Menge variiert. Die Menge an Oxidationsprodukten bleibt durch die direkte Abhängigkeit von der reduzierten Menge an Pd-Salz konstant. Hier soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei der Angabe des stöchiometrischen Verhältnisses von PVP zu Pd die monomere Einheit (Vinylpyrrolidon) gemeint ist.

Die durch Variation der PVP-Menge erhaltenen Streukurven der Pd-NP sind in Abb. 17 dargestellt. Für die Variation des Palladium/Ligand-Verhältnis zeigen sich bei den Streukurven keine großen Unterschiede. Die Krümmung der Kurven ist sehr ähnlich, einzig die Intensität der Ausprägung des Anstiegs bei kleinen q-Werten variiert.

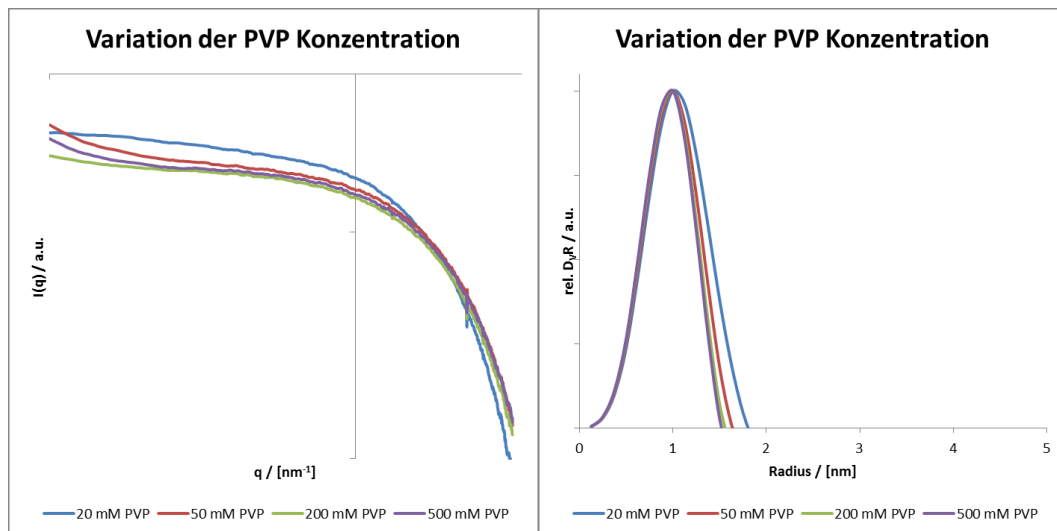


Abb. 17: Variation Palladium/Ligand-Verhältnis, Streukurven und vol.-gew. Größenverteilung (IFT-Methode), Bedingungen: 20 mM Na[PdCl₄], 50 mM NaOH, 100 °C, 3 h, Ar, 700 U/min

Die in Abb. 17 dargestellten vol.-gew. Größenverteilungen zeigen ein ähnliches Bild wie die Streukurven. Die einzelnen Kurven liegen bezüglich des Maximums fast übereinander. Die Verteilung für 20 mM PVP-Monomer (Pd zu PVP gleich 1 zu 1) ist geringfügig breiter. Die aus den SAXS-Daten ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab. 5: Variation Palladium/Ligand-Verhältnis, Vergleich der SAXS-Daten

Versuchs- ID	Stabilisator/ Palladium-Verhältnis	Guinierradius [nm]	Maximum der vol.-gew. Partikelgrößenverteilung [nm]
V25	0	Ausgefallen	Ausgefallen
V26	0,2	Ausgefallen	Ausgefallen
V27	1	1,61	1,1
V09	3	1,57*	1,1
V28	10	1,18*	1,1
V29	25	1,21	1,1

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Partikelgröße durch Zugabe von PVP im untersuchten Bereich eher gering sind. Das Ausfallen der Partikel

bei sehr kleinen PVP-Mengen und die anschließende Konstanz der Partikelgröße lassen darauf schließen, dass das Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht bei diesen Bedingungen stark auf Seiten der Adsorption liegt. Es scheint, dass es unter diesen Bedingungen zwischen der minimal nötigen Konzentration zur Stabilisierung und der Konzentration an Stabilisator ab der die gesamte Oberfläche besetzt ist, kaum einen Unterschied gibt.

Diese Resultate bestätigen auch die Ergebnisse der Variation des Diols. Durch die relativ starke Wechselwirkung des PVPs mit der NP-Oberfläche ist es für die Oxidationsprodukte des Ethylenglykols schwer das PVP zu verdrängen, um Einfluss auf die Partikelbildung zu nehmen. Dies bedeutet nicht, dass PVP ein starker Ligand ist, was auch der Versuch mit dem N-Methyl-2-Pyrrolidon (Monomerbaustein des PVP) gezeigt hat. Das Monomer war nicht in der Lage die Partikel vom Koaleszieren abzuhalten (siehe Kapitel 3.1.2). Die gute stabilisierende Eigenschaft des PVP besteht darin, dass die Adsorption eines Monomers, eine starke räumliche Annäherung der benachbarten Pyrrolidon-Ringe bewirkt und deren Wechselwirkung mit der Partikeloberfläche dadurch begünstigt wird. [58]

3.1.8 Einfluss der PVP- Kettenlänge

Für Versuche mit unterschiedlichen Kettenlängen des PVPs wurden wiederum die Bedingungen von V09 genutzt.

Sowohl die Ergebnisse der Guinier-Auftragung als auch die vol.-gew. Größenverteilung zeigen, dass es kaum Größenunterschiede zwischen den Partikeln gibt, die mit unterschiedlichen PVP-Kettenlängen stabilisiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Variation PVP-Kettenlänge, Vergleich SAXS-Ergebnisse

Versuchs - ID	PVP- Kettenlänge	Guinierradius [nm]	Maximum der vol.-gew. Partikelgrößenverteilung [nm]
V30	K12	1,14	1,1
V31	K16	1,05	1,1
V09	K30	1,67*	1,1

Die Ergebnisse zeigen, dass schon bei einem Polymerisationsgrad von 12 die stabilisierenden Eigenschaften gegenüber dem N-Methyl-2-Pyrrolidon (Kapitel 3.1.2) deutlich verbessert sind, so dass es nicht mehr zu einer starken Veränderung der Partikelgröße kommt. Weiterhin ist durch die Guinierradien zu erkennen, dass die Tendenz zur Überbrückungsflockung, [59] bei den kürzeren PVPs schwächer ist als beim PVP K30, da deren Streukurven keine Abweichung von der Linearität bei kleinen q^2 -Werten zeigen. Bei der Überbrückungsflockung kommt es zur Ausbildung von NP-Agglomeraten, wobei der polymere Stabilisator mehrere NP miteinander verbindet.

3.1.9 Zusammenfassung Batch-Synthese

Die Ergebnisse aus den Batch-Versuchen zeigen, dass die Änderung des NaOH/Pd-Verhältnisses den deutlichsten Einfluss auf die Partikelgröße der Pd-NP hat. Die anderen untersuchten Parameter haben dagegen nur einen geringfügigen Einfluss auf die Partikelgröße. Alle Versuche wurden mindestens einmal reproduziert, der starke Einfluss der NaOH Konzentration wurde intensiver untersucht. Besonders auffällig ist, dass die Ergebnisse bei hohen NaOH/Pd-Verhältnissen ($>1,75$) sehr gut reproduzierbar sind, d.h. die maximalen Schwankungen betragen $\pm 0,1$ nm für das Maximum der vol.-gew. Größenverteilung und 0,3 nm bei der maximalen Partikelgröße. Bei geringeren NaOH/Pd Verhältnissen ist die Synthese deutlich sensibler, daher müssen die Parameter exakt eingehalten werden. Das Maximum der Größenverteilung schwankt für V03 (20 mM NaOH) um etwa $\pm 0,3$ nm, der maximale Radius um 0,5 nm. Der bei der Reduzierung der NaOH Konzentration in der Syntheselösung beobachtete Effekt, der starken Partikelgrößenänderung und der damit verbundene Mechanismus lässt sich durch diese Methode nicht hinreichend untersuchen. Deshalb beschäftigen sich die folgenden Untersuchungen mit der Variation der NaOH Menge.

3.2 Semi-Batch

Im Batchansatz kommt es bei den untersuchten Parametern lediglich zur Ausprägung von zwei mittleren Partikelgrößen, ca. 3 nm Radius für niedrige NaOH Konzentrationen und 1 nm Radius für hohe NaOH-Konzentrationen, welche durch einen recht scharfen „Äquivalenzpunkt“ verbunden sind. Dies deutet darauf hin, dass nur über die Geschwindigkeit der Reduktion die Konzentration an solvatisierten Palladiumatomen nicht so gering gehalten werden kann, dass die Partikelbildung zu Gunsten des Partikelwachstums unterdrückt wird.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen ist die Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit über die Dosierung der Substrate. Die Verknappung des Reduktionsmittels durch Dosierung funktioniert bei dieser Methode nicht, da es sich dabei gleichzeitig um das Lösungsmittel der Reaktion handelt. In der Praxis wird allerdings auch dieses Verfahren angewandt, z.B. bei der Reduktion mit Wasserstoff durch das Einstellen sehr niedriger Partialdrücke bzw. bei der Reduktion mit Hydriden durch die Zugabe stark verdünnter Lösungen. [33] Bei der Polyolmethode kann jedoch durch das Dosieren des Metallsalzes Einfluss auf den Prozess ausgeübt werden. [60]

Das Ziel dieser Versuche bestand darin, Pd-NP mit unterschiedlicher Partikelgröße und enger Größenverteilung herzustellen. Diese Methode wurde bereits erfolgreich zur Herstellung monodisperser Pt-NP und Rh-NP mit unterschiedlicher, gut einstellbarer Partikelgröße angewandt. Da die Nanopartikel, welche unter den Bedingungen von V09 hergestellt wurden, eine sehr schmale Größenverteilung aufweisen, stellen sie den Startzeitpunkt dar. Durch eine kontinuierliche Zugabe von Palladiumsalzlösung sollen die Nanopartikelkeime wachsen. Die ausführliche Versuchsdurchführung ist in SAV 6.5.1 beschrieben.

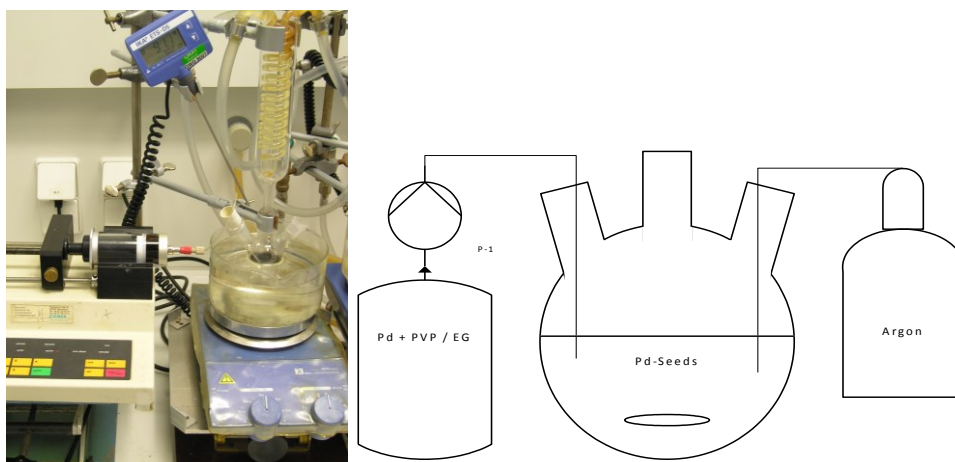


Abb. 18: Aufbau Semi-Batch Prozess

In Abb. 18 ist der Aufbau der Apparatur dargestellt. Die Pd-NP Keime befinden sich zu Beginn der Reaktion in dem Dreihalskolben und die Palladiumsalzlösung in der Spritze auf der Spritzenpumpe. Durch die Zugabe von Pd-Salz ändert sich das Verhältnis von Pd/NaOH daraufhin kontinuierlich, so dass sich nach überschreiten des „Äquivalenzpunktes“ die reduzierten Pd-Spezies für Wachstumsprozesse zur Verfügung stellen. Gleichzeitig wird durch die starke Verknappung des Metallsalzes dafür gesorgt, dass die Konzentration an reduzierten

Pd-Spezies sehr niedrig ist. Dies sollte dafür sorgen, dass die Keimbildungsprozesse unterdrückt werden.

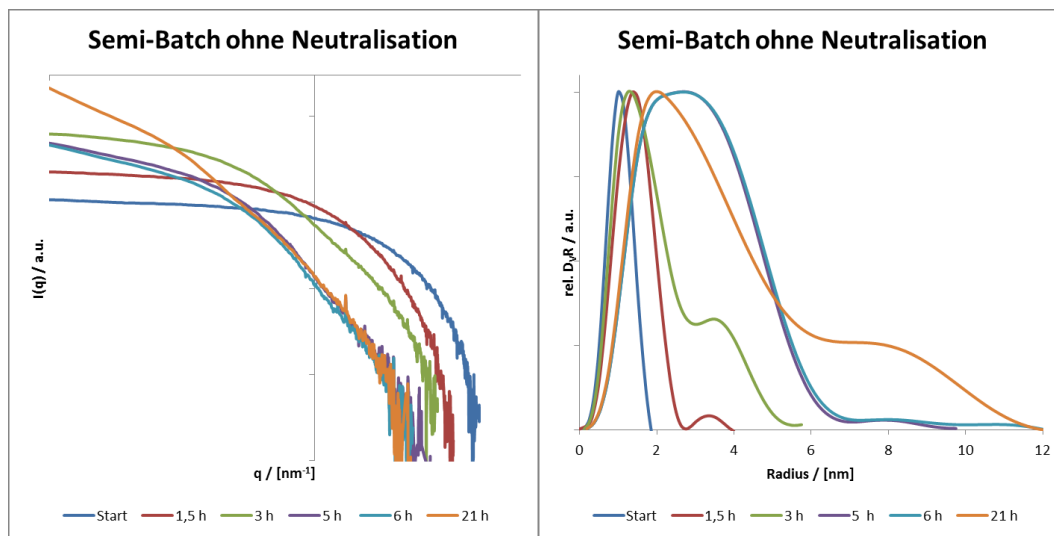


Abb. 19: Semi-Batch ohne vorherige Neutralisation, Streukurven und vol.-gew. Partikelgrößenverteilungen, Bedingungen: 20 mM Na[PdCl₄], 60 mM PVP K-30, 100 °C, Ar, 700 U/min

An den in Abb. 19 aufgetragenen Streukurven ist zu erkennen, dass sich die Krümmung der Streukurven mit der Zeit deutlich verändert. Gleichzeitig fällt die Kurve bei kleinen q -Werten deutlich stärker ab, was auf die Bildung größerer Partikel hindeutet. Bei den ermittelten Größenverteilungen mittels der IFT-Methode ist vom Start der Reaktion bis nach 1,5 h eine Verschiebung des Maximums der vol.-gew. Größenverteilung von 1 nm auf 1,5 nm zu erkennen. Danach verschiebt sich das Maximum nicht weiter und es kommt zu einer starken Schulter (3 h). Bei weiterer Zugabe von Pd-Salz folgt eine deutliche Verbreiterung der Kurve. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefasst, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Probe V34-21 vor ihrer Charakterisierung durch einen 0,1 μm Spritzenfilter gefiltert werden musste, um ausgefallenes Pd zu entfernen.

Tab. 7: Semi-Batch ohne vorherige Neutralisation, Vergleich SAXS-Daten

Versuchs- - ID	Zeit [min]	Guinierradius [nm]	Maximum der vol.-gew. Partikelgrößenverteilung [nm]
V34-0	0	1,4	1,1
V34-1,5	90	1,8	1,5
V34-3	180	3,3	1,6 / 3,3
V34-5	300	4,0*	3,4
V34-6	360	4,2*	3,5
V34-21	1260	6*	2,4 + 8,0

Der Verlauf der Guinier-Radien stellt zwar den erwarteten Trend der Größenzunahme gut dar, die Ergebnisse der IFT-Methode zeigen jedoch, dass es sich dabei nicht um ein gleichmäßiges Wachstum einer monodispersen Größenverteilung handelt. Es bildet sich aus der monodispersen Verteilung der „NP-Keime“ eine polydispers zusammengesetzte Lösung. Dies könnte unter anderem aus den Startbedingungen der Reaktion resultieren. Es liegt zu diesem Zeitpunkt ein großer Überschuss an NaOH vor, was dazu führen kann, dass in der Anfangszeit Partikelbildung und Wachstum gleichzeitig ablaufen, da man den aus der Untersuchung des Einflusses des NaOH/Pd Verhältnisses gefundenen „Äquivalenzpunkt“ (Abs. 3.1.3) noch nicht überschritten hat.

Um dies auszuschließen wurde die überschüssige Menge an Hydroxidionen mit Salzsäure abgefangen. Somit sollte vom Startpunkt an keine Partikelbildung mehr ablaufen. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abb. 20 dargestellt und in Tab. 8 zusammengefasst.

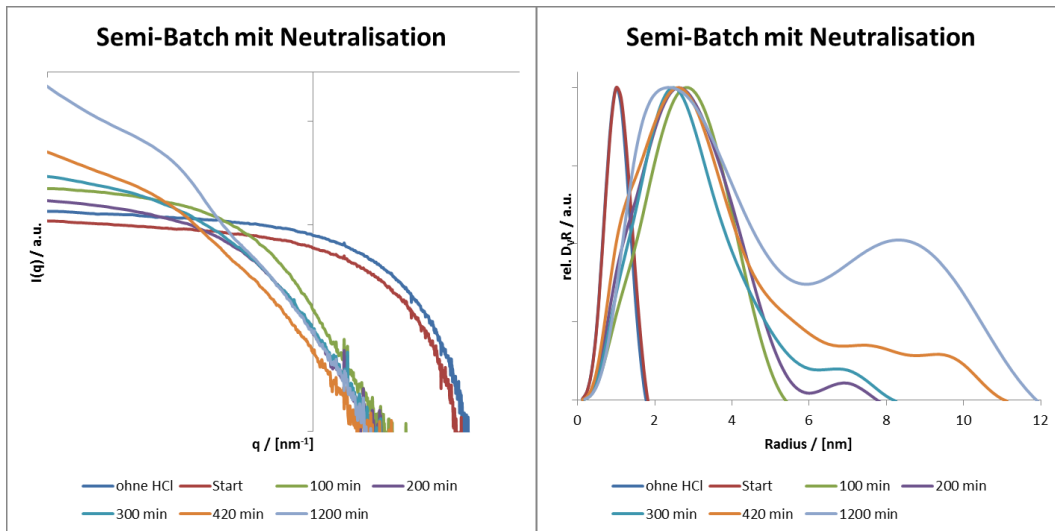


Abb. 20: Semi-Batch mit vorheriger Neutralisation, Guinier-Plot und vol.-gew. Partikelgrößenverteilung

Der Vergleich der Streukurven vom Startzeitpunkt mit der „ohne HCl“ zeigt, dass es keine wesentlichen Unterschiede gibt, einzig die Intensität nimmt etwas ab, da die Nanopartikellösung mit der HCl verdünnt wird. Die Form der Streukurven ändert sich bis zur ersten Probenahme nach 100 min sehr stark und ist dann schon vergleichbar mit den 5 h-Probe des Versuchs ohne HCl Zugabe. Bei den vol.-gew. Größenverteilungen zeigen sich bereits nach 100 min neben einer Zunahme des Maximums der vol.-gew. Größenverteilung auch eine Verbreiterung der Größenverteilung. In der Folge bildet sich vergleichbar zum vorherigen Versuch eine zweite Verteilung mit einem Maximum bei 8,5 nm aus. Die Probe V35-1200 musste auf Grund des großen Anteils an ausgefallenem Material durch eine Membran mit 0,1 μm Cut-off gefiltert werden.

Tab. 8: Semi-Batch mit vorheriger Neutralisation, Vergleich SAXS-Daten

Versuchs-ID	Zeit [min]	Guinierradius [nm]	Maximum der vol.-gew. Partikelgrößenverteilung [nm]
V35-0	0	1,7	1,1
V35-100	100	3,1	3,1
V35-200	200	3,5	2,8
V35-300	300	4,4*	3,0
V35-420	420	5,6*	2,8
V34-1200	1200	6,3*	2,9 + 8,5

Die Tabelle verdeutlicht, dass mit der angewandten Methode und den gegebenen Reaktionsbedingungen eine zeitliche Trennung der Partikelbildung und des Partikelwachstums nicht erreicht wurde. Dies ist unerwartet, da die gleiche Methode für Edelmetalle schon erfolgreich etabliert wurde. So wurden die für die Nanopartikelreinigung in dieser Arbeit genutzten Rh-NP (siehe Abb. 58) nach dieser Methode hergestellt. In der Literatur sind unter anderem Beispiele für Platin[60], Gold[61] und Rhodium[62] zu finden.

Einzig der kurze Zeitraum von 0 h bis 1,5 h mit den nicht neutralisierten Wachstumskeimen zeigt den erwarteten Trend. Hier müsste mit weiteren Untersuchungen geklärt werden, ob es dieses Wachstumsfenster auch den kontrollierten Zugang zu größeren monodispersen Pd-NP ermöglicht, z.B. durch die simultane Dosierung von Pd-Lösung und NaOH-Lösung in einem exakten Verhältnis.

3.3 Kontinuierliche Synthese

Da sich Keimwachstum und Keimbildung anscheinend nicht durch eine zeitliche Änderung der Reaktionsbedingungen trennen lassen, soll im Folgenden die räumliche und zeitliche Trennung vorgenommen werden. Dazu wurde der Batch-Prozess in einen kontinuierlichen

Prozess überführt. Hierzu wurden mikrostrukturierte Reaktoren genutzt. Der Einsatz solcher Reaktoren hat diverse Vorteile, so laufen die Mischprozesse auf Grund der kurzen Strecken in deutlich kürzeren Zeitintervallen ab. Es kommt in mikrostrukturierten Reaktoren weder zur Ausbildung von starken Temperaturdifferenzen noch zu starken Konzentrationsdifferenzen, was sich positiv auf die Steuerung der Selektivität von Reaktionen auswirkt. Ein weiterer Vorteil bei den Arbeiten mit Edelmetallen ist das kleine Reaktorvolumen, welches auch bei teuren Edukten ein Screening zu vertretbaren Kosten erlaubt. In Abb. 21 ist das Fließschema des kontinuierlichen Prozesses dargestellt.

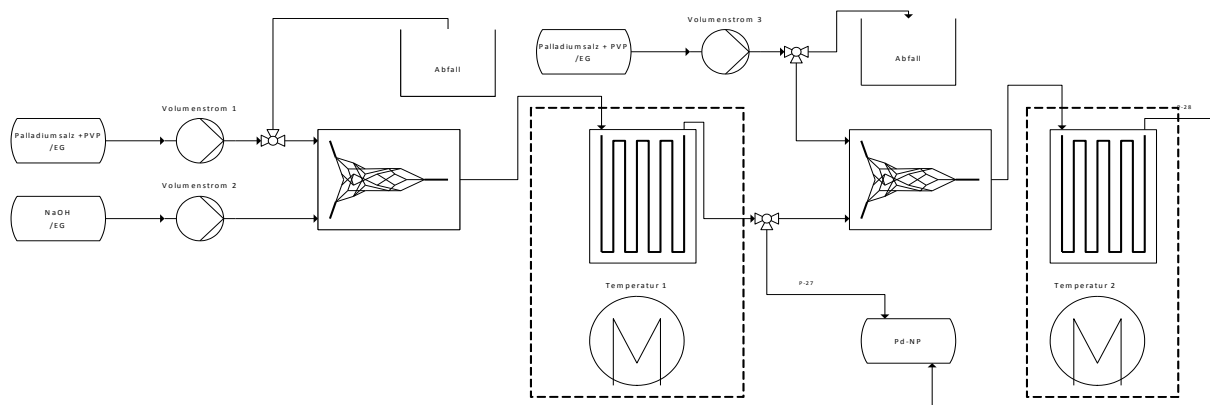


Abb. 21: Schema für Aufbau der kontinuierlichen Nanopartikelsynthese

Die Ergebnisse für die Herstellung von Pd-NP zeigten, dass diese Methode bei der Herstellung von Pd-NP aus $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ im Gegensatz zur Herstellung von Pt-NP aus $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ nach dem gleichen Prinzip [63] keine wesentlichen Vorteile bietet. Einerseits ist die Reduktionsgeschwindigkeit für basische und saure Bedingungen zu unterschiedlich, so dass der Prozess in einem Aufbau nicht durchführbar ist. Weiterhin kommt hinzu, dass für die Reduktion des Palladiumsalzes in saurer Lösung nur ein sehr geringer Temperaturbereich zur Verfügung steht.

3.4 Zeitaufgelöste SAXS-Untersuchung

Mit den bisherigen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass sich die Partikelbildung nicht wie von LaMer postuliert verhält. Da der Informationsgewinn hinsichtlich des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Partikelgröße nicht ausreichend war, um die ablaufenden Prozesse zu beurteilen, wurden zeitaufgelöste SAXS Messungen durchgeführt. Solche Messungen wurden bereits erfolgreich für Untersuchungen der Partikelbildung eingesetzt.[64]

Den experimentellen Aufbau zeigt Abb. 22. Die Pd-Salzlösung und die NaOH-haltige Lösung werden wie im kontinuierlichen Prozess miteinander vermischt. An den Ausgang des Mikromischers ist die temperierte SAXS-Zelle angeschlossen. Das Totvolumen vom Mischer bis zur SAXS-Zelle wurde so klein wie möglich gestaltet (ca. 0,05 ml), damit auch der Start der Reaktion untersucht werden konnte. Anschließend wurden die benötigten Flussgeschwindigkeiten ($\Sigma = 2$ ml/min) eingestellt um das gewünschte NaOH/Pd-Verhältnis zu erhalten und 1 Minute bis zur Einstellung stationärer Bedingungen gewartet. Mit dem Stopp des Flusses wurde simultan die Messung gestartet.

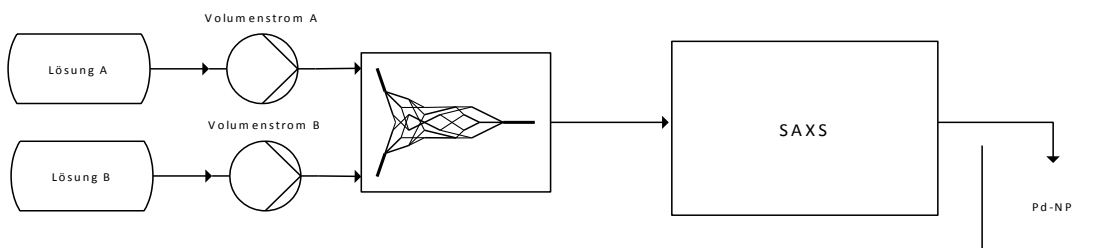


Abb. 22: Schematischer Aufbau der In Situ SAXS-Messung

Da bei solchen zeitaufgelösten Daten keine ständige Umsatzbestimmung per SAV 6.5.2 erfolgen kann, wird eine andere Messgröße zur quantitativen Verfolgung der Pd-Menge benötigt. Hierbei ist die Invariante eine wichtige Kenngröße. Sie ist definiert als der Streuquerschnitt im gesamten reziproken Raum und nur vom Volumen der streuenden Phase abhängig [65], wodurch mit einem Vergleich, der Invariante zu einem bestimmten Zeitpunkt mit der Invariante bei vollständigem Umsatz, der Umsatz mit einigen Einschränkungen bestimmbar ist. So ist insbesondere bei geringen NP-Konzentrationen die statistische Schwankung auf Grund der kurzen Messzeiten und dem daraus resultierenden starken Signalrauschen relativ hoch. Weiterhin ist die Invariante auf Grund der unterschiedlichen Temperaturen und somit unterschiedlichen Dichten der Reaktionslösung nicht konstant [66] und wird im Folgenden deshalb nur als relative Messung zum Bezugssystemen verwendet.

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 dq \quad (12)$$

Informationen über die Veränderung der mittleren Partikelanzahl können ebenfalls verwendet werden, um die ablaufenden Prozesse bei der Partikelbildung zu charakterisieren. [64] Dies ist Möglich, da die Intensität der Streuung eines Partikels $I_{NP}(q)$ bei q gleich 0 unabhängig von

der Partikelform und Größe ist und nur vom Partikelvolumen V und Elektronendichtekontrast $\Delta\rho$ abhängt.

$$I_{NP}(0) = (\Delta\rho)^2 V^2 \quad (13)$$

Das Volumen aller in der Probe enthaltenen Teilchen N kann zwar durch Messung der absoluten Intensität bestimmt werden, jedoch ist diese Vorgehensweise für unterschiedliche Temperaturen sehr umständlich. Außerdem ist in diesem Zusammenhang insbesondere die relative Veränderung der Partikelanzahl mit der Zeit von Interesse. Es muss angenommen werden, dass alle Teilchen das gleiche Volumen haben. Dazu wird angenommen, dass alle Partikel in der Probe sphärisch sind, was mit den Ergebnissen der TEM-Bilder sehr gut übereinstimmt. Dies ermöglicht eine einfache Volumenbestimmung aus dem mittleren Radius der vol.-gew. Größenverteilung. Da sich die Einzelwerte für die Streuung aufsummieren, kann somit folgende Formel aufgestellt werden.

$$I(0) = N \cdot I_{NP}(0) = N \cdot (\Delta\rho)^2 V_g^2 \quad (14)$$

Der Wert $I(0)$ ist auf Grund des apparativen Aufbaus nicht direkt bestimmbar, denn zum Schutz des Detektors wird dieses Gebiet durch eine Primärstrahlblende verdeckt und muss deshalb aus den Messwerten extrapoliert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte wurden durch Extrapolation des Guinier-Plots auf q gleich 0 gewonnen. Dadurch kommt es zwar zur überproportional starken Gewichtung großer Partikel, jedoch ist dies bei allen Messungen der Fall, wodurch die stattfindenden Trends aussagekräftig bleiben.

Da die SAXS-Messzelle nicht auf 100 °C, was die Reaktionstemperatur in den Batch-Versuchen war, erhitzt werden darf, mussten die Vergleichsversuche bei reduzierter Temperatur (90 °C) durchgeführt werden.

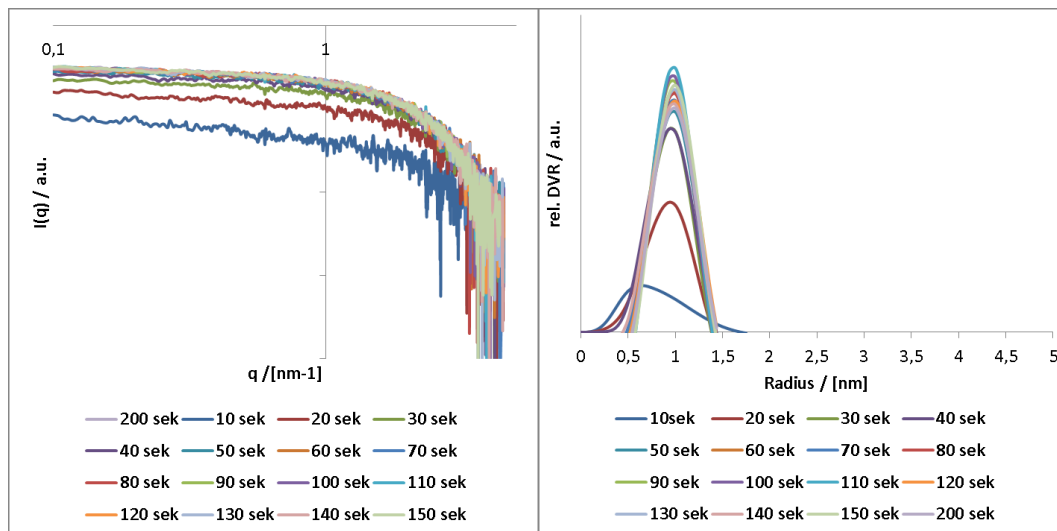


Abb. 23: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und 50 mM NaOH, jeder Datensatz Mittelung von 10 Messungen je 1 s

Abb. 23 zeigt die zeitliche Entwicklung der Streukurven für eine Pd-Konzentration von 20 mM und ein NaOH/Pd-Verhältnis von 2,5 zu 1. Die einzelnen Kurven wurden durch die Mittelung aus 10 Einzelmessungen von je einer Sekunde erhalten, wobei der angegebene Zahlenwert das Ende eines Messintervalls angibt. Innerhalb von 30 s erreichen die Streukurven ein stabiles Niveau, was darauf hindeutet, dass die Partikelbildung im Anfangszeitraum deutlich schneller abläuft, als nach 30 s. Die durch einen Fit der experimentellen Streukurven gewonnenen vol.-gew. Größenverteilungen zeigen ein ähnliches Bild. Die Größenverteilung verändert sich nur bis zur 30 s, wobei die Größenverteilung nach 10 s die einzige ist, die ihr Maximum bei kleineren Werten hat. Da aber eine spontane Bildung von Partikel mit einem Radius von 1,5 nm, was etwa 1000 Atomen entspricht, [67] sehr unwahrscheinlich ist, wird dieses Ergebnis wahrscheinlich durch die starken Veränderungen in der Lösung während des Messzyklus hervorgerufen oder durch das zu geringe Signal/Rausch-Verhältnis verursacht. Da bei 90 °C schon nach 60 s ein fast vollständiger Umsatz vorliegt, liegen nur wenige Daten zur Interpretation vor. Um die Partikelbildung zu Verlangsamen und somit mehr Daten zu erhalten, wurden im Folgenden Versuche bei 50 °C und 25 °C durchgeführt.

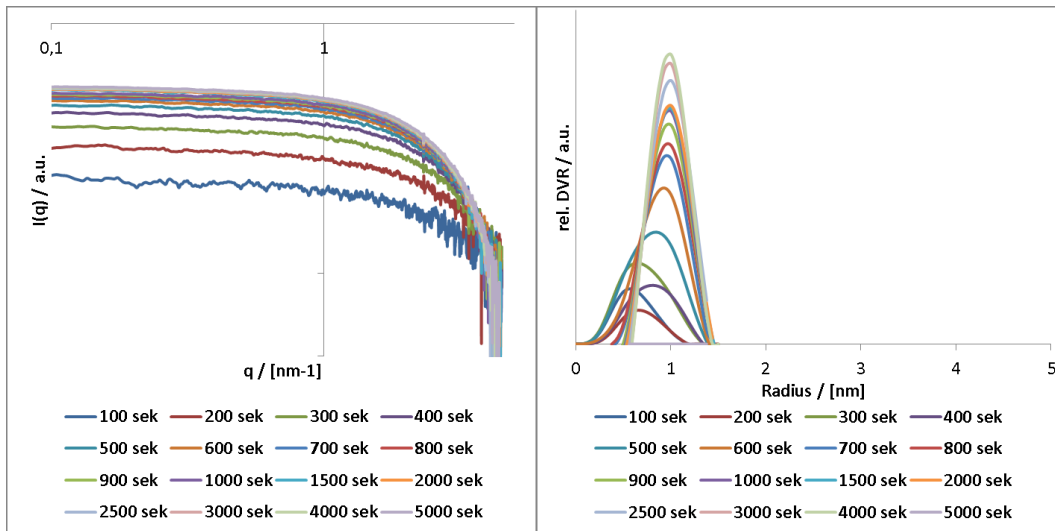


Abb. 24: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 50 °C und 50 mM NaOH, jeder Datensatz Mittelung von 100 Messungen je 1 s

In Abb. 24 wurden je 100 Einzelmessungen gemittelt. Die Auftragung zeigt, dass eine Absenkung der Temperatur von 90 °C auf 50 °C zu einer deutlichen Verlangsamung der Partikelbildung führt. So kann bei 50 °C bis zu der Messung bei 1000 s noch eine Änderung der Intensität der Streukurve erkannt werden. Die simulierten Partikelgrößenverteilungen zeigen, dass die im frühen Stadium der Reaktion gebildeten Partikelkeime mit fortschreitender Reaktionszeit wachsen und nach etwa 700 s die endgültige Größe mit einem Radius von etwa 1 nm erreichen. In den folgenden Messungen nimmt zwar die Intensität der Streukurve weiter leicht zu, deren Krümmung bleibt jedoch ähnlich. Dies bedeutet, dass trotz fortschreitender Reduktion von Pd-Ionen kein weiteres Wachstum resultiert und nur die Anzahl der Partikel zunimmt.

