

Zusammenfassung

Heterogene Katalyse ist ein Multiskalenphänomen. Um in einem katalytischen Prozess optimale Leistungen zu erzielen müssen neben den katalytischen Oberflächenreaktionen auch Adsorption, Desorption sowie die gekoppelten Stofftransportprozesse hinreichend schnell ablaufen. Das Design hochaktiver Katalysatoren erfordert daher neben der Entwicklung entsprechender Synthesemethoden auch ein grundlegendes Verständnis aller Prozesse und Eigenschaften, die die Leistungsfähigkeit eines Katalysators bestimmen.

Ziel der Arbeit war die Entwicklung neuer Ansätze für das Design und die Synthese hochaktiver oxid- und kohlenstoffbasierter Katalysatorschichten für die heterogene und Elektrokatalyse. Um dieses Ziel zu erreichen war die Aufklärung wesentlicher während Katalysatorsynthese und Reaktion ablaufender physikochemischer Prozesse unabdingbar.

Ausgehend von zuvor bekannten Synthesetechniken, wie der Präparation mesoporöser Oxide und Kohlenstoffmaterialien mittels Templatierung sowie kolloidbasierten Synthesen von Nanopartikeln, wurden neue Ansätze für die eigenschaftskontrollierte Herstellung von Trägermaterialien und Trägerkatalysatoren entwickelt. Die erzielte Eigenschaftskontrolle resultierte in hochaktiven Katalysatorschichten für die Butadienhydrierung sowie die elektrokatalytische Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklungsreaktion. Darüber hinaus zeigten sich die entwickelten definiert nanostrukturierten Schichten auch als nützliche Modellsysteme, um diejenigen Parameter besser zu verstehen, welche Eigenschaften und die Syntheseprozesse von Katalysatoren bestimmen. Auf diesem Verständnis fußend konnten wichtige Syntheseparameter voneinander entkoppelt werden, um so neue Freiheitsgrade für die eigenschaftskontrollierte Materialsynthese zu schaffen.

Die Arbeit beschreibt zunächst die neu entwickelten Ansätze für die Synthese poröser Oxid-, Kohlenstoff- und Trägerkatalysatorschichten. Ein neuartiges Polymertemplat wird vorgestellt ebenso wie Ansätze zur Kontrolle der Reaktivität von Metalloxidstufen. Unter Nutzung dieser Ansätze wurden Modellkatalysatoren hergestellt und an ihnen Parameter untersucht, die den Stofftransport sowie die katalytischen Eigenschaften in heterogener und Elektrokatalyse beeinflussen. Ebenso werden Einflussgrößen und Mechanismen der Katalysatorsynthese aufgeklärt. Die Vorteile templatiert poröser Oxidschichten als Modellsysteme werden u.a. anhand der Untersuchung von Mechanismus und Kinetik der Kristallisation von nanostrukturiertem Hämatit illustriert.

Abstract

Heterogeneous catalysis is a multiscale phenomenon. In order to reach optimal performance in a catalytic process adsorption, surface reaction, desorption as well as all coupled processes of mass transport have to proceed sufficiently fast. The design of highly active catalyst materials therefore requires the development of adequate synthesis methods as well as a fundamental understanding of all processes and material properties that influence a catalyst's performance.

Aim of this thesis was the development of tools and strategies for a rational design of highly active catalytic coatings via engineering of materials of the nanoscale. Therefore, a fundamental understanding of properties and processes that impact the performance of oxide-based and carbon-based catalytic coatings in heterogeneous and electro-catalysis had to be achieved. This improved understanding includes also processes that occur throughout the synthesis of catalytic coatings.

Starting out from well-known synthesis techniques, i.e. the preparation of oxides and carbon coatings via nanocasting approaches and the synthesis of colloidal nanoparticles, new routes for the synthesis of catalyst supports and the integration of active particles have been developed. The control established for these syntheses afforded highly active catalytic coating for butadiene hydrogenation, oxygen evolution and hydrogen evolution. Moreover, the coatings served as defined model systems for the elucidation of parameters that critically influence their catalytic performance, and for fundamental studies aimed at an improved understanding of catalyst synthesis processes. Based on this understanding, individual synthesis parameters could be decoupled, resulting in additional degrees of freedom for property tuning.

This thesis presents first the developed approach for the synthesis of porous metal oxide and carbon coatings, and for the incorporation of active metal particles into the coatings. A new template polymer is described along with strategies to control the reactivity of metal precursors. The approaches were used to derive model catalysts. By studying these model catalysts, parameters that control mass transfer and catalytic properties in heterogeneous and electro catalysis were elucidated. Moreover, the advantages of metal oxides with template-controlled porosity as model systems for synthesis studies were illustrated exemplarily for the investigation of the mechanism and crystallization of nanostructured hematite.