

Silbermodifizierte Zeolithe mit dreidimensionalem Porensystem als antimikrobielle Füllstoffe in Polymerverbundwerkstoffen



Vom Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen
Universität Kaiserslautern-Landau zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)“

genehmigte Dissertation

DE-386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Andrea Lösch

geboren in Worms

Betreuer der Arbeit:

Prof. Dr.-Ing. S. Ernst (†28.01.2019)

Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel (29.01.2019 – 31.12.2020)

Prof. Dr. rer. nat. W. Kleist (ab 01.01.2020)

Kaiserslautern, 26.10.2023

Für meine Familie

„Der Mensch ist bereit, alles zuzugeben.
Nur nicht, dass er ein schlechter Autofahrer ist.“

Niki Lauda

Dekan: Prof. Dr. Antonio Pierik

Promotionskommission:

Vorsitzender: apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Kleist

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2018 bis einschließlich Dezember 2021 in der Fachrichtung Technische Chemie am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern (seit 2023 RPTU Kaiserslautern-Landau) im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM), gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz im Projekt „Entwicklung eines Zahnersatzes mit antimikrobieller Wirkung aus gefülltem PPSU mit Verblendungsverbundtechnologie“. Als Projektpartner waren neben der Technischen Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern (seit 2023 RPTU Kaiserslautern-Landau) die Poliklinik für zahnärztliche Prothetik der Ludwig-Maximilians-Universität München, Gehr-Kunststoff-Extrusionsgesellschaft mbH aus Mannheim und Apium Additive Technologies GmbH aus Karlsruhe beteiligt.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben einige Personen beigetragen, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst (†) für die Bereitstellung des interessanten Themas und für die Aufnahme in den Arbeitskreis danken. Mein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel für die spontane und vorübergehende Übernahme der Betreuung des Arbeitskreises nach dem Tod von Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst und die Unterstützung dieser Arbeit, sowie die Übernahme des Zweitgutachtens. Bei Prof. Dr. Wolfgang Kleist möchte ich mich für die weitere Betreuung bis zum Ende meiner Arbeit und die Übernahme des Erstgutachtens bedanken. Herrn apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann danke ich für die Übernahme des Vorsitzes.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern des ehemaligen AK Ernst und den Mitarbeitern des AK Kleist bedanken für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung; insbesondere bei Dr. Christian Wilhelm. Mein besonderer Dank gilt Ina Berwanger, der guten Seele des Arbeitskreises. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Mackenroth bedanken für die aufmunternden Gespräche und Unterstützung.

Zudem möchte ich mich bei meinen Forschungspraktikanten Leslie Held, Rene Bachmann, Genrich Ebel, Christoph Kunz, Julia Erhard, Timo Trauth und Lars Schmitt bedanken, die maßgeblich am Erfolg dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Bei Dipl.-Chem. Ranya Saynisch und Dr. Majid Vafaezadeh möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit beim Festkörper-NMR bedanken.

Vielen Dank an Dipl.-Biol. Sophie Möhring und Prof. Dr. Marcel Deponte für die Durchführung der Tests auf antimikrobielle Wirkung.

Mein Dank gilt außerdem meinen Projektpartnern des ZIM-Projekts: der Firma Gehr-Kunststoff-Extrusionsgesellschaft mbH aus Mannheim, der Firma Apium Additive Technologies GmbH aus Karlsruhe und insbesondere den Mitarbeiterinnen der Werkstoffkunde der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der Ludwig-Maximilians-Universität München um Prof. Dr. Dipl. Ing (FH) Bogna Stawarczyk, M.Sc. für die gute Zusammenarbeit.

Danksagung

Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden und insbesondere bei meinen Eltern für die Unterstützung bedanken. Sie haben während meines gesamten Studiums und meiner Promotion immer hinter mir gestanden und mich unterstützt.

Zuletzt möchte ich mich bei Axel für die Geduld und große Unterstützung bedanken.

Abstract

Zeolites have been used for decades as catalysts in the petrochemistry and as ion exchange materials in detergents. In addition, zeolites can be used as carrier materials for metals which are introduced by ion exchange or impregnation. A novel field of application for zeolites is their use as antimicrobial fillers in plastic materials. For this purpose, the zeolites must be loaded with an antimicrobial metal, such as silver. The resulting composite material can be further processed into filaments for 3D printing. A possible application for such filaments is in dentistry as dental restorations.

The aim of this PhD project was to modify the zeolites Beta and ZSM-5 with silver as an antimicrobial component in a polymer composite. The two zeolites were loaded with silver ions by means of ion exchange. Beside reaction parameters like temperature and the counter ion in the zeolite lattice, also the experimental procedure (number and duration of exchange cycles) of the ion exchange was varied to optimize the silver loading. The preservation of the zeolite structure after ion exchange was confirmed by using a combination of various characterization methods like powder X-ray diffraction (PXRD) and solid-state NMR spectrometry (MAS-NMR). The amount of silver in the zeolite lattice was determined by using atomic absorption spectroscopy (AAS). The subsequent steps were carried out with silver ion-exchanged zeolite AgZSM-5 since zeolite ZSM-5 is less expensive than zeolite Beta.

Zeolite AgZSM-5, which had been exchanged with silver ions, was further modified using various methods to ensure a time-controlled release of the silver ions from the zeolite lattice. During surface passivation through silylation, a weakening of the acid centres was demonstrated by means of temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD). Furthermore, zeolite AgZSM-5 was modified by impregnation with calcium or magnesium and reduction of the silver species in H_2 stream. The influence of the reduction temperature on the crystallite size during the reduction of silver in the H_2 stream has also been investigated.

In addition, silver ion-exchanged zeolite AgZSM-5 was introduced into polyphenylene sulfone (PPSU) by an external cooperation partner. In the next step, the compound material was processed into a filament for the 3D printer by Gehr-Kunststoff-Extrusionsgesellschaft mbH. Finally, the antimicrobial effect of the silver-modified zeolites and the filled filament against *Escherichia coli* (*E. coli*) was demonstrated by determining the optical density of the zeolites in LB medium at 600 nm (OD_{600}). The antimicrobial effect was caused by the silver species and no additional contributions of the zeolite were observed. Additionally, the antimicrobial effect of the PPSU filament filled with AgZSM-5 against *E. coli* was proven by Hemmhof tests. Thereby, an antimicrobial effect by the PPSU was excluded.

In this PhD project, the zeolites ZSM-5 and Beta were loaded with silver by ion-exchange and an antibacterial effect against *E. coli* was demonstrated. In addition, silver-containing zeolite AgZSM-5 was incorporated into PPSU. An antimicrobial effect against *E. coli* was also demonstrated with this composite material.

Kurzfassung

Zeolithe werden seit Jahrzehnten als Katalysatoren in der chemischen Industrie und als Ionentauscher in Waschmitteln eingesetzt. Außerdem können Zeolithe als Trägermaterialien für Metalle, die durch Ionenaustausch oder Imprägnierung aufgebracht werden, eingesetzt werden. Ein neuartiges Anwendungsgebiet von Zeolithen ist die Verwendung als antimikrobielles Füllmaterial in Kunststoffen. Hierzu müssen die Zeolithe zuvor mit einem antimikrobiell wirkenden Metall wie z.B. Silber beladen werden. Dieser gefüllte Kunststoff kann zu Filamenten für den 3D-Druck weiterverarbeitet werden. Ein mögliches Anwendungsgebiet für die resultierenden Verbundmaterialien liegt im Bereich der Zahnmedizin in Form von Kronen oder dreigliedrigen Brücken.

Ziel dieses Promotionsprojekts war die Modifikation der Zeolithe Beta und ZSM-5 mit Silber, um die resultierenden Materialien als antimikrobielle Komponenten in einem Polymerverbundwerkstoff einzusetzen. Die beiden Zeolithe sollen mittels Ionenaustausch mit Silberionen beladen werden. Neben der Reaktionstemperatur und dem Gegenion im Zeolithgitter wurde auch die experimentelle Vorgehensweise des Ionenaustauschs (Dauer und Anzahl der Austauschzyklen) variiert, um eine möglichst hohe Beladung mit Silber zu erzielen. Durch die Kombination verschiedener Charakterisierungsmethoden wie Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) und Festkörper-NMR-Spektrometrie (MAS-NMR) konnte der Erhalt der Zeolithstruktur nach dem Ionenaustausch bestätigt werden. Mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wurde die Silbermenge im Zeolithgitter bestimmt. Da Zeolith ZSM-5 im Einkauf kostengünstiger ist als Zeolith Beta, wurde in den weiteren Schritten mit Silberionen ausgetauschtem Zeolith AgZSM-5 weitergearbeitet.

Im nächsten Schritt wurde Zeolith AgZSM-5 mit verschiedenen Verfahren modifiziert, um eine zeitlich steuerbare Freisetzung der Silberionen aus dem Zeolithgitter zu gewährleisten. Bei der Oberflächenpassivierung mittels Silylierung konnte mittels temperaturprogrammierter Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD) eine Abschwächung der Säurezentren nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde Zeolith AgZSM-5 noch mittels Imprägnierung mit Calcium bzw. Magnesium sowie durch Reduktion des Silbers im H_2 -Strom bei unterschiedlichen Temperaturen modifiziert. Bei der Reduktion des Silbers im H_2 -Strom

konnte der Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Kristallitgröße des Silbers gezeigt werden.

Des Weiteren wurde der mit Silberionen ausgetauschte Zeolith AgZSM-5 von einem externen Kooperationspartner in Polyphenylsulfon (PPSU) eingebracht. Im nächsten Schritt wurde das Verbundmaterial durch die Firma Gehr-Kunststoff-Extrusionsgesellschaft mbH zu einem Filament für den 3D-Druck weiterverarbeitet. Zuletzt wurde die antibakterielle Wirkung der silbermodifizierten Zeolithe und des mit AgZSM-5 gefüllten Filaments gegen *Escherichia coli* (*E. coli*) untersucht. Durch die Bestimmung der optischen Dichte bei 600 nm (OD_{600}) der Zeolithe in LB-Medium konnte eine antimikrobielle Wirkung der silberhaltigen Zeolithe gegen *E. coli* nachgewiesen werden. Außerdem wurde bestätigt, dass die antimikrobielle Wirkung auf der Silberspezies beruht und nicht zusätzlich auf dem Zeolithen selbst zurückzuführen ist. Des Weiteren wurde die antimikrobielle Wirkung des mit AgZSM-5 gefüllten PPSU-Filaments gegen *E.coli* durch Hemmhof-Tests nachgewiesen. Dabei konnte eine antimikrobielle Wirkung durch den Kunststoff ausgeschlossen werden.

In diesem Promotionsprojekt wurden Zeolith ZSM-5 und Beta durch Ionenaustausch mit Silber beladen und eine antibakterielle Wirkung gegen *E. coli* konnte nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde silberhaltiger Zeolith AgZSM-5 in PPSU eingearbeitet. Auch bei diesem Verbundwerkstoff konnte eine antibakterielle Wirkung gegen *E. coli* nachgewiesen werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Wissenschaftlicher Hintergrund	1
1.1	Aufbau und Struktur von Zeolithen	1
1.1.1	Zeolith Beta	4
1.1.2	Zeolith ZSM-5	5
1.2	Postsynthetische Modifizierung	6
1.2.1	Ionenaustausch	6
1.2.2	Silylierung	9
1.2.3	Imprägnierung	12
1.2.4	Reduktion von Silber mit H ₂	13
1.3	Silber und dessen antimikrobielle Wirkung	14
1.4	Silberhaltige Zeolithe	15
1.5	Antimikrobielle Polymere	16
2	Motivation	18
3	Ergebnisse und Diskussion	20
3.1	Ionenaustausch an Zeolith Beta und Zeolith ZSM-5	20
3.1.1	Silberionenaustausch an Zeolith Beta	21
3.1.2	Silberionenaustausch an Zeolith ZSM-5	34
3.2	Weiterverarbeitung von Zeolith ZSM-5	48
3.3	Weitere Modifizierung	56
3.3.1	Silylierung	57
3.3.2	Imprägnierung mit Calcium	63
3.3.3	Imprägnierung mit Magnesium	67
3.3.4	Reduktion von Silber im H ₂ -Strom	71
3.4	Leaching-Tests	74

3.4.1	Silberdiffusion durch PPSU-Folie	75
3.4.2	Leaching-Tests des Verbundmaterials aus AgZSM-5 und PPSU	76
3.4.3	Leaching-Tests der silylierten Zeolithe	77
3.5	Antimikrobielle Wirkung der silberhaltigen Materialien	79
3.5.1	Wachstum von <i>E. coli</i> in Abhängigkeit der Zeolithkonzentration	79
3.5.2	Hemmhof-Tests	85
4	Zusammenfassung und Ausblick	87
5	Experimentelle Details	91
5.1	Berechnung der theoretisch maximal möglichen Silberbildung	91
5.2	Ionenaustausch an Zeolith Beta und Zeolith ZSM-5	91
5.2.1	Einfluss der Temperatur	92
5.2.2	Erneuerung der Silbernitrat-Lösung	92
5.2.3	Einfluss des Gegenions im Zeolithgitter auf den Silberionenaustausch	92
5.3	Weiterverarbeitung von Zeolith ZSM-5	93
5.4	Weitere Modifizierungen	93
5.4.1	Silylierung	93
5.4.2	Imprägnierung	94
5.4.3	Reduktion im H ₂ -Strom	95
5.5	Leaching-Tests	95
5.5.1	Silberdiffusion durch PPSU-Folie	95
5.5.2	Leaching-Tests des gefüllten PPSU	96
5.5.3	Leaching-Tests der silylierten Zeolithe	96
5.6	Tests auf antimikrobielle Wirkung	96
5.6.1	Wachstum von <i>E. coli</i> in Abhängigkeit der Zeolithkonzentration	96
5.6.2	Hemmhof-Tests	97
5.7	Charakterisierungsmethoden	98

Inhaltsverzeichnis

6	Abkürzungsverzeichnis	102
7	Literaturverzeichnis	104
8	Anhang	112
8.1	Stickstoffphysisorptionsisothermen von Zeolith Beta	112
8.2	Stickstoffphysisorptionsisothermen von Zeolith ZSM-5	114

1 Wissenschaftlicher Hintergrund

Zeolithe haben seit langem ein breites Anwendungsfeld. Aufgrund ihrer sauren und gleichzeitig formselektiven Eigenschaften sind Zeolithe als Katalysatoren in der chemischen Industrie von großer Bedeutung, u. a. beim FCC-Verfahren.^[1,2-4] Seit den 1960er Jahren werden Zeolithe in vielen chemischen Verfahren als Katalysatoren eingesetzt. Aber auch als Ionentauscher in Waschmitteln, in der Gasadsorption und in der Abgaskatalyse zur Verminderung von Stickoxiden finden Zeolithe Verwendung. Eine vergleichsweise neue Anwendung ist der Einsatz als Trägermaterial für antimikrobielle Stoffe, die beispielsweise als Füllstoffe in Kunststoffe eingearbeitet werden können. Im Anschluss kann dieser mit antimikrobiellem Zeolith gefüllte Kunststoff zu einem Filament weiterverarbeitet werden, aus dem mittels eines 3D-Druckers beispielsweise Zahnkronen hergestellt werden können. Durch das Einbringen dieser antimikrobiellen Zeolithe in eine Kunststoffmatrix kann die Silberfreigabe verlangsamt werden, wodurch eine Langzeitwirkung gegen Mikroorganismen erzielt wird.