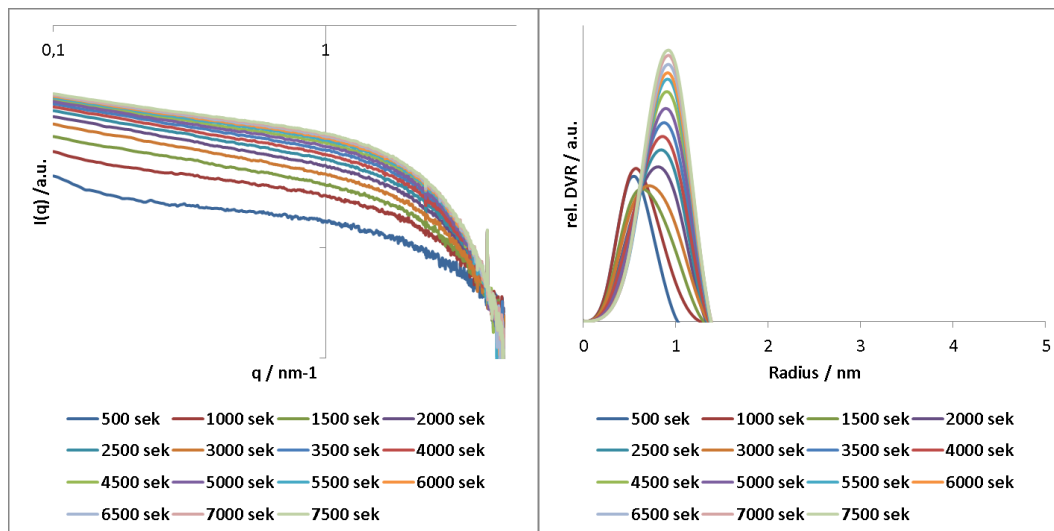


Abb. 25: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 25 °C und 50 mM NaOH, jeder Datensatz Mittelung von 50 Messungen je 10 s

Bei einer noch stärkeren Absenkung der Reaktionstemperatur auf 25 °C (Abb. 25), nimmt die Geschwindigkeit der Partikelbildung noch weiter ab. Hier ist nach 7500 s immer noch eine Veränderung der Streukurven erkennbar. Die vol.-gew. Größenverteilungen zeigen eine ähnliche, wenn auch langsamere Veränderung, als bei den beiden höheren Temperaturen. So findet im ersten Stadium wiederum bevorzugt die Bildung von Partikeln statt, welche ein Maximum der Größenverteilung bei 0,5 nm haben. Mit zunehmender Zeit verschiebt sich dieses Maximum zu größeren Partikelgrößen, bis nach etwa 2500 s die endgültige Größe von 1 nm erreicht ist. Da die Auflösungsgrenze des SAXS-Gerätes bei etwa 0,5 nm liegt, kann die Anwesenheit von vielleicht noch kleineren Keimen nicht ausgeschlossen werden. Auffällig ist, dass auch bei einer solch starken Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit von 90 °C auf 25 °C die endgültige Partikelgröße unabhängig von der Temperatur ist. Jedoch während man bei der Messung bei 90 °C kaum ein Hinweis dafür erhält, dass die Partikel aus einem Wachstumsprozess entstehen, sind die Hinweise beim Vergleich mit 50 °C und 25 °C deutlicher. Die simulierten Größenverteilungen zeigen für 25 °C, dass selbst nach 7500 s immer noch neue Partikel gebildet werden, welche dann bis zu einem Radius von 1 nm wachsen.

Bei 50 °C kann die langsamere Zunahme der minimalen Partikelgröße (erster Schnittpunkt mit der x-Achse) gut verfolgt werden. Bei der maximalen Partikelgröße (zweiter Schnittpunkt mit der x-Achse) ist kaum ein Unterschied über den Messzeitraum festzustellen. Die Partikel mit einer Größe von ca. 1 nm müssen unter diesen Bedingungen besonders gut stabilisiert sein, weshalb auch bei sehr langsamen Reduktionsgeschwindigkeiten nicht das nach LaMer

beschriebene Partikelwachstum abläuft, sondern die Konzentration an gelösten Palladiumatomen so stark ansteigt, bis eine erneute Keimbildung abläuft. Dies unterstützt der Vergleich der zeitlichen Abhängigkeit von Guinierradius und normierter Partikelanzahl für die verschiedenen Temperaturen (Abb. 26).

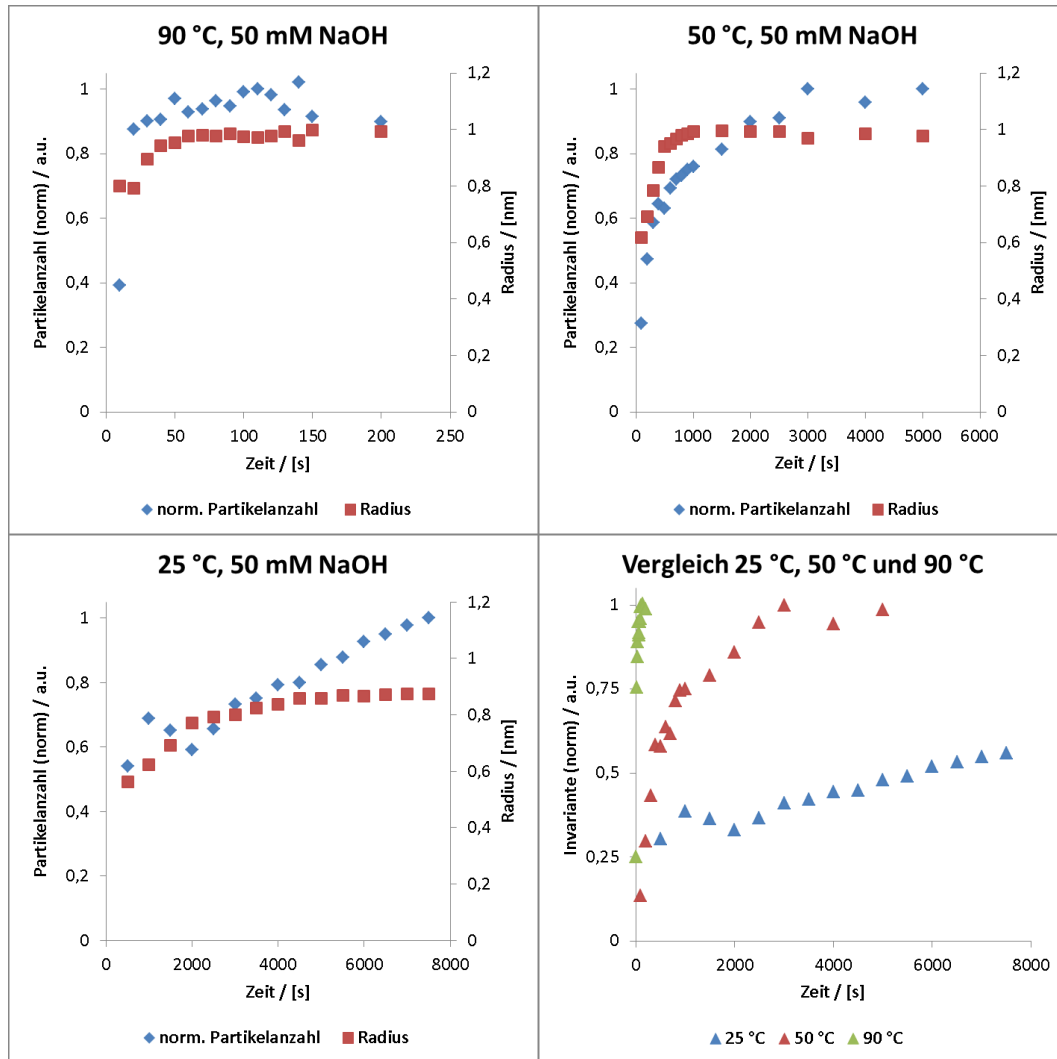


Abb. 26: Zeitliche Veränderung von Guinierradius und der norm. Partikelanzahl für 50 mM NaOH bei 90 °C, 50 °C und 25 °C und ein Vergleich des Pd-Umsatzes für die unterschiedlichen Temperaturen mittels Invariante

In Abb. 26 sind die Werte auf Grund der stark unterschiedlichen Zeitachsen in einzelne Diagramme aufgetragen. Bei den Kurven für 90 °C ist festzustellen, dass nach etwa einer Minute sowohl für den Radius als auch für die Partikelanzahl die finalen Werte bereits erreicht sind. Die Prozesse sind so schnell, dass sie mit der verwendeten Anordnung nicht zeitlich aufgelöst werden können. Bei den Diagrammen für 50 °C bzw. 25 °C hingegen ist zu erkennen, dass obwohl die finale Partikelgröße schon erreicht wurde, sich immer noch neue Partikel bilden. Während bei 50 °C die finale Partikelanzahl nach etwa 3000 s erreicht wird,

ist bei 25 °C noch nach 8000 s eine Zunahme der Partikelanzahl zu erkennen. Diese Aussagen werden auch durch die Invarianten bestätigt.

Wird die NaOH Konzentration auf 80 mM erhöht, scheint die Partikelbildung noch schneller abzulaufen als bei 50 mM NaOH, denn es lässt sich bereits nach 20 s keine Änderung der Größenverteilung feststellen, so ist die Streukurve nach 20 s vergleichbar zu der nach 1000 s gemessenen (Abb. 27).

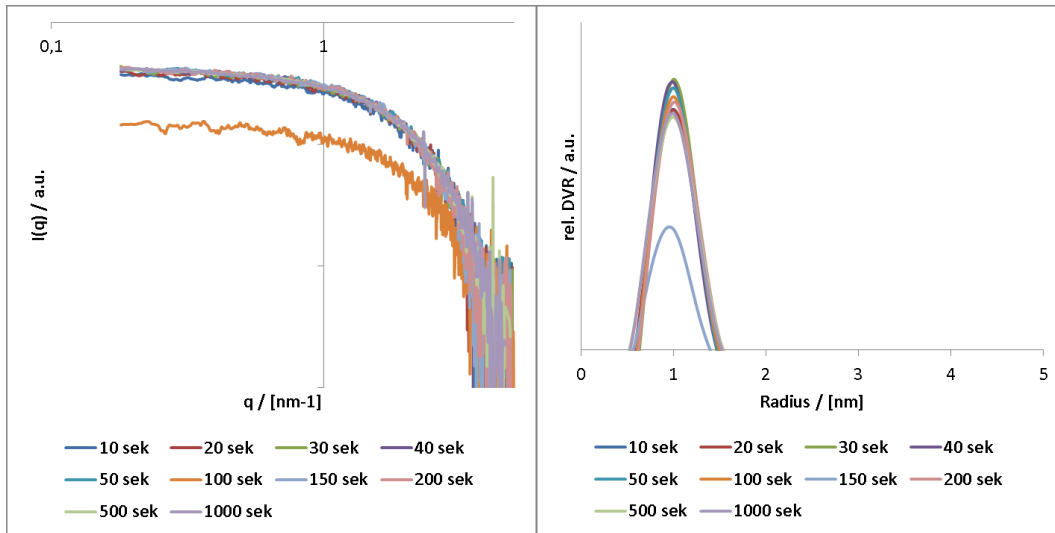


Abb. 27: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und 80 mM NaOH, jeder Datensatz ist eine Mittelung von 10 Messungen je 1 s

Da die mit einem NaOH/Pd-Verhältnis von 4 zu 1 gebildeten Nanopartikel eine vergleichbare Größe und Breite der Größenverteilung vorweisen wie bei der Synthese mit einem NaOH/Pd-Verhältnis von 2,5 zu 1 (50 mM NaOH), sollte auch der Bildungsmechanismus vergleichbar ablaufen.

Nachdem untersucht wurde, in welchem Zeitbereich die Bildung der Nanopartikel bei hohen NaOH-Konzentrationen abläuft, wurden als nächstes die NaOH-Konzentrationen deutlich verringert. Die Ergebnisse die für 10 mM NaOH und 90 °C gemessen wurden, sind in Abb. 28 dargestellt.

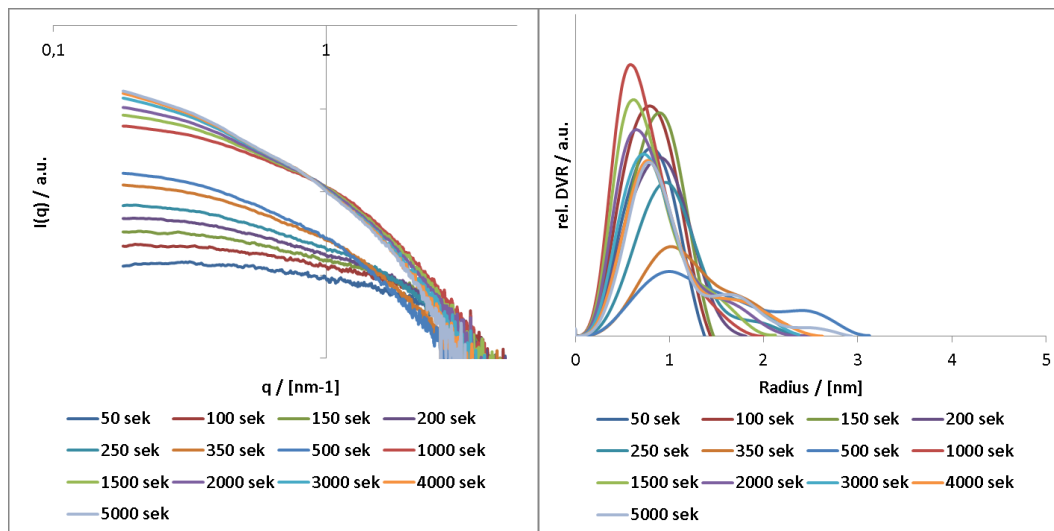


Abb. 28: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und 10 mM NaOH, jeder Datensatz ist eine Mittelung von 10 Messungen je 5 s

Die Streukurven in Abb. 28 unterscheiden sich in ihrem Verlauf deutlich von denen, die mit 50 mM und 80 mM erhalten wurden. Die Streukurven zeigen über den gesamten Bereich eine Änderung, welche mit der Zeit immer langsamer wird, und selbst nach 5000 s noch nicht abgeschlossen ist. Mit zunehmender Zeit wird der Abfall der Streuintensität mit steigenden q -Werten steiler, was für eine Zunahme der Größe der gebildeten Partikel und eine Verbreiterung der Größenverteilung spricht. Die korrespondierenden IFT-Kurven (Abb. 28 rechts) zeigen, dass sich im Zeitintervall bis 150 s kleinere Partikel mit einer relativ schmalen Größenverteilung bilden, bevor sowohl R_{max} als auch die Breite der Größenverteilung mit zunehmender Zeit größer werden. Um diese ersten Schritte besser untersuchen zu können, wurde die Reaktion bei einer auf 25 °C reduzierten Temperatur unter sonst identischen Bedingungen wiederholt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 29 dargestellt.

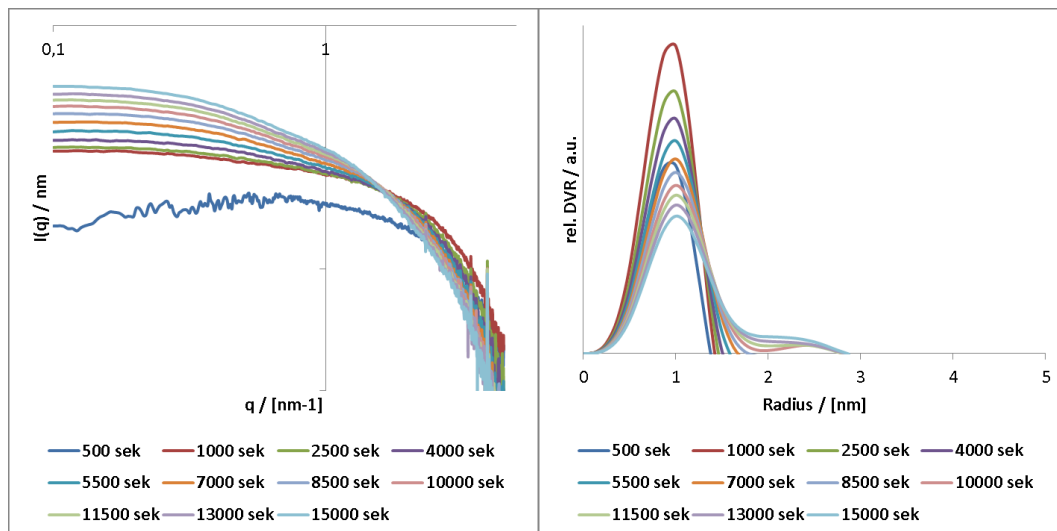


Abb. 29: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 25 °C und 10 mM NaOH

Durch Absenkung der Temperatur und die damit verbundene Verringerung der Partikelbildungsgeschwindigkeit lässt sich die Startphase deutlich besser analysieren. Die Partikelgrößenverteilung innerhalb der ersten 1000 s ähnelt sehr stark dem Ergebnis des mit 50 mM NaOH durchgeführten Versuches. Anschließend folgt auch hier eine Zunahme der Partikelgröße, wobei auch hier keine langsame Verschiebung der Größenverteilung zu größeren Radien zu erkennen ist. Es kommt eher zu einer Ausbildung einer Schulter, deren Intensität mit steigender Reaktionslaufzeit zunimmt. Die sehr schwache Ausprägung ist der Schulter zu diesem Zeitpunkt lässt sich darauf zurückführen, dass zum Reaktionsende nur etwa ein Drittel der Pd-Ionen umgesetzt ist.

Für die Versuche mit 20 mM NaOH bei 90 °C zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie mit 10 mM NaOH. Auch hier kommt es zu Beginn zur Bildung kleiner monodisperser Partikel, aus denen sich im weiteren Verlauf der Reaktion eine immer polydispersere Verteilung bildet (Abb. 30).

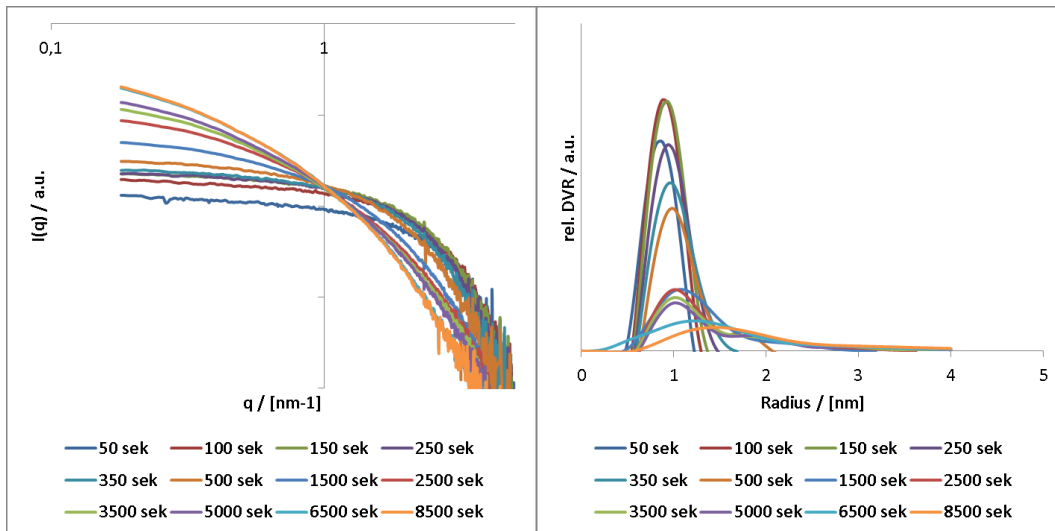


Abb. 30: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und 20 mM NaOH

Die Zusammenfassung der Ergebnisse in Abb. 31 spiegelt die beschriebenen Verläufe der Partikelbildung gut wieder. In beiden Fällen verläuft die Bildung vieler kleiner Partikel sehr schnell. Im Anschluss daran erfolgt eine Abnahme der Partikelanzahl mit gleichzeitigem Anstieg des Partikelradius. Diese Entwicklung im Zusammenhang mit den für 10 mM NaOH und 20 mM NaOH gezeigten Größenverteilungen legt die Annahme nahe, dass anstelle eines Partikelwachstums durch Anlagerung von Pd Atomen an vorhandene NP, das Partikelwachstum durch eine Koaleszenz von Pd-NP hervorgerufen wird. Dies würde auch die Ausprägung einer Schulter anstelle eines Drifts der gesamten Partikelgrößenverteilung zu größeren Partikelgrößen erklären.

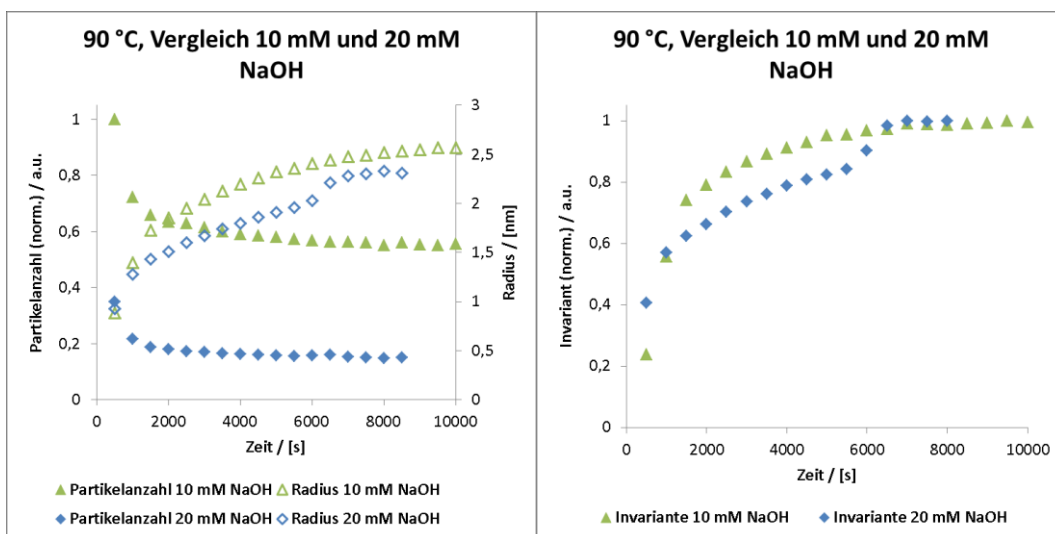


Abb. 31: Zeitliche Veränderung von Guinierradius und der norm. Partikelanzahl für 90 °C bei 30 mM, 20 mM und 10 mM NaOH

Die Ostwald-Reifung wäre eine andere Möglichkeit, wie die Veränderungen in der Partikelanzahl und Partikelgröße erklärt werden könnten. Dabei lösen sich die kleinsten Partikel zu Gunsten größerer Partikel auf, ohne dass die partikelbildene Spezies (hier Pd-Atome) dabei den Oxidationszustand wechselt. Dieser Prozess ist thermodynamisch getrieben, da die Grenzflächenenergie kleiner Partikel deutlich größer ist als die großer Partikel. Dieses Verhalten wurde bereits für geträgerte Pd-NP beschrieben. [68] [69] Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung des beobachteten Wachstumsverhaltens besteht im Prozess der Ätzung, wie es von Xiong *et. al.* für ein Chlorid-haltiges Pd-NP System beschrieben wurde. [70] Dabei werden die Partikel in Sauerstoff-haltiger Atomsphäre durch die Anwesenheit von Chlorid fortwährend oxidiert und anschließend durch das Diol wieder reduziert. Das erhaltene Ergebnis ist von dem Produkt der Ostwaldreifung schwer zu unterscheiden. Mit dem von Xiong beschriebenen Mechanismus lässt sich jedoch nicht erklären, warum die Partikel aus der Synthese mit 50 mM NaOH, auch über Wochen an der Luft gelagert, stabil sind. Dieses Verhalten macht auch den Mechanismus der Ostwaldreifung unwahrscheinlich, auch wenn deren deutlich schmalere Größenverteilung zur Verringerung der Alterungsgeschwindigkeit führt.

Um ausschließen zu können, dass die breite und asymmetrische Partikelgrößenverteilung durch ein sehr ungleichmäßiges Wachstum mit reduzierten Pd Atomen stattfindet, wurden im Folgenden Pd-NP, welche mit 50 mM NaOH synthetisiert wurden, als Wachstumskeime genutzt. Im Mischer wurde anschließend die überschüssige NaOH der Pd-NP Lösung mit HCl neutralisiert. Dabei wurde davon ausgegangen, dass pro reduzierten Pd²⁺ ein OH⁻ für die Oxidation des Ethylenglykols verbraucht wurde. Die zeitliche Entwicklung der Streukurven ist in Abb. 32 gezeigt.

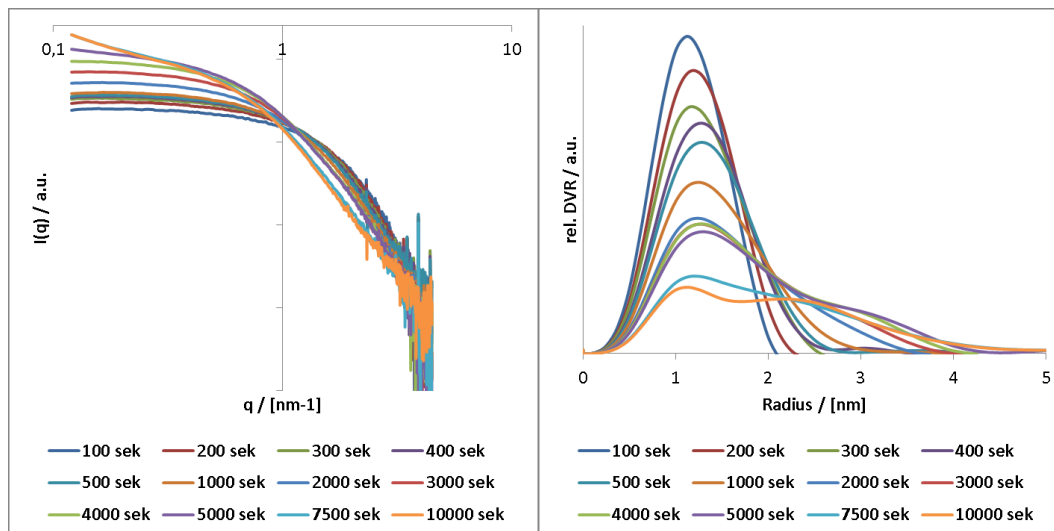


Abb. 32: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und Zugabe von HCl zur Neutralisation überschüssiger NaOH

Es lässt sich ein ähnliches Verhalten für die Verläufe der Streukurven erkennen, wie bei der Partikelsynthese mit 10 mM NaOH. Gleiches gilt ebenfalls für die Verläufe der simulierten Größenverteilungen. Allerdings laufen die Prozesse unter diesen Bedingungen schneller ab als bei der Reduktion mit geringen Mengen NaOH. Dies deutet darauf hin, dass die Zunahme der Partikelgröße nicht mit einer erneuten Reduktion einhergeht, wie es beim Ätzmechanismus ($\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$) stattfindet, denn diese sollte eine ähnliche Geschwindigkeit aufweisen wie im Versuch mit 10 mM NaOH. Eine weitere Erklärung der Zunahme der Partikelgröße über die Zeit ist die Koaleszenz von Partikeln. Die TEM-Bilder für die Pd-NP mit 10 mM bzw. 20 mM NaOH zeigen jedoch keine polykristallinen Partikel (siehe Abb. 12). Dies könnte dadurch zustande kommen, dass die koaleszierten Partikel durch eine Umlagerung zum Messzeitpunkt nicht mehr als solche erkennbar sind. [71] Umlagerungen treten auf, weil die Oberfläche und somit das Energieniveau von polykristallinen Partikeln höher ist als das von optimal aufgebauten Partikeln. Diese Umlagerungen sind jedoch bisher selten beobachtet worden, was vor allem an der schweren Nachweisbarkeit liegt. Eine weitere mögliche Erklärung der Ergebnisse wäre, dass die Pd-NP selbst Einfluss auf die Reduktion nehmen (Autokatalyse) und deshalb die Reduktion der durch Ätzung gebildeten Pd-Ionen hier schneller abläuft als beim Versuch mit 10 mM NaOH, wo zu Beginn weniger Pd-NP gebildet werden. Da Pd-NP sehr gute Reduktionskatalysatoren sind, ist die autokatalytische Aktivität der NP bei der Reduktion der Pd^{2+} denkbar. Um dies zu untersuchen, wurden wie im vorhergehenden Versuch monodisperse Pd-NP (50 mM NaOH) als Wachstumskeime genutzt und dann anstelle von Säure mit Pd-Salz-Lösung gemischt.

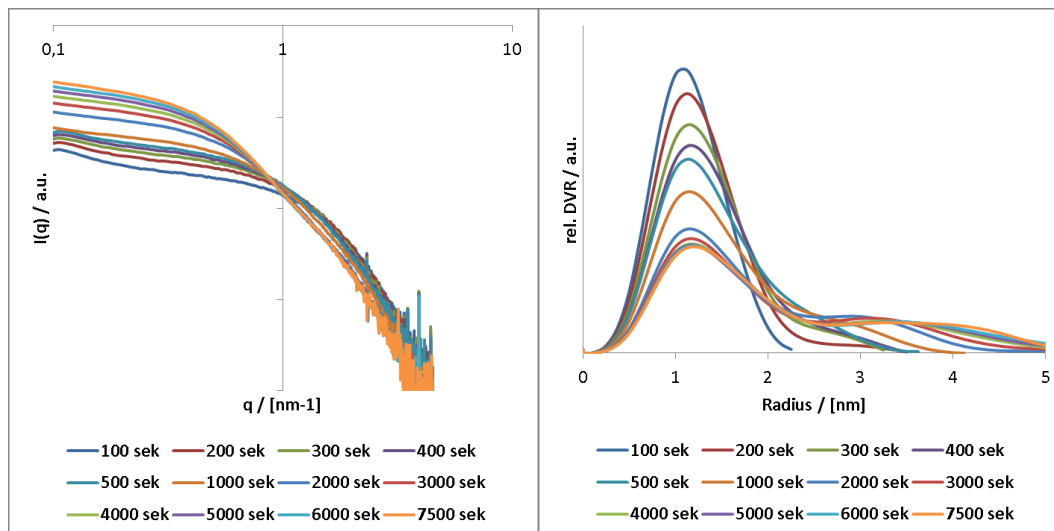


Abb. 33: Zeitliche Änderung von Streukurve und vol.-gew. Größenverteilung für 90 °C und Zugabe von Pd-Salz Lösung

Dieser Versuch zeigt sowohl bei den Streukurven als auch bei den simulierten Größenverteilungen einen vergleichbaren zeitlichen Verlauf, wie im Versuch mit der Säurezugabe beobachtet.

Ein Unterschied ist die schnellere Bildung großer Partikel bei der Zugabe von Salz (Abb. 34) und eine größere maximale Partikelgröße von etwa 5 nm in der simulierten Größenverteilung. Gut zu erkennen beim Vergleich von Partikelanzahl und Invariante ist, dass bei Säurezugabe die Anzahl der Partikel über die Zeit abnimmt, die Invariante jedoch relativ konstant bleibt. Dies spricht dafür, dass es unter Reaktionsbedingungen nicht zu einem starken Anstieg an gelösten Pd-Ionen kommt. Bei der Salzzugabe kommt es ebenfalls zu einer Abnahme der Partikelanzahl wie bei der Säurezugabe. Im weiteren Verlauf bleibt sie relativ konstant, obwohl noch über den gesamten Messzeitraum das vorhandene Salz reduziert und in die NP eingebaut wird, was an der permanent steigenden Invariante zu erkennen ist.

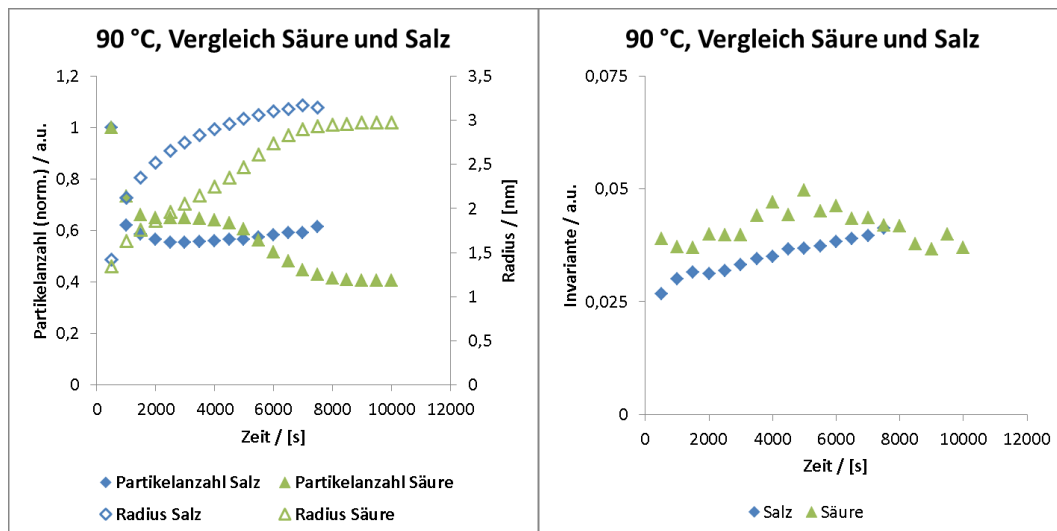


Abb. 34: Zeitliche Veränderung von Guinieradius und der norm. Partikelanzahl für 90 °C bei Zugabe von Pd-Salz bzw. HCl zur Neutralisation (links); Zeitliche Veränderung der Invariante (rechts)

Die Versuche mit der Zugabe von Pd-Salz und HCl zu einer Pd-NP enthaltenden Lösung konnten keinen eindeutigen Hinweis liefern, ob die Reifung durch Ätzung der Pd-NP oder die Koaleszenz für die Zunahme der Partikelgröße bei geringen Konzentrationen von NaOH verantwortlich ist. Wahrscheinlich ist, dass eine Überlagerung von beiden Prozessen stattfindet.

3.5 Einfluss der Säuremenge auf Änderung der Partikelgröße

Wie die *in-situ*-Untersuchungen mit dem SAXS zeigten, ändert sich die Partikelgröße der Pd-NP, wenn das freie NaOH neutralisiert wird. Da durch das geringe Volumen der Messzelle keine weiteren Analysen zugänglich waren, wurden im Batchversuch zuerst Keime synthetisiert und dann mit unterschiedlichen Mengen an HCl versetzt. Die dabei erhaltenen Partikel wurden weitere 3 h bei 90 °C im Argonstrom behandelt und anschließend mit dem TEM vermessen. Die erhaltenen Aufnahmen und die entsprechenden Größenverteilungen sind in Abb. 35 dargestellt.

