

Abstract

This thesis deals with new catalyst precursor systems comprising the coinage metals Cu or Ag. It is divided into three core chapters, out of which the first deals with novel Zn-rich zincian malachites as precursors for Cu/ZnO model catalysts. In the second chapter, the feasibility of the solid-solution formation was investigated in the context of mixed Cu/Zn oxalates. In addition, to investigate the concept of a single-phase precursor for Ag-based systems, delafossite-structured ternary oxides $3R\text{-AgBO}_2$ (B : Al, Ga, In) were studied.

For the first time, phase-pure zincian malachite precursors with increased Zn contents of up to 31 at.% Zn were obtained by a novel low-temperature co-precipitation approach. The developed synthesis route leads to smaller crystallite sizes, increased BET surface areas and altered morphologies of the precursors. After calcination and subsequent reduction, the Cu surface area values of the obtained catalysts are almost doubled, as compared to their high-temperature co-precipitated analogues. A high Zn content is desirable to increase the Cu dispersion. The highest value of the Cu surface area was observed for the 31 at.% Zn sample. Additionally, the catalysts were tested in methanol synthesis, where the low-temperature precipitated catalysts exhibit increased catalytic activities.

For the Cu/Zn oxalate system, the successful formation of solid-solutions has been rarely reported in the literature. Against this background, a comprehensive study on the synthesis of mixed Cu/Zn oxalates by co-precipitation from aqueous solution was performed. Single-phase mixed Cu/Zn oxalates were successfully obtained, with Zn contents ≤ 6.6 and ≥ 79.1 at.%. The existence of a limited solid-solution and the range of the miscibility gap were established by XRD, STA, IR- and Raman spectroscopic investigations.

The preparation of high-purity ternary Ag oxides $3R\text{-AgBO}_2$ (B : Al, Ga, In) by hydrothermal methods was investigated. The metastability of the delafossite phase was identified as a source for the frequently reported product contamination by Ag. In the optimized synthesis, the decrease of the reaction time by up to 90 % leads to the formation of high-purity products. The scalability of the synthesis was successfully exemplified for $3R\text{-AgAlO}_2$. The structure and bonding situation were comparatively studied both experimentally and by ab-initio calculations. In the case of heavier group 13 B -site atoms, the $B\text{-O}$ bonding character is of more covalent nature, as implied by the analysis of the electronic structure. This is further supported by experimental evidences from the investigated optical band gaps, energetic position of the Raman modes and thermal stabilities.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit neuen Katalysator-Präkursoren auf Basis der Münzmetalle Cu oder Ag. Sie ist in drei zentrale Kapitel gegliedert, von denen sich das erste mit neuartigen Zn-reichen Zinkmalachiten als Präkursoren für Cu/ZnO-Modellkatalysatoren befasst. Im zweiten Kapitel wurde die Machbarkeit der Mischkristallbildung für Cu/Zn Oxalate untersucht. Um das Konzept eines einphasigen Präkursors für Ag-basierte Systeme zu untersuchen, wurden außerdem ternäre Oxide $3R\text{-AgBO}_2$ (B : Al, Ga, In), die eine Delafossitstruktur aufweisen, untersucht.

Erstmals wurden phasenreine Zinkmalachit-Präkursoren mit einem gesteigerten Zn-Gehalt von bis zu 31 at.% Zn durch einen neuartigen Tieftemperatur-Kofällungsansatz erhalten. Der entwickelte Syntheseansatz führt zu kleineren Kristallitgrößen, höheren BET-Oberflächen und einer veränderten Morphologie der erhaltenen Präkursoren. Nach der Kalzinierung und der anschließenden Reduktion wiesen die erhaltenen Katalysatoren, im Vergleich zu ihren bei höherer Temperatur kogefällten Analoga, nahezu doppelt so hohe Cu-Oberflächen auf. Ein hoher Zn-Gehalt ist wünschenswert, um die Cu-Dispersion zu erhöhen. Die größte Cu-Oberfläche wurde für die 31 at.% Zn-Probe erhalten. Zusätzlich wurden die Katalysatoren in der Methanolsynthese getestet, hierbei wiesen die bei niedrigen Temperaturen gefällten Katalysatoren eine gesteigerte katalytische Aktivität auf.

Im Falle des Cu/Zn-Oxalatsystems wurde in der Literatur kaum über die erfolgreiche Bildung von Mischkristallen berichtet. Vor diesem Hintergrund wurde eine umfassende Studie zur Synthese gemischter Cu/Zn-Oxalate mittels Ko-Fällung aus wässriger Lösung durchgeführt. Einphasige gemischte Cu/Zn-Oxalate wurden erfolgreich mit Zn-Gehalten $\leq 6,6$ und $\geq 79,1$ at.%, erhalten. Das Vorliegen von Mischkristallen in eingeschränkten Zusammensetzungsbereichen und die Ausdehnung der Mischungslücke wurden durch XRD-, STA-, IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen belegt.

Die Synthese ternärer Ag-Oxide $3R\text{-AgBO}_2$ (B : Al, Ga, In) hoher Reinheit wurde mittels hydrothormaler Methoden untersucht. Die Metastabilität der Delafossitphase wurde als Quelle für die häufig beobachtete Produktverunreinigung durch Ag identifiziert. In der optimierten Synthese führte die Verringerung der Reaktionszeit um bis zu 90 %, zur Bildung von Produkten hoher Reinheit. Die Skalierbarkeit der Synthese wurde für $3R\text{-AgAlO}_2$ erfolgreich demonstriert. Die Struktur- und Bindungssituation wurde sowohl experimentell als auch durch ab-initio Rechnungen untersucht. Für die schwereren Gruppe 13 B -Atome, ist der $B\text{-O}$ Bindungscharacter kovalenter Natur, wie die Analyse der elektronischen Struktur impliziert. Dies wurde auch durch experimentelle Belege aus den untersuchten optischen Bandlücken, der energetischen Position der Raman-Modi und der thermischen Stabilität gestützt.