In den nachfolgenden Kapiteln werden zunächst Aufbau und Struktur von Zeolithen erläutert und anschließend die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe näher betrachtet. Im Anschluss werden die in dieser Arbeit angewendeten Methoden zur postsynthetischen Modifizierung vorgestellt. Zuletzt werden die antimikrobielle Wirkung von Silber und der Stand der Technik zu silberhaltigen Zeolithen dargelegt.

1.1 Aufbau und Struktur von Zeolithen

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die aus $\text{SiO}_{4/2}^-$ - und $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraedern aufgebaut sind.^[2] Diese Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffatome an den Ecken miteinander verbunden und bilden ein gleichmäßiges Porensystem aus, welches ein- oder mehrdimensional sein kann.^[2,5] Es existieren nur Si-O-Si- und Si-O-Al-Einheiten, während Al-O-Al-Bindungen aufgrund der geringen Stabilität nicht direkt benachbart sein dürfen.^[6] Nach der Löwensteinregel beträgt das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ≥ 1 . Bei Zeolithen handelt es sich um mikroporöse Materialien, die nach IUPAC durch einen Porendurchmesser < 2 nm klassifiziert sind.^[7]

Zeolithgitter sind aus verschiedenen Untereinheiten aufgebaut. Die kleinste Einheit, die sogenannte primäre Bildungseinheit (primary building unit, PBU) oder Basisbildungseinheit (basic building unit, BBU) besteht aus den TO_4 -Tetraedern.^[5,8,9] Als Tetraederatom T können neben Silizium und Aluminium auch andere Elemente dienen, wie z.B. Gallium, Bor, Titan, Germanium, Eisen oder Phosphor.^[2,8,10] Diese primären Bildungseinheiten werden zu größeren Einheiten verknüpft, den sogenannten sekundären Bildungseinheiten (secondary building unit, SBU). Diese können aus bis zu 16 T-Atomen zusammengesetzt sein und bilden z.B. Ringe, bestehend aus 3 bis 12 T-Atomen, Doppel-6-Ringe oder Pentasil-Einheiten. Die sekundären Bildungseinheiten bilden die Porensysteme des Zeolithgitters aus und werden aus der Annahme abgeleitet, dass das gesamte Gerüst nur aus einem Typ dieser sekundären Bildungseinheiten besteht.

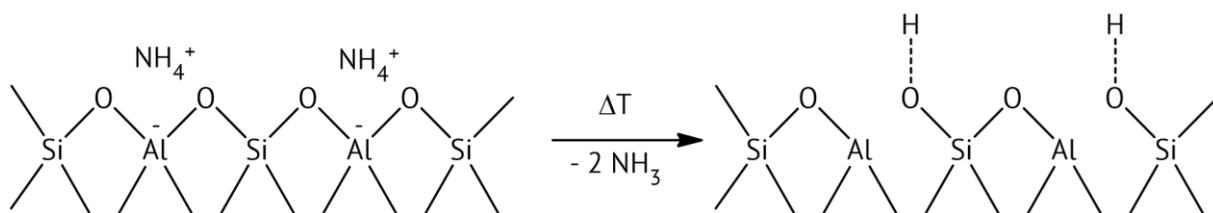
Jedem Gittertyp, der den Regeln der Strukturkommission der International Zeolithe Association (IZA) entspricht, wird ein Code, bestehend aus drei Großbuchstaben, zugewiesen.^[8,9] Dieser beschreibt und definiert lediglich das Netzwerk der eckenverknüpften T-Atome und darf nicht mit den tatsächlichen Materialien verwechselt oder gleichgesetzt werden.

Die jeweiligen Porenöffnungen werden durch die Ringgröße beschrieben, die abhängig von der Anzahl der T-Atome im Ring ist.^[5,10] Engporige Zeolithe werden durch 8-Ring-Porenöffnungen gebildet, die einen berechneten effektiven Durchmesser von 4,1 Å aufweisen, während mittelporige Zeolithe 10-Ring-Porenöffnungen mit einem berechneten effektiven Durchmesser von 5,5 Å besitzen. Die weitporigen Zeolithe werden aus 12-Ring-Porenöffnungen gebildet, die über einen berechneten effektiven Durchmesser von 7,4 Å verfügen. Jedoch sind die jeweiligen effektiven Durchmesser nur als Richtwert zu betrachten, da die Porenöffnungen je nach Topologie auch verzerrt sein können.

Während manche Zeolithe nur in einem eingeschränkten Bereich des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses synthetisiert werden können, kann bei anderen Zeolithen das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis über einen weiten Bereich variiert und somit die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Zeolithe beeinflusst werden.^[11] Mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis erhöht sich die thermische Stabilität der Zeolithe und die Materialien erhalten einen hydrophoben Charakter.^[12-14] Außerdem nehmen die Kationenkonzentration und die Ionenaustauschkapazität ab, da diese mit der Anzahl der Aluminiumatome korrelieren. Ebenso sinkt die Anzahl der sauren

Zentren mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Eine postsynthetische Modifikation des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses ist durch die sogenannte Dealuminierung möglich.^[2,14] Hierzu gibt es verschiedene Methoden wie z.B. die Behandlung mit heißem Wasserdampf oder mit Säure. Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen dem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Synthesegel und dem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis des fertigen Endprodukts.^[3,15] Meist ist aufgrund der Löslichkeit von Siliziumdioxid das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Zeolith geringer als im Synthesegel. Je höher die Basizität, desto geringer ist das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, da sich Siliziumdioxid bei steigender Hydroxidionenkonzentration schlechter löst.

Durch die Substitution von Silizium durch Aluminium im Zeolithgitter wird eine negative Ladung generiert, die durch Alkali- oder Erdalkalimetallionen kompensiert wird.^[2,12] Diese Kationen sind innerhalb des Porensystems beweglich und können ausgetauscht werden. Wird die negative Ladung durch Protonen kompensiert, entstehen Brønsted-Säurezentren.^[14] Dies geschieht häufig, indem Natriumionen, welche die negative Ladung im Zeolithgitter kompensieren, zunächst durch Ammoniumionen ausgetauscht werden.^[2] Durch eine anschließende thermische Behandlung bei einer Temperatur von mindestens 300 °C wird Ammoniak abgespalten, was zur Bildung von SiOHAl-Gruppen führt.^[2,16] Diese verbückenden OH-Gruppen dienen als Protonendonatoren.^[17] Die Anzahl der Brønsted-Säurezentren sinkt mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis.^[18]



Schema 1: Bildung von Brønsted-Säurezentren.^[14]

Lewis-Säurezentren werden bedingt durch oktaedrisch oder tetraedrisch koordiniertes Aluminium in den Zeolithporen oder auch durch dreifach koordiniertes Aluminium. Diese sind bei einigen katalytischen Reaktionen als Elektronenpaar-Akzeptoren von Bedeutung, z.B. bei Friedel-Crafts-Reaktionen.^[19,20] Für die katalytische Aktivität von Zeolithen ist meist die Anzahl an Brønsted-Säurezentren relevant, die Anzahl der Lewis-Säurezentren dagegen weniger.^[14] Terminale, Lewis-saure Silanol-Gruppen (SiOH) befinden sich an der äußeren Oberfläche der Zeolithe und weisen eine geringe Azidität auf (Abbildung 1a)).^[17,21] Eine weitere Spezies im Zeolith, die Lewis-saure Eigenschaften besitzt, sind OH-

Gruppen an oktaedrisch koordiniertem Aluminium (Abbildung 1b)). Daneben können Lewis-Säurezentren an Gitterdefekten entstehen (Abbildung 1c)).

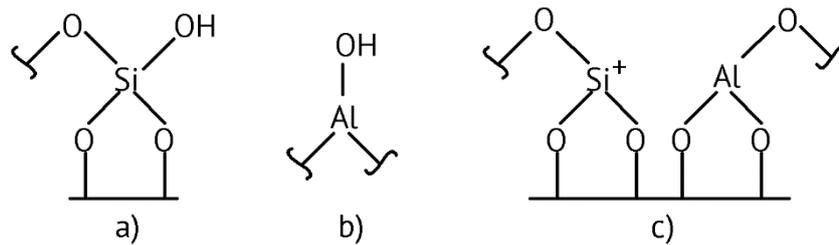


Abbildung 1: Darstellung von Lewis-Säurezentren nach Weitkamp und Hunger.^[17]

Die Zeolithsynthese erfolgt unter hydrothermalen Bedingungen in wässrigem Medium.^[3,15] Als Siliziumquelle werden häufig Natriumwasserglas, kolloidales Kieselsol, pyrogene Kieselsäure, Tetramethylorthosilikat (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet. Als Aluminiumquelle können Natriumaluminat, Pseudoböhmit, Aluminiumhydroxid, Aluminiumisopropoxid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat oder metallisches Aluminium eingesetzt werden. Bei Zeolithen mit hohem Siliziumgehalt werden zur Synthese organische strukturdirigierende Agenzien als Template benötigt. Diese besitzen sterisch anspruchsvolle Kationen, die es ermöglichen die inneren Käfige und Poren mit weniger Kationen zu füllen, als es mit den kleineren hydratisierten anorganischen Kationen möglich ist. In der Folge muss weniger Aluminium zum Ladungsausgleich in das Zeolithgitter eingebaut werden. Außerdem wird noch ein Mineralisator benötigt, da SiO₂ und Al₂O₃ nur schwer wasserlöslich sind.^[3] Da sich Silizium ab einem pH-Wert von 10,5 gut löst, werden vor allem Natrium-, Lithium-, Kalium-, Barium- und Strontium-Hydroxide als Mineralisatoren eingesetzt. Die Zeolithsynthese wird bei Temperaturen über Raumtemperatur durchgeführt und kann wenige Stunden bis mehrere Monate dauern. Synthesedauer und Temperatur sind dabei von dem zu synthetisierenden Zeolithen abhängig.

1.1.1 Zeolith Beta

Zeolith Beta (*BEA) besitzt ein dreidimensionales Porensystem mit 12-Ring Porenöffnungen (Abbildung 2).^[8,22] Aufgrund des ungeordneten Porensystems entlang der c-Achse ist der Strukturcode mit einem „*“ gekennzeichnet.^[8] Die primäre Bildungseinheit besteht aus 16 Tetraeder-Atomen, die durch Translation entlang der a- und b-Achsen miteinander

verbunden sind.^[23] Die Zeolithstruktur von Zeolith Beta kann als verwachsener Hybrid betrachtet werden, der sich zwischen den beiden Grenzformen Polymorph A und Polymorph B bewegt.^[22,24] Polymorph A ist chiral, während Polymorph B achiral ist. Entlang der c-Achse ist die Schichtfolge jeweils um $\pm 90^\circ$ verschoben, was zu einer Verwerfung entlang dieser Achse führt. Diese Verwerfungen beeinflussen lediglich die Windungen entlang der c-Achse und blockieren nicht die Porenkanäle.^[24,25] Die senkrechten Achsen sind orthogonal zueinander. Entlang der a- und b-Achsen von Polymorph A verlaufen die geraden Kanäle, welche eine Größe von $5,6 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$ haben.^[8,24] Der gewundene Porenkanal, welcher parallel zur c-Achse verläuft, hat eine Größe von $6,6 \text{ \AA} \times 6,7 \text{ \AA}$.

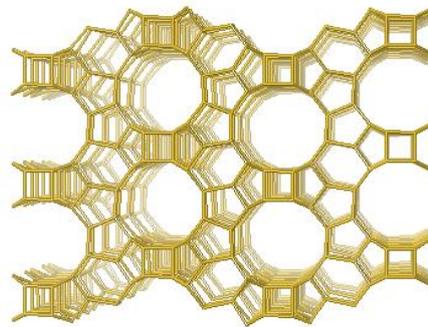


Abbildung 2: Gitterstruktur von Zeolith Beta.^[23]

Zeolith Beta kristallisiert in einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 10-100, vorzugsweise jedoch mit einem Si/Al-Verhältnis im Bereich 10-30.^[13,26]

1.1.2 Zeolith ZSM-5

Zeolith ZSM-5 (MFI) besitzt ein dreidimensionales Porensystem mit elliptisch geformten 10-Ring-Porenöffnungen, welche durch 8 Pentasil-Einheiten gebildet werden (Abbildung 3).^[5,8,23,27] Die parallel zur b-Achse verlaufenden geraden Kanäle haben einen Durchmesser von $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ und die sinusförmig verlaufenden Kanäle, welche parallel zur a-Achse verlaufen, haben einen Durchmesser von $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$.^[8,27,28] Durch Überlappung dieser beiden Kanäle findet eine Verknüpfung entlang der c-Achse statt, sodass ein dreidimensionales Porensystem gebildet wird.^[28] Zeolith ZSM-5 wird in petrochemischen Prozessen eingesetzt.^[5] Hierzu gehören u. a. die Isomerisierung von Xylol, die Synthese von Ethylbenzol, die Entparaffinierung oder das Methanol-to-Gasoline (MTG)-Verfahren.^[2,27,29] Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis kann über einen weiten Bereich von $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10 - \infty$ variiert werden.^[2]

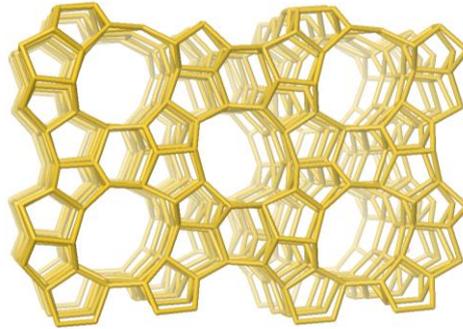


Abbildung 3: MFI-Gitterstruktur von Zeolith ZSM-5.^[23]

1.2 Postsynthetische Modifizierung

1.2.1 Ionenaustausch

Der Ionenaustausch ist die wichtigste Methode zur Modifikation von Zeolithen und wird häufig in der Flüssigphase durchgeführt.^[30,31] Zudem handelt es sich um die am häufigsten angewendete Methode zur Metallbeladung von Zeolithen. Dabei wird der Zeolith mit einer Salzlösung eines anderen Kations in Kontakt gebracht und das Kation im Zeolithen wird durch das Kation in der Lösung ersetzt (Abbildung 4).^[32,33] Diese Reaktion verläuft stöchiometrisch unter Erhalt der elektrischen Neutralität des Zeolithen und der externen Salzlösung. Darüber hinaus bleibt die Zeolithstruktur durch den Ionenaustausch unverändert. Es stellt sich dabei ein Gleichgewichtszustand ein, der für den entsprechenden Zeolithen und die jeweiligen Kationen einzigartig ist. Die Austauschreaktion kann folgendermaßen beschrieben werden:



mit a, b: Valenz der austauschenden Ionen A^{a+} und B^{b+} ; s, z: Phase in der Lösung (s) und im Zeolithen (z)

Als Kationen in den Poren liegen häufig hydrophobe Ammonium- oder Alkaliionen vor, die im Porensystem beweglich sind.^[32] Alkaliionen werden von einer Hydrathülle umgeben, deren Größe abhängig ist von der Größe und Ladung des Kations, aber auch von der Temperatur. Die Anionen der Salze, welche natürlich auch in der Lösung vorhanden sind, gelangen aufgrund der Abstoßung durch die negative Ladung des Gerüsts am Poreneingang erst gar nicht in das Porensystem des Zeolithen.^[32]

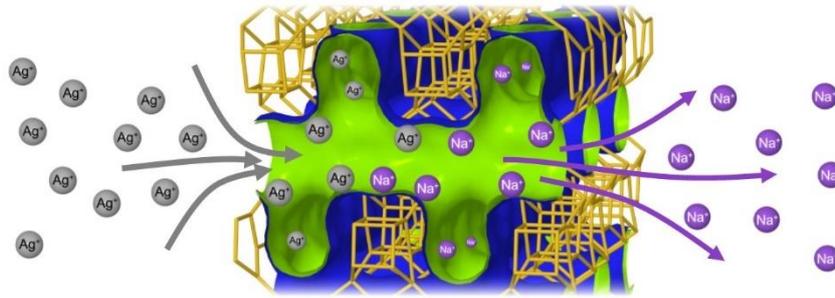


Abbildung 4: Ionenaustausch von Natriumionen durch Silberionen an Zeolith Beta.