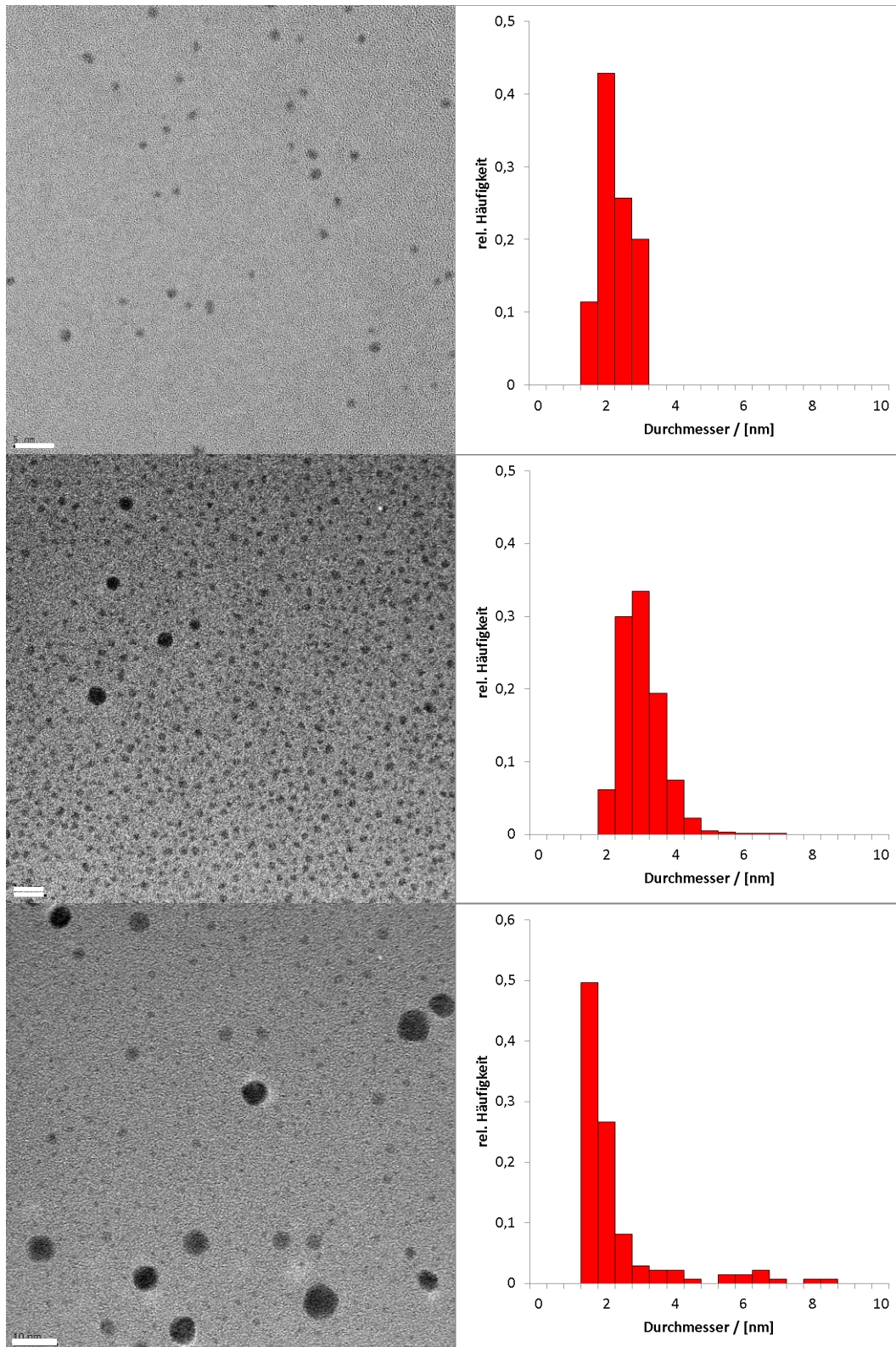


Abb. 35: TEM Bilder, Maßstab: 10 nm und Histogramme, oben - Keime, mitte - 10 mM HCl, unten - 50 mM HCl

Die Ergebnisse bestätigen die *in-situ*-SAXS-Messungen und zeigen deutlich das Verschwinden von kleinen Partikeln und die Bildung von großen Partikeln nach Säurezugabe. Da es selbst bei einer Konzentration von 50 mM HCl und der Bildung von bis zu 8 nm großen Partikeln keine Hinweise auf Agglomerate gibt, sondern auch diese Größen aus Einkristallen bestehen, wie am Beispiel in Abb. 36 zu erkennen, macht es einen Reifungsprozess als wachstumsbestimmenden Schritt wahrscheinlich. Dieser wurde bei der Bildung von Pd-NP durch Photoreduktion auch von Harada et al. postuliert. [72]

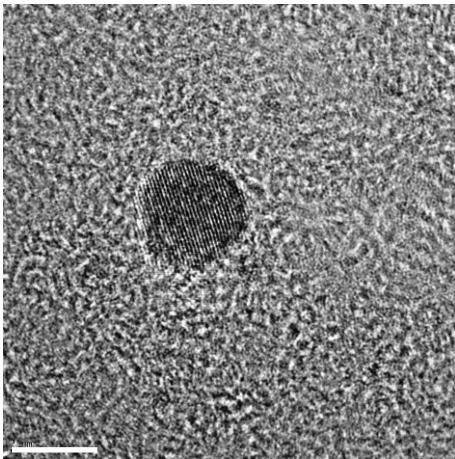


Abb. 36: HRTEM der Netzebenen eines Pd-NP, Maßstab 5 nm

Hierbei scheint jedoch nicht, wie von Xiong et al. für das Auflösen von in ihrem Fall verzwilligten Pd-NP postuliert, [70], die alleinige Anwesenheit von Cl und O₂ auszureichen. Denn während die bei 50 mM NaOH hergestellten NP in der Syntheselösung keine Tendenz zum Altern zeigen, lösen sich die NP welche bei 10 mM oder 20 mM NaOH hergestellt wurden, langsam wieder auf. So konnte bei den mit 10 mM NaOH hergestellten Pd-NP bereits nach einer Woche wieder 20% des Palladiums als Pd²⁺ nachgewiesen werden. Die Versuche mit der Säurezugabe zeigten außerdem, dass bei einer größeren Menge an verfügbaren Hydronium-Ionen die Geschwindigkeit der Reifung zunimmt, dies führt in einem vergleichbaren Zeitintervall zu größeren Partikeln. Diese Beobachtungen und die deutliche Absenkung des Redoxpotentials von Palladium (0,915 V) in Anwesenheit von Chlorid-Ionen (0,62 V) legen nahe, dass eine bestimmte Konzentration an Hydronium-Ionen für die Ätzung der Pd-NP notwendig ist.

3.6 Phasentransfer

Nachdem die Synthese von Pd-NP in Ethylenglykol in Anwesenheit von PVP untersucht wurde, sollte eine Möglichkeit gefunden werden, den sperrigen Stabilisator zu entfernen. Das PVP kann sowohl negative Auswirkungen auf die katalytischen Aktivität der NP als auch auf das Heterogenisieren der NP haben. [73] [74]

Um dies zu erreichen gibt es mehrere Möglichkeiten: Der Stabilisator kann z.B. chemisch abgebaut werden oder durch einen stärkeren energetischen Stabilisator vollständig von der Oberfläche verdrängt werden. Da sich PVP jedoch thermisch nur schwer abbauen lässt (Abs. 5.2.3) und die Partikel nach Entfernen des PVP noch katalytisch aktiv sein sollen, was mit dem Einsatz starker energetischer Stabilisatoren nicht vereinbar ist, wäre der Phasentransfer eine geeignete Möglichkeit. Hierbei wird durch die Überführung der Pd-NP in eine Phase, die kein PVP aufnimmt, erreicht, dass kein PVP mehr an der NP-Oberfläche adsorbiert ist. In der Literatur sind bereits einige Beispiele für einen solchen Phasentransfer beschrieben, wobei NP aus verschiedenen Elementen mit einer Vielzahl von Stabilisatoren genutzt wurden [75] [76] [77]. Für Pd-NP wurde dieser Prozess in modifizierter Form von Rao *et. al.* angewendet [78], jedoch wurden im Gegensatz zu dieser Arbeit die NP ohne Stabilisatoren in der polaren Phase hergestellt, da der Phasentransfer und die Synthese als eine Ein-Topf-Reaktion durchgeführt wurden. Hier sollte jedoch die Extraktion von PVP stabilisierten Pd-NP untersucht werden.

Die Partikel wurden nach SAV 6.5.1 hergestellt, wobei NaOH-Konzentrationen von 10 mM, 20 mM und 50 mM NaOH genutzt wurden. Die so erhaltenen Partikel wurden dann nach SAV 6.5.4 extrahiert. Dabei konnten deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben beobachtet werden. Während sich für die 50 mM NaOH-Probe die EG-Phase innerhalb von zwei Stunden vollständig entfärbte, war sowohl die 10 mM als auch die 20 mM EG-Lösung auch nach 48 h noch nicht entfärbt. Eine Temperaturerhöhung von 25 °C auf 100 °C im Druckrohr führte zwar zur vollständigen Entfärbung der EG-Phase, jedoch zu keiner Anreicherung der NP im Toluol. Stattdessen bildete sich an der Grenzfläche beider Phasen ein schwarzer Film, welcher sich in keinem gängigen Lösungsmittel löste.

Die folgenden Abbildungen zeigen Streukurven (Abb. 37) und eine TEM Aufnahme (Abb. 38) der Pd-NP in Ethylenglykol und nach der Extraktion in Toluol. Bei den Streukurven vor und nach der Extraktion der 50 mM NaOH-Probe in Toluol-Phase sind kleine Unterschiede festzustellen. So nimmt die Intensität bei größeren q -Werten ($>2,5 \text{ nm}^{-1}$) etwas schneller ab,

was für eine leichte Partikelgrößenzunahme spricht, was auch durch die Auswertung der TEM Aufnahmen bestätigt wird.

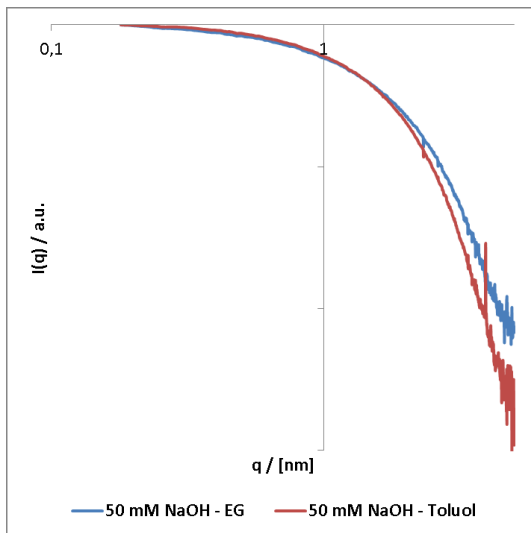


Abb. 37: Streukurven, Extraktion von Pd-NP aus der EG Synthese Lösung mit 50 mM NaOH und 60 mM PVP(Monomer), mit Toluol mit 100 mM C₁₂-Amin bei Raumtemperatur

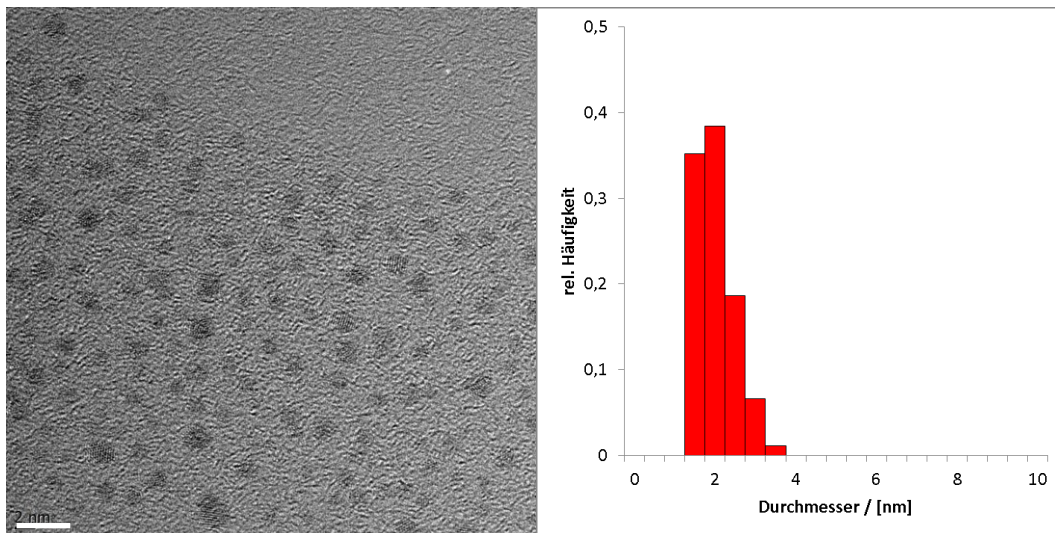


Abb. 38: TEM Aufnahme, Maßstab: 5 nm und Histogramm, Extraktion von Pd-NP aus der EG Synthese Lösung mit 50 mM NaOH und 60 mM PVP(Monomer), mit Toluol mit 100 mM C₁₂-Amin bei Raumtemperatur

Zusätzlich könnte das Verschwinden von sehr kleinen Pd-Clustern (<0,5 nm) diese Änderung verursachen. In den Ausgangslösungen konnten bei HAADF (High-angle annular dark field) Aufnahmen (Abb. 39) gelegentlich Pd-Cluster beobachtet werden, welche nur Bruchteile

eines Nanometers groß sind. Beim Vergleich der TEM-Bilder der Pd-NP in der EG-Phase (Abb. 12) und im der im Toluol sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

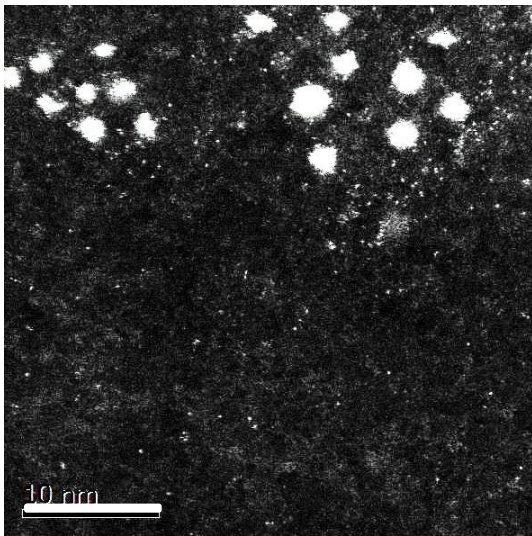


Abb. 39: HAADF Aufnahme von Pd-NP bei 50 mM NaOH, Maßstab: 10 nm,

Diese Pd-Cluster konnten in der Toluol-Phase nicht beobachtet werden. Das bedeutet nicht, dass diese Cluster nicht mehr vorhanden sind, denn diese Cluster lassen sich nur unter optimalen Bedingungen bildlich darstellen und waren auch bei den Proben in EG nicht jedes Mal nachweisbar. Jedoch konnte in keiner der untersuchten Pd/C₁₂-Amin Proben ein Hinweis auf sie gefunden werden.

Beim Vergleich der Extraktionen der Pd-NP-Lösungen mit geringeren NaOH-Konzentrationen zeigt sich, dass bei der Extraktion die Partikelgröße einen großen Einfluss hat. Die Streukurven der Pd-NP nach 24 h Extraktion bei 100 °C in der Ethylenglykol-Phase als auch in der Toluol-Phase unterscheiden sich deutlich von der Streukurven der Ausgangslösungen (Abb. 40).

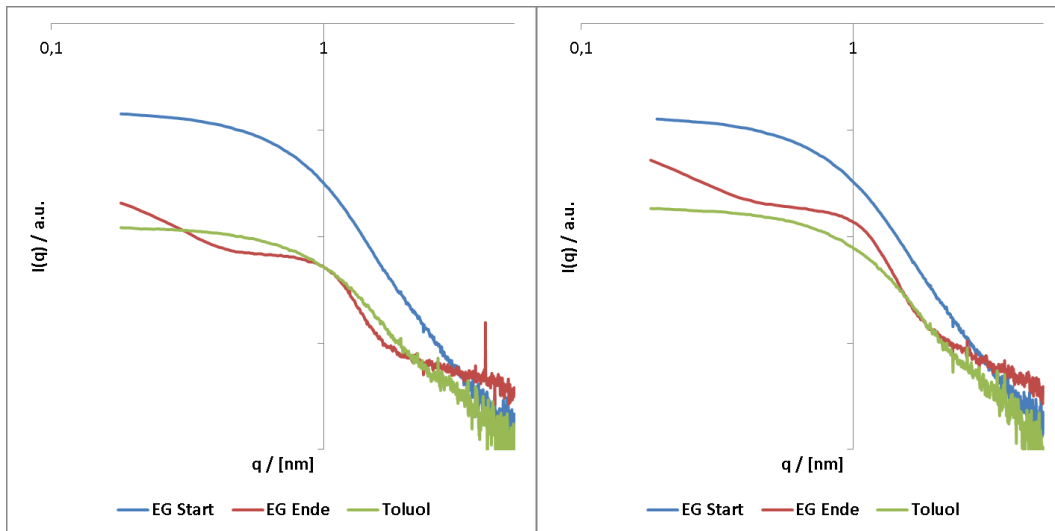


Abb. 40: Streukurven, Extraktion von Pd-NP aus der EG Synthese Lösung mit 10 mM - links bzw. 20 mM - rechts NaOH und 60 mM PVP(Monomer), mit Toluol mit 100 mM C₁₂-Amin bei Raumtemperatur

Mit Hilfe der IFT-Methode ließ sich für die Kurven der Ethylenglykol-Phase nach der Extraktion bei 10 mM und 20 mM NaOH keine Anpassung vornehmen. Die Simulationen der Partikelgrößenverteilungen für die Ausgangslösungen zeigen ein Maximum bei 2,8 nm (10 mM NaOH) bzw. 2,6 nm (20 mM NaOH), wobei beide Verteilungen eine Schulter zu kleineren Partikelgrößen zeigen. Die Simulationen für die in Toluol extrahierten Partikel haben ihr Maximum bei 1,0 nm, hier ist bei beiden Proben jedoch auch ein geringer Anteil größerer Partikel festzustellen (Schulter auf der rechten Seite). Deshalb wurden von den NP in beiden Phasen TEM Aufnahmen angefertigt. Die TEM-Bilder in Abb. 41 zeigen ein ähnliches Bild wie die Streukurven. Es ist zu erkennen, dass in der EG Phase der Anteil an großen Partikeln deutlich höher ist als in der Toluol-Phase. Das spricht dafür, dass die kleinen Pd-NP entweder durch das Amin stärker oder durch das PVP schwächer koordiniert werden als die großen Pd-NP. Eine stärkere Stabilisierung von Pt-NP durch Amine wurde bereits von Yang *et. al.* beschrieben. [79]

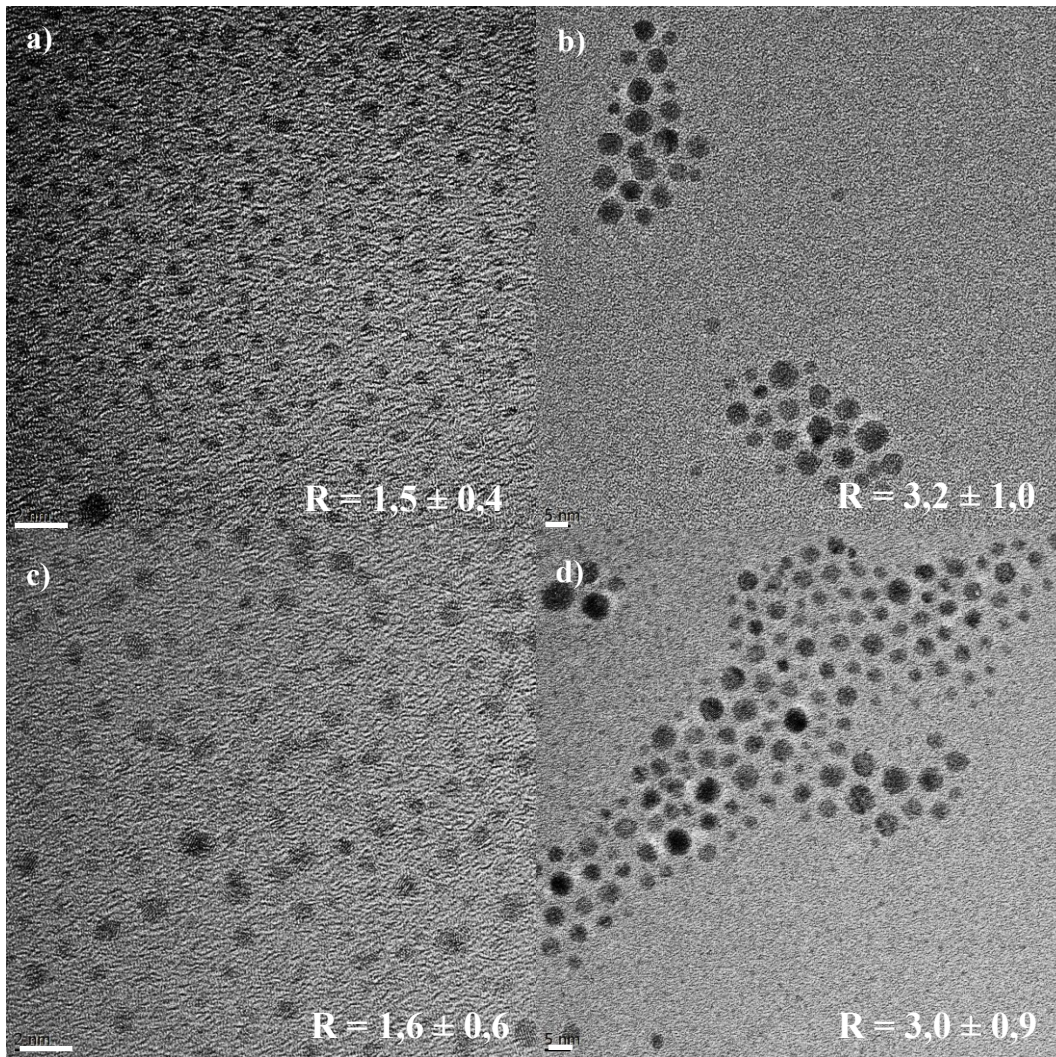


Abb. 41: TEM Bilder von Pd-NP nach der Extraktion aus der EG-Phase, a) 10 mM NaOH – Toluol, b) 10 mM NaOH – EG, c) 20 mM NaOH – Toluol, d) 20 mM NaOH – EG, Maßstab: 5 nm

Gegen eine stärkere Stabilisierung der kleineren NP durch Amin Liganden spricht, dass auch nach der Extraktion immer noch Pd-Cluster in der Ethyleneglykol-Phase nachweisbar sind (Abb. 42). Denn wäre die Bevorzugung von kleineren Nanopartikeln durch die Amin-Liganden nur ein stetiger Trend, so müssten als erstes die deutlich unter 1nm großen Pd-Cluster extrahiert werden.

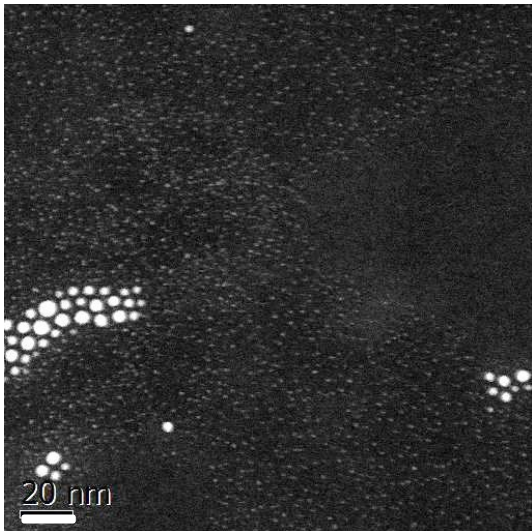


Abb. 42: HAADF Aufnahme von Pd-NP bei 20 mM NaOH in EG, nach Extraktion, Maßstab: 20 nm

Eine Erklärung für diese Beobachtungen wäre eine unzureichende Stabilisierung für Pd-Cluster im Toluol, so dass die extrahierten Cluster im Toluol zu ähnlichen Größen wie die bereits vorhandenen Pd-NP wachsen. Eine weitere Erklärung wäre, dass es sich nicht um einen linearen Trend handelt, sondern bei einer bestimmten Partikelgröße ein Optimum für die Stabilisierung erreicht wird, weil z.B. bei optimaler Größe das Verhältnis von Platzbedarf des Liganden und Partikeloberfläche zu einer besonders dichten Besetzung dieser führt. [80]

3.7 Zusammenfassung

Mit Hilfe der durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Pd-NP aus einem Tetrachloropalladat-Präkursor nicht nach dem von LaMer postuliertem Mechanismus erfolgt. Dies führt dazu, dass sich die Partikelgröße nicht über eine Änderung der Geschwindigkeit der Reduktion der Pd²⁺ Ionen steuern lässt. Vielmehr liegt der Schlüssel zur Steuerung der Partikelgröße in der Konkurrenz zwischen Reduktion des Salzes und Oxidation der Partikel. Die Oxidation lässt sich dabei zwar sehr stark zurückdrängen, in dem eine bestimmte Konzentration an NaOH in der Syntheselösung überschritten wird, jedoch lassen sich auch bei hohen NaOH-Konzentrationen keine unterschiedlichen Partikelgrößen herstellen. Es erfolgt stets die Bildung von Partikeln mit ca. 1 nm Radius, da bei hohen NaOH-Konzentrationen die Keimbildung stark bevorzugt ist. Auch durch den Einsatz von Semi-Batch und kontinuierlichem Verfahren ließ sich in den durchgeführten Experimenten keine Trennung von Keimbildung und Keimwachstum erzielen. Durch die *in-situ* SAXS-Messungen konnte gute Einblicke in das Zusammenspiel der ablaufenden Prozesse gewonnen

werden. Die Messungen zeigten deutlich, dass aus den bereits gebildeten kleinen Pd-NP durch Zugabe von Säure ähnliche Partikelgrößenverteilungen gebildet werden, wie bei der Reduktion bei niedrigen NaOH-Konzentrationen.

Die Ergebnisse aus der Untersuchung der Partikelbildung sind in dem in Abb. 43 dargestellten postulierten Mechanismus zusammengefasst. Bei Anwesenheit von OH-Ionen kommt es zur sehr schnellen Bildung kleiner Nanopartikel, welche aus einem Keimbildungs- und Wachstumsprozess hervorgehen (NaOH), hierbei startet die Reaktion abhängig von der Menge des eingesetzten Stabilisators schon bei sehr niedrigen Temperaturen. Mit diesem Prozess starteten alle Partikelbildungen in dem untersuchten Parameterraum, denn ohne die Zugabe von NaOH wurde keine Partikelbildung beobachtet. Dass diese Partikel für hohe NaOH/Pd-Verhältnisse ab einer bestimmten Größe nicht weiter wachsen, könnte neben sterischen Effekten durch die Stabilisatoren z.B. auch durch die Polarisation der Oberfläche und den daraus resultierenden abstoßenden Coulomb-Wechselwirkungen erklärt werden.

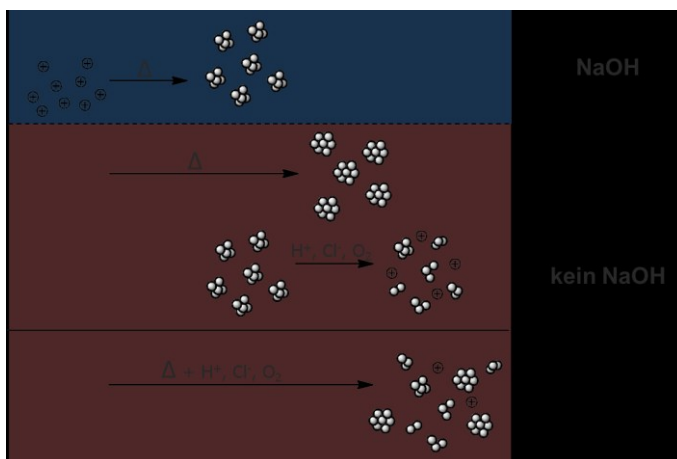


Abb. 43 Postulierter Mechanismus der Pd-Nanopartikelbildung

Wird ein bestimmtes Verhältnis an OH⁻ zu [PdCl₄]²⁻ unterschritten, so kommt es bevor das gesamte Pd²⁺ reduziert ist, zur Destabilisierung der kolloidalen Lösung (kein NaOH). Ab diesem Zeitpunkt laufen zwei Prozesse gleichzeitig ab, einerseits das Partikelwachstum, welches unter diesen Bedingungen aber stark verlangsamt ist und andererseits eine Ätzung der Nanopartikel. Beim Partikelwachstum scheint unter den veränderten Bedingungen in Lösung, die unter hohen OH⁻ Konzentrationen beobachtete Wachstumsbarriere nicht mehr zu existieren, was theoretisch den Zugang zu monodispersen größeren Pd-NP erlauben sollte, gleichzeitig findet unter diesen Reaktionsbedingungen auch die Auflösung der Partikel statt. Die so neu zur Verfügung gestellten Pd-Ionen werden dann wieder reduziert und stehen somit

für ein erneutes Wachstum bzw. eine erneute Keimbildung zur Verfügung. Es kommt also zu einer Überlagerung von mindestens drei Prozessen, der Keimbildung, dem Keimwachstum und der Ätzung. Das Ablaufen weiterer Prozesse, wie z.B. der Koaleszenz konnte durch die erhaltenen Ergebnisse nicht vollständig ausgeschlossen werden. Durch diese Überlagerung kommt es dazu, dass auch nach längeren Reaktionslaufzeiten Pd-Ionen und kleine Pd-NP nachweisbar sind und es nicht zur Ausbildung monodisperser großer Pd-NP kommt.

Dieses Verhalten ist untypisch für NP der Platinmetalle, so konnten in der Arbeitsgruppe mit Iridium, Platin, Ruthenium und Rhodium monodisperse Nanopartikel beliebiger Größe aus den analogen Chloro-Komplexen synthetisiert werden. Jedoch ist nur für Palladium eine so starke Absenkung des Redoxpotentials ($\Delta E=0,3V$) in Anwesenheit von Chlorid-Ionen zu verzeichnen, so dass es zu einer Oxidation der Partikel bereits bei milden Bedingungen kommt. Um monodisperse Palladium-NP unterschiedlicher Größe herzustellen kann man z.B. mit $Pd(NO_3)_2$ als Präkursor arbeiten, jedoch reichen schon geringe Mengen an Chlorid z.B. im Polyol um die Synthese zu stören.

4. Nanopartikeltrennung

4.1 Stand der Technik

Wie die Ergebnisse aus Kapitel 3 gezeigt haben, ist die Herstellung streng monodisperser Nanopartikel mit dem Polyolsystem und dem Tetrachloropalladat-Präkursor nur begrenzt möglich. Gleichzeitig führen an die Synthese anschließende Präparierungsschritte, wie der Phasentransfer oft zu Verbreiterungen der Partikelgrößenverteilung. Eine Möglichkeit trotzdem monodisperse Nanopartikel zu erhalten ist eine nachfolgende größen-spezifische Trennung. Ein Vorteil der Trennung ist, dass über diesen Weg unterschiedliche Partikelgrößen zugänglich wären, bei denen die NP bei gleichen Synthesebedingungen hergestellt wurden. So lässt sich der Größeneinfluss z.B. auf die Katalyse isoliert untersuchen, da gezeigt wurde, dass auch annähernd gleichgroße NP bei unterschiedlichen Synthesebedingungen unterschiedliche katalytische Aktivitäten zeigen. [81]

In der Literatur sind verschiedene potentielle Möglichkeiten beschrieben um eine größen-selektive Trennung der Nanopartikel durchzuführen. Im Folgenden sollen diese Methoden kurz vorgestellt werden, die einen Zugang zu den größen-selektiv getrennten Nanopartikeln ermöglichen, d.h. rein analytische Methoden werden vernachlässigt.

Bei der Sedimentation werden die Partikel aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichten getrennt. Generell wird zwischen der statischen und der dynamischen Sedimentation unterschieden. Die statische Sedimentation stellt die wohl einfachste Möglichkeit dar, da hier außer der natürlichen Gravitation keine weitere Triebkraft genutzt wird, um Nanopartikel größen-selektiv zu trennen. Jedoch ist diese Methode sehr zeitaufwendig und besitzt nur eine geringe Auflösung und hohe Trenngrenzen. Bei der dynamischen Sedimentation wird die Trennkraft mit Hilfe einer Zentrifuge erzeugt, wodurch der Zeitaufwand stark verringert wird. Um jedoch kleine Nanopartikel aufzutrennen, ist ein sehr hoher präparativer Aufwand erforderlich. Es werden sehr komplexe Lösungsmittelgemische und Lösungsmittelschichtungen verwendet, die Aufnahme der getrennten Partikel ist umständlich und selbst bei 300000 g werden mehrere Stunden für die Trennung benötigt.[82] [83] [84]

Bei der Filtration erfolgt die Trennung an porösen Membranen hauptsächlich auf Grund des Siebeffekts und bei dichten Membranen auf Grund der Löslichkeit in der Membran. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die gute Zugänglichkeit zu großen Probenvolumina und der

geringe Zeitaufwand bei einem verhältnismäßig geringen Energieaufwand. [85] [86] Ein entscheidender Nachteil dieser Methode ist, dass auf Grund des relativ geringen Angebotes an Membranen kaum eine Anpassung an das Trennproblem stattfinden kann und für die Abtrennung jeder Fraktion eine neue Membran und somit eine weitere Filtration durchgeführt werden muss. [87] Ein zusätzliches Problem bei Membranverfahren ist, dass Wechselwirkungen mit der Membran unterdrückt werden müssen, ohne die Nanopartikel zu passivieren.

Eine weitere Methode zur präparativen Nanopartikeltrennung ist die Elektrophorese. Die Triebkraft hierbei ist die elektrophoretische Mobilität, also ihre Bewegung in einem elektrischen Feld und ihr Diffusionskoeffizient im Trägermedium. [88] [89] [90] Neben der hohen Auflösung ist der größte Vorteil der Methode der sehr einfache Aufbau. Nachteilig sind neben dem hohen Zeit- und Arbeitsaufwand auch das geringe Trennvolumen und die Zugabe von Hilfselektrolyten. Diese werden meist im großen Überschuss zugegeben und enthalten funktionelle Gruppen, welche mit der Nanopartikeloberfläche wechselwirken. Das bedeutet, dass nach der Trennung noch weitere Aufarbeitungsschritte folgen müssen, welche die fein eingestellte Partikelgrößenverteilung wieder zerstören können. Besonders hervorzuheben ist unter den elektrophoretischen Methoden die kontinuierliche Flusselektrophorese. Sie ist im apparativen Aufbau zwar etwas komplexer als die klassische Gelelektrophorese, dafür fallen die arbeitsintensiven Schritte wie Vorbereitung und Aufarbeitung fast vollständig weg. [91]

Die Größenausschlusschromatographie gehört zu den ersten Methoden, die zur größen-spezifisch Partikel-trennung eingesetzt wurden. Sie weist neben dem relativ hohen apparativen Aufwand einen weiteren elementaren Nachteil auf. So beruht die Trennkraft und somit die Auflösung auf der Wechselwirkung zwischen Probe und stationärer Phase. [92] Das bedeutet, dass die Partikel fast vollständig passiviert werden müssen, damit sie die Säule wieder verlassen. [93] Dadurch können die getrennten Partikel aber nicht ohne Aufarbeitung und somit mögliche Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung in Folgeprozessen eingesetzt werden.

Ein großes Potential für die größen-selektive Trennung besitzen die Feld-Fluss-Fraktionierungsmethoden, insbesondere die Asymmetrische-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4). Entwickelt wurde diese Technik 1966 von Giddings. [94] Der größte Unterschied dieser Systeme zur Chromatographie besteht darin, dass es bei dieser Methode keine stationäre Phase gibt. Anstelle einer Säule wird für die Trennung ein Kanal, mit einer Höhe

von maximal 500 μm in dem senkrecht zur Strömungsrichtung ein Kraftfeld ausgerichtet ist, genutzt. In Abb. 44 ist das Prinzip der AF4 gezeigt. Für die Realisierung des Kraftfeldes gibt es verschiedene Möglichkeiten, z.B. ein elektrisches Feld, Schwerfeld, Temperaturgradient oder ein Strömungsfeld. Ein großer Vorteil dieser Technik liegt in der Möglichkeit, die Trennkraft zu variieren, wodurch die Methode in einem weiten Größenbereich einsetzbar ist, ohne Änderungen an der Hardware (wie z.B. Säulentauch bei der GPC) vornehmen zu müssen.

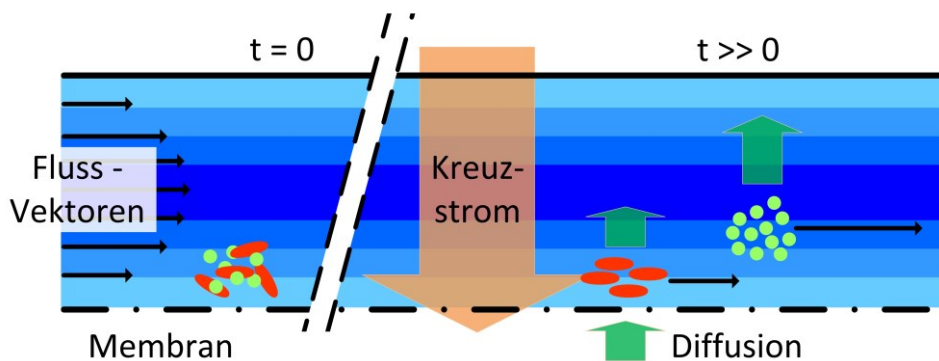


Abb. 44: Prinzip AF4

Die Trennung der Partikel erfolgt bei allen Feld-Fluss-Fraktionierungsmethoden durch das angelegte Kraftfeld und die entgegen gerichtete Diffusion. Formel 15 zeigt, dass sich die Partikel bei einem konstanten Querfluss (\dot{V}_x) je nach Diffusionskoeffizient (D) in unterschiedlichen mittleren Entfernungen zur Unterseite des Kanals l befinden.

$$l = \frac{D}{\dot{V}_x} \quad (15)$$

Der Diffusionskoeffizient (D) ist nach der Stoke-Einstein Gleichung im Trennsystem direkt abhängig vom hydrodynamischen Radius (R_H), da die Viskosität des Lösungsmittels (η) und die Temperatur (T) als konstant angenommen werden können. Der hydrodynamische Radius ist dabei aber nicht der Nanopartikelradius, sondern die Summe aus hydrodynamischem Nanopartikelradius und Radius der Ligandenhülle.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (16)$$

Da sich in dem Kanal eine laminare Strömung und somit ein parabolisches Strömungsprofil ausbildet, bewegen sich die Partikel schneller, je weiter sie von der Membran entfernt sind. Die Abhängigkeit der Retentionszeit von den unterschiedlichen Parametern der Trennung, beschreibt die Giddings-Gleichung. [95]

$$t_R \sim \frac{R_H \pi \eta w^2}{kT} \frac{\dot{V}_x}{\dot{V}_K} \quad (17)$$

Neben dem hydrodynamischen Radius (R_H) beeinflusst auch das Verhältnis von Querfluss (\dot{V}_x) zu Kanalfluss (\dot{V}_K) die Retentionszeit linear, während die Kanalhöhe (w) sogar im Quadrat eingeht.

