

Abstract

A clear picture on the origin of the catalytic performance of silver (Ag) nanoparticles in heterogeneous catalytic oxidation reactions is still missing, even after decades of research. In this context, this thesis addresses the synthesis and investigation of Ag nanoparticles in the lower nanometer regime, particularly targeting the ability of activating oxygen and characterizing their silver – oxygen (Ag–O) interaction. The Ag nanoparticle catalysts are tested in the catalytic oxidation of carbon monoxide (CO) as well as the ethylene (C₂H₄) epoxidation reaction, which are both reported to be influenced by particle size related effects.

The synthesis of Ag catalysts supported on silica and corundum, using an improved impregnation technique, is demonstrated. The resulting Ag particle sizes can be divided into bulk-like, nanoparticles of 1 – 6 nm and *in-situ* created Ag clusters below 1 nm in diameter. All resulting supported catalysts are investigated in the catalytic oxidation of CO as probe reaction for their oxidation capability. Ag nanoparticles and bulk-like Ag are investigated concerning their pre-treatment dependence for CO oxidation and all catalysts are further tested regarding their CO oxidation performance. The related Ag–O interaction strength is discriminated by thermal desorption spectroscopy (TDS) combined with a novel method based on the adsorption of C₂H₄, in addition enabling the determination of the available Ag surface area. The combination of all methods facilitates a correlation of the Ag–O interaction strength, Ag surface area and CO oxidation activity.

Different supported Ag catalysts (bulk-like and nanoparticles) are further tested in the ethylene epoxidation reaction under industrially relevant conditions. The dependence of the catalytic performance on the oxygen concentration in/on Ag is additionally demonstrated. The combination of TDS and kinetic investigations is used to identify the relevant oxygen species responsible for the CO₂ formation and inhibition of the overall catalytic activity. Isotope experiments using ¹⁸O₂ and C¹⁸O₂ are conducted to gain further insight on the nature and location of oxygen in/on the Ag nanoparticles. The results provide fundamental understanding on the performance of supported Ag particles in the ethylene epoxidation and reveal the origin of particle size related catalytic discriminations.

For an increased stabilization of Ag nanoparticles, in this work additionally the application of mesoporous silica SBA-15 as support material is investigated. A systematic variation of aging temperatures and dwell times, as well as the addition as NH₄F, is applied to reduce undesired microporosity. Their impact is correlated to the structural and chemical characteristics of the material. A direct influence of the structural properties on the chemical properties of the surface is extracted by isopropanol oxidation, a probe reaction for acid and redox active surface sites. As a consequence of the combined results by complementary techniques, a lower limit for surface area and related properties of SBA-15 is identified as descriptor, critical for its structural integrity and therefore also for its application as support material.

Zusammenfassung

Ein klares Bild über den Ursprung der katalytischen Leistungsfähigkeit von Silber(Ag)-Nanopartikeln in heterogenen katalytischen Oxidationsreaktionen fehlt auch nach jahrzehntelanger Forschung. In diesem Kontext wird in dieser Arbeit die Synthese und Untersuchung von Ag-Nanopartikeln im unteren Nanometerbereich beschrieben. Schwerpunkte liegen dabei auf ihrer Fähigkeit Sauerstoff zu aktivieren und der Charakterisierung der Silber-Sauerstoff (Ag – O) Interaktion. Die Ag-Nanopartikelkatalysatoren werden sowohl in der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid (CO), als auch in der Epoxidierung von Ethylen (C₂H₄) getestet, die beide als durch Partikelgrößeneffekte beeinflusste Reaktionen beschrieben werden.

Die Synthese von geträgerten Ag-Katalysatoren auf Siliziumdioxid und Korund wird, unter Anwendung einer verbesserten Imprägnierungstechnik, demonstriert. Die resultierenden Ag-Partikelgrößen können in makroskopische Ag Partikel, Nanopartikel von 1 – 6 nm und *in-situ* erzeugte Ag-Cluster unter 1 nm im Durchmesser unterteilt werden. Die resultierenden Trägerkatalysatoren werden mittels einer katalytischen Test-Reaktion, der Oxidation von CO, auf ihre Oxidationsfähigkeit, sowie Ag-Nanopartikel und makroskopische Ag Partikel auf ihre Vorbehandlungsabhängigkeit, untersucht. Die damit verbundene Ag–O Interaktionsstärke wird durch die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) in Kombination mit einem neuartigen Verfahren auf Basis der Adsorption von C₂H₄ unterschieden, welche zusätzlich eine Möglichkeit zur Bestimmung der verfügbaren Ag-Oberfläche darstellt. Die Kombination aller Methoden ermöglicht eine Korrelation von Ag–O Wechselwirkungsstärke, Ag-Oberfläche und CO-Oxidationsaktivität.

Ausgewählte Ag-Katalysatoren (makroskopische und Nanopartikel) werden in der Ethylen Epoxidationsreaktion unter industriell relevanten Bedingungen getestet. Die Abhängigkeit der katalytischen Leistung von der Sauerstoffkonzentration in/auf Ag wird zusätzlich untersucht. Die Kombination von TDS und kinetischen Untersuchungen wird verwendet, um die relevanten Sauerstoffspezies zu identifizieren, die für die CO₂-Bildung und Hemmung der gesamten katalytischen Aktivität verantwortlich sind. Isotopenversuche mit ¹⁸O₂ und C¹⁸O₂ werden durchgeführt, um weitere Erkenntnisse über die Art und Lage von Sauerstoff in/auf den Ag-Nanopartikeln zu gewinnen. Die Ergebnisse liefern grundlegende Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit von geträgerten Ag-Partikeln in der Ethylen Epoxidierung und zeigen den Ursprung der Partikelgrößen bezogenen katalytischen Diskriminierungen.

Für eine verbesserte Stabilisierung von Ag-Nanopartikeln wird in dieser Arbeit zusätzlich das Potenzial von mesoporösem Siliziumdioxid, SBA-15, als Trägermaterial untersucht. Zur Reduzierung der unerwünschten Mikroporosität werden eine systematische Variation von Alterungstemperaturen und Verweilzeiten, sowie die Zugabe von Ammoniumfluorid eingesetzt. Die Auswirkungen auf strukturelle und chemische Eigenschaften des Materials werden dabei untersucht. Ein direkter Einfluss der Struktureigenschaften auf die chemischen Eigenschaften der Oberfläche wird durch die Isopropanol-Oxidation, eine Sondenreaktion für säure- und redoxaktive Oberflächenstellen, extrahiert. Aufgrund kombinierten Ergebnisse, basierenden auf komplementäre Techniken, wird eine minimale Oberfläche und die damit verbundenen Eigenschaften des SBA-15, als Deskriptor identifiziert, der für seine strukturelle Integrität verwendet werden kann, und damit auch für seine Anwendung als Trägermaterial entscheidend ist.