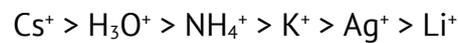
Die Ionenaustauschkapazität eines Zeolithen ist abhängig vom n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis und dem ausgetauschten Kation.^[32] Bei Zeolithen mit geringerem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis ist die Ionenaustauschkapazität höher als bei Zeolithen mit höherem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis. Neben der chemischen Zusammensetzung des Zeolithen ist der Ionenaustausch von weiteren Faktoren wie Temperatur, pH-Wert, Konzentration der Ionen in der Lösung und den hydratisierten Ionenradien der gelösten Ionen im Verhältnis zu den Porenöffnungen des Zeoliths abhängig.^[34] Bei niedrigem pH-Wert ist die Konzentration der H^+ -Ionen hoch und diese sind sehr mobil und reaktiver als die Metallkationen.^[34,35] Dies führt dazu, dass die Kationen, die in das Zeolithgitter eingebracht werden sollen, mit den H^+ -Ionen konkurrieren. Daher wird bei der Durchführung eines Ionenaustauschs ein neutraler pH-Wert empfohlen. Darüber hinaus wird bei einem alkalischen pH-Wert vermehrt Silizium gelöst, während Säuren vorwiegend Aluminium aus dem Zeolithgitter herauslösen.^[36] Außerdem ist die Ionenaustauschrate abhängig von der Konzentration der hydratisierten Ionen, die klein genug sind, um in die Pore des Zeolith zu gelangen.^[32,34] Während die wasserfreien Kationen eine bestimmte Größe aufweisen, können große hydratisierte Kationen ihre Größe verändern, indem sie vorübergehend einige Wassermoleküle ihrer Hydrathülle verlieren.^[32] Zwischen dem vollständig hydratisierten Kation, den partiellen Hydratationszuständen des Kations und dem wasserfreien Kation liegt ein Gleichgewicht vor, welches hauptsächlich von der Temperatur abhängig ist. Bei Raumtemperatur kann eine Lösung eines großen hydratisierten Kations nur sehr wenig teilhydratisierte Ionen enthalten, die kleiner sind als die Porenöffnung des Zeolithen, wodurch die Ionenaustauschrate gering ist. Durch Temperaturerhöhung verschiebt sich das Hydratationsgleichgewicht hin zu den weniger hydratisierten Ionen. Durch die geringere Größe der teilhydratisierten Ionen können diese besser in die Zeolithporen eindringen und so die Ionenaustauschrate erhöhen. Daher ist in manchen Fällen die maximale Ionenaustauschrate temperaturabhängig.^[37] Um auch die

schwerer zugänglichen Kationen auszutauschen, sollte der Ionenaustausch bei einer erhöhten Temperatur von 60 - 70 °C durchgeführt werden.^[38] Außerdem beeinflusst das Verhältnis von Feststoff zu Flüssigkeit den Ionenaustausch ebenso wie die Partikelgröße, da eine hohe spezifische Oberfläche den Ionenaustausch begünstigt.^[34] Ebenso ist eine lange Zeitdauer wichtig, möglichst mit Erneuerung der Metallsalzlösung (*step-by-step ion-exchange*, dt.: schrittweiser Ionenaustausch).^[34]

Bei der Bestimmung der theoretischen Ionenaustauschkapazität anhand des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses besteht das Problem, dass die Kationen keinen bestimmten negativ geladenen Aluminiumtetraedern zugeordnet sind, sondern gleichmäßig im Zeolithgitter verteilt sind.^[39] Liegt nun Aluminium als oktaedrisch koordiniertes Aluminium, sogenanntes *extra framework aluminium* im Zeolithgitter vor, kann es hier zu Fehlern kommen, da das oktaedrisch koordinierte Aluminium nicht im Zeolithgitter gebunden ist und keine negative Ladung generiert. Folglich ist bei oktaedrisch koordiniertem Aluminium kein Kation zum Ladungsausgleich vorhanden und somit auch kein Ionenaustausch möglich. Außerdem kann es durch die Wirkung der Poren als Ionensieb zu weiteren Limitierungen des Ionenaustauschs kommen.^[33] Dadurch können Ionen aufgrund ihrer Größe nicht in das Porensystem eindringen. Infolgedessen findet kein oder nur ein unvollständiger Ionenaustausch statt. Darüber hinaus kann die Summe aller Volumina der Kationen eines bestimmten Typs zur Neutralisierung der negativen Ladung im Zeolithgitter größer sein als der verfügbare Platz innerhalb des Zeolithen. Außerdem können Ionen an den verschiedenen Austauschstellen aufgrund von unterschiedlich starken Wechselwirkungen manchmal nicht ausgetauscht werden, obwohl die eintretenden und austretenden Ionen sich durch die Kanäle und Käfige bewegen können.

Silberkationen lassen sich sehr gut durch Ionenaustausch in Zeolithe einbringen, da sie aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration stark polarisierbar sind.^[30] Durch die starken elektrischen Felder im Zeolithgitter werden die Silberkationen stark polarisiert und deshalb stark an das anionische Zeolithgitter gebunden.^[30] Alle Zeolithstrukturen haben eine hohe Selektivität für stark polarisierbare Ionen wie Ag^+ , jedoch haben Zeolithe mit geringerem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eine höhere Selektivität gegenüber diesen Kationen als solche mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis.^[30]

Zeolith ZSM-5 zeigt aufgrund des höheren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses andere Eigenschaften beim Ionenaustausch als Zeolithe mit geringem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (Zeolith A, X oder Y).^[40] Bei den einwertigen Ionen, zu denen auch Silber gehört, nimmt die Selektivität proportional zum Radius des freien Ions ab, so dass sich folgende Reihenfolge ergibt:^[40]



Im Gegensatz dazu wird Silber aufgrund der starken Polarisierbarkeit und der starken elektrischen Felder im Zeolithgitter von Zeolith X und Zeolith Y gegenüber anderen einwertigen Ionen bevorzugt.^[30] Der Ionenradius von Silber beträgt 1,26 Å als freies Ion und 3,41 Å in hydratisiertem Zustand.^[40,41] Bei den einwertigen Kationen ist lediglich der hydratisierte Radius von Natrium und Lithium ist größer als der von Silber. Außerdem nimmt die Selektivität bei einwertigen Ionen, mit Ausnahme von Lithium, bei einem Ionenaustausch bei Zeolith ZSM-5 mit steigender Temperatur ab.^[32]

Die Anzahl der Brønsted-Säurezentren in silberionengetauschten Zeolithen ist geringer als in den nicht modifizierten, sauren Zeolithen, da Silber die Protonen in den Poren des Zeolithen ersetzt.^[42]

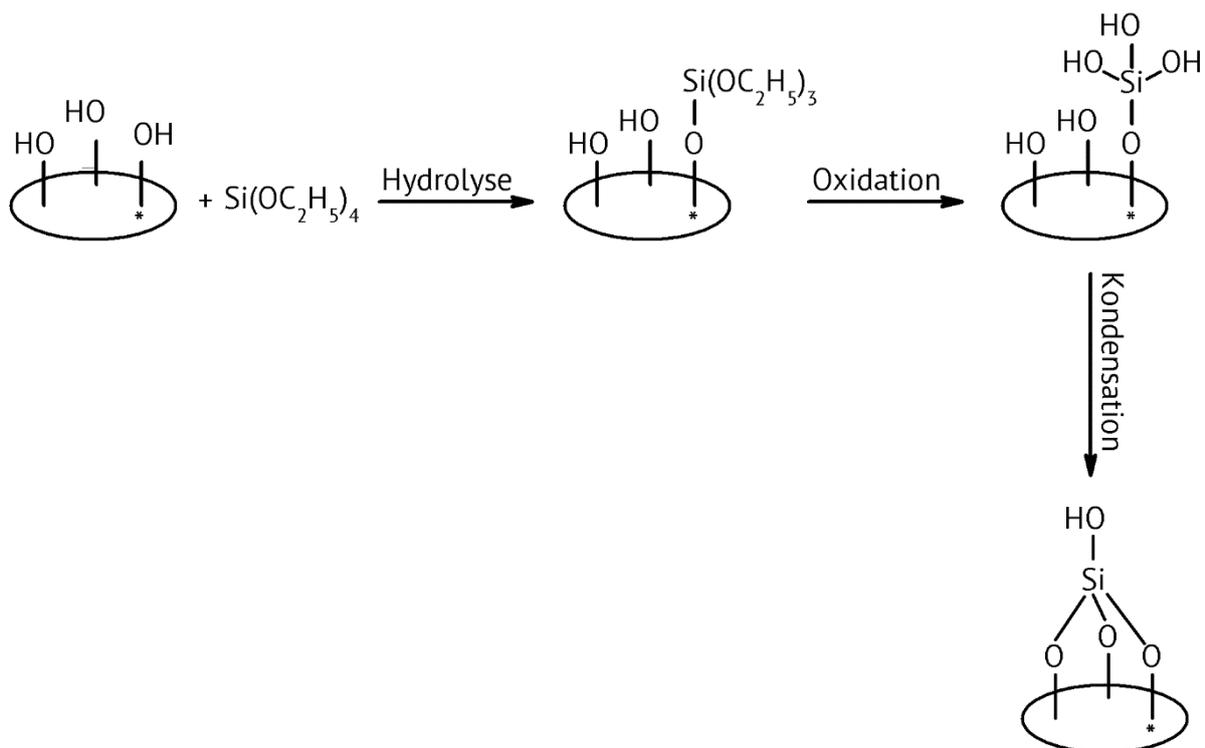
Nach dem Silberionenaustausch können bei den Zeolithen Farbveränderungen auftreten. Wird die Ag-O-Bindungslänge kürzer und die Bindung kovalenter, ändert sich die Farbe des silberhaltigen Zeolithen.^[43] Bei einer Ag-O-Bindungslänge von 2,48-2,51 Å ist der silberhaltige Zeolith farblos, bei einer Bindungslänge von 2,34 Å goldgelb und ändert seine Farbe bei einer Bindungslänge von 2,05 Å zu schwarzbraun.^[43,44]

1.2.2 Silylierung

Die Oberflächenpassivierung von Zeolithen kann mittels chemischer Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) oder chemischer Flüssigkeitsabscheidung (*chemical liquid deposition*, CLD) erfolgen.^[45,46] Dabei werden die Säurezentren passiviert, die Porenöffnungen verengt und es bildet sich eine statistisch und willkürlich verteilte amorphe und poröse Silikatschicht auf der äußeren Zeolithoberfläche.^[47,48] Das Porensystem im Inneren des Zeoliths wird bei dieser Methode nicht modifiziert.^[48] Neu gebildete Silanol-Gruppen befinden sich in einem sterisch eingeschränkten Bereich wie beispielsweise den Poreneingängen.^[49] Ein Vorteil der CLD-Methode gegenüber der CVD-Methode besteht

darin, dass die Reaktion in der Flüssigphase leichter auf einen industriellen Maßstab übertragen werden kann.^[49] Außerdem ist die CLD-Methode einfach in der Durchführung, da nur eine einfache Ausrüstung benötigt wird und die Kosten für die Durchführung gering sind.^[50] Als Silylierungsreagenzien können z.B. TMOS, TEOS oder SiCl_4 verwendet werden.^[46,51]

Der Mechanismus der Silylierung mit TEOS nach der CLD-Methode ist in Schema 2 dargestellt. Im ersten Schritt hydrolysiert und kondensiert TEOS in der Flüssigphase an Lewis- oder Brønsted-Säurezentren.^[49] Als nächstes folgt die Kalzinierung. Hierbei werden die restlichen Ethoxy-Gruppen zu Hydroxy-Gruppen oxidiert. Die Hydroxy-Gruppen kondensieren teilweise mit den benachbarten Silanol-Gruppen, wodurch Si-O-Si-Bindungen gebildet werden. Außerdem werden beim Kalzinieren physisorbierte Spezies wie Wasser oder Ethanol bzw. nicht umgesetztes TEOS entfernt und die aktiven Zentren dadurch wieder freigelegt, um eine vollständige Inertisierung an der äußeren Oberfläche zu bewirken.^[46,52]



Schema 2: Schematische Darstellung der Silylierung zwischen TEOS und den Hydroxy-Gruppen an der Oberfläche von Zeolith HZSM-5.^[49] Bei den mit einem * gekennzeichneten Stellen handelt es sich um Brønsted- oder Lewis-Säurezentren. Nachgedruckt aus ^[49] mit der Genehmigung der American Chemical Society (Copyright 2002).

Während des ersten Silylierungszyklus reagieren die TEOS-Moleküle mit den zugänglichen Säurezentren und lagern sich somit auf der Zeolithoberfläche an.^[49] Bei einer hohen Konzentration an Säurezentren sind dadurch benachbarte Säurezentren für andere TEOS-Moleküle zunächst nicht zugänglich. Die sperrigen Ethoxy-Gruppen müssen erst durch Kalzinieren entfernt werden, damit diese Säurezentren in den darauffolgenden Silylierungszyklen wieder zugänglich sind. Bei dem zweiten und dritten Silylierungszyklus ist die Konzentration der zugänglichen Säurezentren verringert und durch die verengten Porenöffnungen werden die TEOS-Moleküle am Eindringen in die Porenöffnungen gehindert. Zeolithe mit kleiner Kristallgröße und hoher spezifischer Oberfläche benötigen eine höhere Menge an Silylierungsreagenzien und häufig mehrere Silylierungszyklen, um eine wirksame Passivierung der Säurezentren zu erreichen.