4.2 AF4 Anlage

Die Messungen wurden an einem Gerät von Postnova analytics mit der Bezeichnung AF2000 AT (Abb. 45) durchgeführt. Als Membran wurde eine regenerierte Cellulose Membran mit einem Cut-off von 5 kDa des Typs Nadir C005F genutzt. Der Kanal war 29 cm lang und 5 cm breit und hatte eine Höhe von 500 μm . Als online-Detektor wurde der Jasco MD-2010plus multi Wellenlängendetektor mit einem Messbereich von 240 bis 600 nm und einer Küvettenlänge von 1 cm genutzt. Das Zeitintervall zwischen zwei Messungen beträgt 2 s. Als Eluent wurde Ethanol für die Versuche mit PVP als Stabilisator eingesetzt, bei den Versuchen mit Dodecylamin wurde Toluol verwendet.

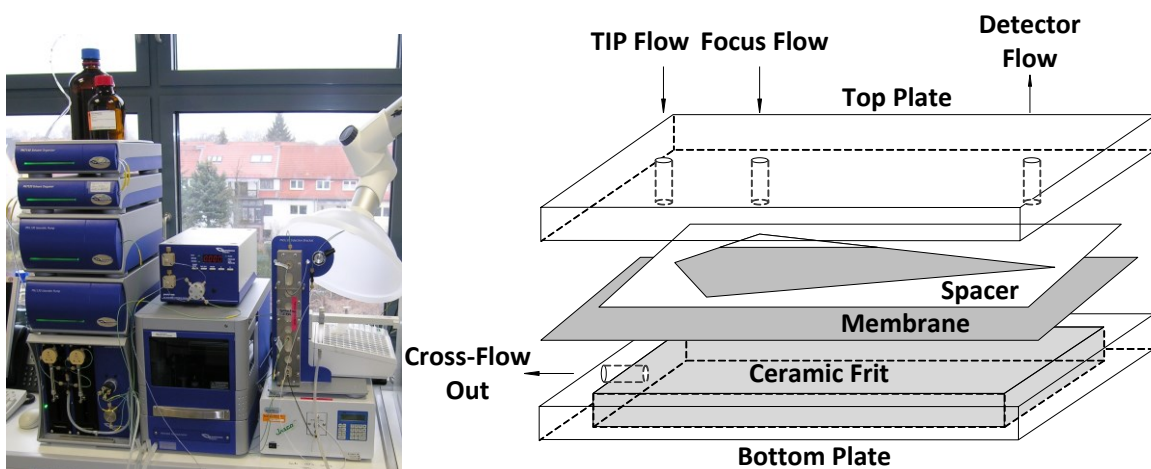


Abb. 45: AF2000 AT von Postnova analytics mit Explosionszeichnung des Trennkanals

4.3 Trennung von Pd/PVP

Aus der Literatur sind bereits Arbeiten bekannt, die erfolgreiche Nanopartikeltrennungen in Anwesenheit von Polymeren durchführen. So waren Thünemann *et. al.* in der Lage in Anwesenheit von Carboxydextran Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanostäbchen mit Durchmessern von 1,2 - 1,7 nm und Längen von 7 – 30 nm zu trennen. Sie hatten dabei jedoch große Schwierigkeiten, ihre TEM- und SAXS-Daten zu korrelieren. [96] Cho und Hackley beschrieben die Trennung von Goldnanopartikeln in Anwesenheit von Thiol- endfunktionalisiertem Polyethylenglycol. [97] Dabei trennten sie 30 nm große Goldsphären von 60 nm großen, die sie vorher einzeln hergestellt und zusammengegeben haben.

Die in dieser Arbeit standardmäßig hergestellten PVP-stabilisierten Pd-NP, wurden für die ersten Trennversuche genutzt. Als Lösungsmittel wurde Ethanol verwendet. In Abb. 46 ist ein unter optimierten Flussbedingungen aufgenommenes Fraktogramm von V02 (10mM NaOH, 100 °C) und PVP zu sehen. Die Partikelgrößenverteilung dieser Probe war am inhomogensten und somit das scheinbar einfachste Trennproblem. Gut zu erkennen, ist der VOID-Peak (scharfer Peak nach ca. 3 min), welcher aus nicht getrennten Material bzw. sehr großen Strukturen besteht. Daran anschließend ist der ROI-Peak (Room of Interest) zu erkennen. Hier wird das zu dieser Zeit eluierte Material durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten getrennt.

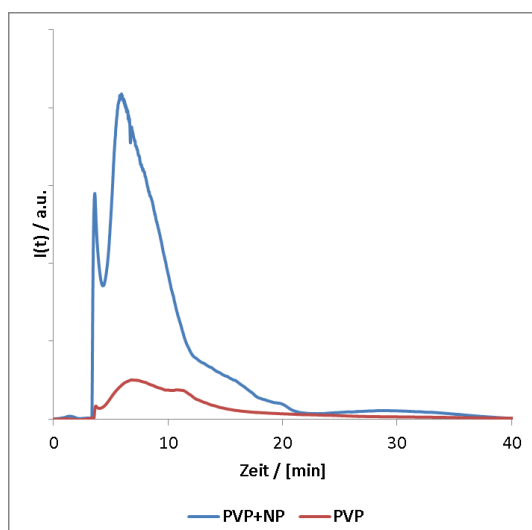


Abb. 46: Fraktogramme von Pd/PVP (V02) und PVP K-30 bei Wellenlänge von 300 nm

Es ist gut zu erkennen, dass die Kurve für die Pd-NP intensiver ausgeprägt ist, was an der stärkeren Adsorption der NP bei 300 nm liegt. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass der zeitliche

Verlauf der Kurven (Maximum, Ende Elution der Probe) sehr ähnlich ist. Dies deutet darauf hin, dass die Trennung durch die Größenverteilung des Polymers bestimmt wird. Um diese Annahme zu prüfen, wurden mit Hilfe eines Fraktionssammlers mehrere Fraktionen geschnitten und mit dem SAXS vermessen. Die Streukurven sind in Abb. 47 dargestellt, die zugehörigen Daten über die Zeitintervalle der Fraktionen und deren Guinier-Radius sind in Tab. 9 zusammengestellt.

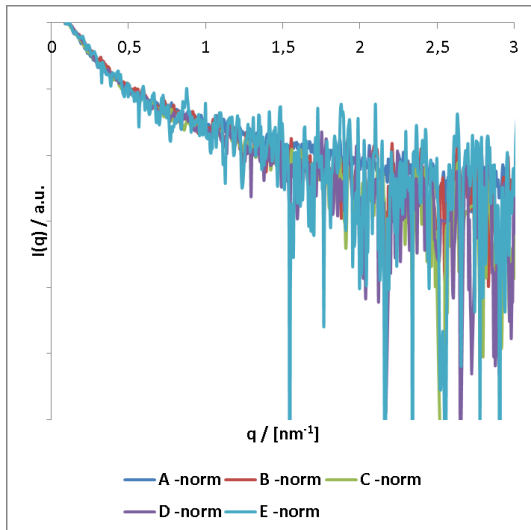


Abb. 47: normalisierte Streukurven der Trennung von Pd/PVP

Die Streukurven wurden normalisiert um sie trotz der unterschiedlichen Konzentrationen der Fraktionen optisch miteinander vergleichen zu können. Es ist erkennbar, dass die Kurvenverläufe nahezu identisch sind, was auch die ermittelten Guinier-Radien zeigen.

Tab. 9: Zeitintervalle und Guinier-Radien für Trennung Pd/PVP

Sample	Zeitintervall min	Guinier-Radius nm
A	Ausgang	3,31
B	6,5-10,5	3,23
C	10,5-12	3,30
D	12-13,5	3,28
E	13,5-15	3,31

Die SAXS Ergebnisse zeigen, dass es in diesem System nicht möglich ist die Nanopartikel hinsichtlich ihrer Größe aufzutrennen. Ein möglicher Grund ist, dass die Größenverteilung des

PVP die der Nanopartikel überlagert, da hier die Unterschiede des Hydrodynamischen Durchmessers deutlich größer sein können. Wie bereits beschrieben ist die Anwesenheit von PVP notwendig um die NP zu stabilisieren (Abs. 3.1.7). In der Literatur finden sich Angaben über einen hydrodynamischen Durchmesser von etwa 30 nm für PVP K30 in Wasser, [98] für Ethanol gibt es keine Werte. Es muss jedoch beachtet werden, dass das PVP, sobald es mit z.B. Nanopartikeln wechselwirkt deutlich dichtere Konformationen annehmen kann. [98] Weiterhin ist nicht bekannt, ob pro PVP-Molekül mehr als ein Nanopartikel stabilisiert wird oder ob ein NP mit mehr als einem PVP-Molekül wechselwirkt. [99] Neben dem Verhältnis von Stabilisator zu NP [100] kann auch der pH-Wert entscheidend sein, welche Art von Stabilisierung der in Abb. 48 dargestellten Varianten vorliegt. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Trennungen ist der Durchmesser der hier verwendeten NP deutlich geringer, was zu einer höheren Anfälligkeit der Methode führt.

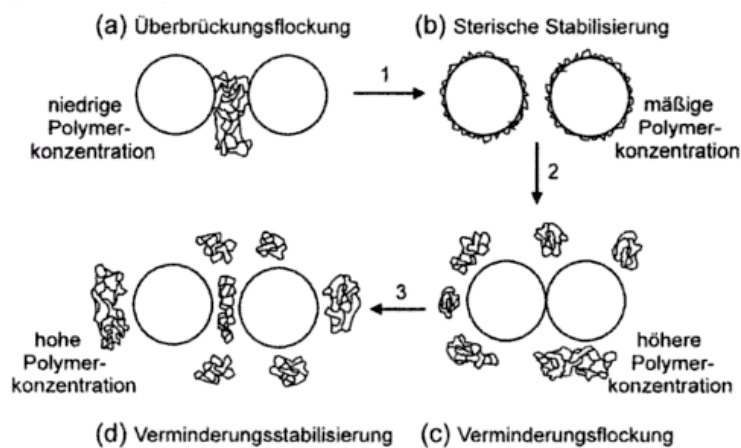


Abb. 48: Stabilisierungs- und Flockungswirkung von Polymeren [59]

4.4 Trennung von Pd/C₁₂-Amin

Um eine Trennung auf Grund der Größenverteilung der Nanopartikel zu erhalten, wurde der polymere Stabilisator PVP durch C₁₂-Amin mittels der in Abs. 3.5 beschriebenen Prozedur ersetzt. Die Stabilisierung mit C₁₂-Amin hat mehrere Vorteile; es hat keine eigene Größenverteilung, es besitzt nur eine Koordinationsstelle womit eine überbrückende Stabilisierung ausgeschlossen wird und es neigt nicht zur Bildung stabiler Superstrukturen. Weiterhin sind Amine relativ schwache koordinierende energetische Stabilisatoren [101] [102], welche eine katalytisch Anwendung der NP nach der Trennung nur wenig behindern sollte. [103]

Da V09 (50 mM NaOH, 100 °C) nur über eine schmale Partikelgrößenverteilung verfügt und die Extraktion größerer NP mit C₁₂-Amin nicht zufriedenstellend funktioniert, wurde durch eine Behandlung bei 100 °C den Pd/C₁₂-Amin Partikeln eine Verbreiterung der Größenverteilung induziert. Diese wurde anschließend charakterisiert (Abb. 49).

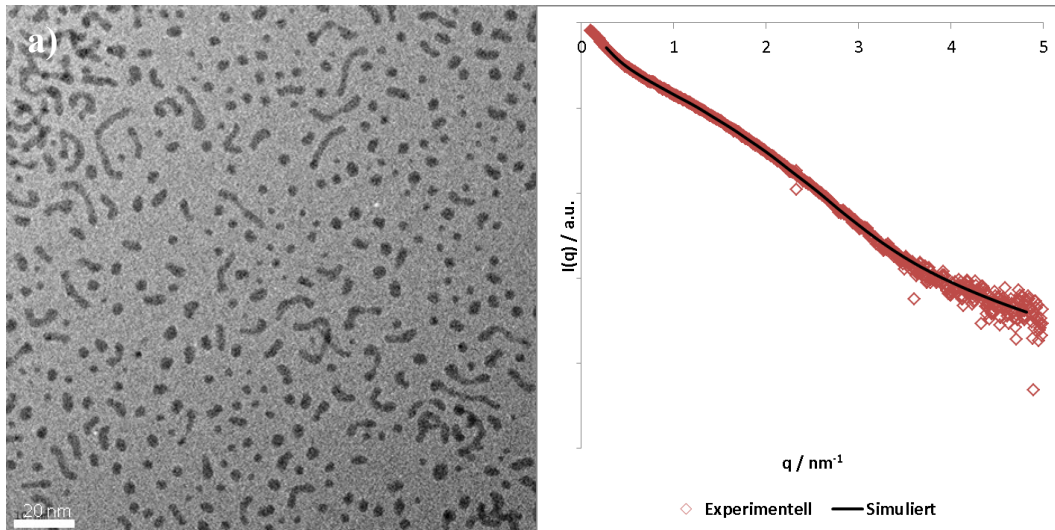


Abb. 49: a) TEM Bild der mit C₁₂-Amin stabilisierten Pd-NP (Maßstab 20 nm), b) und die zugehörige Streukurve samt Fit

Das TEM Bild zeigt eine breite Größenverteilung der NP und gleichzeitig starke Unterschiede in der Morphologie der Partikel. So liegen neben annähernd kugelförmigen Partikeln auch erdnussförmige und schlangenförmige Aggregate vor, welche aus mehreren einzelnen Sphären zusammengesetzt sind (Abb. 50).

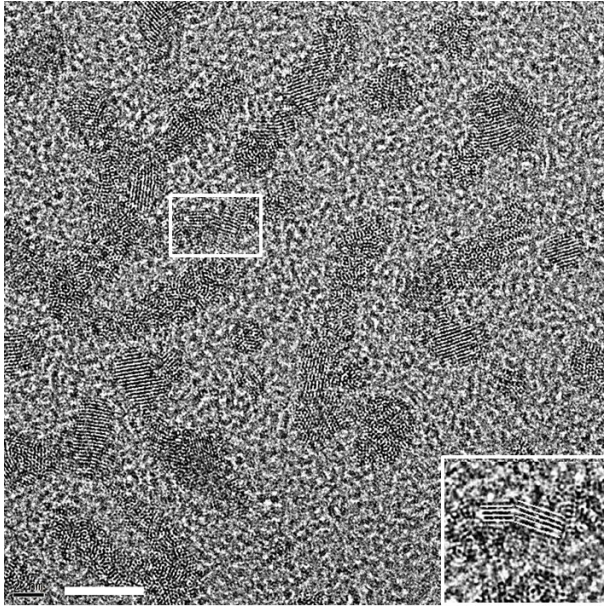


Abb. 50 HRTEM mit sichtbaren Netzebenen der einzelnen Kristallite

Die Auswertung der TEM-Bilder ergab einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 4 nm. Die zugehörige Streukurve ist in Abb. 49b zu sehen, mit der simulierten Streukurve der durch die IFT-Methode ermittelten Größenverteilung. Das Maximum der vol.-gew. Größenverteilung liegt bei 2,8 nm. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse beider Methoden sind die Ergebnisse in Abb. 51 übereinander dargestellt.

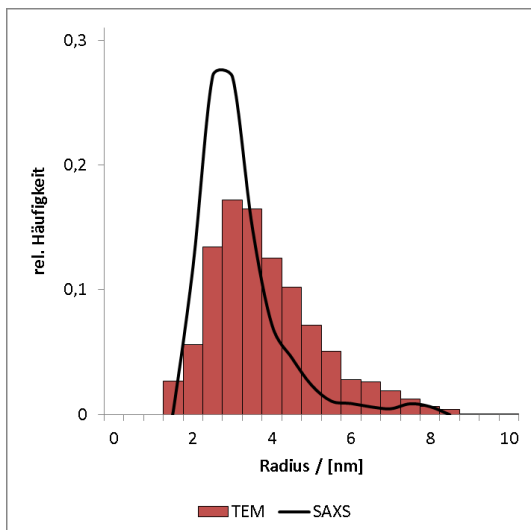


Abb. 51: Vergleich TEM, SAXS Ergebnisse für Pd/C₁₂-Amin

Beide Größenverteilungen stimmen gut überein, vor allem unter Berücksichtigung, der Probleme der SAXS-Auswertung für starke Abweichungen in der Morphologie (siehe 6.4.1). Das stark ausgeprägte Maximum bei 2,7 nm für die vol.-gew. Größenverteilung lässt sich

dadurch erklären, dass es sich bei den größeren Strukturen um agglomerierte Sphären handelt, welche denselben Durchmesser besitzen wie die einzeln vorliegenden Sphären (ca. 2,7 nm).

Die Trennung der Pd/C₁₂-Amin wurde mit Toluol als Eluent durchgeführt. Die NP sind zwar auch in Ethanol dispergierbar, jedoch werden sie in diesem Fall nicht ausreichend durch das C₁₂-Amin stabilisiert. Dadurch können sie sich während der Trennung zusammenballen und an der Membran haften bleiben. In Abb. 52a sind Fraktogramme der Trennung von Pd/C₁₂-Amin zu sehen, die mit optimierten Einstellungen der Flussraten der verschiedenen Pumpen (Abb. 52b) erhalten wurden.

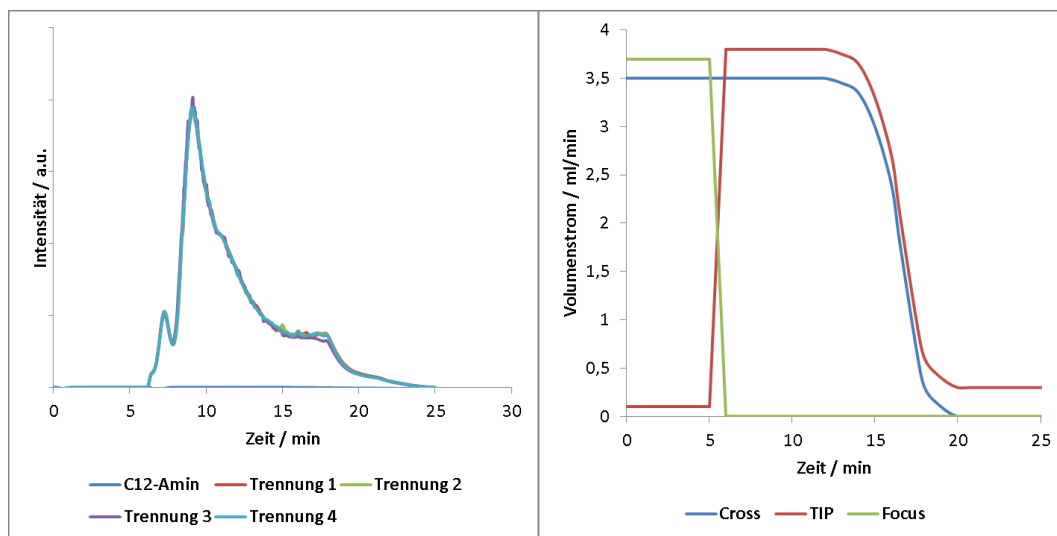


Abb. 52: a) Fraktogramme der Pd/C₁₂-Amin und von C₁₂-Amin bei 350 nm, b) Profil der Volumenströme

Die Fraktogramme zeigen, wie reproduzierbar die Trennung ist. Gleichzeitig ist ein deutlicher Unterschied zum Fraktogramm des reinen C₁₂-Amins sichtbar, da es während der Trennung über den Permeatstrom vollständig ausgetragen wird. Dies zählt auch zu den Vorteilen dieser Trennmethode, dass niedermolekulare Verunreinigungen wie z.B. der überschüssige Stabilisator abgetrennt werden. Dies belegen auch die in Abb. 53 gezeigten ¹H NMRs, hierfür wurden jeweils 6 mg Probe in 2 ml d₆-Benzol gelöst. Im Gegensatz dazu benötigen andere Trennmethoden zum Teil sogar Hilfssubstanzen für die Trennung, z.B. die Elektrophorese.

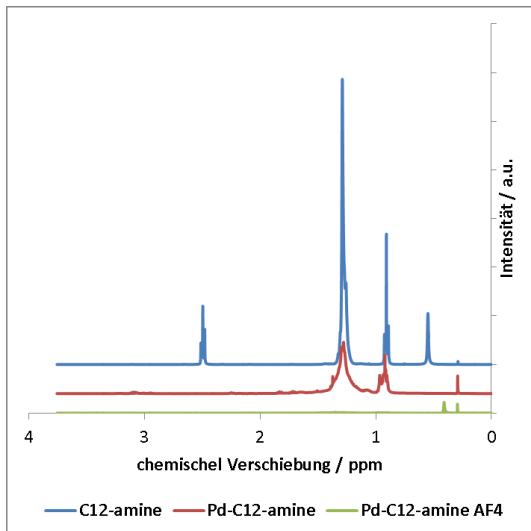


Abb. 53: ^1H NMR Spektren von C_{12} -Amin, Pd/ C_{12} -Amin vor und nach der Trennung in d_6 -Benzol

Während vor der Trennung noch deutliche Signale für C_{12} -Amin gefunden werden können, ist nach der Trennung kein Amin mehr nachweisbar. Dies spricht dafür, dass zur eigentlichen Stabilisierung der NP eine geringere Menge an C_{12} -Amin als zum Phasentransfer eingesetzt wurde.

Für den Nachweis der Trennung werden 9 Fraktionen mit einem Zeitintervall von je 30 s geschnitten. Da das Probenvolumen pro Injektion sehr klein ist, wurde die Trennung 20 -mal wiederholt. Die UV/Vis-Profile (Abb. 54) der Pd-NP der einzelnen Fraktionen zeigen deutliche Unterschiede. Diese Farbänderungen können als Hinweis für unterschiedliche Partikelgrößen gelten. [104] [105]

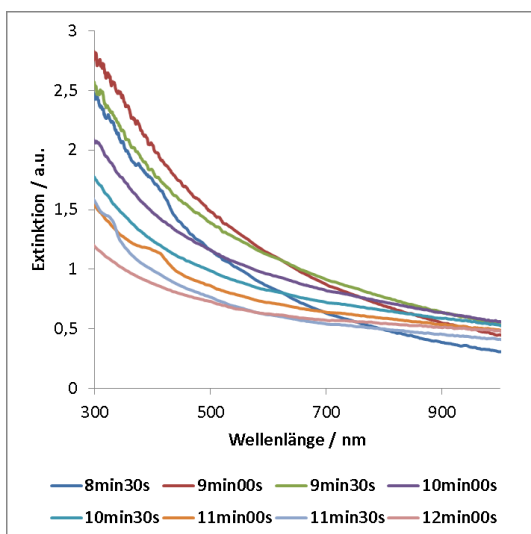


Abb. 54: UV/Vis- Spektren der 9 gesammelten Pd-NP Fraktionen. B (8,5min-9min), C (9min-9,5min), D (9,5-10min), E (10min-10,5min), F (10,5min-11min), G (11min-11,5min), H (11,5min-12min), I (12min-12,5min)

Da Pd-NP jedoch keine charakteristischen Plasmonbanden wie Gold und Silber besitzen, ist eine Größenabschätzung mittels UV/Vis-Daten nicht möglich. Daher wurden die einzelnen Fraktionen mit SAXS und TEM vermessen. Die Streukurven sind in Abb. 55a dargestellt. Beim Vergleich der Streukurven lassen sich bereits optisch Unterschiede im Intensitätsverlauf feststellen. So fällt die Intensität der Streukurven der später eluierten NP schon bei kleineren q -Werten ab. Bei der Auftragung der Streukurven als Guinierplot (Abb. 55) zeigen sich noch weitere Unterschiede, so ist für die früh eluierten Proben auch bis zu sehr kleinen q -Werten kein Abweichen vom lineare Verhalten der Kurven erkennbar und der Anstieg des linearen Fits ist für diese Proben kleiner.

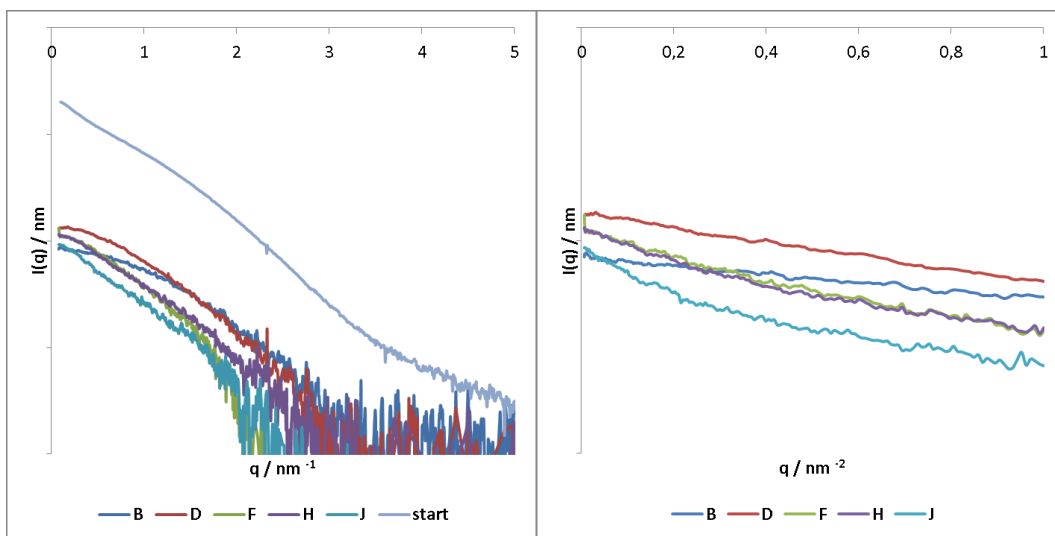
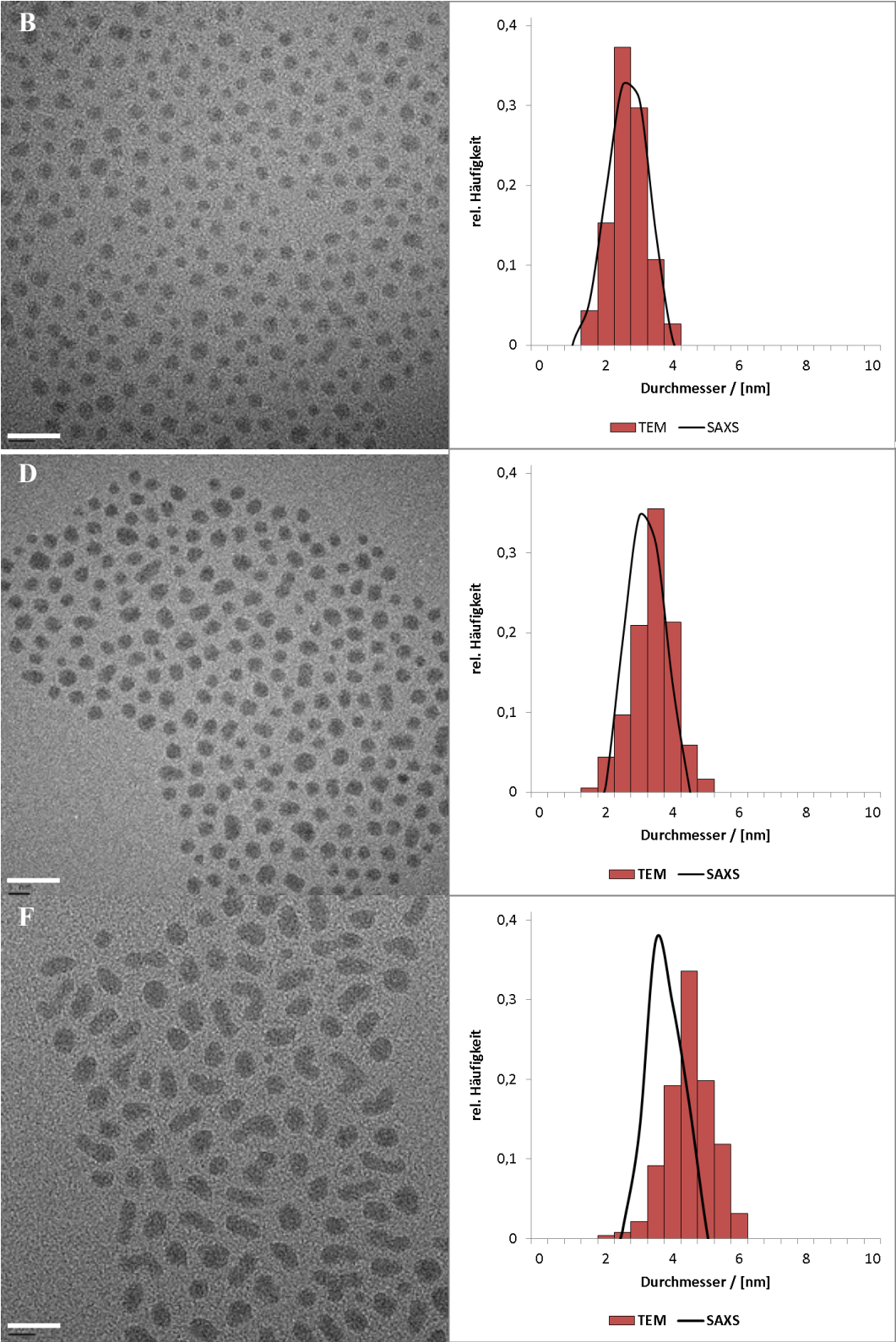


Abb. 55: a) Streukurven der mittels AF4 gesammelten Pd-NP Fraktionen, b) die korrespondierenden Guinier Plots

Diese Unterschiede zwischen den Streukurven korrelieren sehr gut mit den UV/Vis Ergebnissen und zeigen, dass die verschiedenen Fraktionen unterschiedlich große NP enthalten. Gleichzeitig weisen die genannten Unterschiede in den Streukurven darauf hin, dass die Partikelgröße mit steigender Elutionszeit zunimmt. Neben der Größenbestimmung nach Guinier wurde auch die vol.-gew. Größenverteilungen mit der IFT-Methode ermittelt. Dies war jedoch nicht für alle Fraktionen möglich, da die NP Konzentration zu den späteren Elutionszeiten stark abnimmt, wodurch die Anpassung durch das geringe Signal-Rausch-Verhältnis unmöglich wurde. Die Ergebnisse der SAXS-Untersuchungen sind in Tab. 10 aufgeführt.

Neben den SAXS-Untersuchungen wurden auch TEM-Messungen durchgeführt, um die Trennung der Partikelgrößen zu bestätigen. Repräsentative Bilder der einzelnen Fraktionen sind in Abb. 56 dargestellt.



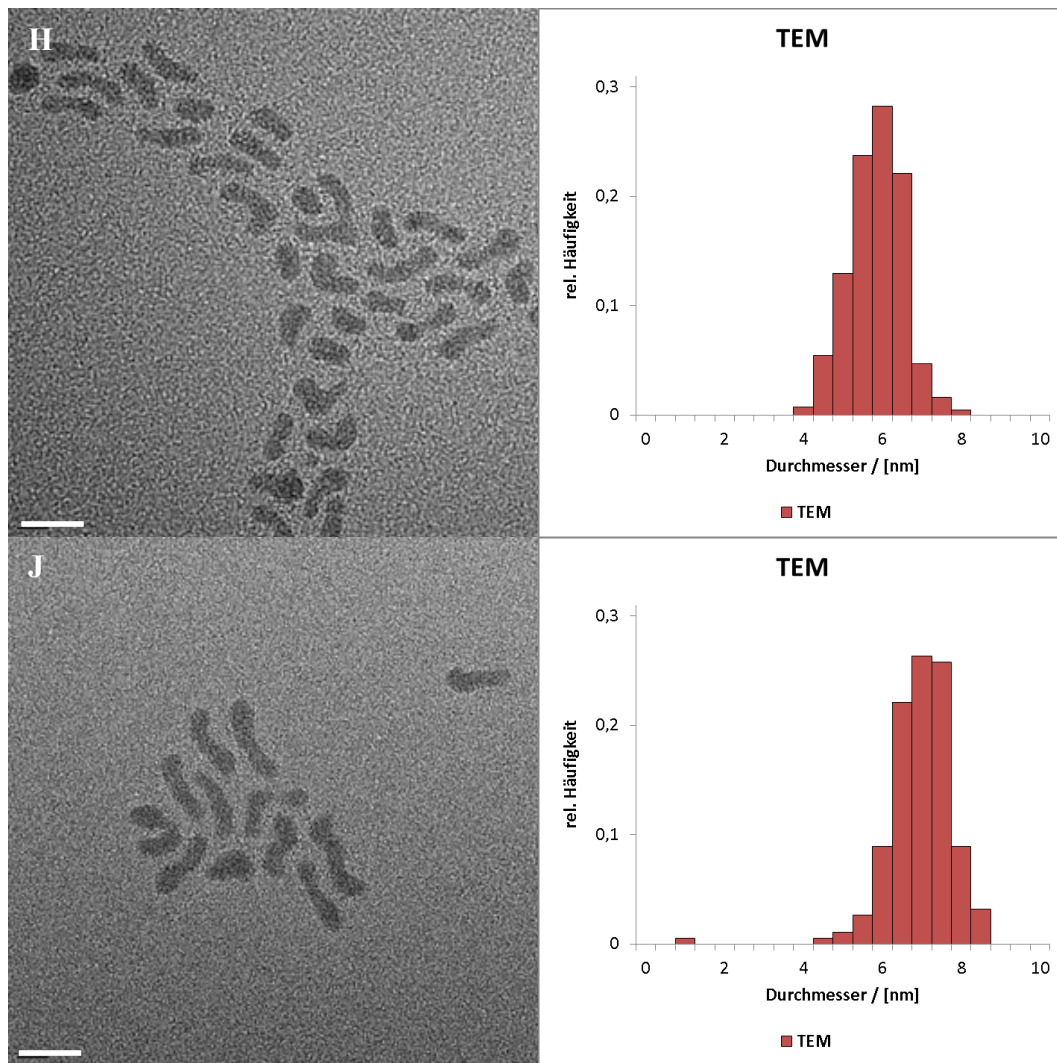


Abb. 56: TEM Bilder der Fraktionen B, D, F, H, J, Maßstab: 10 nm und die korrespondierenden Histogramme mit vol.-gew. Größenverteilung (wenn vorhanden)

Die TEM-Bilder zeigen, dass die Polymorphie der einzelnen Fraktionen gegenüber der Ausgangsprobe stark abgenommen hat. Die Form der Partikel ändert sich von sphärisch für Fraktionen B und D, über erdnussförmig und sphärisch für Fraktion F hin zu schlangenförmig für Fraktionen H und J. Zusätzlich ist eine Zunahme in der Agglomeration der Partikel zu erkennen. Während in Probe B und D die NP fast ausschließlich als einzelne Kristallite vorliegen, nimmt die Anzahl der Aggregate pro NP von F zu J stetig zu, wie durch die zunehmende Länge der Strukturen zu erkennen ist. Die mittels TEM ermittelten Daten sind den SAXS-Daten in Tab. 10 gegenübergestellt.