Das in den Zeolithen physisorbierte Wasser kann jedoch die CLD-Reaktion beeinflussen. Durch Massenhydrolyse und schnelle Kondensation können die Alkoxy-Gruppen der Organosilane voluminöse Polysiloxane bilden, bevor diese sich an der Zeolithoberfläche anlagern.^[53] Darüber hinaus kann TEOS zu Ethanol und Silanolen umgewandelt werden. Durch die daraus resultierende Oberflächenbildung der Orthokieselsäure wird die Abschirmwirkung der sperrigen Ethoxy-Gruppen verringert und die Orthokieselsäure kann aufgrund ihres geringeren kinetischen Durchmessers im Gegensatz zu TEOS in die Poren eindringen. In der Folge kann es zu unspezifischen Abscheidungen in den Zeolithporen kommen, was zu einer Verengung bzw. Blockierung der Poren führen kann.

Da der Moleküldurchmesser von TEOS mit 1,03 nm deutlich größer ist als die Porenöffnung von Zeolith ZSM-5, findet die Reaktion nur auf der äußeren Oberfläche und im Bereich der Porenöffnung statt. Soll die Porenöffnung stärker verringert werden, wird die Verwendung von TMOS anstelle von TEOS empfohlen, da TMOS mit einem kleineren Moleküldurchmesser von 0,89 nm tiefer in die Poren eindringen kann.^[49]

Die Silylierung mit TEOS an Zeolithen kann sowohl in Wasser als auch in einer wasserfreien Umgebung durchgeführt werden.^[53] *Weber et al.*^[52] untersuchten den Einfluss des Lösungsmittels auf die Silylierung mit TEOS. Dabei wurde das unpolare n-Hexan und die polaren Lösungsmittel Ethanol und Wasser untersucht. Die beiden polaren Lösungsmittel adsorbieren bevorzugt an Säurezentren auf der Oberfläche, während das unpolare Hexan

bevorzugt an der unpolaren Oberfläche adsorbiert. Folglich kann TEOS bei der Verwendung von n-Hexan an den sauren Zentren adsorbieren, während es bei der Verwendung von Ethanol und Wasser mit diesen beiden polaren Lösungsmitteln um die sauren Zentren konkurrieren müsste. Außerdem führt die Anwesenheit eines Lösungsmittels zu einer gleichmäßigeren Verteilung von TEOS auf der Oberfläche im Vergleich zur Verwendung von reinem TEOS, da die TEOS-Moleküle erst noch durch das Lösungsmittel hindurch diffundieren müssen.

1.2.3 Imprägnierung

Die Imprägnierung der Zeolithe in dieser Arbeit wurde nach der Trockenimprägnierung (engl. *incipient wetness impregnation*) durchgeführt. Bei dieser Methode wird zunächst eine bestimmte Menge an porösem Trägermaterial getrocknet und dann mit einer äquivalenten Menge an Metallsalzlösung, die dem Porenvolumen des Trägermaterials entspricht, gemischt, so dass keine überschüssige Lösung außerhalb des Porenvolumens verbleibt.^[54,55] Häufig werden die Metallsalzlösungen mit Chloriden oder Nitraten des entsprechenden Salzes angesetzt. Wird das Trägermaterial mit der Metallsalzlösung benetzt, wird die Flüssigkeit durch die Kapillarkräfte in den Poren verteilt (Abbildung 5). Bei der Imprägnierung kommt es zu einer Temperatur- und Druckerhöhung in den Poren, was zu einer Beschädigung des Trägermaterials führen könnte. Beim anschließenden Kalzinieren wird das imprägnierte Metallsalz in die oxidische Form überführt.^[56] Dadurch kommt es zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche.

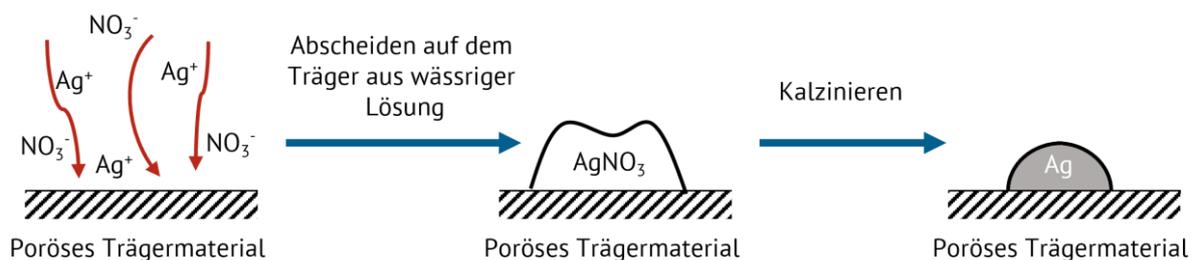


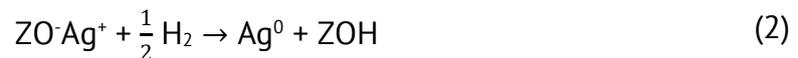
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Imprägnierung.

Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass kein Abwasser anfällt.^[57] Sind die Poren jedoch eng und noch mit Gas befüllt, wird die Diffusion behindert.^[54] Außerdem sind die Ionen des Salzes häufig nicht gut genug an der inneren Oberfläche verankert. Dies kann daher im anschließenden Kalzinierungsschritt zu einer Umverteilung führen. In diesem

Fall ist keine homogene Imprägnierung erfolgt und es kann dadurch ein starkes Konzentrationsgefälle vorliegen, da sich die höchste Metallkonzentration in der Nähe der äußeren Oberfläche befindet.

1.2.4 Reduktion von Silber mit H₂

Das ladungsausgleichende Silberkation (Ag⁺) im Zeolithen (ZO⁻) kann leicht mit Wasserstoff zu elementarem Silber reduziert werden.^[58] Im Zeolithgitter werden dadurch wieder Brønsted-Säurezentren gebildet. Die Reduktion verläuft nach folgender Stöchiometrie:^[59]



Es ist möglich, dass das während der Reaktion gebildete metallische Silber mit anderen Ag-Atomen oder mit Silberkationen aggregiert und auf diese Weise Silbernanopartikel oder kationische Silbercluster gebildet werden.^[60,61] Anhand der Kinetik stellten *Baker et al.*^[59] fest, dass das metallische Silber folgenderweise agglomeriert:



Diese ionischen oder metallischen Edelmetallcluster sind in Zeolithen in der Regel stabil und gut dispergiert. Es werden wahrscheinlich hauptsächlich Ag₃⁺-Cluster gebildet, für deren hohe Dispersion Ag⁺ verantwortlich ist.^[60]

Bei der Reduktion von Silber bei niedrigeren Temperaturen werden hochdispergierte Partikel gebildet (siehe Abbildung 6), während bei höheren Temperaturen größere Silberpartikel außerhalb des Zeolithgitters entstehen.^[60] Ab einer Temperatur von 200 °C sintert das äußere Silber und es entstehen Partikel mit einer Größe von 10-50 nm.^[59]

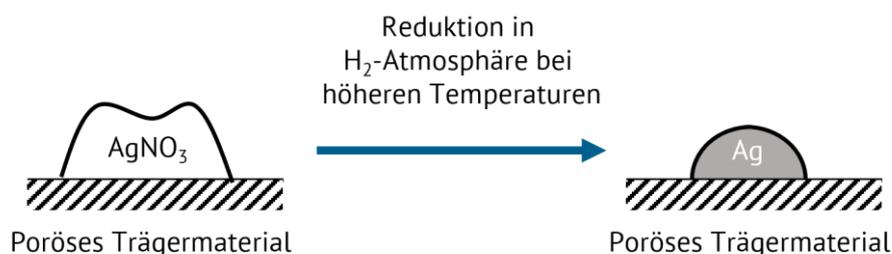
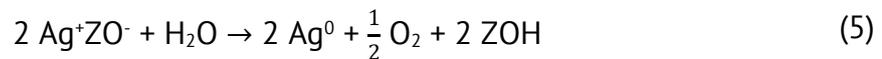


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Reduktion von AgNO₃ zu Ag⁰ in H₂-Atmosphäre.

Silberionen in Zeolithen können auch durch Autoreduktion beim Kalzinieren an Luft reduziert werden. Das Wasser im Zeolithgitter unterstützt diesen Prozess.



1.3 Silber und dessen antimikrobielle Wirkung

Es gibt eine Vielzahl von Elementen mit antimikrobiellen Eigenschaften, welche in der Zahnheilkunde bereits eingesetzt werden, z.B. Titan, Gold oder Silber. Im Rahmen dieses Projekts wurde Silber als antimikrobielle Komponente gewählt, da Silberionen bereits in geringer Konzentration eine hochgradig toxische Wirkung auf viele Organismen einschließlich Bakterien haben.^[62]

Silber wurde bereits vor über 2000 Jahren zur Behandlung von Geschwüren und zur Beschleunigung der Wundheilung eingesetzt.^[63] Heutzutage findet Silber immer noch Anwendung in der Medizin. Hierzu zählen u. a. Wundauflagen, Katheter und Anwendungen in der orthopädischen Chirurgie (Prothesen, Schrauben, Zement).^[64]

Metallisches Silber sowie schwerlösliche Silberverbindungen bilden bei Kontakt mit Wasser, Körperflüssigkeiten oder Gewebe Silberionen, die biochemisch aktiv sind.^[64,65] Silber kann in den Oxidationsstufen +I, +II und +III auftreten, wobei nur die Oxidationsstufe +I stabil genug für den Einsatz als antimikrobielles Agens ist.^[64]

Eine allgemeine Aussage über die antimikrobielle Wirkung von Silber ist nicht möglich, da es viele Möglichkeiten gibt, wie das Metall in biologische Systeme eingreifen kann.^[65] Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden einige dieser Möglichkeiten vorgestellt.

Silberionen binden stark an Elektronendonorguppen von biologischen Molekülen, die Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-Atome (z.B. Thiol-Gruppe), welche in der DNA vorkommen.^[64,66] Durch die Bindung von Silberionen an die Thiol-Gruppen von Proteinen werden diese deaktiviert.^[67] Da es sich bei Silberionen um weiche Lewis-Säuren handelt, binden diese bevorzugt an Schwefel.^[65] *Inoue* und *Kanzaki*^[68] entdeckten, dass bei der Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 keine antimikrobielle Wirkung auftrat, während bei der Oxidation von metallischem Silber zu Silberionen eine antimikrobielle Wirkung beobachtet wurde.

Bei der antimikrobiellen Wirkung von Silber spielt auch die Generierung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) eine Rolle.^[69] Dabei handelt es sich um eine Gruppe reaktiver Oxidationsmittel, die Superoxid-Radikale ($O_2^{\cdot-}$), Hydroxyl-Radikale ($\cdot OH$), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Singulett-Sauerstoff (1O_2) beinhalten. Eine Überproduktion dieser reaktiven Sauerstoffspezies führt zu einer Störung der redoxregulierten Funktionen der Zelle und kann Schädigungen der Zellfunktionen und Zellentwicklung verursachen. In der Folge kann es zu Proteinschäden, DNA-Schäden und der Einleitung von Lipidperoxidreaktionen kommen, die zum Zelltod führen. Die wichtigste Form der reaktiven Sauerstoffspezies, die bei der Behandlung mit Silber entsteht, ist das Superoxid-Radikal. Die Erzeugung dieser Superoxid-Radikale wird wahrscheinlich durch die Beeinträchtigung der Enzyme in der Atmungskette durch den Thiol-Interaktionsmechanismus verursacht. Folglich besteht ein synergistischer Effekt zwischen der Erzeugung von Superoxid-Radikalen und dem Thiol-Interaktionsmechanismus.

Außerdem können Silberionen mit der DNA reagieren.^[70] Durch die Bindung der Silberionen an Thymin kann eine Verstärkung der Pyrimidindimerisierung durch eine photodynamische Reaktion ausgelöst werden, die möglicherweise die Replikation der DNA verhindert.

Des Weiteren führen Silberionen zum Zusammenbrechen der Protonengradienten.^[71] Dies hat den Zelltod zur Folge.

Bei der Behandlung von *E. coli* mit einer Silbernitrat-Lösung stellten *Feng et al.*^[67] fest, dass die DNA-Moleküle aufgrund der Silberbehandlung kondensiert sind und somit keine Reduplikation mehr stattfinden kann. Außerdem reagierten die Silberionen mit den Thiol-Gruppen in den Proteinen der *E. coli*-Bakterien, was zu einer Inaktivierung dieser bakteriellen Proteine führte.

Aufgrund der guten Löslichkeit in Wasser ($2160 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde in dieser Arbeit Silbernitrat als Silberquelle gewählt.^[72]

1.4 Silberhaltige Zeolithe

Für viele Anwendungsgebiete in der Medizin ist eine langsame Silberabgabe über einen langen Zeitraum erforderlich. Aus diesem Grund wird Silber in Matrices wie z.B. Zeolithe eingebaut.^[4,73] Außerdem ist es kostengünstiger Silber in ein Trägermaterial einzubauen,

als eine direkte Anwendung von Silber.^[74,75] Silberzeolithe befinden sich beispielsweise in Materialien, welche in der Zahnmedizin verwendet werden, wie z.B. Harzen oder Glas-ionomerzementen.^[76]

Der Einbau von Silber in Zeolithe als Trägermaterial und die Untersuchung dieser Materialien als antimikrobielle Wirkstoffe ist bereits literaturbekannt. Es wurden bereits einige Studien zur antimikrobiellen Wirkung von silberhaltigen Zeolithen gegen Bakterien durchgeführt.^[75,77-79] Untersuchungen zeigten, dass mit zunehmendem Silbergehalt in den Zeolithen die antimikrobielle Wirkung ansteigt.^[73] Außerdem wird bei Bakterien mit dickeren Zellwänden eine größere Menge an silberhaltigen Zeolithen benötigt, um eine antibakterielle Wirkung zu erreichen.^[80]

Durch den Einbau von Silber in ein Trägermaterial verlangsamt sich die Freisetzung von Silber, so dass die antimikrobielle Wirkung über einen längeren Zeitraum auftritt.^[4] Silberionen werden jedoch nur in Anwesenheit von Feuchtigkeit aus dem Zeolithgerüst gelöst und auch nur, wenn Kationen aus der Umgebung verfügbar sind, die die freigewordenen Kationenpositionen im Zeolith einnehmen, sodass am Ende wieder Ladungsneutralität vorliegt.^[76] Zeolithe sind aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität, ihres hohen Ionenaustauschvermögens, ihrer großen spezifischen Oberfläche und ihres mikroporösen dreidimensionalen Porensystems sehr gut als Trägermaterial geeignet.^[2,4,12] Dreidimensionale Porensysteme erzielen hierbei eine bessere antimikrobielle Wirkung.^[79] Außerdem sind Zeolithe geschmacksneutral, geruchlos und für den Menschen unschädlich.^[81]

Kawahara et al.^[82] untersuchten den antimikrobiellen Effekt von silberhaltigem Zeolith A gegen orale Bakterien unter anaeroben Bedingungen. Dabei wurde eine antimikrobielle Wirkung festgestellt, die jedoch von der flüssigen Umgebung beeinflusst wird.