Tab. 10: Vergleich der TEM und SAXS Auswertungen für die einzelnen Fraktionen der Trennung von Pd/C₁₂-Amin (S – sphärisch, P – erdnussförmig, R – schlangenförmig)

Fraktion	Retentionszeit /[min]	HRTEM				SAXS	
		\varnothing /[nm]	σ (σ/\varnothing)	Zirkularität	Form	$2 \cdot R_g$ /[nm]	$2 \cdot R_{max}(D_V R)$ /[nm]
Ausgang	Ausgang	4	1,4 (35%)	0,88	S+P+R	8,0	2,7
B	8,5-9	3,2	0,4 (13%)	0,95	S	2,9	2,5
D	9,5-10	3,5	0,5 (14%)	0,89	S	3,7	2,7
F	10,5-11	4,6	0,7 (16%)	0,68	S+P	5,0	3,5
H	11,5-12	6,2	0,8 (13%)	0,58	P+R	5,9	---
J	12,5-13	7,2	1 (14%)	0,49	R	7,3	---

Der in Klammern dargestellte Prozentwert ist der Variationskoeffizient. Er ist das Ergebnis der Normierung der Standardabweichung auf den Mittelwert und stellt ein Maß für die Polydispersität einer NP Probe dar. In der Literatur werden mehrere Definitionen der Monodispersität aufgeführt, je nachdem ob es sich um mechanistische oder präparative Arbeiten handelt. In präparativen Arbeiten und im Handel ist 15% als Grenze festgelegt, [106] [107] in einigen Arbeiten muss diese Grenze auch nur für 95% der Partikel zutreffen, um den Einfluss von Ausreißern zu minimieren. [108] In dieser Arbeit wurden alle Partikel für die Berechnung der Variation berücksichtigt, da es ja das Ziel der entwickelten Methode sein soll, Ausreißer abzutrennen und stabile NP Lösungen zu erhalten.

Die dargestellten Werte für TEM und SAXS zeigen, dass mit der entwickelten AF4-Methode die Trennung von Pd/C₁₂-Amin auf Grund der Größe / Form der NP möglich ist. Für die Fraktionen B und D ist ein leichter Anstieg der Partikelgröße für alle Methoden zu größeren Retentionszeiten zu erkennen. Beim TEM von 3,2 nm zu 3,5 nm, bei den SAXS Daten von 2,9 nm zu 3,5 nm nach der Guinier Methode und von 2,5 nm zu 2,7 nm für die IFT Methode.

Gleichzeitig bleibt die Zirkularität sehr hoch (0,95 bzw. 0,89), was die optische Auswertung der Bilder bestätigt, da nahezu nur Sphären in den Fraktionen enthalten sind. Dies trifft auch für die Ausgangsprobe zu, deren Zirkularität nur geringfügig niedriger ist (0,88). Es zeigt, dass nur ein geringer Teil der Partikel bei der Temperaturbehandlung agglomeriert ist. Für Fraktion F nimmt dann die Zirkularität stark ab (0,68), gleichzeitig steigen die über SAXS und TEM (4,6 nm) bestimmten Größen, wobei auffällt, dass eine Diskrepanz zwischen dem Guinierwert (5,0 nm) und dem IFT-Wert (3,5 nm) auftritt. Dies kann dadurch begründet sein, dass hier neben unterschiedlichen Partikelgrößen auch unterschiedliche Partikelformen vorliegen. Des Weiteren fällt auf, dass diese Fraktion als einzige nicht das Kriterium für Monodispersität erfüllt. Der Grund hierfür könnte in der Analysenmethode liegen, da mit dem TEM nur ein zweidimensionales Bild der Partikel erzeugt wird. Während Sphären aus jedem Betrachtungswinkel gleich aussehen und für die schlangenförmigen Partikel eine andere Orientierung als die Auflage mit der Längsseite sehr unwahrscheinlich ist, muss bei den erdnussförmigen Partikeln die räumliche Orientierung der Partikel auf dem TEM-Grid berücksichtigt werden (siehe Abb. 57). Hingegen bei der Trennung in der AF4 ist die räumliche Orientierung veränderbar und somit wird die Trennung durch den hydrodynamischen Schwerkraftradius bestimmt. Es ist also davon auszugehen, dass auch diese Fraktion monodispers ist, jedoch ein Teil der erdnussförmigen Partikel nur als nahezu sphärisch abgebildet wird.

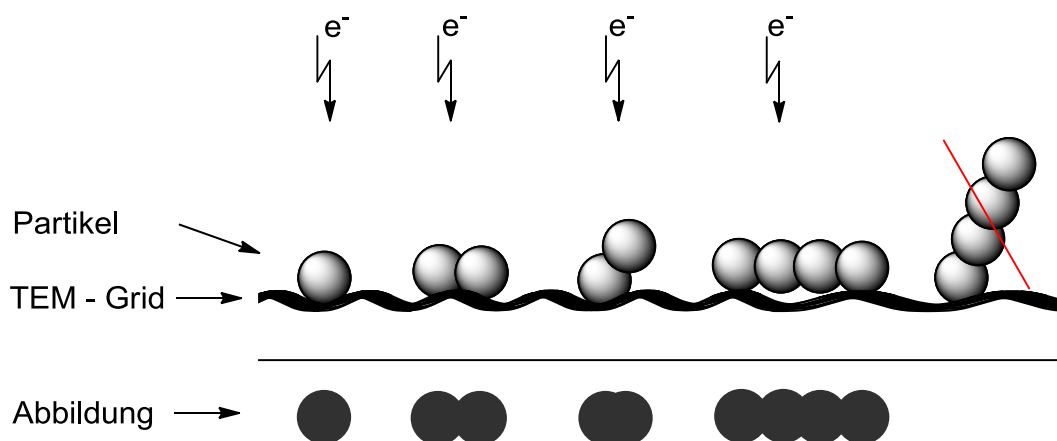


Abb. 57: Schema zum Einfluss der räumlichen Orientierung der NP auf dem TEM-Grid auf die TEM Messung

Auch für die späteren Fraktionen ist eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse von TEM und SAXS festzustellen. Die IFT-Ergebnisse fehlen für diese Fraktionen, da durch das starke Rauschen der Streukurven keine Anpassung mehr möglich war.

Die größten Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden werden für die Ausgangsprobe erhalten, was der Ungenauigkeit der SAXS-Auswertung bei starken Polydispersitäten zuzuschreiben ist. Es konnte allerdings mit beiden Methoden nachgewiesen werden, dass die gesammelten Fraktionen unterschiedlich große Pd-NP enthalten. Dabei nimmt mit zunehmender Retentionszeit auch die mittlere Größe der NP in den Fraktionen zu, was sehr gut mit der Flow-Field-Theorie übereinstimmt. Um zu überprüfen, ob die Trennung nur auf Grund der unterschiedlichen hydrodynamischen Radien stattfindet, wurden auch Rh-NP Proben, deren Größe ähnlich den Pd-NP ist und deren Stabilisierung ebenfalls mit C12-Amin erfolgte, mittels AF4 getrennt.

Die dafür benötigten Rh-NP wurden mit der Polyol-Methode in semi-Batch Ansätzen hergestellt. Dann wurde bei 25 °C der Phasentransfer durchgeführt und das PVP durch C₁₂-Amin ersetzt. Anschließend wurden die Proben mit TEM charakterisiert. Die Bilder und die zugehörigen Histogramme sind in Abb. 58 dargestellt.

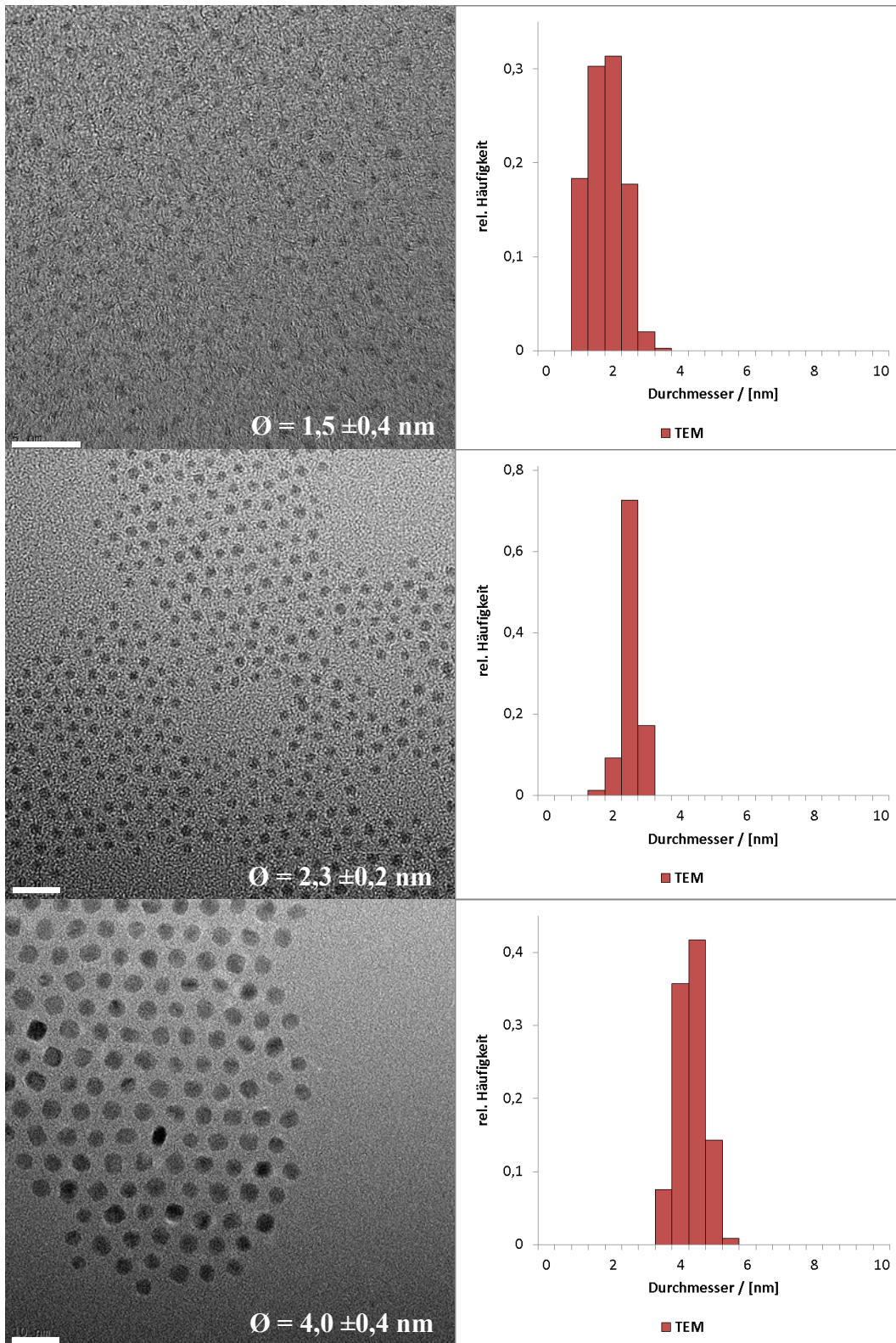


Abb. 58: TEM Bilder, Maßstab: 10 nm und zugehörige Histogramme von Rh/C₁₂-Amin Nanopartikeln aus dem semi-Batch

Die Rh-NP Proben wurden dann einzeln, unter den für die Pd-NP Trennung optimierten Bedingungen getrennt (Abb. 52b). Die Fraktogramme der Proben sind in Abb. 59 dargestellt.

Alle drei Fraktogramme zeigen nur sehr schmale Peaks, was auch nach den TEM-Bildern zu erwarten war. Mit zunehmender Partikelgröße verschiebt sich der ROI-Peak zu höheren Retentionszeiten.

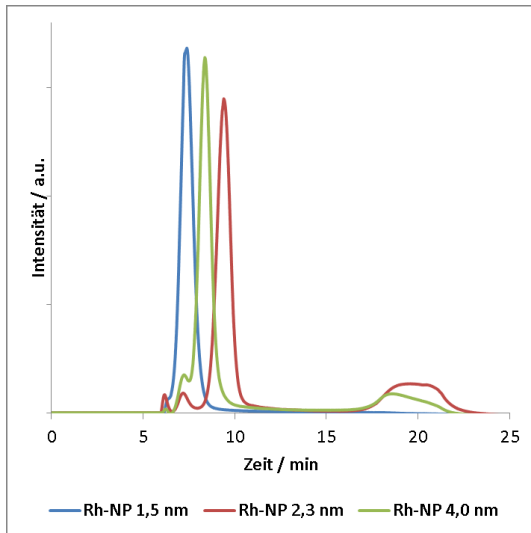


Abb. 59: Fraktogramme der C₁₂-Amin geschützten Rh-NP

Um nachzuweisen, dass die Rh-NP und die Pd-NP gleichermaßen nur auf Grund der hydrodynamischen Größe getrennt werden, lässt sich die vereinfachte Giddings-Gleichung (18) nutzen. Hier wird ein linearer Zusammenhang zwischen Retentionszeit und Partikelradius angenommen. Dafür muss jedoch angenommen werden, dass die Ligandenhüllen für Rh-NP und Pd-NP eine ähnliche Größe haben.

$$t_r = K \cdot r_{NP} + L \quad (18)$$

Dabei stellt L den Anteil der Ligandenhülle zur Retentionszeit dar. Bei konstanter Temperatur, Viskosität und konstanter Zusammensetzung des Eluenten ist auch K konstant. Zum Überprüfen ob ein linearer Zusammenhang zwischen Retentionszeit und Partikelradius vorliegt, wird als Retentionszeit der Rh-NP der Zeitpunkt des Maximums des ROI-Peaks gewählt. Bei den Pd-NP Fraktionen wird die mittlere Zeit der Fraktion gewählt, da hier kein definierter Zeitpunkt im Fraktogramm genutzt werden kann im Gegensatz zu den Rh-NP Fraktogrammen, wo der Zeitpunkt des Peakmaximums der jeweiligen Größenverteilung gemessen wurde. Das Ergebnis ist als Plot in Abb. 60 dargestellt. Darin ist gut zu erkennen, dass die Auftragung von Pd-NP als auch Rh-NP sich gut durch einen linearen Fit anpassen lässt.

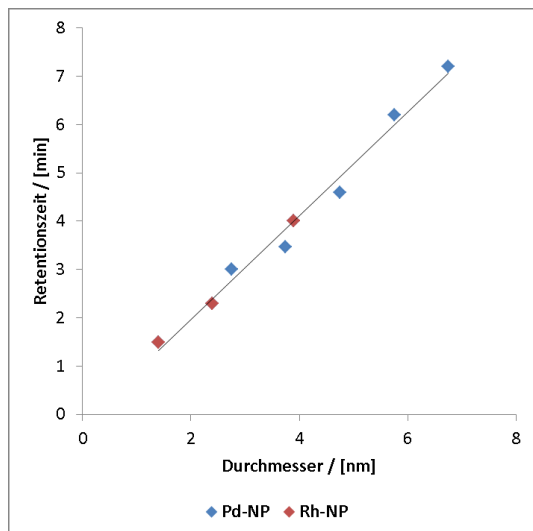


Abb. 60: Auftragung der Retentionszeit gegen den mittleren Partikeldurchmessers (TEM) der C₁₂-Amin stabilisierten Pd-NP und Rh-NP

4.5 Zusammenfassung

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die entwickelte AF4 Methode sehr gut geeignet ist um metallische Nanopartikel in einem Bereich kleiner 10 nm zu trennen. Dabei spielt das verwendete Element nur eine untergeordnete Rolle. Einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Trennung hat die Struktur des Liganden, da die Bildung größerer Strukturen bzw. eigene Größenverteilung im Fall der Polymere zu einer Überlagerung der Partikelgrößenverteilung und somit zu einem Absinken der Trennleistung führen.

Die nach Kenntnisstand des Autors bisher besten Ergebnisse bei der Trennung von metallischen NP stellt die Arbeit von Tsai *et. al.* [109] dar. In dieser Arbeit gelang es 10 nm große Goldsphären und deren Dimeren und Trimeren effektiv zu trennen. Sie arbeiteten dabei nur mit Hilfe von elektrostatischer Stabilisierung, was große Vorteile bei der späteren Verwendung hätte, da keine Stabilisatoren entfernt werden müssen. Dadurch können sie aber nur mit sehr geringen Konzentrationen arbeiten, was für eine präparative Anwendung nicht sinnvoll ist. Bei der hier vorgestellten Lösung wurde mit Metallkonzentrationen von bis zu 20 mM gearbeitet, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass auch höher konzentrierte Lösungen handhabbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Trennung für deutlich kleinere NP nachgewiesen. [110] Weiterhin wurde die Methode erstmals präparativ verwendet, In Abschnitt 5.2.5 wird der Einsatz der getrennten NP in Trägerkatalysatoren beschrieben.

5. Untersuchung der katalytischen Aktivität

Die als Testreaktion ausgewählte Hydrierung von 2,5-Hydroxymethylfurfural (Abb. 61) stellt eine sehr komplexe Reaktion dar. Neben dem von Schiavo et al. [111] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus gibt es weit umfangreichere, die die Bildung von Huminstoffen mit einbeziehen. [112]

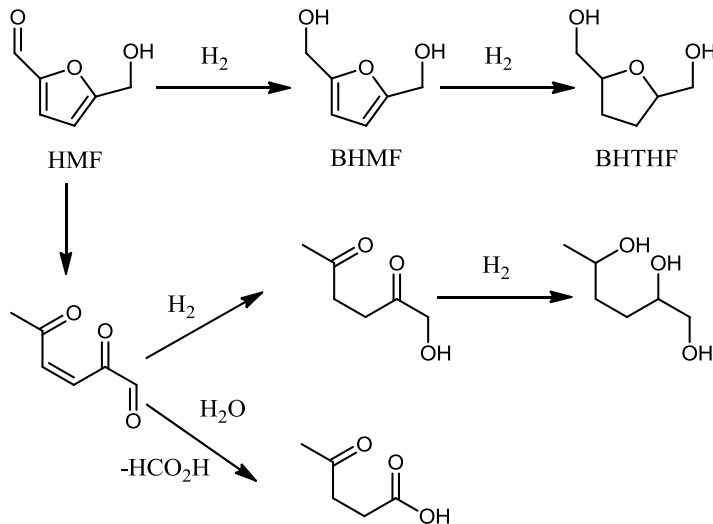


Abb. 61: Reaktionsschema, Hydrierung von HMF

Die Zielprodukte sind dabei die ohne Ringöffnung durch Hydrierung zugänglichen Verbindungen, da sie in der Polyurethanbildung und in der Polyesterherstellung als aussichtsreiche Substanzen zur Substitution erdölbasierter Ausgangsstoffe gelten. Entscheidend für eine hohe Ausbeute an den Zielsubstanzen ist dabei die Unterdrückung der Ringöffnung und der Polymerisation zu den Huminstoffen. Bei der Literaturrecherche konnten bereits einige Systeme gefunden werden, die im Weiteren als Benchmark dienen sollen (Tab. 11). Die meisten Systeme verwenden dabei stark erhöhte Drücke um die Bildung von Nebenprodukten zu unterdrücken bzw. die niedrige Aktivität der Katalysatoren zu steigern, weshalb auch die Temperatur meist erhöht wurde. Ziel bei der Umsetzung von nachwachsenden Rohstoffen ist es, hohe Aktivitäten und Selektivitäten bei möglichst energiesparenden Bedingungen zu erreichen, um den Nachhaltigkeitsaspekt nicht ad absurdum zu führen.

Tab. 11: Hydrierung von HMF

Ausbeute	Katalysator	LM	Sub/Kat-Verhältnis	Temperatur °C	Druck bar	Zeit h	Quelle
BHMF <88%	0,8 mol% Pd/C	Wasser	360	60 – 100	14-55 bar	2	[113]
BHTHF <6%							
BHMF <93%	Pt/Al ₂ O ₃	Wasser	450	60 – 100	35 -65	2	[113]
BHMF <99%	3% Pt/C	Ethanol	300	25	5 bar	48 h	[114]
BHMF <99%	Pt/C	Wasser	-	140	70 bar	0,5 h	[111]
BHMF <99%	Raney-Co	Wasser	-	60 – 100	35 bar	2 h	[113]
BHMF <82%	10% Pd/C	1,4 Dioxan Propan- 1-ol	200	60	1 bar	12 1/3h	[115]
BHTHF <80%	Pd/C	Wasser	-	140	70 bar	0,5 h	[111]

5.1 Ungeträgerte PVP-stabilisierte Nanopartikel

5.1.1 Variation des Metalls

Bevor mit der zielgerichteten Synthese von NP für die Katalyse begonnen werden konnte, wurde ein Screening mit verschiedenen Metallen durchgeführt um ihre Fähigkeit zur Katalyse der Zielreaktion einschätzen zu können. Die jeweiligen NP wurden dabei mit der in SAV 6.5.1 beschriebenen Methode hergestellt. Je nach Metall musste dabei die Temperatur variiert

werden, um die Reduktion kontrolliert ablaufen zu lassen. Für die Elemente Gold und Silber wurden die Versuche bei 25 °C durchgeführt, während für Iridium und Rhodium 140 °C und Platin und Rhodium 160 °C genutzt wurden um die Chloro-Komplexe zu elementaren NP zu reduzieren.

Die Hydrierversuche wurden dabei nach der SAV 6.5.7 in 50 ml Büchi-Glass-Autoklaven durchgeführt. Alle Abweichungen von den Testbedingungen werden im Folgenden erwähnt.

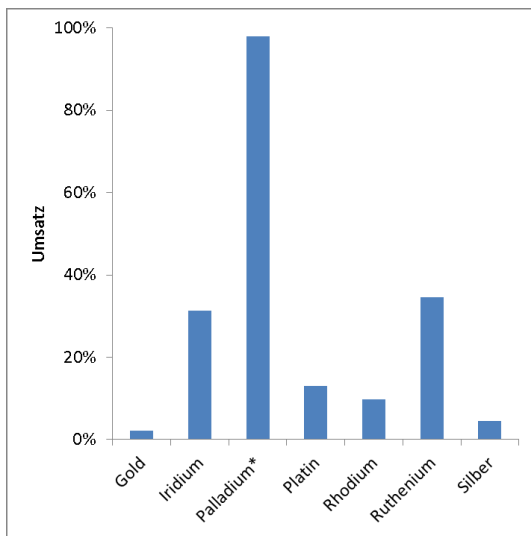


Abb. 62: Aktivitätsvergleich unterschiedlicher Metalle, Testbedingungen: 25 °C., Ethanol, 0,1 M HMF, Kat/Subs-Verhältnis 1:200, 5 bar H₂, 24 h (* 5 h)

Die Testergebnisse (Abb. 62) zeigen, dass die Pd-NP mit Abstand die höchste Aktivität aller getesteten Elemente im Screening aufweisen. Auf Grund des großen Aktivitätsunterschiedes wurde die Selektivität bei der Auswahl des Elementes nicht allzu stark gewichtet. Hier zeigte Ruthenium mit 46% zu den gewünschten Produkten die höchste Selektivität, jedoch bei deutlich geringerem Umsatz verglichen mit Palladium. Aus diesem Grund wurde Palladium, für die Katalysatoroptimierung und Prozessoptimierung ausgewählt.

5.1.2 Parameteroptimierung

Die Versuche zur Optimierung der Reaktionsparameter wurden mit Hilfe der Pd-NP des Typs V09 durchgeführt. Dabei wurden Lösungsmittel, Partialdruck des Wasserstoffs, Säure-/Basenzugabe und Temperatur variiert. Die Bewertung der Reaktion erfolgte anschließend an Hand der aufgenommenen zeitaufgelösten Konzentrationskurven (Beispiel: Abb. 63). Weitere, an dieser Stelle nicht aufgeführte Werte zur Parametervariation, sind im Abschnitt 6.7 zu finden.

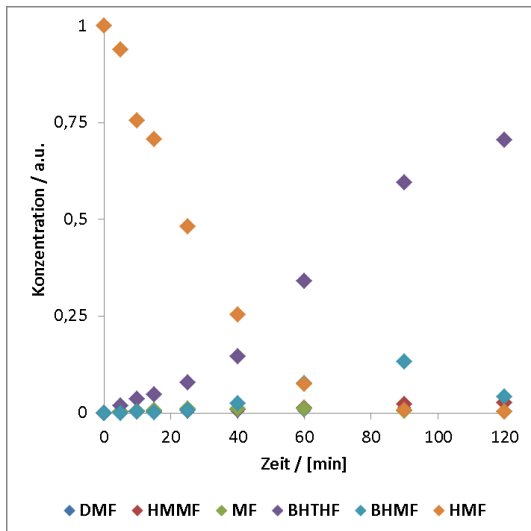


Abb. 63: Zeitaufgelöste Konzentrationskurven für die Hydrierung von HMF bei optimierten Bedingungen, Testbedingungen: 25 °C, Ethanol, 0,1 M HMF, Kat/Subs-Verhältnis 1:250, 5 bar H₂, 250 ppm HOAc

Die Optimierung der Parameter in den gewählten Intervallen zeigte, dass die Selektivität im Ethanol auf etwa 75% bezüglich der gewünschten Zielprodukte begrenzt ist. Grund dafür ist die große Anzahl an Nebenreaktionen, die mit dem Lösungsmittel unter Reaktionsbedingungen ablaufen. Das aus den durchgeführten Untersuchungen abgeleitete Reaktionsschema der Hydrierung von HMF in Ethanol an Pd-NP zeigt Abb. 64.

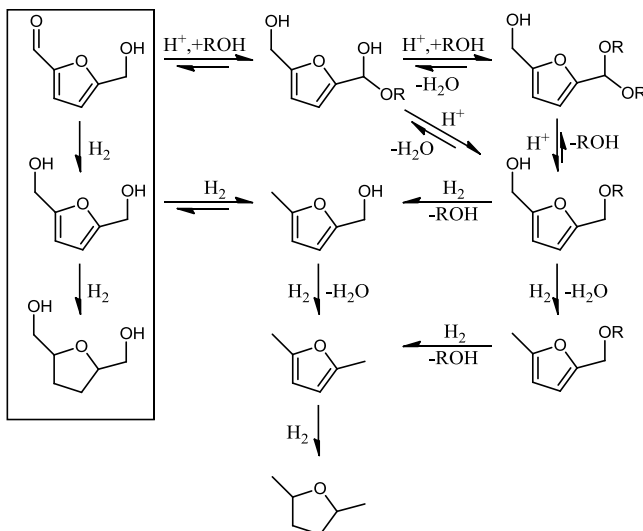


Abb. 64: Erweitertes Reaktionsschema für die Hydrierung von HMF in Ethanol bei Zugabe von HOAc (Zielreaktion eingerahmt)

Dabei konnte alle Reaktionsprodukte entweder mittels Standards anhand der Retentionszeiten und Fragmentierung oder, im Falle der Acetale und Halbacetale, über GC/MS nachgewiesen

werden. Besonders auffällig ist, dass in Ethanol neben der Bildung der Acetale auch die Spaltung von C–O Bindungen abläuft.

Die Variation der Katalysatorkonzentration zeigte für die genutzten Syntheseparameter keine Änderung der Anfangsaktivität, es liegen demnach keine Hinweise für Limitierung des Stofftransports an der Katalysatoroberfläche vor.

5.1.3 Einfluss der Partikelgröße

Da es bei der Hydrierung von HMF in Ethanol zu einer Vielzahl von Nebenreaktionen kam, wurde untersucht, ob die Pd-NP auch in Wasser katalytisch aktiv sind. Die Aktivität des Katalysators nahm im Wasser auf etwa die Hälfte ab, jedoch konnte so die Bildung von Acetalen und Halbacetalen verhindert werden. Zusätzlich wurden auch keine unerwünschten Produkte, welche aus einer C–O Spaltung resultieren, festgestellt.

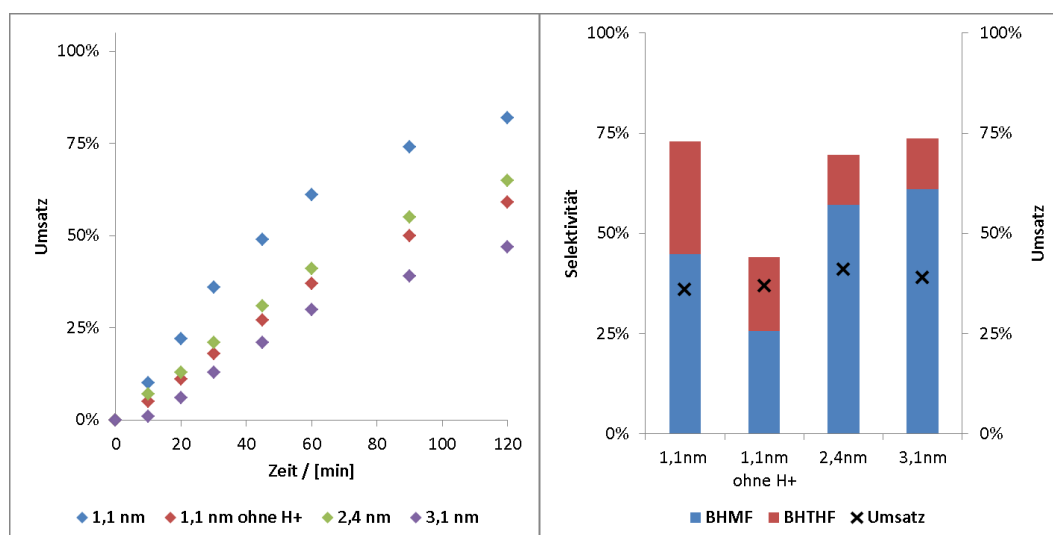


Abb. 65: Aktivität der verschiedenen mittleren Partikelgrößen der Pd-NP bei der Hydrierung von HMF (links), Produktzusammensetzung bei Umsatz von etwa 40% (rechts), Testbedingungen: 25 °C, Wasser, 0,1 M HMF, Kat/Subs-Verhältnis 1:250, 5 bar H₂, 250 ppm HOAc

Die in Abb. 65 dargestellten Ergebnissen zeigen eine relativ starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Partikelgröße der Pd-NP, wobei zu beachten ist, dass hier die vol.-gew. Durchschnittsradien angegeben sind und nicht die Maxima der vol.-gew. Größenverteilung (Abb. 11). So benötigen die 1,1 nm großen NP nur 10 min um 10% Umsatz zu erreichen, während die 3,1 nm großen NP fast 30 min brauchten um den gleichen Umsatz zu erreichen. Dieser Unterschied lässt sich nahezu linear auf die bei gleicher Pd-Konzentration zur Verfügung stehenden Oberfläche übertragen. Denn über die Abschätzung

der Atome pro NP, mittels der van-der-Waals-Radien, lässt sich berechnen, dass für die 3,1 nm großen Partikel etwa ein Drittel ($1/2,8$) und bei den 2,4 nm großen Nanopartikel etwa die Hälfte ($1/2,2$) der Oberfläche der 1,1 nm großen Nanopartikel für die Katalyse zur Verfügung steht. Es ist jedoch zu beachten, dass bei dieser rein geometrischen Abschätzung die Bindungssituation des Stabilisators an der Oberfläche unterschiedlich großer Nanopartikel vernachlässigt wird.

Der Vergleich der Versuche mit HOAc und ohne HOAc für die 1,1 nm großen Partikel zeigt, dass durch die Zugabe von HOAc nicht nur die bereits von Alamillo et al. [112] beschriebene Unterdrückung der Bildung von Huminstoffen und somit eine Selektivitätssteigerung resultiert, es findet zusätzlich eine Zunahme der Aktivität statt. Diese kann durch die dann nicht mehr ablaufende Bildung der unlöslichen Humine an der NP-Oberfläche (Fouling) erklärt werden. Polymerketten wie Humine können nur schwer von der Partikeloberfläche abtransportiert werden und behindern somit den Zugang der Substrate zu dieser.

5.2 Untersuchungen zur Rezyklierung

Die Rezyklierung der auf NP basierenden Katalysatoren gehört bei Flüssigphasenreaktionen ganz im Gegensatz zu den Gasphasenreaktionen zu den größtem Herausforderungen, da die Löslichkeit der katalytisch aktiven Spezies oft deutlich über dem Partialdruck liegt und somit der Materialverlust in der Flüssigphase stärker ausgeprägt ist. In der Literatur sind einige Möglichkeiten hierzu beschrieben. Die wichtigste Methode ist das Trägern. Hierbei kann zwischen der Verwendung makroskopischer Träger, wie Membranen[116] sowie Metalloxiden [117] und mikroskopischen Trägern, wie superparamagnetischen NP, [118, 119] unterschieden werden. Eine weitere Möglichkeit zu Rezyklierung ist der Einsatz eines Zweiphasensystems[120]. Hier befinden sich Katalysator und Produkt in unterschiedlichen Phasen, was eine einfachere Abtrennung des Produkts vom Katalysator erlaubt. Sehr häufig wird die Katalysatorabtrennung durch eine Kombination der Methoden erreicht. Ein gutes Beispiel dafür sind die SILP Katalysatoren. Dabei werden poröse Träger mit einer Ionischen Flüssigkeit beschichtet, in welcher dann die katalytisch aktiven NP dispergiert werden. [121, 122] Die Abtrennung von ungetragerten Nanopartikeln mittels Membranverfahren wurde bisher nur durch Sablong et al. beschrieben. [123]

5.2.1 Membranfiltration

Wie schon die Versuche in Abschnitt 4.3 zeigten, werden die PVP-stabilisierten Pd-NP von einer 5 kDa Membran zurück gehalten. Diese Beobachtungen wiesen darauf hin, dass die Nanopartikelrezyklierung mittels Ultrafiltration theoretisch möglich ist. Abb. 66 zeigt den optimierten Aufbau für den Einsatz der Pd-NP zur Hydrierung von HMF und der Rezyklierung. Dabei handelt es sich um ein System zur Dead-end-Filtration, also zur statischen Filtration mit senkrechter Anströmung der Membran. Um das bei diesem Verfahren auftreten Fouling bzw. eine zu starke Konzentrationspolarisation zu vermeiden, wurde die Lösung gerührt, was auch eine bessere Wasserstoffsättigung der Reaktionslösung ermöglicht. Die Abtrennung der Syntheselösung erfolgte diskontinuierlich nach einem definierten Zeitintervall. Das Nachfüllen von Substrat und Lösungsmittel erfolgte über den Vorratszylinder, welcher eine Vorsättigung mit Wasserstoff erlaubt. Dieser Schritt stellte sich als wichtig heraus, da ohne Wasserstoffvorsättigung der neu zugeführten Reaktionslösung die NP schnell deaktivierten.

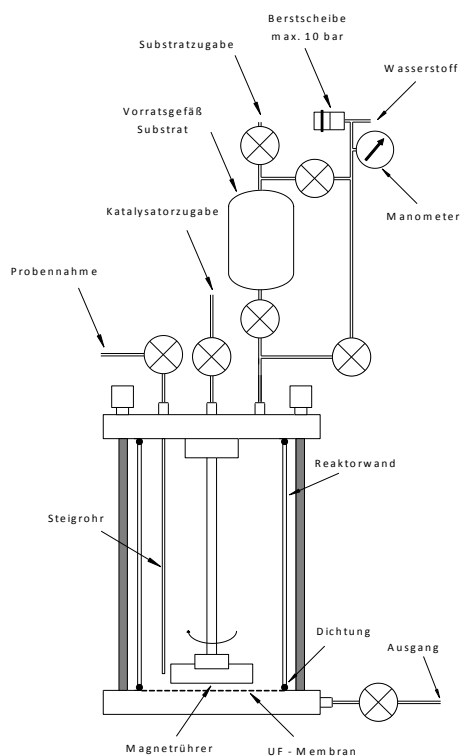


Abb. 66: Schematischer Aufbau der Rührzelle 75 mit Probenahmesystem und Substratzugabe unter Reaktionsbedingungen

Als Versuchsbedingungen wurden die optimierten Bedingungen aus dem Büchi-Reaktor übernommen und die Katalysatormenge verdoppelt. Die Reaktionszeit betrug eine Stunde.

Anschließend wurde die Reaktionslösung bis zu einem Restvolumen von ca. 2 ml filtriert. Anschließend wurde über das Vorratsgefäß die mit Wasserstoff vorgesättigte Substratlösung in den Reaktor gegeben. Die Variation der Ultrafiltrationsmembranen zeigte, dass auch bei einem cut-off von 10 kDa die Nanopartikel quantitativ zurückgehalten wurden. Bei Verwendung der 30 kDa Membran aus regenerierter Zellulose konnten zwar deutlich höhere Flüsse erreicht werden, was den Gesamtprozess beschleunigte, jedoch konnte mittels UV/Vis ein Pd-NP Verlust nachgewiesen werden. Deshalb wurde trotz deutlich niedrigerer Permeatflussrate die 10 kDa Membran eingesetzt.