Außerdem gibt es Untersuchungen zur Anwendung silberhaltiger Zeolithe als Katalysatoren, z.B. bei der katalytischen Umwandlung von Methan zu Propen in Gegenwart von Ethen oder bei der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mit n-Decan.^[83,84]

1.5 Antimikrobielle Polymere

Bei den antimikrobiellen Polymeren wird zwischen passiver und aktiver Wirkung unterschieden.^[85] Während bei einem passiven antimikrobiellen Polymer die Anlagerung von Bakterien verhindert wird, töten aktive antimikrobielle Polymere die Mikroorganismen,

die an der Polymeroberfläche haften ab. Es werden drei Arten von antimikrobiellen Polymeren unterschieden: polymere Biozide, biozide Polymere und biozidfreisetzende Polymere.^[76,85–87]

Bei polymeren Bioziden handelt es sich um kovalent miteinander verbundene sich wiederholende Einheiten mit antimikrobieller Aktivität, die zu einem Polymer verknüpft werden wie z.B. Amin-, Carboxy- oder Hydroxy-Gruppen.^[85,86] Biozide Polymere sind Polymere mit intrinsischer antimikrobieller Aktivität, bei denen die antimikrobielle Wirkung auf dem gesamten Makromolekül beruht.^[85,87] Viele biozide Polymere beinhalten kationische Biozide wie z.B. quartäre Ammonium- oder Phosphoniumionen, da die meisten Mikroorganismen eine negativ geladene Außenmembran besitzen, die durch die kationischen Biozide destabilisiert wird, was den Tod der Bakterien einleiten kann. Bei biozidfreisetzenden Polymeren handelt es sich um Polymere, die mit Bioziden wie z.B. Silberzeolithen oder Silbernanopartikeln beladen sind.^[76,85,87] Hierbei hat das Polymer keine antibakterielle Wirkung, sondern dient lediglich als Trägermaterial für Biozide. Diese Polymere können durch Polymerisation von biozidfreisetzenden Molekülen zu einem polymeren Grundgerüst hergestellt werden oder als Verbundstoffe aus Polymer und biozidfreisetzenden Zeolithen. Der Vorteil der biozidfreisetzenden Polymere besteht u. a. in der Aufrechterhaltung einer hohen lokalen Biozidkonzentration in der Nähe der Mikroorganismen. Daher weisen diese Polymere ein hohes Potenzial für Anwendungen in der Medizin auf. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist z.B. als Verpackungsmaterial für Lebensmittel.^[88,89] Hierbei dienen silberhaltige Zeolithe als antimikrobielle Komponente. Außerdem führt der Einsatz von Zeolithen als Füllmaterial in Polymeren zu einer Steigerung der mechanischen Festigkeit.^[90,91] Bei Silberzeolithen, die in einer Polymermatrix eingebettet sind, ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers aus dem Material langsamer im Vergleich zur direkten Einbettung von Silber in die Polymermatrix.^[89,92] Anhand dieser Ergebnisse kann auf eine Langzeitwirkung des antimikrobiellen Silbers, welches in einer Polymermatrix eingebettet ist, geschlossen werden.

2 Motivation

Zeolithe werden seit Jahrzehnten als Katalysatoren in der chemischen Industrie verwendet. Aufgrund ihres gleichmäßig ausgebildeten Porensystems, ihrer guten Modifizierbarkeit und der hohen thermischen Stabilität sind Zeolithe ideale Trägermaterialien für Aktivkomponenten. Durch Ionenaustausch und Imprägnierung können Metalle in das Zeolithgerüst eingebracht werden. Neben der klassischen Anwendung als Katalysatoren werden Zeolithe auch als Trägermaterialien für antimikrobielle Reagenzien eingesetzt. Diese antimikrobiellen Zeolithe können dann auf andere Materialien wie Metalle oder Kunststoffe aufgebracht oder direkt eingearbeitet werden. Kunststoffkomposite werden bereits seit einigen Jahren in der Zahnmedizin als Zahnersatz verwendet. Jedoch kann es bei solchen Kompositfüllungen mit der Zeit zu Materialschrumpfungen kommen, wodurch das Kariesrisiko am Füllungsrand ansteigt. Dies soll durch den Zusatz von antimikrobiellen Zeolithen verhindert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, antimikrobielle Zeolithe herzustellen, die in den Kunststoff Polyphenylsulfon (PPSU) eingearbeitet werden. Mit diesem mit antimikrobiellen Zeolithen gefüllten PPSU soll ein Filament hergestellt werden, welches in einem speziell für dieses Filament angepassten 3D-Druckers weiterverarbeitet werden soll. Als antimikrobielle Komponente in diesem Verbundmaterial soll Silber verwendet werden, das mittels Ionenaustausch in das Zeolithgitter eingebracht und möglichst langsam über einen langen Zeitraum freigesetzt werden soll. Hierzu sollen verschiedene Parameter des Ionenaustauschs, wie Temperatur, Erneuerung der Silbernitrat-Lösung und Einfluss des Gegenions im Zeolithgitter hinsichtlich der Silberbeladung des Zeolithen untersucht und optimiert werden. In weiteren Schritten sollen Modifikationen durchgeführt werden, um die Silberfreisetzung zu verlangsamen. Hierzu sollen die Porenöffnungen des Silberzeoliths mithilfe der Silylierung nach der CLD-Methode verringert und dadurch die Oberfläche des Zeolithen soll hydrophober gestaltet werden. Durch die Imprägnierung des silberhaltigen Zeolithen mit basischem Calciumoxid bzw. Magnesiumoxid soll die Silberfreisetzung verlangsamt werden und ein zu starkes Absinken des pH-Wertes in Anwesenheit des sauren Speichels vermindert werden. Außerdem sollen durch die Reduktion des Silbers im Zeolithen große Silbercluster gebildet werden, wodurch die Silberfreisetzungsgeschwindigkeit verlangsamt werden soll. Die Silberfreisetzung aus dem Silberzeolith bzw. aus dem

silberhaltigen Verbundmaterial soll anhand von Leaching-Tests untersucht werden. Außerdem soll die antimikrobielle Wirkung der verschiedenen, synthetisierten Silberzeolithe und des silberhaltigen Verbundmaterials untersucht werden.

Als potenzielles Anwendungsgebiet dieses Materials ist die Zahnprothetik vorgesehen. Weitere Untersuchungen des hergestellten Polymerverbundwerkstoffs in diese Richtung wurden von den Projektpartnern durchgeführt und sind nicht Bestandteil dieser Arbeit.^[93]

3 Ergebnisse und Diskussion

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen des ZIM-Projekts „Entwicklung eines Zahnersatzes mit antimikrobieller Wirkung aus gefülltem PPSU mit Verblendungsverbundtechnologie“ erzielt. Teile der vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in dem Patent mit dem Titel „Antimikrobielles Thermoplastisches Substrat“ veröffentlicht.^[94] Außerdem sind einige Ergebnisse Bestandteil der Berichte zu den Forschungspraktika von Christoph Kunz, Timo Trauth und Lars Schmitt und werden in den entsprechenden Unterkapiteln gekennzeichnet.

3.1 Ionenaustausch an Zeolith Beta und Zeolith ZSM-5

In Absprache mit den Projektpartnern wurden industriell hergestellte Zeolithe verwendet, da nach Abschluss des Projekts die Zeolithe kommerziell erworben werden sollen. Die verwendeten Zeolithe mussten eine Partikelgröße von 0,5-5 µm aufweisen, eine hohe Austauschkapazität für Silberionen besitzen, temperatur- und druckbeständig bei ca. 420 °C sein und sollten nach Möglichkeit keine sauren Zentren aufweisen, die den Kunststoff katalytisch zersetzen könnten. Es wurden zunächst vier verschiedene kommerzielle Zeolithe identifiziert, die die Anforderungen erfüllen: Zeolith A, Zeolith Y, Zeolith Beta und Zeolith ZSM-5. Zeolith A und Zeolith Y wiesen die für den Druckprozess benötigte thermische Stabilität auf, jedoch zeigten sie gegenüber typischen Säuren, die in Lebensmitteln vorkommen (z.B. Citronensäure, Essigsäure, Milchsäure, Salzsäure), keine ausreichende Stabilität. Aus diesem Grund wurde mit Zeolith Beta und Zeolith ZSM-5 weitergearbeitet.

In den folgenden Kapiteln sollte der Einfluss der Temperatur während des Silberionenaustauschs, der Effekt durch die Erneuerungen der AgNO₃-Lösung und der Einfluss des vor dem Silberionenaustausch im Zeolithgitter vorhandenen Kations auf die Silberbeladung von Zeolith Beta und Zeolith ZSM-5 untersucht werden. Bei der Erneuerung der AgNO₃-Lösung wurde eine Versuchsreihe mit drei Ansätzen durchgeführt. Zunächst wurde der Ionenaustausch für eine Dauer von 6 h durchgeführt. Bei dem nächsten Versuch wurde der Silberionenaustausch wie bei dem ersten Versuch durchgeführt, mit dem Unterschied, dass der Zeolith nach 3 h abfiltriert und anschließend mit neuer AgNO₃-Lösung für weitere 3 h ionengetauscht wurde. Zuletzt wurde ein Silberionenaustausch durchgeführt, bei dem die AgNO₃-Lösung alle zwei Stunden erneuert wurde.

3.1.1 Silberionenaustausch an Zeolith Beta

3.1.1.1 Einfluss der Temperatur

Zunächst wurde der Einfluss der Temperatur auf den Silberionenaustausch untersucht. Hierzu wurde der Ionenaustausch bei Temperaturen von 25 °C, 40 °C, 60 °C oder 80 °C durchgeführt. Die Dauer des Silberionenaustauschs (6 h) und die Konzentration der AgNO₃-Lösung (0,05 M) wurden dabei nicht verändert.

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen werden die typischen Reflexe beobachtet, die der *BEA-Gitterstruktur von Zeolith Beta zugeordnet werden (Abbildung 7). Das Zeolithgerüst blieb nach dem Silberionenaustausch, der bei den vier unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurde, erhalten. Es fällt jedoch auf, dass die Reflexintensität nach dem Silberionenaustausch abgenommen hat, was durch die stärkere Streuung der Röntgenstrahlung an den Silberatomen im Vergleich zu der Streuung an anderen Elementen, die im Zeolith vorhanden sind erklärt werden kann.^[95] Außerdem sind nach dem Silberionenaustausch neben den Reflexen von Zeolith Beta noch weitere Reflexe in den Diffraktogrammen vorhanden. Eine eindeutige Zuordnung dieser Reflexe ist schwierig, da Silber verschiedene Oxide bildet und sich die Reflexe von Silber und den Oxiden überlappen.^[96] Außerdem treten die Reflexe von Ag₂CO₃, das gebildet wird, wenn AgO und Ag₂O Luft ausgesetzt sind, ebenfalls in diesem Bereich auf.^[96,97] Die Reflexe bei $2\theta = 18,5^\circ$ bzw. $18,6^\circ$, im Bereich von $2\theta = 20,4-20,6^\circ$, $2\theta = 33,6^\circ$ bzw. $33,7^\circ$ und $2\theta = 39,5^\circ$ bzw. $39,6^\circ$ werden Ag₂CO₃ zugeordnet.^[96,98] Bei dem schwach ausgeprägten Reflex bei $2\theta = 32,2^\circ$ handelt es sich wahrscheinlich um AgO.^[99] Die Reflexe bei $2\theta = 32,5^\circ$ bzw. $32,6^\circ$ und im Bereich von $2\theta = 36,9-37,1^\circ$ können Ag₂CO₃ und AgO zugeordnet werden.^[96,98,100] Bei diesen beiden Reflexen ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Vermutlich wurde bei dem Ionenaustausch mit einer AgNO₃-Lösung durch Zugabe von wässriger NH₃-Lösung zum Einstellen des pH-Wertes Ag₂O gebildet. Das so gebildete Ag₂O kann mit CO₂ aus der Luft zu Ag₂CO₃ reagieren. Da jedoch keine Reflexe von Ag₂O im Diffraktogramm vorhanden sind, wurde Ag₂O vermutlich vollständig zu Ag₂CO₃ umgesetzt. Die Bildung von AgO und Ag₂CO₃ wurde ausschließlich bei der Variation der Temperatur beobachtet und nicht bei anderen Versuchsreihen, auch nicht bei Zeolith ZSM-5. Beim Einstellen des pH-Wertes

beim Ionenaustausch musste bei Zeolith Beta deutlich mehr wässrige NH_3 -Lösung zugegeben werden als bei Zeolith ZSM-5. Möglicherweise hat diese größere Menge die oben beschriebene Bildung von Ag_2CO_3 begünstigt.