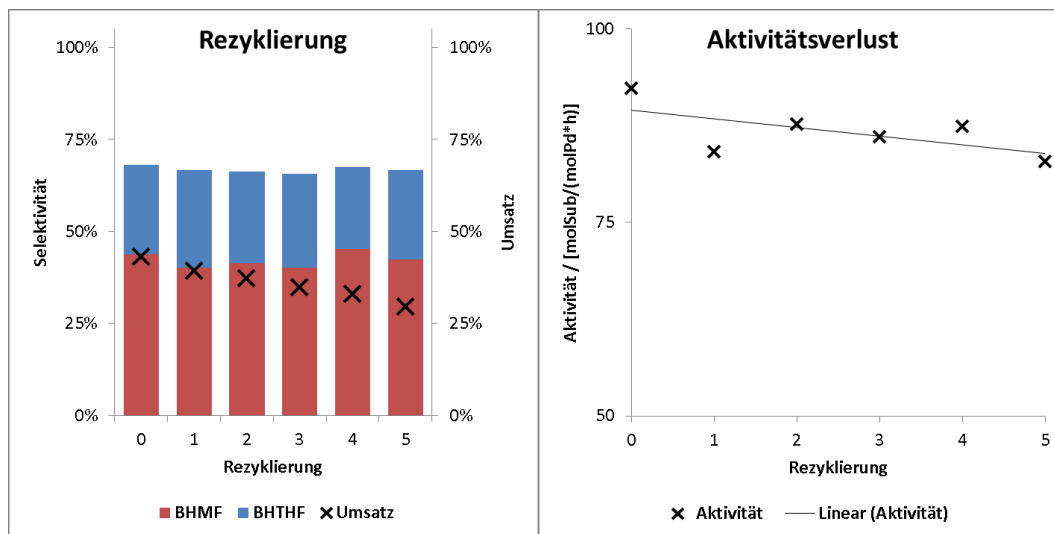


Abb. 67: Rezyklierung der 1,1 nm großen Pd-NP, Kat/Sub = 1:125, 10 kDa reg. Zellulosemembran, 1h, 5 bar H₂, 400 U/min

In Abb. 67 sind die Ergebnisse der Rezyklierung der Pd-NP bei der Hydrierung von HMF aufgetragen. Dargestellt ist die Aktivität [Mol_{Substrat} / (Mol_{Kat} × h)] der Pd-NP für die einzelnen Rezyklierungsstufen. Da auf Grund der Probenahme über das Steigrohr Katalysatormasse verloren ging, welche somit für den nächsten Versuch nicht mehr zur Verfügung stand, musste die tatsächliche Katalysatormenge mit Hilfe des entnommen Probenvolumen berechnet werden. Die Folge ist, dass der Abfall im Umsatz etwas steiler ist, als in der Aktivitätskurve. Es zeigt sich, dass es nach der ersten Rezyklierung der stärkste Aktivitätsverlust stattfindet, danach fällt die Aktivität nur noch leicht ab. Dies könnte mit der Sättigung der Membranoberfläche mit Pd-NP im ersten Filtrationsschritt zusammen hängen. Denn es lässt sich zwar mittels UV-Vis-Spektroskopie kein Durchtritt der Pd-NP durch die Membran erkennen, jedoch kann die Wechselwirkung einiger Partikel mit der Membran nicht ausgeschlossen werden, welche folglich nicht mehr in vollem Umfang zur Aktivität beitragen können. Die Zusammensetzung der Produkte bleibt ebenfalls relativ konstant, nur ein geringer

Rückgang des Anteils an BHTHF ist festzustellen. Da mittels UV/Vis-Spektroskopie kein Verlust an Pd-NP durch die Membran festgestellt werden konnte, müssen die Veränderungen durch die Partikel verursacht worden sein.

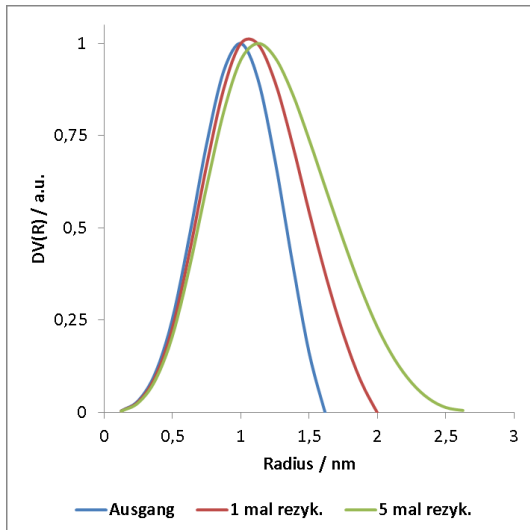


Abb. 68: vol.-gew. Größenverteilung der rezyklierten 1,1 nm großen Pd-NP

Die Auswertung der SAXS Daten (Abb. 68) zeigt, dass sowohl das Maximum der vol.-gew. Größenverteilung als auch die Breite mit zunehmender Anzahl an Rezyklierungen zunimmt. Durch diese Vergrößerung kommt es zur Abnahme der zur Verfügung stehenden Oberfläche, wodurch die Abnahme der Aktivität der Pd-NP begründet werden kann. Der Versuch zeigte, dass die Ultrafiltration eine geeignete Methode sein kann, um auch Nanopartikel dieser Größe zurückzuhalten. Die Pd-NP scheinen sich bei den kurzzeitig auftretenden hohen Konzentrationen zum Ende der Filtration stetig zu verändern. Der Einsatz einer volumenkonstanten Methode könnte helfen, die Partikel auch während der Filtration stabil zu halten.

5.2.2 Trägerkatalysatoren

Da sich die gelösten Nanopartikel unter den getesteten Bedingungen nicht unverändert rezyklieren lassen, wurde nach einer anderen Methode gesucht. Die Methode der kolloidalen Abscheidung zählt dabei zu den vielversprechendsten. Diese Methode unterscheidet sich von der klassischen Präparation von Trägerkatalysatoren, da hier die fertig synthetisierten Nanopartikel durch Adsorption auf den Träger aufgebracht werden.

5.2.2.1 Einfluss des Trägermaterials

Die Abscheidung nahezu identischer Pd-NP auf unterschiedlichen Trägern ermöglicht, dass der Einfluss durch die Wechselwirkung von Träger und NP auf die Katalyse untersucht werden kann. [124, 125] Im Gegensatz dazu, wurden bei der klassischen Methode die adsorbierten Präkursoren reduziert, wodurch sich je nach Träger unterschiedlich große NP bzw. Strukturen bilden. Ein weiterer Vorteil ist, dass mittels der kolloidalen Abscheidung der Abstand von NP zum Träger modifiziert werden kann, was zur Änderung der elektronischen Eigenschaften und somit zu Änderung der katalytischen Eigenschaften führen kann. [126]

Die im Folgenden untersuchten Katalysatoren wurden durch Abscheidung aus Ethanol (SAV 6.5.5) hergestellt. Der Pd-Gehalt auf dem Träger wurde mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelt. Die so hergestellten Materialien wurden ohne weitere Vorbehandlung zur Hydrierung von HMF eingesetzt. Bei diesen Versuchen wurde auf die Zugabe von HOAc verzichtet, um den Einfluss des Trägers vor allem auf die Selektivität der Reaktion, besser untersuchen zu können.

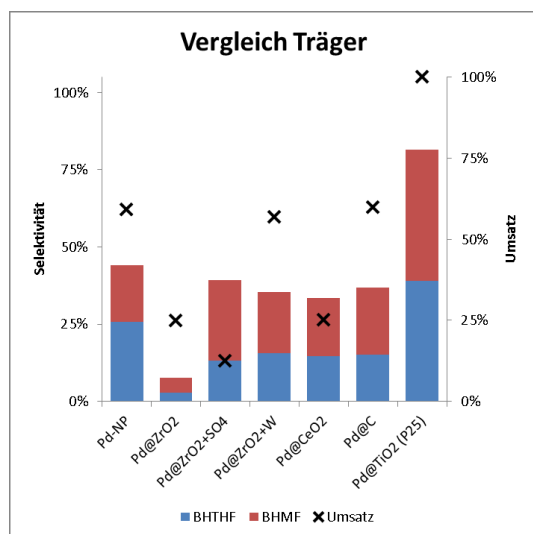


Abb. 69: Variation des Trägermaterials der 1,1 nm großen Pd-NP, Testbedingungen: 25 °C, Wasser, 0,1 M HMF, Kat/Subs-Verhältnis 1:500 (für Pd-NP 1:250), 5 bar H₂, 2 h

Die Ergebnisse in Abb. 69 zeigen, dass der Trägers einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Materialien hat. Denn obwohl die gleiche Charge an NP verwendet wurde, zeigen die Pd@ZrO₂+SO₄ nur knapp 15% Umsatz nach 2 h, während Pd@TiO₂ (P25) 100% Umsatz zeigt. Überraschenderweise ergab die Verwendung saurer Trägermaterialien, wie wolframiertes und sulfatiertes Zirkoniumdioxid, keine Verbesserung

der Selektivität gegenüber den freien NP, deren Selektivität sich durch die Säurezugabe deutlich steigern ließ. Der leicht basische Träger (Ceroxid) weist ein ähnlich schlechtes Verhalten wie die Zirkonoxide auf. Die deutlichste Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung zeigte der Katalysator, der mit Titandioxid (P25) als Träger hergestellt wurde. Bei P25 handelt es sich um ein Gemisch aus Anatas (ca. 70%), Rutil (ca. 25%) und einem Rest an amorphem Titandioxid, [127] dass speziell für die Photokatalyse entwickelt wurde und keine sauren oder basischen Zentren besitzt. Da die Reaktion jedoch in Wasser durchgeführt wurde, können sich Lewis-basische Zentren am Titan und Lewis-saure Zentren am Sauerstoff ausbilden. [128].

Der Vergleich von P25 mit reinem Anatas und Rutil zeigte, dass die gewählte Abscheidungsmethode für Anatas nicht funktioniert und für den Rutil-basierten Katalysator die Performance deutlich unterhalb der des P25-basierten lag. Deshalb wurden die weiteren Untersuchungen mit P25 als Trägermaterial durchgeführt.

5.2.3 Entfernen des Polyvinylpyrrolidons

Nachdem sich Titandioxid als geeignetes Trägermaterial für die Hydrierung von Hydroxymethylfurfural mit Pd-NP erwies, sollte der Katalysator weiter optimiert werden. So ist bekannt, dass das während der Herstellung der NP verwendete PVP durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche der NP den Zugang für die Substrate blockieren kann und somit die Aktivität des Katalysators absenkt.

Die Entfernung der Liganden ist bei der Katalysatorherstellung über kolloidale Abscheidung ein komplizierter Vorgang, da die vorher fein eingestellten Partikelgrößenverteilungen bei den häufig eingesetzten thermischen Verfahren vor allem durch Sintern wieder zerstört werden können. Grund dafür ist, dass der Schmelzpunkt von Nanomaterialien deutlich unterhalb ihrer Bulkphasen liegt und somit das klassische Kalzinieren und Reduzieren zur Ligandenentfernung nur bei deutlich reduzierten Temperaturen möglich ist. Diese starke Abnahme der Schmelztemperatur lässt sich mit der sehr hohen Oberflächenenergie von Nanopartikeln erklären. Eine von Guisbiers et al. berechneten Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur ist in Abb. 70 dargestellt.

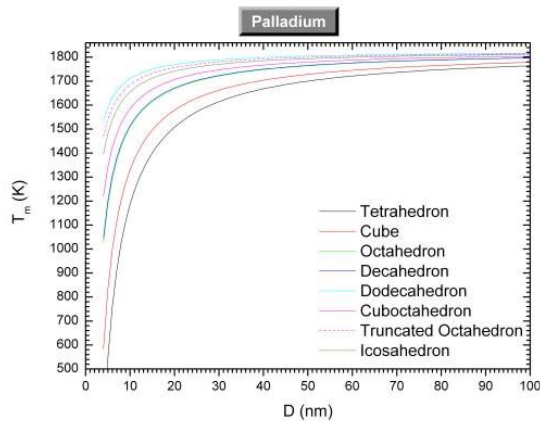


Abb. 70: Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur verschiedener Pd-NP-Formen [129]

Ein weiteres Problem bei der thermischen Behandlung von Pd@TiO₂ sind die SMSI (strong metal support interactions – starke Metall-Träger-Wechselwirkungen) welche bei Platinmetallen und Titandioxid häufig beobachtet werden können. Diese führen dazu, dass die Metallnanopartikel bei hohen Temperaturen in den Träger einwandern und somit von einer dünnen Schicht des Trägermaterials bedeckt werden. Dadurch kann es zu einer starken Deaktivierung des Katalysators kommen, da am Metall kein Substrat mehr adsorbiert werden kann. [130, 131]

Neben thermischen Methoden gibt es einige weitere Methoden, um die Ligandenhülle zu entfernen. Die Extraktion mit heißem Wasser wurde von Hutchings et al. für PVA stabilisierte Au-NP beschrieben. [132] Weiterhin ist es möglich, wasserlösliche Polymere durch Ozon abzubauen.[133] Als weitere Methode wurde die Behandlung mittels oxidativen und reduktiven Plasmas zur Entfernung der Liganden erprobt.

Um die optimalen Parameter für die Kalzinierung zu finden und um den Erfolg der einzelnen Methoden zu beurteilen, wurden an den unterschiedlich vorbehandelten Proben TGA/DSC Messungen durchgeführt.

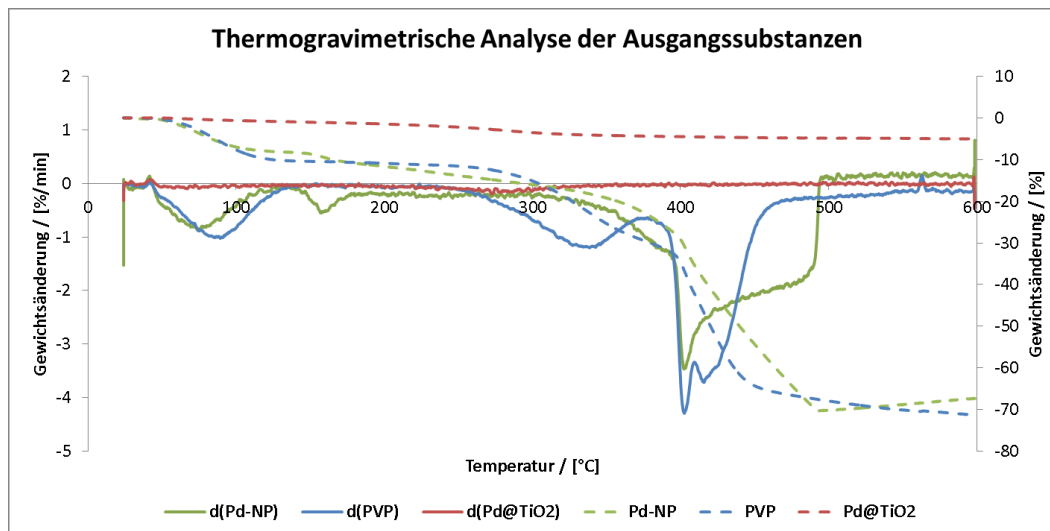


Abb. 71: Thermogravimetrische Analyse von Pd-NP, PVP und Pd@TiO₂, gestrichelte Linie: relative Gewichtsänderung, durchgezogene Linie: Gewichtsänderung pro Minute, Trägergas: synthetische Luft

Die Analysenergebnisse zeigen, dass reines PVP in mehreren Stufen abgebaut wird, wobei für einen vollständigen PVP Abbau fast 500 °C notwendig sind. Für die PVP stabilisierten Pd-NP kommt ein sehr ähnlicher Verlauf beobachtet, jedoch ist hier bei hohen Temperaturen (>500 °C) sehr gut die stattfindende Oxidation des Palladiums zu erkennen. Für Pd@TiO₂ ist auf Grund der geringen Beladung der Gewichtsverlust sehr gering. Auf Grund der bei ähnlichen Temperaturen ablaufenden Oxidation des PVP kann die Starttemperatur für die Oxidation des Palladiums nicht bestimmt werden. Für die thermische Behandlung wurde in dieser Arbeit deshalb mit 375 °C als max. Temperatur gearbeitet. Bei dieser Temperatur sollte der Abbau des Pyrrolidionrings abgeschlossen sein [134] und eine Oxidation bzw. ein Sintern der Partikel verhindert werden.

Die Durchführungen der einzelnen Methoden zur PVP Entfernung sind im Anhang (SAV 6.5.6) zusammengefasst. Die TGA der einzelnen Katalysatoren (Abb. 72) zeigt, dass gegenüber der Referenzprobe (Pd@TiO₂) der Masseverlust ausnahmslos zurückging.

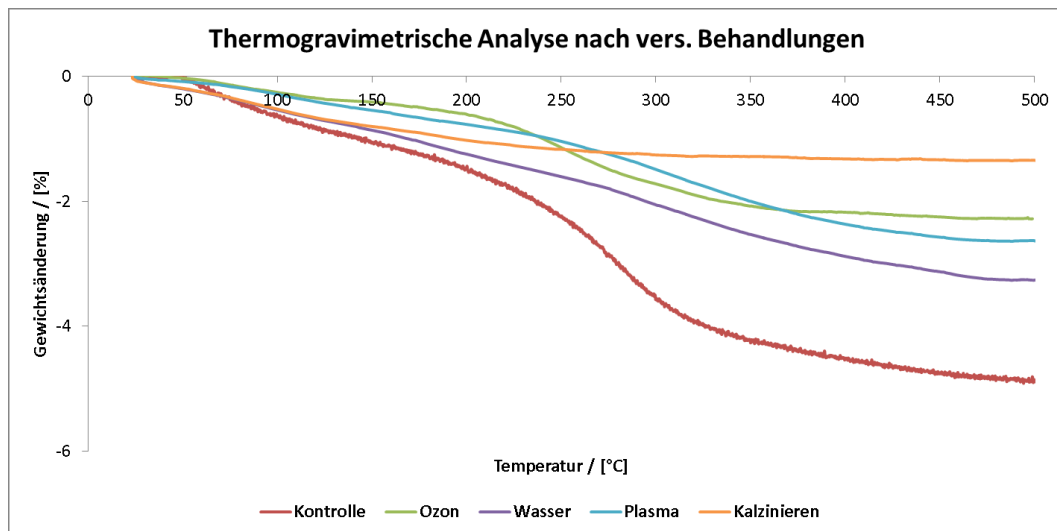


Abb. 72: Thermogravimetrische Analyse von Pd@TiO₂ nach Kalzinieren, Plasma, Ozon und Wasserbehandlung

Alle Kurven zeigen einen langsamen Masseverlust bis etwa 200 °C, dieser kann dem Wasser in der Probe zugerechnet werden, da diese nicht vorgetrocknet wurden und das in den Poren enthaltene Wasser meist erst bei Temperaturen > 100 °C verdampft. Dies lässt sich besonders gut daran erkennen, dass die wasserbehandelte und die Referenzprobe (Herstellung in Wasser) ähnlich starke Verluste zeigen, während die anderen Proben geringe Verluste aufweisen. Der zweite Masseverlust tritt für alle Proben mit Ausnahme der thermisch Behandelten auf und zeigt den beginnenden Abbau von PVP (>275 °C). Den stärksten Verlust weist die unbehandelte Probe auf. Die wasserbehandelte Probe, die ozonbehandelte Probe und die plasmabehandelte Probe zeigen einen ähnlich starken Verlust, welcher aber deutlich kleiner als bei der unbehandelten Probe ausfällt.

Dies zeigt, dass auch die bisher noch nicht verbreiteten Methoden der Plasma- und Ozonbehandlung prinzipiell für die Entfernung von Liganden geeignet sind. Da diese Katalysatorbehandlungen nur über Kooperationspartner zur Verfügung standen (Plasma – Dr. Brüser, INP Greifswald; Ozon – Dr. Peppel, Likat Rostock), war eine stärkere Optimierung der Methoden leider nicht möglich. Es wäre jedoch interessant zu untersuchen, ob nach Optimierung mit diesen Methoden die gleiche Menge an PVP abgebaut werden kann wie bei der thermischen Behandlung.

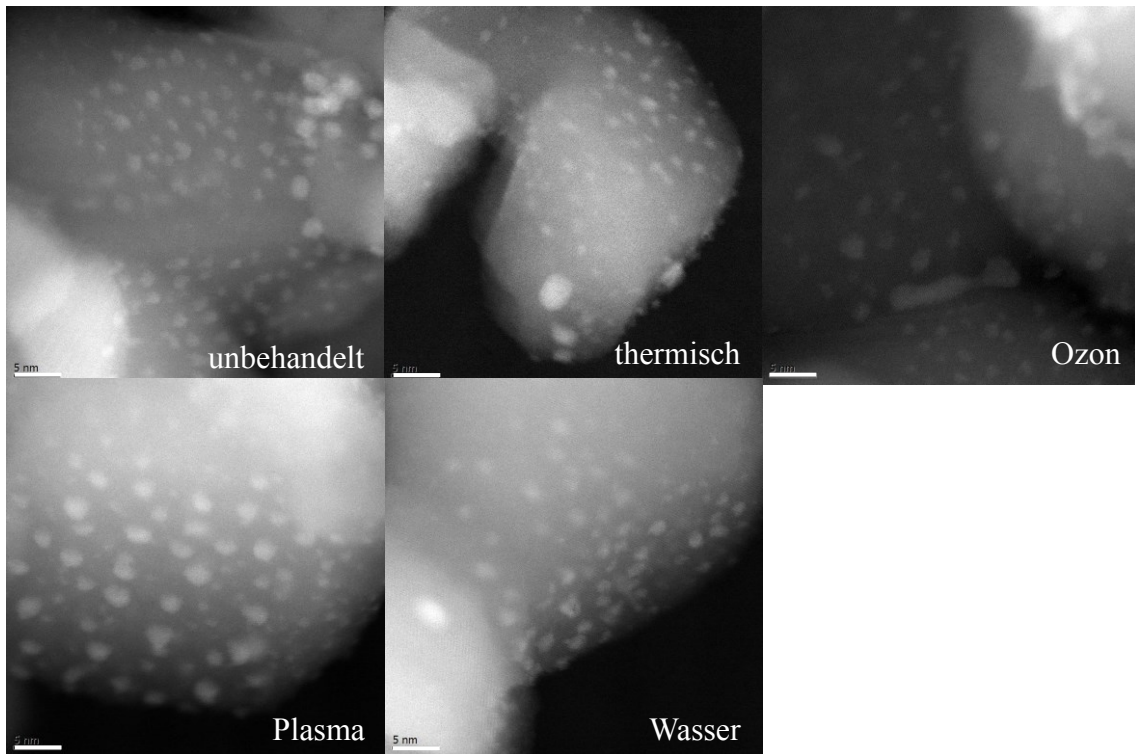


Abb. 73: TEM Bilder, Vergleich der unterschiedlich behandelten Pd@TiO₂ Proben, jeweils die gleiche Vergrößerung, Maßstab: 5 nm

Der Einfluss der Vorbehandlungen auf die Nanopartikel wurde mittels TEM untersucht (Abb. 73). Die Bilder zeigen, dass die verschiedenen Behandlungsmethoden zu keiner deutlichen Änderung der Partikelgrößen gegenüber der Referenzprobe führen. Einzig bei der ozonbehandelten Probe sind auf einigen Bildern koaleszierte Nanopartikel zu erkennen, die in ihrer Form stark an die Partikel aus dem Abschnitt der AF4 Trennung (Abschnitt 4.4) erinnern.

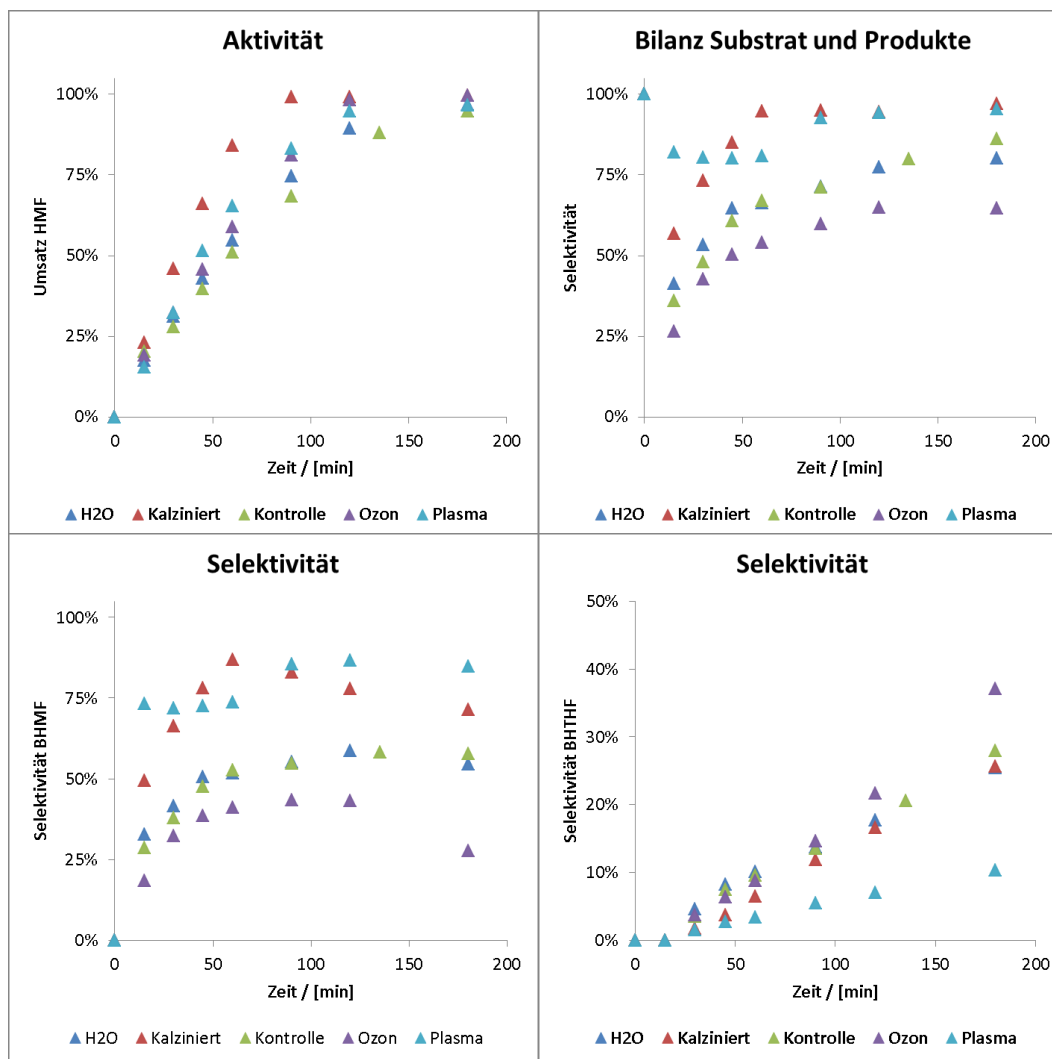


Abb. 74: katalytische Tests, Vergleich der unterschiedlich behandelten Pd@TiO₂ Proben, Testbedingungen: 25 °C, Wasser, 0,1 M HMF, Kat/Subs-Verhältnis 1:750, 5 bar H₂

Bei der katalytischen Testung der unterschiedlich vorbehandelten Pd@TiO₂ Proben, zeigte sich, dass alle nachbehandelten Katalysatoren aktiver sind als der Kontrollkatalysator. Dies war auf Grund der TGA Ergebnisse zu erwarten, da durch den zumindest teilweisen Abbau des PVP die Oberflächen der katalytisch aktiven Nanopartikel besser zugänglich sind. Jedoch sind die Aktivitätsunterschiede nur relativ gering. So setzt der aktivste Katalysator (thermisch behandelt) das HMF nur etwa 2 – 2,5 mal so schnell um, wie der langsamste Katalysator (unbehandelt). Aus der Literatur sind nach Vorbehandlung Aktivitätssteigerungen um den Faktor 3 – 5 manchmal sogar mehr bekannt. [135]. Hervorzuheben ist der starke Einfluss der Art der Vorbehandlung auf die Selektivität der Reaktion. Während der thermisch behandelte und der mit Plasma behandelte Katalysator sehr hohe Selektivitäten zu den Zielprodukten zeigten (>97%), nahm die Selektivität nach der Ozonbehandlung von 80% für den unbehandelten Katalysator auf 60% ab. Die Aktivität zur Hydrierung des Furanrings ist für

diesen Katalysator jedoch am höchsten, während die Bildung von BHMf am besten mit dem plasmabehandelten Katalysator funktioniert, da dieser das BHMf nur sehr langsam zu BHTHF umsetzt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass mittels Vorbehandlung ins besondere die Oberfläche der Pd-NP beeinflusst wird. Welche Veränderungen für diese Selektivitätssteuerung maßgeblich sind, konnte auf Grund der kleinen Partikelgrößen und geringen Pd-Beladungen nicht geklärt werden.

5.2.4 Rezyklieren der Trägerkatalysatoren

Die Rezyklierungsversuche für die Trägerkatalysatoren wurden wieder im Membranreaktor durchgeführt, da bei der geringen Menge an Katalysator keine quantitative Rezyklierung über Zentrifugieren möglich war. Bei diesen Versuchen wurde eine PTFE Membran mit einer Porengröße von 0,1 μm eingesetzt.

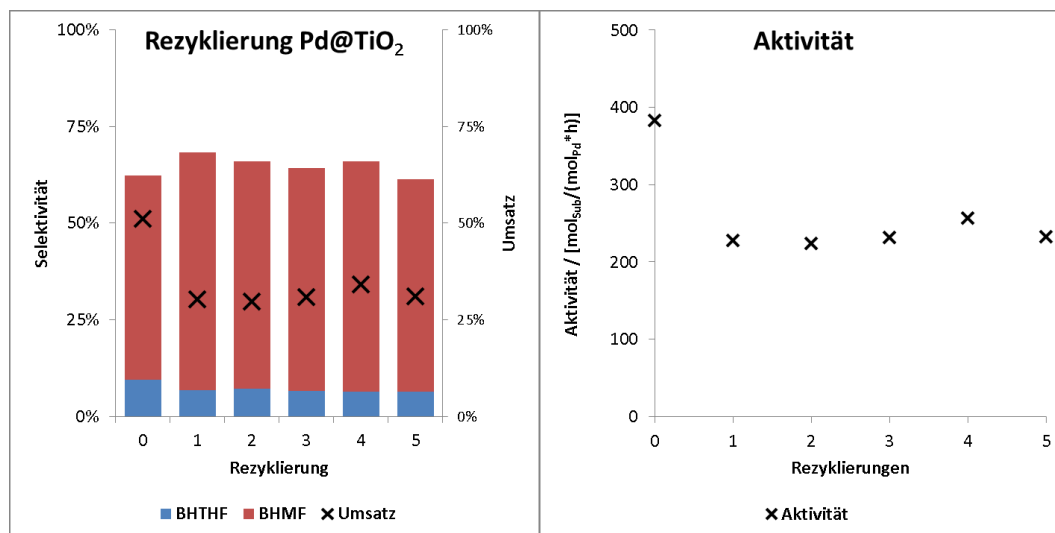


Abb. 75: Rezyklierung der 1,1 nm großen Pd-NP auf TiO₂ (P25), Kat/Sub = 1:750, 25 °C, 5 bar H₂, 400 U/min, 0,1 μm PTFE Membran

Der Rezyklierungsversuch (Abb. 75) zeigt eine sehr starke Deaktivierung des Katalysators nach der ersten Filtration. Nach den folgenden Rezyklierungen schwanken die Ergebnisse nur noch leicht. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, dass die Lösung zu Beginn des Versuchs milchig trüb war, jedoch ab der ersten Filtration verklumpte das TiO₂ zu großen Flocken. Der starke Aktivitätseinbruch lässt sich also sehr gut dadurch erklären, dass sich während der Filtration das fein gemörserte P25 zu größeren Aggregaten zusammenballt und somit der Zugang der Substrate zu den aktiven Zentren erschwert wird. Da bei den folgenden Rezyklierungen keine weitere Aktivitätsabnahme zu verzeichnen war und auch über UV/Vis

kein Pd Verlust festgestellt werden konnte, kann von einer erfolgreichen Rezyklierung ausgegangen werden.

Um die Desaktivierung durch das Zusammenballen zu umgehen, könnte ein Träger mit größerer Korngröße als Ausgangsmaterial verwendet werden. Dies reduziert jedoch die zur Verfügung stehende Oberfläche des Trägers, wodurch entweder der Gehalt an aktivem Katalysator gesenkt wird oder die Menge an Träger stark gesteigert werden müsste. Auch eine volumenkonstante Methode (CSTR) ist denkbar, um die starke Konzentrierung des Katalysators an der Membran zu umgehen um Untersuchungen zum produktmengenspezifischen Katalysatorverbrauch durchführen zu können.

5.2.5 Pd/C₁₂-Amin@TiO₂

Neben den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verfahren zur Entfernung des PVP, ist auch eine Substitution des PVP durch monomere Stabilisatoren möglich (Abs. 3.6). Hierzu wurden C₁₂-Amin stabilisierte Pd-NP untersucht, welche über das in Abschnitt 4.4 entwickelte Verfahren zur präparativen Trennung von Nanopartikeln erhalten wurden. Dabei wurden die Parameter so gewählt, dass in jeder Fraktion eine der Partikelformen Kugel (S), Erdnuss (P) oder Stäbchen (R) stark dominiert. Die Parameter wann die einzelnen Fraktionen gesammelt wurden und die Ergebnisse der Auswertung mittels TEM sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Tab. 12: Zeit der Probenahme und Ergebnisse der TEM Auswertung

Fraktion	Retentionszeit / [min]	HRTEM	
		Ø* / [nm]	Form
I	8,25-9,25	2,7	S
II	9,75-10,75	3,3	P
III	11,25-12,25	5,7	R
IV	12,75-13,75	7,4	R

Aus den gesammelten Fraktionen wurden mittels SAV 6.5.5 Trägerkatalysatoren mit einer Zielbeladung von 0,5‰ hergestellt. Die Proben wurden anschließend mittels Elementaranalyse und TEM analysiert.

Da die Beladung nur sehr gering ist, konnte an Hand der geträgerten Partikel nicht überprüft werden, ob sich die Partikelgrößenverteilung während der Abscheidung ändert, da für eine

statistische Auswertung nicht ausreichend viele Partikel zu erkennen waren. Es konnten allerdings mittels TEM die charakteristischen Partikelmorphologien in den einzelnen Fraktionen nachgewiesen werden (Abb. 76).

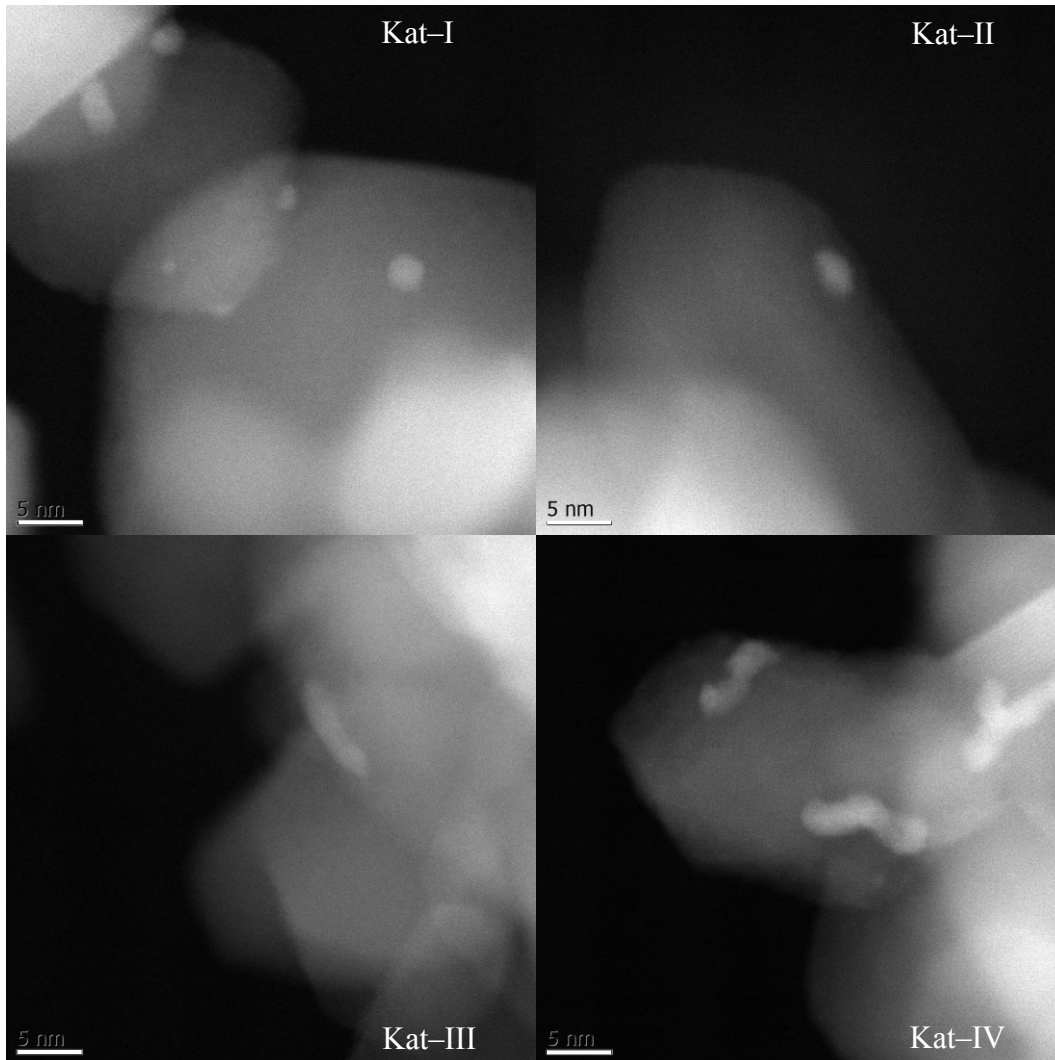


Abb. 76: TEM Bilder, Vergleich der unterschiedlichen Pd-NP – Fraktionen nach dem Träger, Maßstab: 5 nm

Diese Trägerkatalysatoren wurden danach in einem Batch-Ansatz auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Auf Grund der stark unterschiedlichen Aktivitäten, ist ein graphischer Vergleich der Katalysatoren nicht möglich, weshalb die Ergebnisse in Tab. 13 zusammengefasst sind. Die Ergebnisse zeigen starke Unterschiede zu den PVP stabilisierten Pd-NP aber auch untereinander. Es fällt auf, dass die Aktivität der Materialien mit zunehmender Partikelgröße abnimmt, wobei von Kat-III zu Kat-IV fast die gesamte Aktivität verloren geht. Gleichzeitig kommt es zu einem deutlichen Anstieg in der Selektivität zu den Zielprodukten von 44% für Kat-I zu 94% für Kat-III. Da solche Pd-NP Strukturen bisher noch nicht isoliert untersucht werden konnten, ist es kompliziert einen Grund für dieses Verhalten

zu finden. Wahrscheinlich ist, dass die sterisch anspruchsvolleren Partikel die Ringöffnung unterdrücken welche zu der Vielzahl von Nebenprodukten führt. Ob dafür spezielle elektronische Eigenschaften oder lediglich der unterschiedliche Raumanpruch der Produkte verantwortlich ist, muss in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden

Tab. 13: Ergebnisse der katalytischen Tests der C₁₂-Amin stabilisierten Pd-NP@TiO₂

	Pd	Zeit	Umsatz	Aktivität	Selektivität BHMF	Selektivität BHTHF
	[‰]	[h]	[%]	[mol / (mol×h)]	[%]	[%]
Kat – I	0,814	5	36	128,4	33	11
Kat – II	0,383	13	66	117,7	34	13
Kat – III	0,317	20	53	97,1	76	18
Kat – IV	0,302	20	1	2,5	100	0
TiO ₂		20	0	0	-	-

Der Vergleich mit den PVP stabilisierten Pd-NP zeigt, dass die Aktivität der hier verwendeten NP deutlich niedriger ist. So erreicht Pd@TiO₂ (unbehandelt) Anfangsgeschwindigkeiten (bis ca. 20% Umsatz) von ca. 350 mol_{HMF}/(mol_{Pd}×h) während der aktivste aus C₁₂-Amin stabilisierten Partikeln hergestellte Katalysator (Kat-I) nur auf ca. 150 mol_{HMF}/(mol_{Pd}×h) kommt. Bei Vernachlässigung der unterschiedlichen Pd-Beladungen der Materialien sollte der starke Aktivitätsunterschied hauptsächlich durch den verwendeten Stabilisator zustande kommen, so zeigten die in einem 2-Phasen-System (Wasser/Toluol) getesteten ungeträgerten Pd-NP keine Aktivität. Dies kommt wahrscheinlich durch die stärkere Wechselwirkung des Amins mit der Nanopartikeloberfläche zustande, wodurch das Substrat nur schwer adsorbiert werden kann, weil dafür der Stabilisator verdrängt werden müsste. Einen weiteren Effekt könnte auch die hydrophobe Ligandenhülle haben, wodurch in einem wässrigen System der Stofftransport von der Volumenphase zur Oberfläche der NP stark behindert wird. Um die tatsächliche Aktivität der verschiedenen Strukturen besser einschätzen zu können, sollte auch hier der Ligand nach dem Aufbringen auf das Trägermaterial von der Partikeloberfläche entfernt werden.

5.3 Zusammenfassung

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass Palladiumnanopartikel gut geeignet sind, um HMF selektiv zu hydrieren. Die Zugabe geringer Mengen an Säure steigerte dabei die Selektivität und die katalytische Aktivität der Pd-NP sehr stark. Das entwickelte Verfahren zur Rezyklierung von ungetragerten Pd-NP mittels Membranfiltration wies sehr gute Ergebnisse bezüglich des Rückhalts und der Durchführbarkeit auf. Es wurde jedoch bei dem verwendeten Versuchsaufbau eine stetige Veränderung der Pd-NP in der Reaktionslösung beobachtet, welche die katalytische Performance der NP allerdings nur geringfügig beeinflusste.

Durch die Katalysatorpräparation mittels kolloidaler Abscheidung konnte der Einfluss verschiedener Trägermaterialien auf die Testreaktion sehr gut untersucht werden. TiO₂ (P25) stellte sich dabei als der aktivste Träger heraus, wobei die Selektivität zu den Zielprodukten sogar höher ausfiel, als bei der Verwendung der freien Pd-NP in Anwesenheit von Säure. Die Untersuchungen zur Entfernung des Stabilisators (PVP) zeigten, dass eine thermische Behandlung der Pd@TiO₂ bei niedrigen Temperaturen den aktivsten und selektivsten Katalysator dieser Arbeit hervorbrachte. Er erreichte Selektivitäten von >97% zu den Zielprodukten und Anfangsaktivitäten von über 600 mol_{HMF}/(mol_{Pd}×h). Damit konnte gezeigt werden, dass mittels der angewendeten auf vorgeformten NP basierenden Methode, aktive und selektive Katalysatoren für die Hydrierung von HMF hergestellt werden können. Da sich die aus der Literatur bekannten Benchmarks (Tab. 11) hauptsächlich aus Patenten zusammensetzen, lassen sich typische Reaktionsparameter wie das Substrat/Katalysator-Verhältnis, turn over number oder turn over frequency auf Grund eines Mangels an Werten nur schlecht vergleichen. In Bezug auf Temperatur, Druck und Zeit liegt der entwickelte Prozess für den aktivsten Katalysator (Pd@P25-kalziniert) mit 25 °C, 5 bar H₂ und unter 2 h Reaktionszeit, bei allen Werten auf einem vergleichbaren Niveau oder unterhalb der Werte der publizierten Verfahren. Der unter ähnlich milden Bedingungen ablaufende Prozess (20 °C, 5 bar H₂) der FURANIX TECHNOLOGIES B.V. benötigt trotz einem max. Katalysator/Substrat-Verhältnis von etwa 1 zu 300 etwa 48 h bis zum vollständigen Umsatz[114], während der hier entwickelte Katalysator diese Menge Substrat bereits nach etwa einer Stunde umgesetzt hat. Einzig bei der Selektivität zu den Zielprodukten, war keine weitere Steigerung möglich, da in den Literaturstellen bereits nahezu vollständige Selektivität zu den Zielprodukten erreicht wurde.

6. Anhang

6.1 Allgemeiner Teil

6.1.1 Abkürzungen

Tab. 14: Verwende Abkürzungen

AF4	Asymmetrischer-Fluss-Feld- Fluss-Fraktionierung	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
BD	1,4-Butandiol	PD	1,3-Propandiol
BHMF	2,5-Bis-(Hydroxymethyl)furan	ppm	<i>parts per million</i>
BHTHF	2,5-Bis- (Hydroxymethyl)tetrahydrofuran	PTFE	Polytetrafluorethylen
C ₁₂ -Amin	n-Dodecylamin	PVA	Polyvinylalkohol
CSTR	<i>continuous stirred-tank reactor</i>	PVP	Polyvinylpyrrolidion
DMF	2,5-Dimethylfuran	ROI	<i>room of interest</i>
EG	Ethylenglykol	SAV	Standardarbeitsvorschrift
Et	Ethyl	SAXS	<i>small angle X-ray scattering</i>
HD	1,6-Hexandioll	SILP	<i>supported ionic liquid phase</i>
HMF	Hydroxymethylfurfural	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
HMMF	(5-Methyl-Furan-2-yl)-Methanol	THF	Tetrahydrofuranl
IFT	indirekte Fourier Transformation	UV/Vis	<i>ultraviolet-visible</i>
LM	Lösungsmittel	vol.- gew.	volumengewichtete
MF	Methylfurfural	XRD	<i>X-ray diffraction</i>

6.1.2 Temperatur

Bei den angegebenen Temperaturwerten handelt es sich soweit nicht anders gekennzeichnet um die Temperatur des Heizmediums.

6.1.3 Druck

Bei den in der Arbeit angegebenen Drücke handelt es sich um Technische Atmosphären über Bezugsniveau.

6.2 Chemikalien

6.2.1 Reagenzien

Alle kommerziell erhaltenen Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Tab. 15: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Lieferant
Natriumtetrachloropalladat	>98%	Sigma–Aldrich
Hexachloridoplatinsäure	> 37,5% Pt	Sigma–Aldrich
Gold(III)chlorid * 3H ₂ O	> 99,9%	Sigma–Aldrich
Silbernitrat	>99%	Sigma–Aldrich
Iridium(III)chlorid * H ₂ O	reagent grade	Sigma-Aldrich
Polyvinylpyrolidon K-12	-	Fluka
Polyvinylpyrolidon K-16	-	Fluka
1,3 Propandioll	>99,5%	Aldrich
1,4 Butandioll	>99%	Sigma-Aldrich
1,6 Hexandioll	>98	
Polyvinylpyrolidon K-30	-	Sigma-Aldrich
Hydroxymethylfurfural	>99%	Aldrich
Ruthenium(III)chlorid * H ₂ O	38-42% Ru	Sigma-Aldrich
Rhodium(III)chlorid * H ₂ O	38-40% Rh	Sigma-Aldrich

6.2.2 Lösungsmittel

Alle kommerziell erhaltenen Lösungsmittel wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Das Wasser wurde mittels hauseigenen Ionentauscher vollentsalzt.

Tab. 16: Verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Reinheit	Lieferant
Aceton	>99,5%	Baker
Ethanol	> 99,0%	Walter
Ethylenglykol	> 99,8%	Sigma–Aldrich
Tetradekan	>95%	Sigma–Aldrich
Toluol	>99,5%	Acros

6.2.3 Gase

Außer dem Wasserstoff 5.0 von Air Liquide wurden alle benötigten Gase (Argon, Stickstoff, Synthetische Luft, Druckluft) über die zentrale Gasversorgung des Instituts zur Verfügung gestellt.

6.3 Geräte

Bei allen benutzten Glasgeräten wurde darauf geachtet, dass sie frei von Rückständen waren. Bei Bedarf wurden sie in einem KOH / Isopropanolbad oder mit Königswasser, je nach Art des Rückstandes gereinigt.

6.3.1 Nanopartikelsynthese mikro

- X-Typ-Mikromischer aus Glas (LTF)
- Mäander-Mikromischer aus Glas (LTF)
- Mikroverweiler aus Glas (LTF)
- Spritzenpumpen
- Gasdichte Glasspritzen von 5 ml bis 50 ml mit Luer-Lock (Hamilton)

6.3.2 Nanopartikeltrennung

AF2000 (Postnova Analytics)

- PEEK-Kanal
 - 290 mm × 50 mm × 0,5 mm
 - Membran aus regenerierter Zellulose, 5 kDa (Nadir)

- UV-Vis Detektor Jasco MD-2010plus multi Wellenlängendetektor mit einem Messbereich von 240 bis 600 nm

6.3.3 HMF Hydrierung

50 ml Glas-Autoklav (Büchi-Glass)

6.3.4 Rezyklierung Nanopartikel

Rührzelle 75 ml (Millipore)

Edelstahlaufbau zur Dosierung von Reaktionsgas und Gasgesättigten Flüssigkeiten (Swagelok)

6.3.5 Röntgenkleinwinkelstreuung

Kratky-type instrument (SAXSess, Anton Paar)

- 40 kV und 50 mA
- Spaltkollimation des Primärstrahls
- CCD-Detektor (T = -40°C)
- Probe-Detektor-Abstand von 0,309 m.
- Göbel – Spiegel
- Cu K α Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm).

6.3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

JEM-ARM200F (JEOL)

- 200kV, FEG, CESCOR, EDX
- STEM Auflösung
 - HAADF 200kV 0.082nm FFT-Spot
 - BF 200kV 0.136nm FFT-Spot
- TEM Auflösung
 - Punkt 200kV 0.190nm FFT-Ring
 - Gitter 200kV 0.100nm FFT-Spot

6.3.7 Pulver-Röntgendiffraktometrie

STOE STADI P (1) Transmissionsdiffraktometer

- monochromatisierte Cu -K α -Strahlung
- automatischer Probenwechsler (25 Proben)
- Messungen als Flachpräparat oder in Kapillaren
- ortsempfindlicher Detektor (6° PSD) und IP-PSD

6.3.8 Thermogravimetrie / Dynamische Differenzkalorimetrie

Setaram LapSys 1600 TGA DSC

- Synthetische Luft
- Heizrate: 5 °C/min

6.4 Analytik Analysemethoden

Im Folgenden werden die für diese Arbeit genutzten Analysengeräte vorgestellt, wobei bei den für die Größencharakterisierung der Nanopartikel genutzten Apparaturen auch die Funktionsweise erklärt wird.

6.4.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung werden mit Hilfe der Streuung von Röntgenlicht die mesoskopischen Eigenschaften eines Analyten untersucht. Das heißt, es können sowohl poröse Strukturen als auch Nanokristallite untersucht werden. Voraussetzung dafür ist, dass die Elektronendichte des Analyten sich von der des Trägermediums unterscheidet. [136]. Wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, ist es möglich, Informationen über die quasi „nackten“ Strukturen zu gewinnen, da Adsorbate und Solvathüllen nur einen geringen Beitrag zur Streuung liefern.

Die Streuung der Röntgenstrahlen erfolgt nach dem Thomson-Mechanismus, der eine elastische Streuung der Röntgenstrahlen an den quasifreien Elektronen des Analyten beschreibt. Als quasifrei werden Elektronen bezeichnet, wenn deren Bindungsenergie deutlich geringer als die Energie der Photonen ist. [137] Dabei regen die Photonen die Elektronen zur Oszillation an, in deren Folge sie Licht derselben Wellenlänge wieder emittieren

(Sekundärstrahlung). Diese Streuintensität lässt sich mit Hilfe der Thomson Formel beschreiben. [138]

$$I(\theta) = I_0 \cdot \frac{r_e^2}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1)$$

Sie ist abhängig von der Intensität der eingestrahlten Strahlung (I_0), dem Elektronenquerschnitt (r_e^2), der Entfernung der Probe vom Detektor (R) und dem Streuwinkel (θ). Bei der Thomson-Streuung erfolgt keine Impulsübertragung vom Photon auf das Elektron, es findet also eine rückstoßfreie Streuung statt. Dies ist aber nur solange der Fall, wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung größer ist als der Atomradius. [65]

Die ebenfalls auftretende Compton-Streuung kann bei dieser Analysenmethode vernachlässigt werden, da sie bei kleinen Winkeln nur sehr geringe Intensitäten aufweist. [65]

Die obere Auflösungsgrenze der Kleinwinkelröntgenstreuung ist vor allem durch deren Aufbau begrenzt, denn die meisten Geräte besitzen einen Beam-stop – eine Blende, die den Detektor vor dem Primärstrahl schützt. Diese verhindert, dass bei sehr kleinen Winkeln gemessen werden kann. Beim verwendeten Gerät ist dieser $\geq 0,05^\circ$. Da der Streuwinkel mit zunehmendem Abstand zweier Streuzentren abnimmt (Reziprozitätssprinzip, Abb. 77), können Strukturen, die größer als 80 nm sind, nicht dargestellt werden.

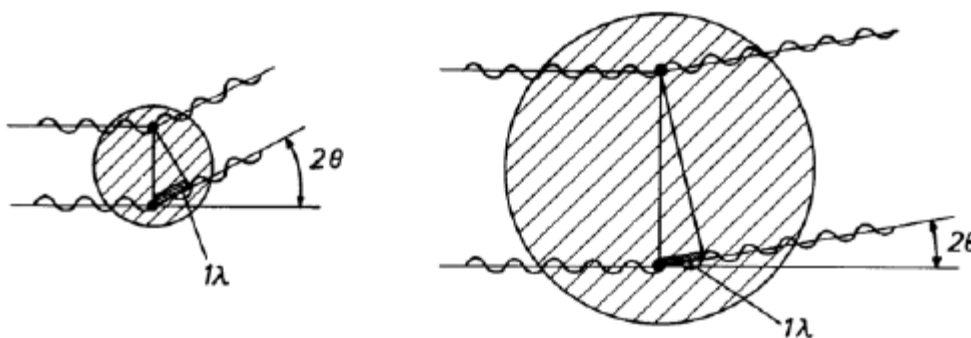


Abb. 77: Schematische Darstellung des Reziprozitätssprinzip, [66]

Da der Streuwinkel neben dem Abstand der Streuzentren auch von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängig ist, wird in der Literatur der Streuvektor (Wellenvektorübertrag) q genutzt.

$$|q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

Hierdurch wird eine Vergleichbarkeit der Messwerte auch bei unterschiedlichen Strahlungsquellen ermöglicht. Das Resultat eines Streuexperiments ist also eine Auftragung der Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuvektor. Die Berechnung solcher Streukurven aus bekannten Partikelgrößenverteilungen ist über eine Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung in die Streuamplitude zugänglich.

$$A(q) = A_e \int \rho(r) e^{iqr} dV \quad (3)$$

A_e entspricht dabei der Streuamplitude eines Elektron, $\rho(r)$ der Elektronendichteverteilung des Partikels und e^{iqr} der Phasenfaktor. Um zur experimentell zugänglichen Intensität - $I(q)$ zu gelangen, wird das Betragsquadrat der Streuamplituden berechnet und die Orientierung gemittelt.

$$I(q) = A(q)A(q)^* = I_e \iint \rho(r_1)\rho(r_2) e^{-iq \cdot (r_2 - r_1)} dV_1 dV_2 \quad (4)$$

Aus der experimentell ermittelten Streukurve sind jedoch die Partikelgrößenverteilung und die Partikelform nicht gleichzeitig zu bestimmen. Es gibt zwar für jede Partikelgrößenverteilung nur eine Streukurve als Lösung, aber für jede Streukurve können mehrere Partikelgrößenverteilungen die Ursache sein. Grund hierfür ist, dass mittels SAXS nur zweidimensionale Informationen erhalten werden können und somit ein großer Informationsverlust bezüglich der dreidimensionalen Probe auftritt. So sind aus den experimentellen Daten weder die räumliche Orientierung der Streuzentren noch die Amplitudenfunktionen erkennbar.

Da bei der Rückrechnung von den experimentellen Daten (reziproker- / Vektorraum) in die Strukturdaten (Realraum) die Streuamplitude nicht genutzt werden kann, wird die Streuintensität als Ausgangspunkt genutzt, wobei $\langle \rangle_\Omega$ für die räumliche Mittelung der Funktion steht. [139]

$$I(q) = \langle I(q) \rangle_{\Omega} = 4\pi \int_0^{\infty} \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (5)$$

Durch die inverse Fouriertransformation wird dann die Abstandsverteilungsfunktion $\gamma(r)$ erhalten, die der räumlichen Mittelung der Autokorrelation der Elektronendichte $\langle P(r) \rangle_{\Omega}$ entspricht.

$$\gamma(r) = \langle P(r) \rangle_{\Omega} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq \quad (6)$$

Die Abstandsverteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass man sich im Abstand r von einem beliebigen Punkt des Partikels noch innerhalb des Partikels befindet [140]. Aus der eindimensionalen Abstandsverteilungsfunktion lässt sich dann die dreidimensionale Elektronenpaarabstandsverteilungsfunktion (PDDF) berechnen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich ein Volumenelement im Abstand r von einem beliebigen Volumenelement des Partikels noch innerhalb des Partikels befindet.

$$p(r) = r^2 \gamma(r) \quad (7)$$

Für einfache geometrische Körper haben Svergun et al. die Streukurven und die korrespondierenden Paarabstandsverteilungsfunktionen zusammengestellt (Abb. 78). Es lässt sich gut erkennen, dass für unterschiedliche Partikelformen sehr charakteristische PDDFs existieren, gleichzeitig lassen sich recht einfach der größte Abstand im Partikel (Schnittpunkt mit der x-Achse) und der mittlere Abstand für einfache Strukturen (Maximum) bestimmen. Jedoch nimmt die Interpretierbarkeit der PDDFs sehr schnell ab, wenn die Monodispersität verloren geht.

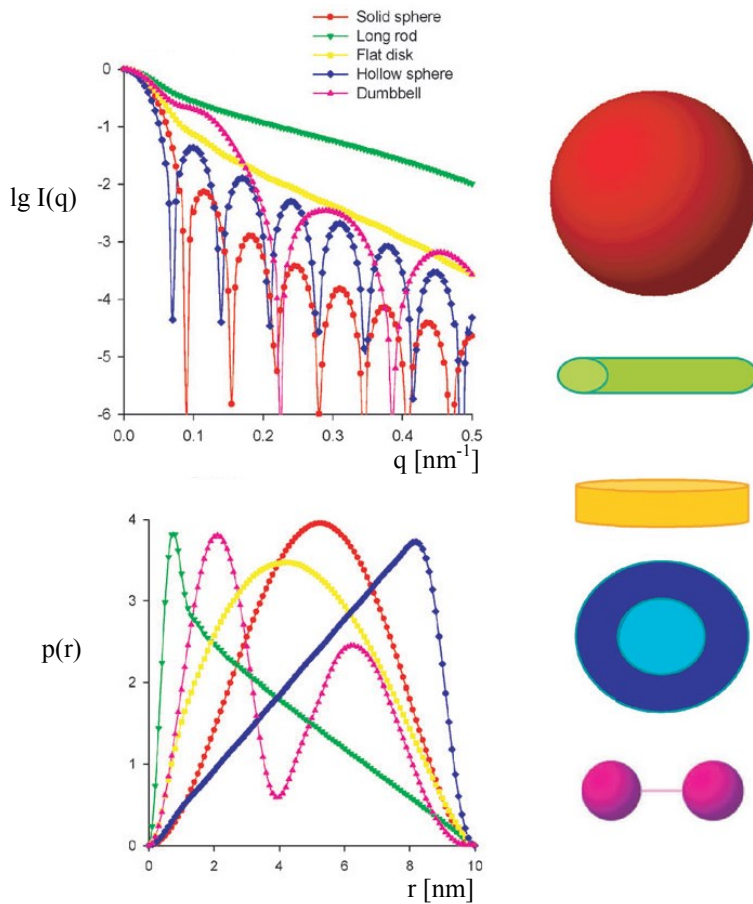


Abb. 78: Streukurven geometrischer Körper, korrespondierende Abstandsverteilungsfunktionen[141]

Um die Größenverteilung nicht streng monodisperser Proben zu ermitteln, gibt es verschiedene Näherungsverfahren. Zwei Methoden sollen hier kurz beschrieben werden.

Die Guinier-Näherung geht davon aus, dass bei sehr kleinen Winkeln der Intensitätsverlauf hauptsächlich vom Gyrationradius / Trägheitsradius (R_G) abhängig ist und weniger von der Form. [142]

$$I(q) \simeq I(0)e^{-\frac{1}{3}R_G^2q^2} \quad (8)$$

Die Auswertung dieser Näherung kann graphisch über den Guinier-Plot erfolgen, hierbei wird die Streuintensität logarithmisch gegen das Streuvektorquadrat aufgetragen. Der Gyrationradius kann dann über die Steigung des linearen Bereichs berechnet werden. Aus dem Gyrationradius lässt sich dann für einfache Formen wie eine Kugel die Partikeldimension berechnen. [143]

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_G \quad (9)$$

Ein weiteres Verfahren ist die Generalisierte Indirekte Fourier Transformation. Es wurde 1977 von Otto Glatter entwickelt. [142] Dabei handelt es sich um ein iteratives Verfahren. Die Streukurve wird in einzelne Spine-Funktionen unterteilt, für diese werden aus dem Realraum die korrespondierenden Streukurven berechnet. Anschließend wird durch unterschiedlich starke Gewichtung die Gesamtstreukurve der experimentellen Streukurve angepasst.

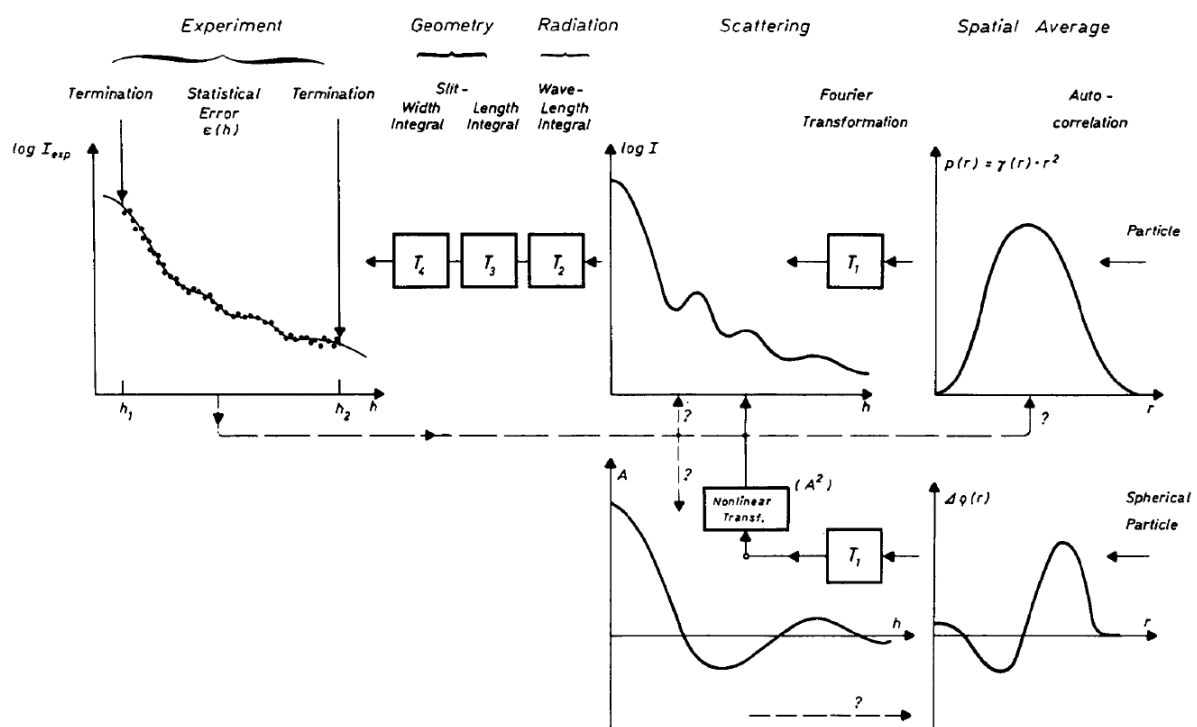


Abb. 79: Schema der Korrelation zwischen einem Partikel und seinen beobachtbaren Streudaten[142]

6.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird die Probe mit Hilfe eines Elektronenstrahls durchstrahlt. Die Elektronen werden hierbei mittels Feldemission bzw. thermischer Emission zur Verfügung gestellt. Danach werden sie mittels einer Spannung von bis zu 400 kV beschleunigt. Dies sorgt für eine starke Verkürzung der Wellenlänge der Elektronenstrahlung, wodurch die Auflösung der Methode ansteigt. Der Elektronenstrahl wird dann von einem Kondensor-Linsensystem parallelisiert, damit die Probe gleichmäßig ausgeleuchtet wird. In der Probe wird ein Teil der Elektronen gestreut, wobei dies dem

Mechanismus der Rutherford Streuung unterliegt. Es treten zwei verschiedene Arten der Streuung auf, einerseits die elastische (kinetische Energie des Elektrons bleibt gleich) und andererseits die inelastische (kinetische Energie des Elektrons nimmt ab). Der andere Teil der Elektronen passiert die Probe ungehindert. Durch verschiedene Nachbehandlungen der Elektronen mittels Linsen und Blenden wird das Zwischenbild bzw. Beugungsbild erhalten.

Generell kann zwischen zwei verschiedenen Modi, Hellfeldmodus und Dunkelfeldmodus, unterschieden werden. Beim Hellfeldmodus wird im Strahlengang die Veränderung des Primärstrahls gemessen, welcher durch Streuung der Elektronen an der Probe abgeschwächt wird. Atome mit höherer Elektronendichte und größere Probendicke sorgen dabei für eine stärkere Abnahme der Primärstrahlintensität. Beim Dunkelfeldmodus wird der Primärstrahl durch einen Ringdetektor bzw. eine Blende nicht detektiert, somit tragen nur gestreute Elektronen zur Bildgebung bei.

6.4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wird ausgenutzt, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich der Atomabstände in Kristallen liegt. Dadurch wird die Röntgenstrahlung an den Atomen im Kristallgitter der Probe gebeugt. Je nach Abstand der Atome ergeben sich so Gangunterschiede für die gebeugte Strahlung, dadurch können je nach Winkel konstruktive oder destruktive Interferenzen auftreten. Das Auftreten konstruktiver Interferenzen wird mit Hilfe der Bragg-Gleichung beschrieben.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

Sie beschreibt wie der Netzebenenabstand d aus dem Beugungswinkel θ und die Wellenlänge des eingestrahnten Röntgenlichts λ bestimmt werden kann. Das aus Reflexintensität und Reflexwinkel bestehende Muster ist für jedes kristalline Material einzigartig. Mit Hilfe von Datenbanken kann über dieses Muster auch die Zusammensetzung von Gemischen aus verschiedenen Phasen bestimmt werden. [144]

Es kann mittels XRD aber nicht nur die Phase einer kristallinen Probe festgestellt werden, über die Scherrer Näherung kann auch eine mittlere Größe der Kristallite in der Probe ermittelt werden. [145]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

Dabei wird die Abhängigkeit der mittleren Größe der Kristallite τ von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ , der Halbwertsbreite des Reflexes β und dem Bragg Winkel θ beschrieben. Bei K handelt es sich um den Scherrer Formfaktor.

6.4.4 Thermogravimetrische Analyse und Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Kopplung der beiden thermischen Analyseverfahren „Thermogravimetrische Analyse“ und „Dynamische Differenzkalorimetrie“ ermöglicht die Probe bezüglich des Anteils der organischen Verunreinigungen und der Temperaturstabilität zu untersuchen. Dabei können Masseänderungen endo- bzw. exothermen Prozessen zugeordnet werden, gleichzeitig können auch Phasenänderungen welche ohne Masseänderung ablaufen detektiert werden.

6.4.5 Gaschromatographie

Die Proben aus der Hydrierung von 2,5 Hydroxymethylfurfural wurden mit Hilfe einer GC vom Typ Agilent Technologies 6890N mit dem MS - Detektor Agilent Technologies 5975B VL MSD untersucht. Als GC-Säule diente eine 30 m lange HP-5 mit einem Innendurchmesser von 0,25 μm .

6.5 Standardarbeitsvorschriften (SAV)

Bei den Arbeiten wurde um Wäge- und Handhabungsfehler zu minimieren hauptsächlich mit Maßlösungen gearbeitet. Die wichtigsten Lösungen waren:

50 mM $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ in EG

500 mM NaOH in EG

500 mM PVP (Monomer) K-30 in EG

500 mM C_{12}Amin in Toluol

100 mM HMF in 5,25 Vol.-% 1,4 Dioxan/ Wasser

Da außer der PVP und C₁₂-Amin Lösung alle Maßlösungen nicht zeitstabil sind, wurden je nach Bedarf unterschiedlich große Mengen hergestellt und binnen kurzer Zeit verbraucht. Zwischen den Nutzungen wurden die Lösungen im Kühlschrank aufbewahrt.

6.5.1 Herstellung Nanopartikel

Batch

Die für die Herstellung benötigten Mengen an Pd-Lösung und PVP-Lösung werden in einem Dreihalskolben mit Magneten vorgelegt und EG zugegeben um das Zielvolumen zu erreichen. Anschließend werden ein Dimrothkühler und eine Argonzufuhr angeschlossen. Nachdem erhitzt der Reaktionslösung unter Rühren im Ölbad auf die Zieltemperatur, gibt man die benötigte Menge an NaOH-Lösung schlagartig zu und verschließt den offenen Hals mit einem Stopfen. Danach rührt man die gewünschte Zeit nach, entfernt das Heizbad und lässt die Syntheselösung unter Rühren abkühlen. Mittels dieser Vorschrift wurden kolloidale Lösungen mit Pd Konzentrationen bis zu 50 mM, dann jedoch mit konzentrierterer Palladiumsalzlösung hergestellt. Die Reaktionszeit lag typischerweise bei 3 h.

Semi-Batch

Für die Versuche zum keimvermittelten Wachstum wurden in einem Batchversuch Pd-NP bei einer NaOH-Konzentration von 50 mM (V09) hergestellt. Zu 1 ml dieser Pd-NP Lösung wurden dann bei 100 °C mittels Spritzenpumpe 20 µmol Pd²⁺/h (1:3 Pd/PVP-Monomer) dosiert. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur noch eine Stunde gehalten.

6.5.2 Bestimmung der Restkonzentration an Palladiumsalz in Anwesenheit von Pd-NP

Für die Bestimmung der Restkonzentration an Palladiumsalz, bei einer Synthese mit 20 mM Natriumtetrachloropalladat-Lösung, werden 0,01 M wässrige Salzsäure, 1 M wässrige Natriumjodidlösung und UV/Vis Spektrometer benötigt. Mit Hilfe einer Mikroliterspritze wird 1 ml der Reaktionslösung abgenommen und in einem Becherglas mit 50 ml wässriger Salzsäure aufgefüllt. Bei der Probennahme aus heißer Reaktionslösung wurden 1,11 g eingewogen. Diese Lösung wird als Untergrund an dem UV/Vis Spektrometer festgelegt. Dann werden mit einer Mikroliterspritze 250 µl der 1M Natriumjodidlösung zur Lösung hinzugegeben. Mit Hilfe vorher erstellter Kalibrierfunktionen für 300 nm, 350 nm und

400 nm wird dann durch Mittelung der Resultate die Restkonzentration an Pd²⁺-Ionen bestimmt.

6.5.3 Reinigung Nanopartikel

Zur Abtrennung der Nanopartikel von der Syntheselösung wurde das Prinzip der Mitfällung angewandt. Dabei wird zu der gewünschten Menge Syntheselösung in ein Zentrifugenglas gegeben und diese mit einem 10fachen Überschuss an Aceton unter Rühren versetzt. Die Lösung wird dann bei 5000 U/min zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der so erhaltene Rückstand kann dann mit den meisten polaren Lösungsmitteln aufgenommen werden.

6.5.4 Phasentransfer Nanopartikel

Die nach SAV 6.5.3 gereinigten Partikel werden in VE-Wasser aufgenommen und in ein Rundkolben gegeben, dann wurde mittels Maßlösung so viel C₁₂-Amin zugegeben bis ein Amin zu Pd Verhältnis von 5 erreicht war. Anschließend wurde das 2-Phasen Gemisch mehrere Stunden meist bei Raumtemperatur stark gerührt. Nach Beendigung des Transfers lässt man die Emulsion bis zur Phasentrennung ruhen bzw. zentrifugiert diese. In der organischen Phase befinden sich nun die Amin-stabilisierten Nanopartikel.