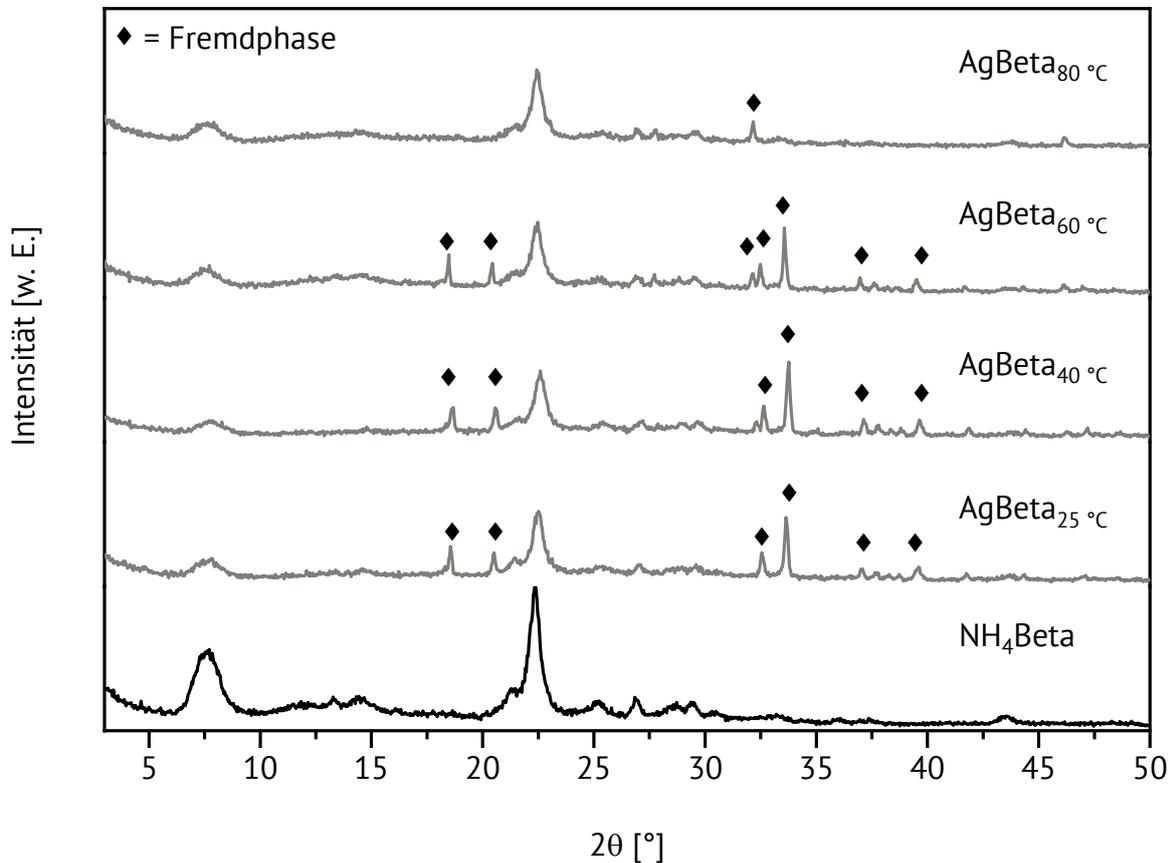


Abbildung 7: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith Beta nach dem Ionenaustausch mit Ag^+ -Ionen bei verschiedenen Temperaturen.

Die Silberbeladung von Zeolith Beta wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt (Tabelle 1) und ist nach dem Ionenaustausch bei einer Temperatur von 40 °C am höchsten (12,7 Gew.-%), gefolgt von dem Ionenaustausch bei 60 °C (12,1 Gew.-%). Am geringsten ist die Silberbeladung nach einem Ionenaustausch bei einer Temperatur von 25 °C (9,6 Gew.-%). Unter den in dieser Versuchsreihe verwendeten Reaktionsbedingungen konnte die theoretisch maximal durch einen Ionenaustausch mögliche Silberbeladung von 13,5 Gew.-% nicht erreicht werden. Demzufolge hat kein vollständiger Ionenaustausch stattgefunden und es befinden sich noch immer NH_4^+ -Ionen in den Poren des Zeoliths. Eine mögliche Erklärung für die gesteigerte Ionenaustauschrate bei höherer Temperatur ist das vorübergehende Abstreifen von Wassermolekülen aus der Hydrathülle

der Ag⁺-Ionen.^[32] Große hydratisierte Kationen können durch Temperaturerhöhung vorübergehend einige Wassermoleküle abstreifen und infolgedessen können die weniger hydratisierten Kationen aufgrund ihrer verringerten Größe in die Zeolithporen eindringen. Zwischen den partiellen Hydratationszuständen des Kations und des nicht-hydratisierten Kations liegt ein Gleichgewicht vor, welches hauptsächlich von der Temperatur abhängig ist. Bei Umgebungstemperatur kann eine Lösung nur sehr wenige teilhydratisierte Ionen enthalten, die kleiner sind als die Porenöffnung. Folglich ist die Geschwindigkeit des Ionenaustauschs gering. In der Arbeit von Dyer^[38] wird eine Temperatur von 60 - 70 °C als ausreichend für einen vollständigen Ionenaustausch beschrieben.

Tabelle 1: Einfluss der Ionenauschtemperatur auf die Silberbeladung von Zeolith Beta.

Austauschtemperatur [°C]	Ag-Beladung [Gew.-%]
80	10,2 ± 0,2
60	12,1 ± 0,1
40	12,7 ± 0,2
25	9,6 ± 0,4

Der Silberionenaustausch konnte bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C) erfolgreich unter Erhalt der Gitterstruktur von Zeolith Beta durchgeführt werden. Erwartungsgemäß trat die kleinste Silberbeladung bei einer Temperatur von 25 °C auf. Die höchste Silberbeladung wurde mit 12,7 Gew.-% bei einer Temperatur von 40 °C erzielt.

3.1.1.2 Erneuerung der Silbernitrat-Lösung¹

Um einen möglichst vollständigen Ionenaustausch zu erzielen, wurde der Zeolith nach einer vorher festgelegten Zeitdauer abfiltriert und erneut mit Silbernitrat-Lösung gleicher Konzentration ionengetauscht. Die Gesamtdauer des Ionenaustauschs von 6 h wurde konstant gehalten. Die Konzentration der Silbernitrat-Lösung war ebenfalls über alle Versuchsreihen hinweg konstant (0,01 M). Um einen Vergleich vornehmen zu können, wurde

¹ Teile der vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des Berichts zum Forschungspraktikum von Christoph Kunz.

zunächst ein Ionenaustausch durchgeführt, bei dem die Silbernitrat-Lösung nicht erneuert wurde (1×6 h). Bei dem nächsten Ionenaustausch wurde der Zeolith nach 3 h abfiltriert und der Ionenaustausch mit frischer Silbernitrat-Lösung gleicher Konzentration für weitere 3 h fortgesetzt (2×3 h). Außerdem wurde noch ein Ionenaustausch durchgeführt, bei dem die Silbernitrat-Lösung alle 2 h erneuert wurde (3×2 h). Diese Versuchsreihen wurden jeweils bei Temperaturen von 40 °C, 60 °C oder 80 °C durchgeführt.

Zunächst wurde der Effekt eines schrittweisen Silberionenaustauschs bei 40 °C untersucht. Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme ist zu erkennen, dass die Reflexintensitäten durch den Ionenaustausch verringert wurden, jedoch die Gitterstruktur von Zeolith Beta erhalten geblieben ist (Abbildung 8). Hier ist ebenfalls eine Abnahme der Reflexintensität nach dem Silberionenaustausch zu erkennen. Bei dem Diffraktogramm von Zeolith AgBeta_{40 °C, 3×2 h} ist ein zusätzlicher Reflex bei $2\theta = 38,0^\circ$ vorhanden, welcher Ag^0 zugeordnet werden kann.^[84] Für metallisches Silber wird noch einen weiteren Reflex im hier

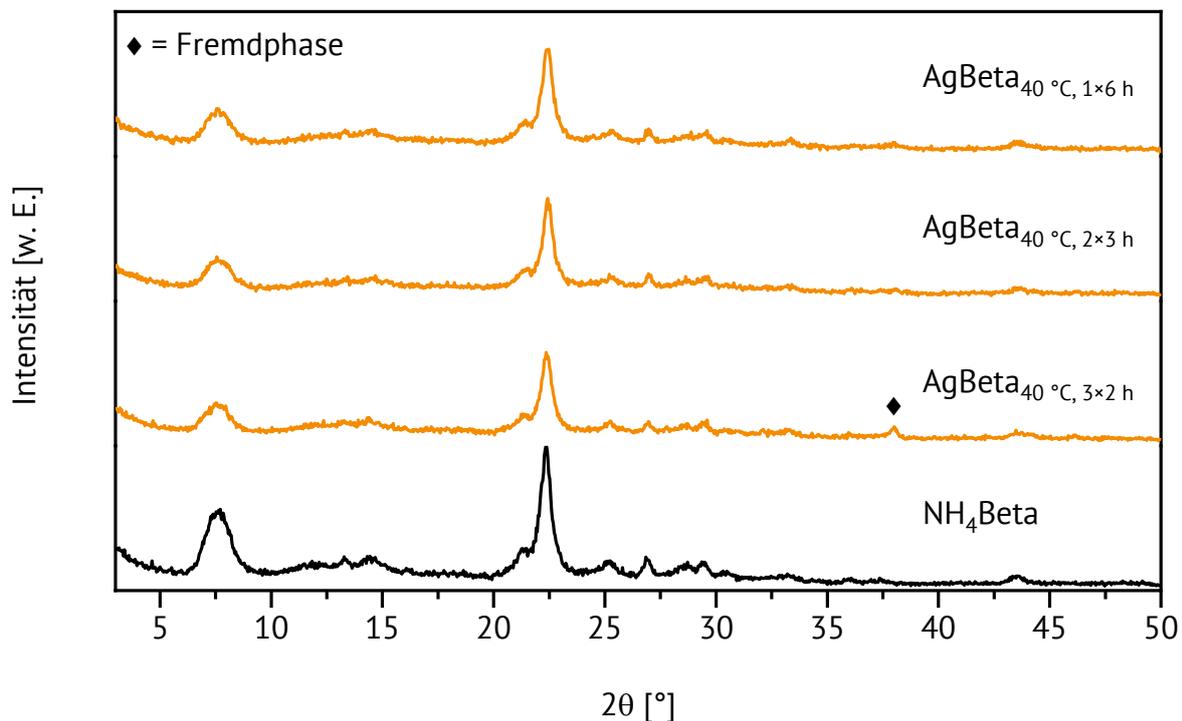


Abbildung 8: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith Beta nach dem Silberionenaustausch unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung bei einer Temperatur von 40 °C.

dargestellten Messbereich des Röntgenpulverdiffraktogramms ($2\theta = 44,3^\circ$) erwartet. Dieser zweite Reflex ist jedoch nicht sichtbar. Da kationische Silberspezies lichtempfindlich

ist, wurde das kationisch im Zeolithgitter vorliegende Silber durch Lichteinfluss zu elementarem Silber reduziert.^[79,101] Bei Zeolith AgBeta_{40 °C, 1×6 h} und AgBeta_{40 °C, 2×3 h} ist kein zusätzlicher Reflex vorhanden, der auf metallisches Silber hindeutet. Aufgrund der Abwesenheit zusätzlicher Reflexe kann die Präsenz anderer kristalliner Phasen ausgeschlossen werden.

Auch bei den Experimenten zum Silberionenaustausch unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung bei einer Temperatur von 60 °C sind in den Röntgenpulverdiffraktogrammen ausschließlich die Reflexe von Zeolith Beta vorhanden (Abbildung 9). Die Gitterstruktur von Zeolith Beta ist folglich erhalten geblieben. Zusätzliche Reflexe, die Silberspezies zugeordnet werden, treten nicht auf. Dementsprechend kann die Präsenz anderer kristalliner Phasen ausgeschlossen werden. Eine Abnahme der Reflexintensitäten durch den Einbau von Silber in das Zeolithgitter wird auch hier beobachtet und ist im Einklang mit den anderen in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen und der Literatur.^[4,92]

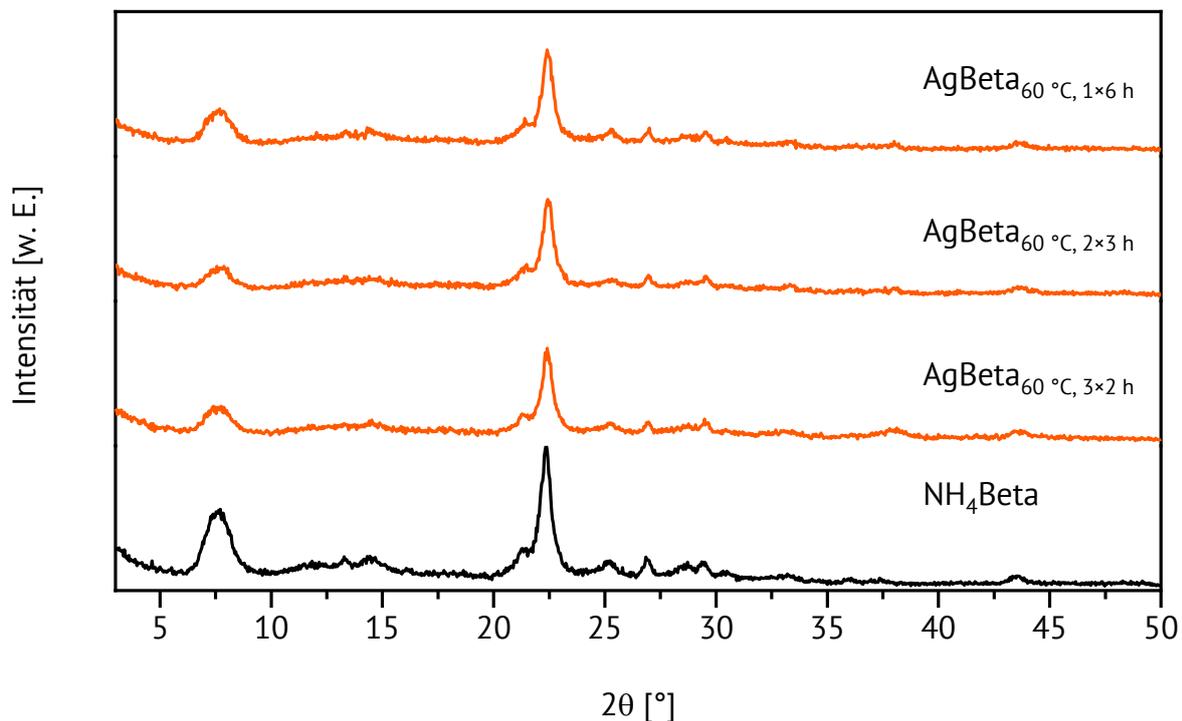


Abbildung 9: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith Beta nach dem Silberionenaustausch bei 60 °C unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung.

Zuletzt wurde der Einfluss der Erneuerung der Silbernitrat-Lösung auf die Silberbeladung bei einer Temperatur von 80 °C untersucht. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen ist zu erkennen, dass die Zeolithstruktur durch den Silberionenaustausch erhalten geblieben

ist (Abbildung 10). Bei den Diffraktogrammen von Zeolith $\text{AgBeta}_{80\text{ }^\circ\text{C}, 3 \times 2\text{ h}}$ und $\text{AgBeta}_{80\text{ }^\circ\text{C}, 2 \times 3\text{ h}}$ ist jeweils bei $2\theta = 38,0^\circ$ ein zusätzlicher Reflex vorhanden, der Ag^0 zugeordnet wird.^[84] Ein weitere Reflex von metallischem Silber bei $2\theta = 44,3^\circ$ wurde nicht detektiert. Das in ionischer Form im Zeolith vorliegende Silber wurde vermutlich unter Lichteinfluss zu elementarem Silber reduziert.^[101] Die bereits bei den anderen Zeolithen nach dem Ionenaustausch mit Silber beobachtete verminderte Reflexintensität tritt auch hier auf.