6.5.5 Herstellung Trägerkatalysatoren

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren wurde das Prinzip der Kolloidalen Abscheidung genutzt.

PVP-stabilisierte Nanopartikel

Die gewünschte Menge des Trägers wird in einen Rundkolben gegeben und dann mit 100 ml Lösungsmittel pro Gramm Träger versetzt. Dann werden die nach SAV 6.5.3 gereinigten und mit Lösungsmittel resuspendierten Nanopartikel zum Träger gegeben. Die Suspension wird dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abtrennen der überschüssigen Lösung wird die Suspension dann bei bis zu 12000 U/min (je nach Träger) zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird dann dekantiert und die Katalysatoren mit VE Wasser gewaschen. Der nach abermaligem Zentrifugieren erhaltene Rückstand wird im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet. Bei Bedarf wird der Rückstand nach dem Zerkleinern im Achatmörser nochmals getrocknet.

Amin-stabilisierte Nanopartikel

Beim Trägern der Amin-stabilisierten Nanopartikel wird der Träger in einer Mischung aus Aceton und dem jeweiligen Lösungsmittel (1:1 falls möglich) vorgelegt. Dann wird die nanopartikelhaltige Lösung zugegeben. Die weiteren Schritte erfolgen wie bei den PVP-stabilisierten NP.

6.5.6 PVP entfernen

Wasser

Etwa 1 g Katalysator und 40 ml Wasser werden in einen Einhals-Kolben gegeben. Unter Rühren wird der Katalysator suspendiert. Die Suspension wird nun unter Rückfluss für ein Stunde gekocht und nach dem Abkühlen bei 10000 U/min für 15 min zentrifugiert und die überschüssige Lösung dekantiert. Anschließend wird der Katalysator im Trockenschrank bei 65 °C getrocknet.

Thermische Behandlung

Etwa 1 g Katalysator wird in ein Porzellanschiffchen gegeben und möglichst gleichmäßig verteilt. Dieses wird in einen Röhrenofen gestellt und wie folgt behandelt.

Oxidationsschritt

20% O₂ in N₂, Volumenstrom = 20 ml/min

RT/3min – 375 °C / 2h – 375 °C / 2h – Ende

Reduktionsschritt

5% H₂ in N₂, Volumenstrom = 20 ml/min

200/1min – 250 °C / 0,5h – 250 °C / 3h – Ende

6.5.7 Hydrierung 2,5 Hydroxymethylfurfural

In einen 50ml Büchi Glasautoklaven werden 20 ml der 100 mM HMF Maßlösung gegeben, dann wird bei Bedarf ein Additiv zugegeben und 8 µmol Metall. Dabei kann es sich zum einen um einen Trägerkatalysator aus SAV 6.5.5 oder die gereinigten Nanopartikel aus SAV

6.5.3 handeln, welche erneut suspendiert wurden. Der verschlossene Autoklav wird in ein Temperierbad auf einem Magnetrührer gestellt. Der Autoklav wird dann mehrfach mit Wasserstoff gespült und dann unter Druck belassen. Die Probenahme erfolgt entweder über ein Nadelventil oder über zwischenzeitliche Entspannung des Systems. Die gesammelten Proben werden mittels GC/MS analysiert.

6.6 Liste der eingesetzten Stabilisatoren

Tab. 17: Untersuchte Liganden zur Synthese von Pd-NP mittels Polyolmethode in EG

grün - gut
 blau - etwas Niederschlag/ resuspendierbarer Niederschlag
 rot - farblose Lösung + Niederschlag

Typ	Name	c(Pd) [mM]	c(Stab.) [mM]	c(NaOH) [mM]	Temperatur [K]
Polymer	PVP K30	20	60	50	373
	PVP K16-18	20	60	50	373
	PVP K12	20	60	50	373
	PVA 31-50 kDa	20	60	50	373
	Stärke	20	60	50	373
Ionische Flüssigkeit	[EMIM][NTf ₂]	20	100	50	373
	[EMIM][OTf]	20	160	50	373
	[BMIM][OctylSO ₄]	20	100	50	373
	[BMIM][MetSO ₄]	20	100	50	373
	[R4N][C8COO]	20	100	50	373
Tenside	NMe ₄ J	20	100	50	373
	NHexdecyl ₂ H ₂ Br	20	100	50	373
	NOctyl ₄ Cl	20	160	50	373
	NPropyl ₄ Cl	20	200	50	373
	NDodecyl ₄ Cl	20	100	50	373
	NButyl ₄ Cl	20	200	50	373
	NHexyl ₄ Cl	20	200	50	373
	Na-DodecylSO ₄	20	100	50	373
Amine	Oleylamin	20	100	50	373
	Dodeylamin	20	100	50	373
	Octadecylamin	20	100	50	373
	Triphenylamin	20	100	50	373
	N-Methylpyrrolidon	20	100	50	373
	Diphenylamin	20	100	50	373
	EDTA	20	80	50	373
Phosphine	Triphenylphosphine	20	100	50	373
	TPPTS	20	100	50	373
Carboxylate	Na-Citrat	20	200	50	373
	Na-Oxalat	20	200	50	373
	Na-Acetat	20	200	50	373
	Na-Succinat	20	200	50	373

nicht EG-lösliche Liganden wurden in Toluol aufgenommen,
 Synthese im 2-Phasensystem, Phasenverhältnis 1:1

6.7 Optimierung der Hydrierung

Tab. 18: Ausgewählte Versuche zur Optimierung der Testbedingungen zur Hydrierung von Hydroxymethylfurfural im Batchreaktor, LM: Ethanol

Bedingungen	Zeit	Umsatz	Selektivität				
			DMF	HMMF	MF	BHTHF	BHMF
p = 5 bar H ₂ T = 50 °C 0 μmol HOAc	0	0,00%					
	5	21,27%	9,19%	2,87%	4,17%	13,06%	0,00%
	10	53,20%	3,77%	1,52%	2,35%	10,76%	0,00%
	15	73,11%	2,76%	1,29%	1,96%	13,32%	0,00%
	25	91,74%	2,32%	2,03%	1,57%	24,56%	18,40%
	40	95,26%	3,10%	4,03%	0,84%	33,53%	20,14%
	60	97,36%	4,90%	4,96%	1,91%	42,67%	10,75%
	90	98,90%	7,31%	3,09%	1,67%	42,36%	2,32%
120	99,37%	11,55%	2,25%	1,09%	42,72%	0,71%	
p = 5 bar H ₂ T = 25 °C 15 μmol HOAc	0	0,00%					
	5	6,06%	1,77%	4,55%	6,20%	31,16%	0,00%
	10	24,38%	0,74%	1,55%	2,03%	14,44%	1,08%
	15	29,25%	0,60%	1,55%	2,37%	16,61%	0,66%
	25	51,90%	0,39%	1,33%	1,99%	14,96%	1,25%
	40	74,54%	0,48%	1,17%	1,55%	19,70%	3,28%
	60	92,46%	0,64%	1,40%	1,26%	36,90%	8,39%
	90	99,25%	1,39%	2,33%	0,57%	60,00%	13,28%
120	99,59%	2,57%	2,59%	0,29%	70,79%	4,24%	
p = 2,5 bar H ₂ T = 50 °C kein H ⁺	0	0,00%					
	5	16,76%	0,91%	3,73%	4,65%	12,26%	0,00%
	10	46,27%	0,63%	1,82%	2,68%	9,32%	1,73%
	15	62,84%	0,90%	2,04%	2,43%	11,31%	3,85%
	25	88,24%	1,34%	2,84%	1,87%	19,32%	17,10%
	40	98,41%	3,47%	2,49%	0,75%	23,79%	17,95%
	60	99,30%	6,73%	2,93%	0,47%	30,15%	8,12%
	90	99,65%	12,30%	2,03%	0,20%	29,92%	1,98%
120	100,00%	15,77%	1,11%	0,00%	30,37%	0,00%	
p = 2,5 bar H ₂ T = 25 °C kein H ⁺	0	0,00%					
	5	12,36%	0,00%	2,07%	2,25%	16,80%	0,00%
	10	16,92%	0,92%	2,49%	2,43%	18,48%	0,00%
	15	13,28%	1,26%	3,78%	4,48%	29,59%	0,00%
	25	25,95%	1,12%	2,60%	3,22%	24,57%	0,00%
	40	46,35%	1,52%	1,61%	2,07%	19,36%	0,00%
	60	58,82%	1,62%	1,33%	2,12%	16,01%	1,26%
	90	97,29%	1,04%	0,94%	1,24%	12,22%	40,48%
120	97,63%	1,33%	1,02%	1,30%	15,62%	33,60%	

	0	0,00%					
	5	30,56%	0,00%	1,24%	0,00%	3,30%	0,00%
p = 1 bar H ₂	10	39,75%	0,00%	1,59%	1,47%	4,12%	3,10%
	15	53,47%	0,00%	1,60%	1,13%	3,33%	8,43%
T = 50 °C	25	68,63%	0,39%	2,17%	1,38%	4,08%	9,98%
	40	83,24%	0,70%	3,45%	1,33%	5,53%	16,78%
kein H+	60	94,90%	1,45%	5,77%	0,86%	8,04%	23,54%
	90	98,99%	2,84%	9,75%	0,51%	11,05%	20,07%
	120	100,00%	4,25%	11,89%	0,00%	12,38%	12,91%
<hr/>							
	0	0,00%					
	5	12,01%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
p = 1 bar H	10	17,84%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	15	20,47%	0,00%	0,00%	0,00%	7,05%	0,00%
T = 25 °C	25	27,95%	0,00%	0,00%	0,00%	8,75%	0,00%
	40	39,80%	0,00%	1,13%	0,00%	8,07%	0,00%
kein H+	60	52,29%	0,47%	1,22%	1,07%	9,47%	2,24%
	90	66,14%	0,00%	1,34%	1,07%	11,85%	4,12%
	120	77,83%	0,40%	1,66%	0,98%	15,34%	8,17%
<hr/>							
	0	0,00%					
	5	78,57%	0,00%	3,39%	1,17%	6,03%	29,22%
p = 5 bar H ₂	10	97,50%	1,97%	4,70%	0,68%	8,74%	14,96%
	15	99,39%	0,00%	8,04%	0,45%	10,50%	8,39%
T = 70 °C	25	100,00%	9,11%	5,44%	0,00%	10,58%	0,61%
	40	100,00%	6,90%	1,19%	0,00%	13,29%	0,34%
kein H+	60	100,00%	10,03%	1,15%	0,00%	11,27%	0,32%
	90	100,00%	0,00%	1,24%	0,00%	13,06%	0,46%
	120	100,00%	6,90%	1,19%	0,00%	13,29%	0,34%
<hr/>							
	0	0,00%					
	5	27,74%	0,00%	0,00%	2,28%	11,32%	0,00%
p = 5 bar H ₂	10	31,78%	0,00%	0,81%	1,79%	10,39%	0,00%
	15	36,15%	1,30%	0,83%	1,47%	9,39%	0,00%
T = 0 °C	25	40,66%	0,00%	0,83%	1,14%	9,77%	0,00%
	40	46,38%	1,66%	0,89%	1,07%	10,43%	0,00%
kein H+	60	54,81%	1,44%	0,88%	1,00%	10,90%	0,00%
	90	61,57%	0,00%	0,96%	1,05%	13,33%	0,00%
	120	70,29%	1,66%	0,90%	0,89%	14,92%	0,00%
<hr/>							
	0	0,00%					
	5	28,59%	0,77%	0,00%	1,37%	5,92%	0,00%
p = 1 bar H ₂	10	30,86%	0,79%	0,00%	1,13%	5,54%	0,00%
	15	35,72%	0,86%	0,78%	1,04%	4,95%	0,00%
T = 70 °C	25	37,97%	0,98%	0,84%	1,05%	5,74%	0,00%
	40	40,75%	1,04%	0,93%	1,12%	6,78%	0,00%
kein H+	60	45,12%	1,40%	1,04%	1,04%	7,36%	0,00%

	90	48,33%	1,57%	0,99%	0,95%	8,46%	0,00%
	120	51,99%	1,41%	1,02%	0,96%	8,55%	0,00%
<hr/>							
	0	0,00%					
	5	2,81%	0,00%	0,00%	15,85%	10,69%	0,00%
	10	8,90%	0,00%	0,00%	4,75%	13,12%	0,00%
p = 5 bar H ₂	15	14,63%	0,61%	0,00%	3,10%	15,18%	12,45%
T = 25 °C	25	26,03%	0,61%	0,50%	1,90%	16,94%	13,86%
	40	40,18%	0,00%	0,58%	1,42%	19,14%	15,12%
8 μmol HOAc	60	54,18%	0,38%	0,69%	2,26%	23,10%	16,88%
	90	70,09%	0,30%	0,83%	0,99%	29,10%	21,37%
	120	83,28%	0,29%	1,09%	1,07%	34,23%	21,49%

7. Literatur

1. Schüth, F., *Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie*. Chemie in unserer Zeit, 2006. **40**(2): p. 92-103.
2. Wang, C., et al., *Monodisperse Pt₃Co nanoparticles as a catalyst for the oxygen reduction reaction: size-dependent activity*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(45): p. 19365-19368.
3. Shimada, H., et al., *Support effect on the catalytic activity and properties of sulfided molybdenum catalysts*. Journal of Catalysis, 1988. **110**(2): p. 275-284.
4. Comotti, M., et al., *Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(3): p. 917-924.
5. Narayanan, R. and M.A. El-Sayed, *Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution*. Nano Letters, 2004. **4**(7): p. 1343-1348.
6. Li, Y., E. Boone, and M.A. El-Sayed, *Size effects of PVP-Pd nanoparticles on the catalytic Suzuki reactions in aqueous solution*. Langmuir, 2002. **18**(12): p. 4921-4925.
7. Feynman, R.P., *There's plenty of room at the bottom*. Engineering and Science, 1960. **23**(5): p. 22-36.
8. Ostwald, W., *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*. 1920: Verlag von Theodor Steinkopff.
9. Taniguchi, N. *On the basic concept of nanotechnology*. in *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*. 1974.
10. Drexler, K.E. and M.L. Minsky, *Engines of creation*. 1990: Fourth Estate.
11. Kahan, D.M. and D. Rejeski, *Project on emerging nanotechnologies*. 2009.
12. Kung, H.H. and M.C. Kung, *Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis*. Catalysis today, 2004. **97**(4): p. 219-224.
13. Sonvico, F., et al., *Metallic colloid nanotechnology, applications in diagnosis and therapeutics*. Current pharmaceutical design, 2005. **11**(16): p. 2091-2105.
14. Peer, D., et al., *Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy*. Nature nanotechnology, 2007. **2**(12): p. 751-760.
15. Feldheim, D.L. and A. Colby Jr, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*. 2002: CRC Press.
16. Shipway, A.N., E. Katz, and I. Willner, *Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications*. ChemPhysChem, 2000. **1**(1): p. 18-52.

17. Nord, F., *Festlegung des Reaktionsverlaufes bei der katalytischen Reduktion von Nitro-benzol*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1919. **52**(8): p. 1705-1712.
18. Kodas, T.T. and M.J. Hampden-Smith, *Aerosol processing of materials*. 1999: Vch Verlagsgesellschaft MbH.
19. Wagner, K., S. Pratsinis, and M. Köhler, *Nanomaterialien und Nanotechnologie*. Winnacker-Küchler. **5**: p. 821.
20. Rao, C., et al., *Size-dependent chemistry: Properties of nanocrystals*. Chemistry-a European Journal, 2002. **8**(1): p. 28-35.
21. Moser, W.R., S.C. Emerson, and I.M. Krausz, *Engineered synthesis of nanostructured materials and catalysts*. Advances in Chemical Engineering, 2001. **27**: p. 1-48.
22. Serp, P. and K. Philippot, *Nanomaterials in Catalysis*. 2012: Wiley.
23. Baalousha, M. and J.R. Lead, *Nanoparticle dispersity in toxicology*. Nature nanotechnology, 2013. **8**(5): p. 308-309.
24. Evanoff, D.D. and G. Chumanov, *Size-controlled synthesis of nanoparticles. I. "Silver-only" aqueous suspensions via hydrogen reduction*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(37): p. 13948-13956.
25. Yu, W. and H. Liu, *Quantity synthesis of nanosized metal clusters*. Chemistry of materials, 1998. **10**(5): p. 1205-1207.
26. Shen, C., et al., *Synthesis and characterization of *n*-octadecyl mercaptan-protected palladium nanoparticles*. Chemical physics letters, 2003. **373**(1): p. 39-45.
27. Yee, C., et al., *One-phase synthesis of thiol-functionalized platinum nanoparticles*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4314-4316.
28. Quiros, I., et al., *Preparation of alkanethiolate-protected palladium nanoparticles and their size dependence on synthetic conditions*. Langmuir, 2002. **18**(4): p. 1413-1418.
29. Hirai, H., Y. Nakao, and N. Toshima, *Preparation of colloidal transition metals in polymers by reduction with alcohols or ethers*. Journal of Macromolecular Science—Chemistry, 1979. **13**(6): p. 727-750.
30. Bonet, F., et al., *Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol*. Nanostructured materials, 1999. **11**(8): p. 1277-1284.
31. Edelstein, A.S. and R. Cammaratra, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. 1998: Taylor & Francis.
32. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.

33. Wilcoxon, J.P. and P.P. Provencio, *Heterogeneous growth of metal clusters from solutions of seed nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(20): p. 6402-6408.
34. Tuinenga, C., et al., *In situ observation of heterogeneous growth of CdSe quantum dots: Effect of indium doping on the growth kinetics*. Acs Nano, 2008. **2**(7): p. 1411-1421.
35. Tao, A.R., S. Habas, and P. Yang, *Shape control of colloidal metal nanocrystals*. Small, 2008. **4**(3): p. 310-325.
36. Chen, J., T. Herricks, and Y. Xia, *Polyol synthesis of platinum nanostructures: control of morphology through the manipulation of reduction kinetics*. Angewandte Chemie, 2005. **117**(17): p. 2645-2648.
37. Washio, I., et al., *Reduction by the end groups of poly (vinyl pyrrolidone): a new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates*. Advanced Materials, 2006. **18**(13): p. 1745-1749.
38. Boyle, T.J., et al., *Precursor structural influences on the final ZnO nanoparticle morphology from a novel family of structurally characterized zinc alkoxy alkyl precursors*. Chemistry of materials, 2004. **16**(17): p. 3279-3288.
39. Herricks, T., J. Chen, and Y. Xia, *Polyol synthesis of platinum nanoparticles: control of morphology with sodium nitrate*. Nano Letters, 2004. **4**(12): p. 2367-2371.
40. Voorhees, P.W., *The theory of Ostwald ripening*. Journal of Statistical Physics, 1985. **38**(1-2): p. 231-252.
41. Sun, W., et al., *Specific role of polysorbate 80 coating on the targeting of nanoparticles to the brain*. Biomaterials, 2004. **25**(15): p. 3065-3071.
42. Guerrero-García, G.I., E. González-Tovar, and M.O. de la Cruz, *Effects of the ionic size-asymmetry around a charged nanoparticle: unequal charge neutralization and electrostatic screening*. Soft Matter, 2010. **6**(9): p. 2056-2065.
43. Hunter, R.J., *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Vol. 125. 1981: Academic press London.
44. Kim, T., et al., *Control of gold nanoparticle aggregates by manipulation of interparticle interaction*. Langmuir, 2005. **21**(21): p. 9524-9528.
45. Jiang, J., G. Oberdörster, and P. Biswas, *Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **11**(1): p. 77-89.
46. Ninham, B., *On progress in forces since the DLVO theory*. Advances in colloid and interface science, 1999. **83**(1): p. 1-17.
47. Russel, W.B., D.A. Saville, and W.R. Schowalter, *Colloidal dispersions*. 1992: Cambridge University Press.

48. Reiners, G., *Normung in den Nanotechnologien*. Chemie Ingenieur Technik, 2008. **80**(11): p. 1627-1639.
49. Mackay, M.E., et al., *General strategies for nanoparticle dispersion*. Science, 2006. **311**(5768): p. 1740-1743.
50. Harris, L., et al., *Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(6): p. 1367-1377.
51. Hooper, J.B. and K.S. Schweizer, *Contact aggregation, bridging, and steric stabilization in dense polymer-particle mixtures*. Macromolecules, 2005. **38**(21): p. 8858-8869.
52. Jin, C., Y. Song, and Z. Chen, *A comparative study of the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on PtAu nanocomposite catalysts in alkaline, neutral and acidic media*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(16): p. 4136-4140.
53. Bonet, F., et al., *Electrochemical reduction of noble metal compounds in ethylene glycol*. International Journal of Inorganic Materials, 1999. **1**(1): p. 47-51.
54. Kawasaki, H., *Surfactant-free solution-based synthesis of metallic nanoparticles toward efficient use of the nanoparticles' surfaces and their application in catalysis and chemo-/biosensing*. Nanotechnology Reviews, 2013. **2**(1): p. 5-25.
55. Knauer, A., et al., *Micro continuous flow-through synthesis of triangular silver nanoprisms and their incorporation in complexly composed polymer microparticles*. Chemical Engineering Journal, 2012.
56. Narayanan, R., R.J. Lipert, and M.D. Porter, *Cetyltrimethylammonium bromide-modified spherical and cube-like gold nanoparticles as extrinsic Raman labels in surface-enhanced Raman spectroscopy based heterogeneous immunoassays*. Analytical chemistry, 2008. **80**(6): p. 2265-2271.
57. Elias, H.-G., *Makromoleküle: Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Vol. 2. 2009: John Wiley & Sons.
58. Kraynov, A., T.E. Müller, and S. Handy, *Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids*. Application of Ionic Liquids in Science and Technology, 2011.
59. Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. 2002: Springer.
60. Koebel, M.M., L.C. Jones, and G.A. Somorjai, *Preparation of size-tunable, highly monodisperse PVP-protected Pt-nanoparticles by seed-mediated growth*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(6): p. 1063-1069.
61. Jana, N.R., L. Gearheart, and C.J. Murphy, *Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template*. Advanced Materials, 2001. **13**(18): p. 1389.

62. Zhang, H., et al., *Controlling the morphology of Rhodium nanocrystals by manipulating the growth kinetics with a syringe pump*. Nano letters, 2010. **11**(2): p. 898-903.
63. Baumgard, J., et al., *Application of micro structured devices for continuous synthesis of tailored platinum nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2012.
64. Steinfeldt, N., *In Situ Monitoring of Pt Nanoparticle Formation in Ethylene Glycol Solution by SAXS - Influence of the NaOH to Pt Ratio*. Langmuir, 2012. **28**(36): p. 13072-13079.
65. Stribeck, N. and J. Martinez-Vazquez, *X-ray scattering of soft matter*. 2007: Springer Heidelberg.
66. Glatter, O. and O. Kratky, *Small angle X-ray scattering*. Vol. 102. 1982: Academic press London.
67. Johnston, R.L., *Atomic and molecular clusters*. 2002: CRC Press.
68. Imre, A., et al., *Surface Ostwald ripening of Pd nanoparticles on the MgO (100) surface*. Applied Physics A, 2000. **71**(1): p. 19-22.
69. Howard, A., C. Mitchell, and R. Egdell, *Real time STM observation of Ostwald ripening of Pd nanoparticles on TiO₂(110) at elevated temperature*. Surface science, 2002. **515**(2): p. L504-L508.
70. Xiong, Y., et al., *Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of Pd nanoparticles with uniform shape and size*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(20): p. 7332-7333.
71. Knauer, A., N. Visaveliya, and J.M. Koehler, *Spontaneous transformation of polyelectrolyte-stabilized silver nanoprisms by interaction with thiocyanate*. Journal of colloid and interface science, 2013. **394**: p. 78-84.
72. Harada, M., N. Tamura, and M. Takenaka, *Nucleation and growth of metal nanoparticles during photoreduction using in situ time-resolved SAXS analysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(29): p. 14081-14092.
73. Telkar, M., et al., *Shape-controlled preparation and catalytic activity of metal nanoparticles for hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol and styrene oxide*. Applied Catalysis A: General, 2004. **273**(1): p. 11-19.
74. Roucoux, A., J. Schulz, and H. Patin, *Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?* Chemical Reviews, 2002. **102**(10): p. 3757-3778.
75. Underwood, S. and P. Mulvaney, *Effect of the solution refractive index on the color of gold colloids*. Langmuir, 1994. **10**(10): p. 3427-3430.
76. Wang, W., S. Efrima, and O. Regev, *Directing oleate stabilized nanosized silver colloids into organic phases*. Langmuir, 1998. **14**(3): p. 602-610.

77. Sarathy, K.V., et al., *Thiol-derivatized nanocrystalline arrays of gold, silver, and platinum*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(48): p. 9876-9880.
78. Rao, C.R., V. Lakshminarayanan, and D. Trivedi, *Synthesis and characterization of lower size, laurylamine protected palladium nanoparticles*. Materials Letters, 2006. **60**(25): p. 3165-3169.
79. Yang, J., J.Y. Lee, and H.-P. Too, *Size effect in thiol and amine binding to small Pt nanoparticles*. Analytica chimica acta, 2006. **571**(2): p. 206-210.
80. Swami, A., et al., *Langmuir–Blodgett films of laurylamine-modified hydrophobic gold nanoparticles organized at the air–water interface*. Journal of colloid and interface science, 2003. **260**(2): p. 367-373.
81. Steinfeldt, N., M. Sebek, and K. Jahnisch, *Liquid phase hydrogenation of methyl-N-Boc-pyrrole-2-carboxylate over tailored Ru nanoparticles*. Journal of Catalysis, 2012. **289**: p. 249-258.
82. Chen, G., et al., *High-purity separation of gold nanoparticle dimers and trimers*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(12): p. 4218-4219.
83. Sun, X., et al., *Separation of nanoparticles in a density gradient: FeCo@ C and gold nanocrystals*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **48**(5): p. 939-942.
84. Bai, L., et al., *Rapid separation and purification of nanoparticles in organic density gradients*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(7): p. 2333-2337.
85. Krieg, E., et al., *A recyclable supramolecular membrane for size-selective separation of nanoparticles*. Nature Nanotechnology, 2011. **6**(3): p. 141-146.
86. El-Safty, S.A., et al., *Organic–inorganic mesoporous silica nanostrands for ultrafine filtration of spherical nanoparticles*. Chemical Communications, 2010. **46**(22): p. 3917-3919.
87. Sweeney, S.F., G.H. Woehle, and J.E. Hutchison, *Rapid Purification and Size Separation of Gold Nanoparticles via Diafiltration*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(10): p. 3190-3197.
88. Lo, C.K., et al., *Application of capillary zone electrophoresis for separation of water-soluble gold monolayer-protected clusters*. Electrophoresis, 2008. **29**(11): p. 2330-2339.
89. Hanauer, M., et al., *Separation of nanoparticles by gel electrophoresis according to size and shape*. Nano letters, 2007. **7**(9): p. 2881-2885.
90. Xu, X., et al., *Size and shape separation of gold nanoparticles with preparative gel electrophoresis*. Journal of Chromatography A, 2007. **1167**(1): p. 35-41.
91. Peterson, R.R. and D.E. Cliffel, *Continuous free-flow electrophoresis of water-soluble monolayer-protected clusters*. Analytical chemistry, 2005. **77**(14): p. 4348-4353.

92. Krueger, K.M., et al., *Characterization of nanocrystalline CdSe by size exclusion chromatography*. Analytical chemistry, 2005. **77**(11): p. 3511-3515.
93. Sivamohan, R., et al., *Liquid chromatography used to size-separate the amphiphilic-molecules stabilized nano-particles of cds in the 1–10nm range*. NanoStructured Materials, 1999. **12**(1): p. 89-94.
94. Giddings, J.C., *A new separation concept based on a coupling of concentration and flow nonuniformities*. Separation Science, 1966. **1**(1): p. 123-125.
95. Kato, H., et al., *Accurate size and size-distribution determination of polystyrene latex nanoparticles in aqueous medium using dynamic light scattering and asymmetrical flow field flow fractionation with multi-angle light scattering*. Nanomaterials, 2012. **2**(1): p. 15-30.
96. Thünemann, A.F., et al., *Superparamagnetic maghemite nanorods: Analysis by coupling field-flow fractionation and small-angle X-ray scattering*. Analytical chemistry, 2008. **80**(15): p. 5905-5911.
97. Cho, T.J. and V.A. Hackley, *Fractionation and characterization of gold nanoparticles in aqueous solution: asymmetric-flow field flow fractionation with MALS, DLS, and UV-Vis detection*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2010. **398**(5): p. 2003-2018.
98. Ali, M.S. and G. Ghosh, *Amphiphilic drug persuaded collapse of polyvinylpyrrolidone and poly (ethylene glycol) chains: A dynamic light scattering study*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010. **75**(2): p. 590-594.
99. Kitamoto, Y. and J.-S. He, *Chemical synthesis of FePt nanoparticles with high alternate current magnetic susceptibility for biomedical applications*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(25): p. 5969-5972.
100. Fleer, G.J., *Polymer adsorption and its effect on colloidal stability: a theoretical and experimental study on the polyvinyl alcohol-silver iodide system*, 1971, Veenman & Zonen.
101. Kumar, A., et al., *Phase transfer of platinum nanoparticles from aqueous to organic solutions using fatty amine molecules*. Journal of Chemical Sciences, 2004. **116**(5): p. 293-300.
102. Kumar, A., et al., *Phase transfer of silver nanoparticles from aqueous to organic solutions using fatty amine molecules*. Journal of colloid and interface science, 2003. **264**(2): p. 396-401.
103. Crooks, R.M., et al., *Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis*. Accounts of Chemical Research, 2001. **34**(3): p. 181-190.
104. Teranishi, T. and M. Miyake, *Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures*. Chemistry of materials, 1998. **10**(2): p. 594-600.

105. Chen, Y.-H., H.-H. Hung, and M.H. Huang, *Seed-mediated synthesis of palladium nanorods and branched nanocrystals and their use as recyclable suzuki coupling reaction catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(25): p. 9114.
106. Zhang, Q., et al., *Monodispersity control in the synthesis of monometallic and bimetallic quasi-spherical gold and silver nanoparticles*. Nanoscale, 2010. **2**(10): p. 1962-1975.
107. Fan, H. and Z. Sun, *Method of making monodisperse nanoparticles*, 2012, US Patent 8,288,001.
108. Fornasari, B., et al., *Silver halide photographic material comprising monodispersed polymer particles and process for the production thereof*, 1999, EP Patent 0,610,522.
109. Tsai, D.-H., et al., *Hydrodynamic fractionation of finite size gold nanoparticle clusters*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(23): p. 8884-8887.
110. Baumgard, J., et al., *Preparation of tailor-made supported catalysts using asymmetric flow field flow fractionation and their application in hydrogenation*. Nanotechnology Reviews: p. 1-13.
111. Schiavo, V., G. Descotes, and J. Mentech, *Hydrogénation catalytique du 5-hydroxyméthylfurfural en milieu aqueux*. Bulletin de la Société chimique de France, 1991(5): p. 704-711.
112. Alamillo, R., et al., *The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts*. Green Chemistry, 2012. **14**(5): p. 1413-1419.
113. LILGA, M., et al., *HYDROXYMETHYLFURFURAL REDUCTION METHODS AND METHODS OF PRODUCING FURANDIMETHANOL*, 2007, WO Patent 2,007,146,836.
114. Gruter, G.J.M., *5-substituted 2-(alkoxymethyl) furans*, 2012, EP Patent 2,487,170.
115. Luijckx, G.C., et al., *Ether formation in the hydrogenolysis of hydroxymethylfurfural over palladium catalysts in alcoholic solution*. Heterocycles, 2009. **77**(2): p. 1037-1044.
116. Dotzauer, D.M., et al., *Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports*. Nano letters, 2006. **6**(10): p. 2268-2272.
117. Haruta, M., *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. Cattech, 2002. **6**(3): p. 102-115.
118. Yoon, T.-J., et al., *Magnetic nanoparticles as a catalyst vehicle for simple and easy recycling*. New Journal of Chemistry, 2003. **27**(2): p. 227-229.

119. Abu-Reziq, R., et al., *Metal supported on dendronized magnetic nanoparticles: highly selective hydroformylation catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(15): p. 5279-5282.
120. Dupont, J., et al., *Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(16): p. 4228-4229.
121. Ruta, M., et al., *Pd nanoparticles in a supported ionic liquid phase: highly stable catalysts for selective acetylene hydrogenation under continuous-flow conditions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(46): p. 17814-17819.
122. Gelesky, M.A., et al., *Supported ionic liquid phase rhodium nanoparticle hydrogenation catalysts*. Dalton Transactions, 2007(47): p. 5549-5553.
123. Sablong, R., et al., *Catalysis with soluble hybrids of highly branched macromolecules with palladium nanoparticles in a continuously operated membrane reactor*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2003. **345**(3): p. 333-336.
124. Schüth, F., *Colloidal deposition as method to study the influence of the support on the activity of gold catalysts in CO-oxidation*. physica status solidi (b), 2013.
125. Li, S., et al., *Low-temperature CO oxidation over supported Pt catalysts prepared by colloid-deposition method*. Catalysis Communications, 2008. **9**(6): p. 1045-1049.
126. Sonström, P., et al., *Kolloidchemisch hergestellte ligandenstabilisierte Nanopartikel—ein Weg zur Beeinflussung starker Metall-Träger-Wechselwirkungen in der heterogenen Gasphasenkatalyse*. Angewandte Chemie, 2011. **123**(17): p. 3974-3978.
127. Kehres, J., et al., *Combined in situ small-and wide-angle X-ray scattering studies of TiO₂ nanoparticle annealing to 1023 K*. Journal of Applied Crystallography, 2010. **43**(6): p. 1400-1408.
128. Henderson, M.A., *An HREELS and TPD study of water on TiO₂ (110): the extent of molecular versus dissociative adsorption*. Surface science, 1996. **355**(1): p. 151-166.
129. Guisbiers, G., G. Abudukelimu, and D. Hourlier, *Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles*. Nanoscale research letters, 2011. **6**(1): p. 1-5.
130. Panpranot, J., K. Kontapakdee, and P. Praserthdam, *Effect of TiO₂ crystalline phase composition on the physicochemical and catalytic properties of Pd/TiO₂ in selective acetylene hydrogenation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(15): p. 8019-8024.
131. Tauster, S., S. Fung, and R. Garten, *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide*. Journal of the American Chemical Society, 1978. **100**(1): p. 170-175.
132. Lopez-Sanchez, J.A., et al., *Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles*. Nature chemistry, 2011. **3**(7): p. 551-556.

133. Suzuki, J., K. Hukushima, and S. Suzuki, *Effect of ozone treatment upon biodegradability of water-soluble polymers*. Environmental Science & Technology, 1978. **12**(10): p. 1180-1183.
134. Borodko, Y., et al., *Spectroscopic study of the thermal degradation of PVP-capped Rh and Pt nanoparticles in H₂ and O₂ environments*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **114**(2): p. 1117-1126.
135. Duff, D., et al., *Catalysts derived from polymer-stabilised colloidal platinum: Effects of support and calcination on the catalytic behaviour in hydrogenation*. Applied Catalysis A: General, 1995. **133**(1): p. 133-148.
136. Knappe, P., *Die A4F-SAXS Online-Kopplung zur Untersuchung von Nanopartikeln und Polymeren*. 2012: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung.
137. Paus, H.J., *Physik in Experimenten und Beispielen*. 2007: Hanser Verlag.
138. Chen, S.-y., A. Maksimchuk, and D. Umstadter, *Experimental observation of relativistic nonlinear Thomson scattering*. Nature, 1998. **396**(6712): p. 653-655.
139. Svergun, D.I., L. Feigin, and G.W. Taylor, *Structure analysis by small angle X-ray and neutron scattering*. 1987: Plenum Press.
140. Guinier, A., et al., *Small-angle scattering of X-rays*. Vol. 14. 1955: Wiley New York.
141. Svergun, D.I. and M.H. Koch, *Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution*. Reports on Progress in Physics, 2003. **66**(10): p. 1735.
142. Glatter, O., *A new method for the evaluation of small-angle scattering data*. Journal of Applied Crystallography, 1977. **10**(5): p. 415-421.
143. Mittelbach, P., *Zur Röntgenkleinwinkelstreuung verdünnter kolloider Systeme. VIII*. Acta Phys. Austriaca, 1964. **19**: p. 53-102.
144. Spieß, L., et al., *Moderne röntgenbeugung: röntgendiffraktometrie für materialwissenschaftler, physiker und chemiker*. 2009: Springer DE.
145. Klug, H.P. and L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, 1974. **1**.