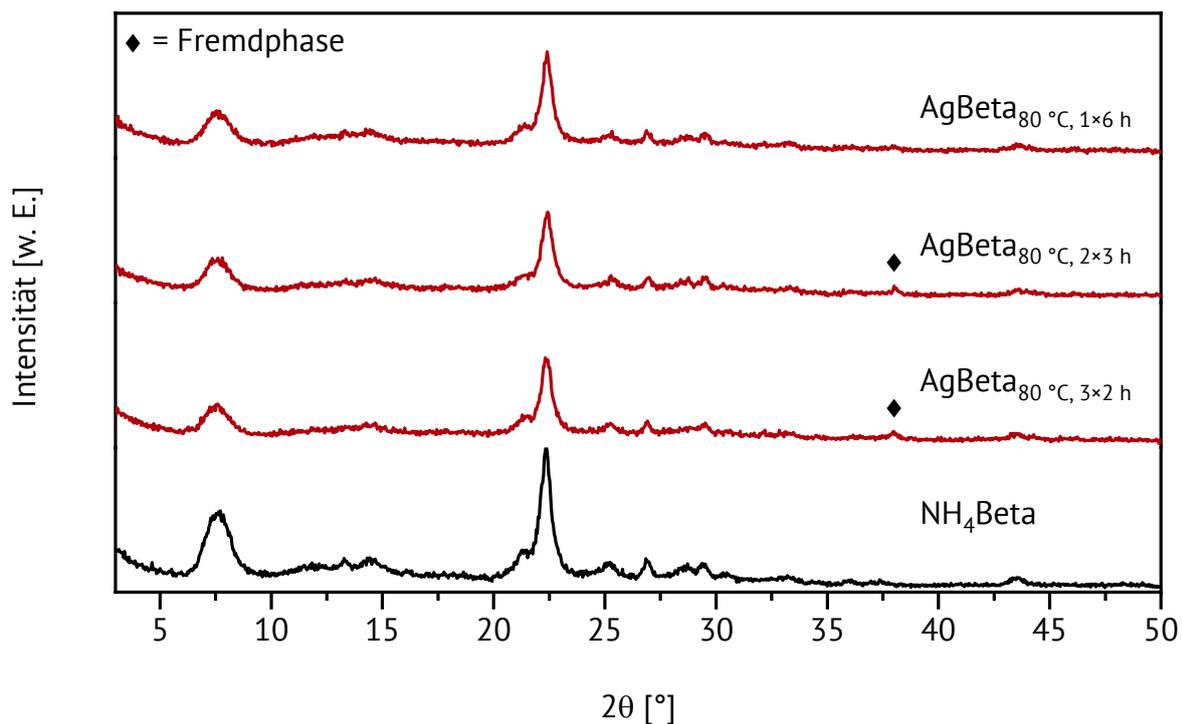


Abbildung 10: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith Beta nach dem Silberionenaustausch bei einer Temperatur von 80 °C und Austausch der Silbernitrat-Lösung.

Im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith NH_4Beta sind zwei Signale vorhanden (Abbildung 11). Das Signal bei 54 ppm wird tetraedrisch im Zeolithgitter gebundenem Aluminium zugeordnet und das kleine Signal bei 0 ppm deutet auf oktaedrisch gebundenes Aluminium in den Poren hin.^[102] *De Ménorval et al.*^[103] konnten zeigen, dass das Signal bei 0 ppm durch sechsfach koordiniertes Aluminium hervorgerufen wird, welches aber im Zeolithgitter gebunden ist. Daher handelt es sich hierbei nicht um oktaedrisch koordiniertes Aluminium in den Poren. Tetraedrisch koordiniertes Aluminium führt zu zwei Signalen, die Aluminium in der T1- und T2-Position zugeordnet werden.^[104] Die beiden T-Positionen

T1 und T2 beschreiben verschiedene Tetraeder-Positionen, die Aluminium im Zeolithgitter einnimmt. Im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum sind die typischen Aufspaltungen des $\text{Si}(n \text{ Al})$ -Signals (n = Anzahl der benachbarten Aluminium-Atome) zu sehen. Die Signalaufspaltung bei -115/-111 ppm wird $\text{Si}(0 \text{ Al})$ zugeordnet und das Signal bei -103 ppm wird $\text{Si}(1 \text{ Al})$ zugeordnet.^[13,102]

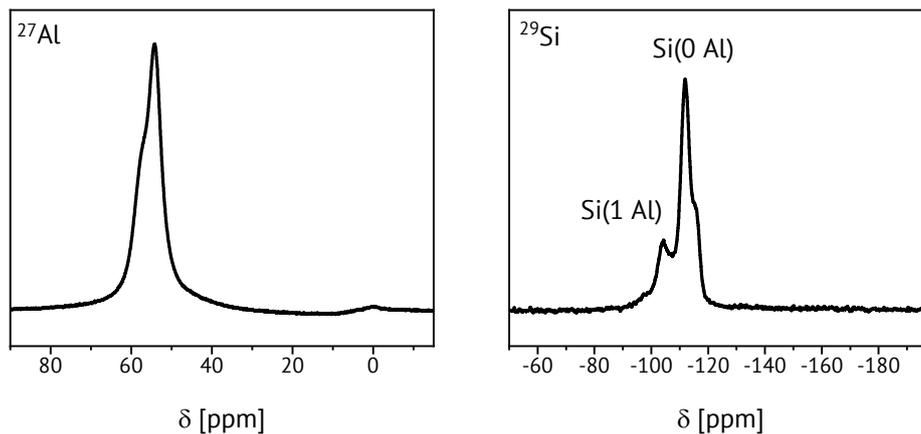


Abbildung 11: ^{27}Al - (links) und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (rechts) von Zeolith NH_4Beta .

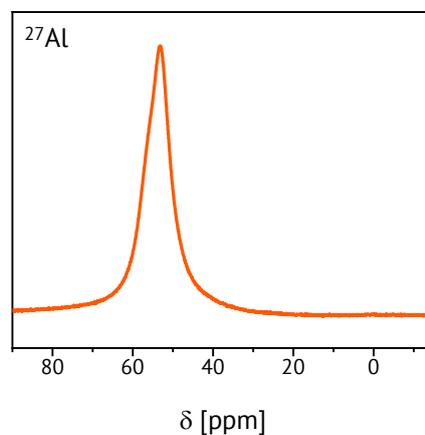


Abbildung 12: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith $\text{AgBeta}_{60^\circ\text{C}, 3 \times 2 \text{ h}}$.

Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith $\text{AgBeta}_{60^\circ\text{C}, 3 \times 2 \text{ h}}$ (Abbildung 12) bestätigt ebenfalls den Erhalt der Zeolithstruktur. Es tritt ein Signal bei 53 ppm auf, welches tetraedrisch koordiniertem Aluminium zugeordnet wird.^[102]

Die Silberbeladung der hier untersuchten Zeolithe wurde mittels AAS bestimmt (Tabelle 2). Wie erwartet wurde die Silberbeladung bei allen drei Versuchsreihen durch die Erneuerung der Silbernitrat-Lösung erhöht. Die höchste Silberbeladung wurde mit 12,1 Gew.-%

bei Zeolith AgBeta_{80 °C, 3×2 h} erzielt, während Zeolith AgBeta_{40 °C, 1×6 h} mit 4,7 Gew.-% die geringste Silberbeladung aufweist. Trotz zweifacher Erneuerung bei Zeolith AgBeta_{80 °C, 3×2 h}

Tabelle 2: Silberbeladung von Zeolith Beta nach dem Silberionenaustausch unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung.

Austauschtemperatur [°C]	AgNO ₃ -Zugabe	Ag-Beladung [Gew.-%]
40	1×6 h	4,7 ± 0,1
	2×3 h	7,8 ± 0,1
	3×2 h	10,5 ± 0,2
60	1×6 h	7,3 ± 0,0
	2×3 h	7,6 ± 0,1
	3×2 h	7,9 ± 0,5
80	1×6 h	6,9 ± 0,0
	2×3 h	9,0 ± 0,1
	3×2 h	12,1 ± 0,2

hat kein vollständiger Silberionenaustausch stattgefunden, da die theoretisch maximal mögliche Silberbeladung von 13,5 Gew.-% nicht erreicht wurde. Beim Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.1.1.1 fällt auf, dass dort die höchste Silberbeladung bei einer Temperatur von 40 °C erzielt wurde, hier jedoch bei 80 °C. Allerdings liegt hier Silber in metallischer und kationischer Form vor und nicht in oxidischer Form bzw. als Carbonat (vgl. Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 7 und Abbildung 10). Die Erneuerung der Silbernitrat-Lösung wirkt sich innerhalb der Versuchsreihen unterschiedlich stark auf die Silberbeladung aus. Während der Unterschied bei der Versuchsreihe bei 60 °C jeweils 0,3 Gew.-% beträgt, ist der Unterschied bei 80 °C mit 2,1 bzw. 3,1 Gew.-% deutlich größer und bei 40 °C mit 3,1 bzw. 2,7 °C am größten. Dyer^[38] beschreibt eine Temperatur von 60 - 70 °C als ausreichende Temperatur für einen vollständigen Ionenaustausch. Daher hat die Erneuerung der Silbernitrat-Lösung bei 60 °C den geringsten Effekt, da hier bereits viele Ag⁺-Ionen ausgetauscht wurden. Bei 40 °C ist der Ionenaustausch geringer und daher hat die Erneuerung der Silbernitrat-Lösung auch einen größeren Einfluss.

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen von Zeolith Beta (vgl. Kapitel 8.1) werden durch den Silberionenaustausch nicht verändert und weisen die für Zeolithe typische Typ-I-

Form auf.^[105] Außerdem tritt eine Hysterese vom Typ H4 auf, welche durch agglomerierte Zeolithkristalle hervorgerufen wird. Bei allen Zeolithen nach dem Silberionenaustausch wurden die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen im Vergleich zum Ausgangsmaterial NH₄Beta (Tabelle 3) verringert. Diese Ergebnisse werden von der Literatur bestätigt.^[92,106] Während *Chebbi et al.*^[95] und *Qiu et al.*^[42] eine Verringerung des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche bei steigendem Silbergehalt der Zeolithe beobachteten, konnte bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten kein Zusammenhang

Tabelle 3: Übersichtstabelle über die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der Zeolithe nach dem Ionenaustausch mit Silber.

Zeolith	S _{BET} [m ² ·g ⁻¹]	TPV [cm ³ ·g ⁻¹]
NH ₄ Beta	580	0,57
AgBeta _{40 °C, 1×6 h}	465	0,49
AgBeta _{40 °C, 2×3 h}	450	0,45
AgBeta _{40 °C, 3×2 h}	460	0,48
AgBeta _{60 °C, 1×6 h}	465	0,48
AgBeta _{60 °C, 2×3 h}	395	0,42
AgBeta _{60 °C, 3×2 h}	440	0,46
AgBeta _{80 °C, 1×6 h}	-	-
AgBeta _{80 °C, 2×3 h}	465	0,45
AgBeta _{80 °C, 3×2 h}	470	0,48

zwischen spezifischer Oberfläche bzw. spezifischem Porenvolumen und Silberbeladung festgestellt werden. Da bei Zeolith AgBeta_{60 °C, 3×2 h} anhand des ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrums Aluminiumanlagerungen im Porensystem ausgeschlossen werden können, ist die Verringerung des spezifischen Porenvolumens auf das Vorhandensein von Silberspezies in den Zeolithporen zurückzuführen.^[106] Die Abnahme des Porenvolumens zeigt auch, dass Silber nicht nur auf der äußeren Oberfläche vorhanden ist, sondern auch in den Poren. Trotz des Nachweises von Silberspezies in den Röntgenpulverdiffraktogrammen von Zeolith AgBeta_{40 °C, 3×2 h}, Zeolith AgBeta_{80 °C, 2×3 h} und Zeolith AgBeta_{80 °C, 3×2 h} sind die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina nicht geringer als bei den anderen silberionengetauschten Zeolithen.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) der Zeolithe AgBeta_{80 °C, 3×2 h} und AgBeta_{80 °C, 2×3 h} zeigen keine makroskopisch heterogene Verteilung des Silbers auf der Zeolithoberfläche (Abbildung 13). Eine Aussage über die Silberverteilung in den Poren kann mithilfe dieser Methode nicht getroffen werden.

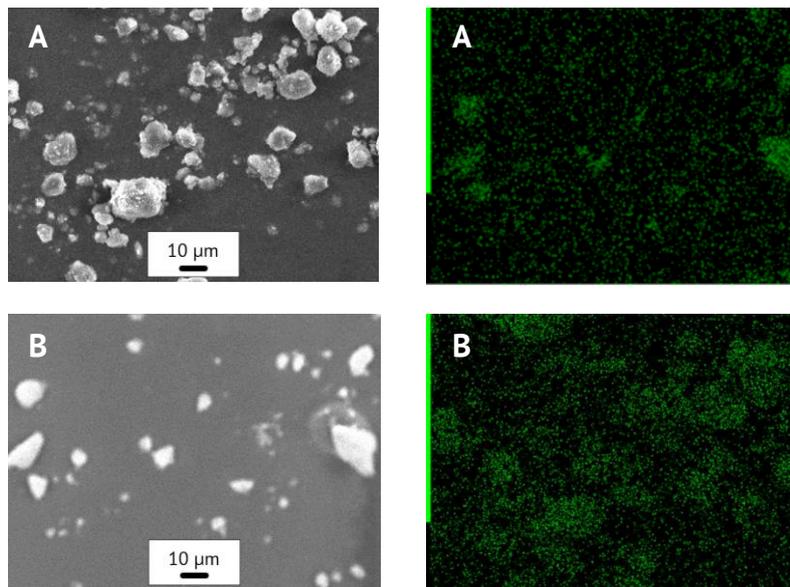


Abbildung 13: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) (links) und EDX-Aufnahmen (rechts) von Zeolith AgBeta_{80 °C, 3×2 h} (A) und Zeolith AgBeta_{80 °C, 2×3 h} (B) (Vergrößerung x1.000). Regionen, in denen Silber vorhanden ist, sind in grüner Farbe dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Zeolithgitter durch den Silberionenaustausch nicht geschädigt wurde. Bei allen drei Versuchsreihen konnte die Silberbeladung durch eine Erneuerung der Silbernitrat-Lösung jeweils gesteigert werden. Die höchste Silberbeladung wurde für Zeolith AgBeta_{80 °C, 3×2 h} erzielt, jedoch wurde die theoretisch maximal mögliche Silberbeladung nicht erreicht.

3.1.1.3 Einfluss des Kations im Zeolithgitter auf den Silberionenaustausch

In der Literatur wurden für den Silberionenaustausch die Na-, NH₄- oder H-Formen von Zeolithen verwendet. Daher soll in diesem Kapitel untersucht werden, ob das Kation im Zeolithgitter einen Einfluss auf die Silberbeladung von Zeolith Beta hat. Hierzu wurde der kommerziell erworbene Zeolith NH₄Beta zunächst in die Na- bzw. die H-Form überführt.

Die Kationen in Klammern hinter Zeolith AgBeta geben an, in welcher Form der Zeolith beim Ionenaustausch vorlag und welches Kation gegen Silber ausgetauscht wurde.

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen sind jeweils die Ausgangszeolithe und die Zeolithe nach dem Silberionenaustausch dargestellt (Abbildung 14). Zeolith NH₄Beta wurde zunächst unter Erhalt der Gitterstruktur in die Na- bzw. H-Form überführt. Nach dem darauffolgenden Silberionenaustausch blieb die Gitterstruktur ebenfalls erhalten und es sind keine zusätzlichen Reflexe vorhanden, die einer Silberspezies zugeordnet werden könnten. Demzufolge kann die Präsenz anderer kristalliner Phasen ausgeschlossen werden. Die Abnahme der Reflexintensitäten der silberhaltigen Zeolithe kann auf die stärker ausgeprägte Streuung der Röntgenstrahlung von Silber zurückgeführt werden.^[77,95]

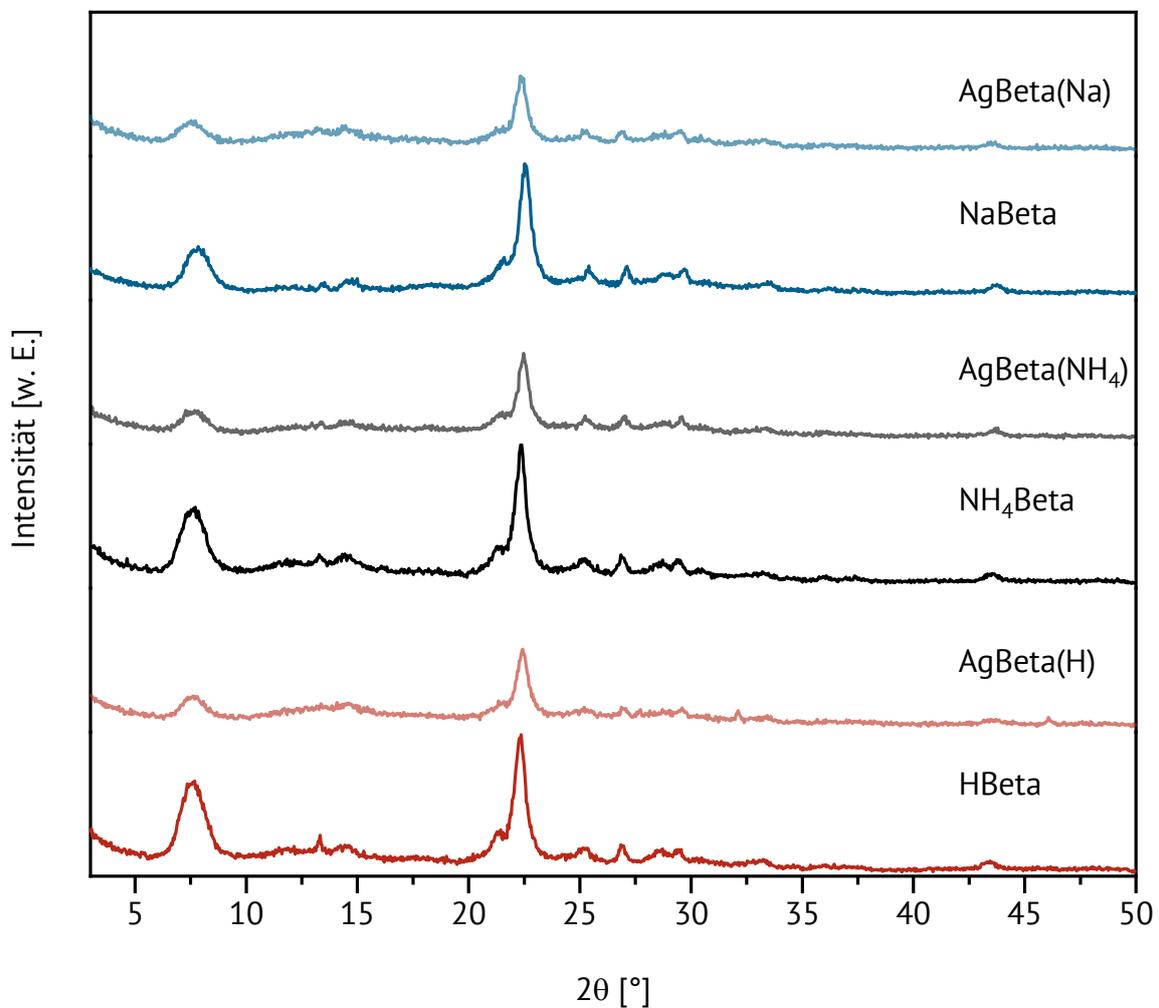


Abbildung 14: Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangszeolithe und der Zeolithe nach dem Silberionenaustausch.

Die Silberbeladung, die mittels AAS bestimmt wurde, ist bei Zeolith Beta nach dem Ionenaustausch der H-Form mit 14,0 Gew.-% am höchsten (Tabelle 4). Jedoch ist die gemessene Silberbeladung höher als die theoretisch durch Ionenaustausch maximal mögliche (13,5 Gew.-%). Dieser sogenannte „Überaustausch“ (engl.: *over-exchange*) führt zur Bildung von Silberagglomeraten an der äußeren Oberfläche des Zeoliths.^[95] Um einen „Überaustausch“ zu bestätigen, kann noch das $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bestimmt werden. Bei den hier

Tabelle 4: Einfluss des Gegenions beim Silberionenaustausch auf die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Silberbeladung von Zeolith Beta.

Zeolith	S_{BET} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	TPV [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]	Ag-Beladung [Gew.-%]
NH ₄ Beta	580	0,57	-
AgBeta(Na)	535	0,54	10,8 ± 0,1
AgBeta(NH ₄)	475	0,49	7,6 ± 0,2
AgBeta(H)	460	0,47	14,0 ± 0,1

untersuchten Zeolithen, werden bei einem Ionenaustausch Ag⁺-Ionen gegenüber Protonen stärker präferiert als Ag⁺-Ionen gegenüber Na⁺-Ionen. In der Literatur wurde beschrieben, dass Protonen aufgrund ihrer geringen Größe und der damit verbundenen Mobilität im Zeolithgitter schlecht gegen Metallionen ausgetauscht werden können, zumal Protonen reaktiver sind als andere Metallkationen.^[34] Der Ionenaustausch von NH₄⁺-Ionen gegen Ag⁺-Ionen dagegen ergab im Vergleich die geringste Silberbeladung. Bei Zeolithen mit höherem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ist die Selektivität gegenüber den Kationen abhängig von deren Ionenradius.^[40] So werden Ag⁺-Ionen gegenüber Na⁺-Ionen bevorzugt und NH₄⁺-Ionen gegenüber Ag⁺-Ionen.

Bei den Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Zeolith NH₄Beta (vgl. Kapitel 8.1) und den drei mit Silberionen ausgetauschten Zeolithen vom Typ Beta handelt es sich um Typ I-Isothermen, welche typisch sind für mikroporöse Materialien.^[105] Die Hysterese vom Typ H4 deutet auf die Agglomeration von Zeolithkristallen hin und wird hervorgerufen durch kleine Hohlräume, die sich bei der Agglomeration zwischen den Zeolithkristallen bilden und im mesoporösen Bereich liegen. Durch den Silberionenaustausch wurden das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche verringert (Tabelle 4). Dies ist bedingt durch Silberspezies, welche sich in den Poren befinden oder die Poreneingänge teilweise

blockieren, und liefert einen Hinweis, dass sich Silber in den Poren befindet.^[92,95] Dies zeigt der Vergleich von Zeolith NH_4Beta und Zeolith $\text{AgBeta}(\text{NH}_4)$. Das Porenvolumen wurde durch den Silberionenaustausch von $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ verringert. Die niedrigste spezifische Oberfläche und das geringste Porenvolumen hat Zeolith $\text{AgBeta}(\text{H})$. Dieser Zeolith hat auch die höchste Silberbeladung der drei untersuchten Zeolithe. Ein Zusammenhang zwischen der Silberbeladung und der spezifischen Oberfläche wurde hier entgegen der Literatur nicht beobachtet.^[42,95]

Bei der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak sind bei den untersuchten Silberzeolithen jeweils ein deutlich ausgeprägter Peak im Niedertemperaturbereich und eine Schulter bei höherer Temperatur zu sehen (Abbildung 15). Die Hochtemperaturschulter tritt bei allen drei Proben bei einer Temperatur um 480 °C bzw. 490 °C auf und sind bedingt durch die Desorption von NH_3 an starken Säurezentren.^[107] Der Niedertemperaturpeak kann schwachen Säurezentren zugeordnet werden, wie z.B. Silanolgruppen oder Na^+ -Ionen.^[25] Bei Zeolith $\text{AgBeta}(\text{Na})$ liegt dieser Peak bei einer Temperatur von 254 °C , bei Zeolith $\text{AgBeta}(\text{NH}_4)$ ist der Peak bei einer Temperatur von 257 °C zu beobachten und bei Zeolith $\text{AgBeta}(\text{H})$ verschiebt sich das Maximum zu einer Temperatur von 268 °C . Bei dieser Methode kann nur zwischen stark und schwach gebundenen Säurezentren unterschieden werden, nicht aber zwischen Lewis- und Brønsted-Säurezentren.^[107] Bei Zeolith $\text{AgBeta}(\text{Na})$ wird nur ein Niedertemperaturpeak erwartet, da dieser Zeolith in der Na-Form keine Säurezentren besitzt.^[108] Daher ist die Schulter bei höherer Temperatur unerwartet. Es könnte sein, dass beim Ionenaustausch in die Na-Form nicht alle NH_4^+ -Ionen ausgetauscht wurden. Allerdings wurde der Ionenaustausch von NH_4^+ zu Na^+ dreimal durchgeführt, um einen möglichst hohen Ionenaustauschgrad zu erzielen. Aufgrund der AAS-Messungen ist bekannt, dass nicht alle Kationen in Zeolith $\text{AgBeta}(\text{Na})$ und $\text{AgBeta}(\text{NH}_4)$ durch Silber ausgetauscht wurden. Außerdem konnte anhand der AAS-Messungen gezeigt werden, dass bei Zeolith $\text{AgBeta}(\text{H})$ eine höhere Silberbeladung nachgewiesen wurde, als durch Ionenaustausch eingebracht werden kann. Da aber anhand der NH_3 -TPD-Messungen noch Säurezentren nachgewiesen wurden, liegt die Vermutung nahe, dass nicht alle Protonen im Zeolithgitter gegen Silberionen ausgetauscht wurden und sich Silber auf der äußeren Oberfläche und in den Poren abgelagert hat. Da sich die Formen der Desorpti-

onskurven der drei silberhaltigen Zeolithe nicht voneinander unterscheiden und die Peakmaxima im selben Bereich liegen, scheint das Co-Kation im Zeolithgitter keinen nennenswerten Einfluss auf die Säurezentren von Zeolith Beta zu haben.

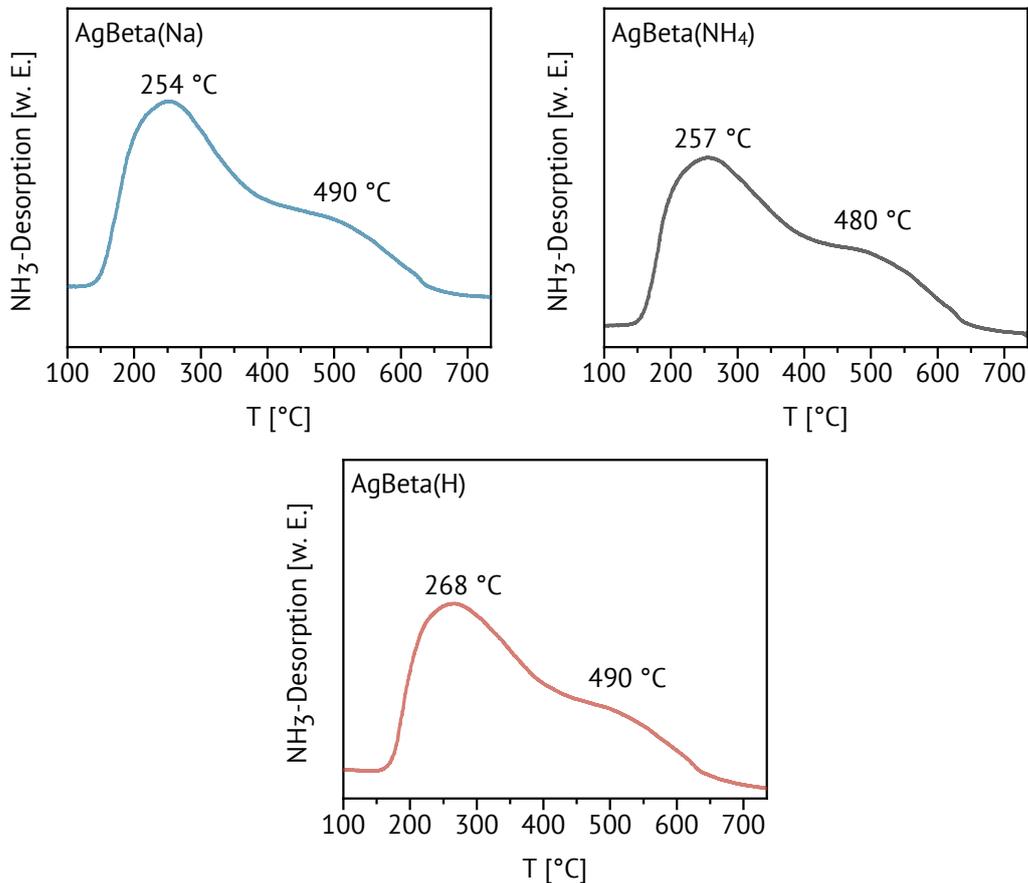


Abbildung 15: NH₃-TPD von Zeolith AgBeta(Na), AgBeta(NH₄) und AgBeta(H).

Der Silberionenaustausch an Zeolith Beta konnte in der Na-, NH₄- und H-Form erfolgreich durchgeführt werden. Es zeigten sich jedoch bei der Bestimmung der Silberbeladung deutliche Unterschiede. Bei dem Silberionenaustausch mit Zeolith HBeta wurde die höchste Silberbeladung erzielt und mit Zeolith NH₄Beta die geringste. Bei den Säurezentren scheint es kaum Unterschiede zwischen den drei Zeolithen zu geben.

3.1.2 Silberionenaustausch an Zeolith ZSM-5

3.1.2.1 Einfluss der Temperatur

Zunächst sollte der Einfluss der Temperatur beim Silberionenaustausch an Zeolith ZSM-5 untersucht werden. Hierzu wurde Zeolith NH₄ZSM-5 bei 25 °C, 40 °C, 60 °C oder 80 °C

mit Silberionen ausgetauscht. Die Dauer des Ionenaustauschs und die Konzentration der Silbernitrat-Lösung war bei allen vier Ionenaustauschreaktionen identisch.

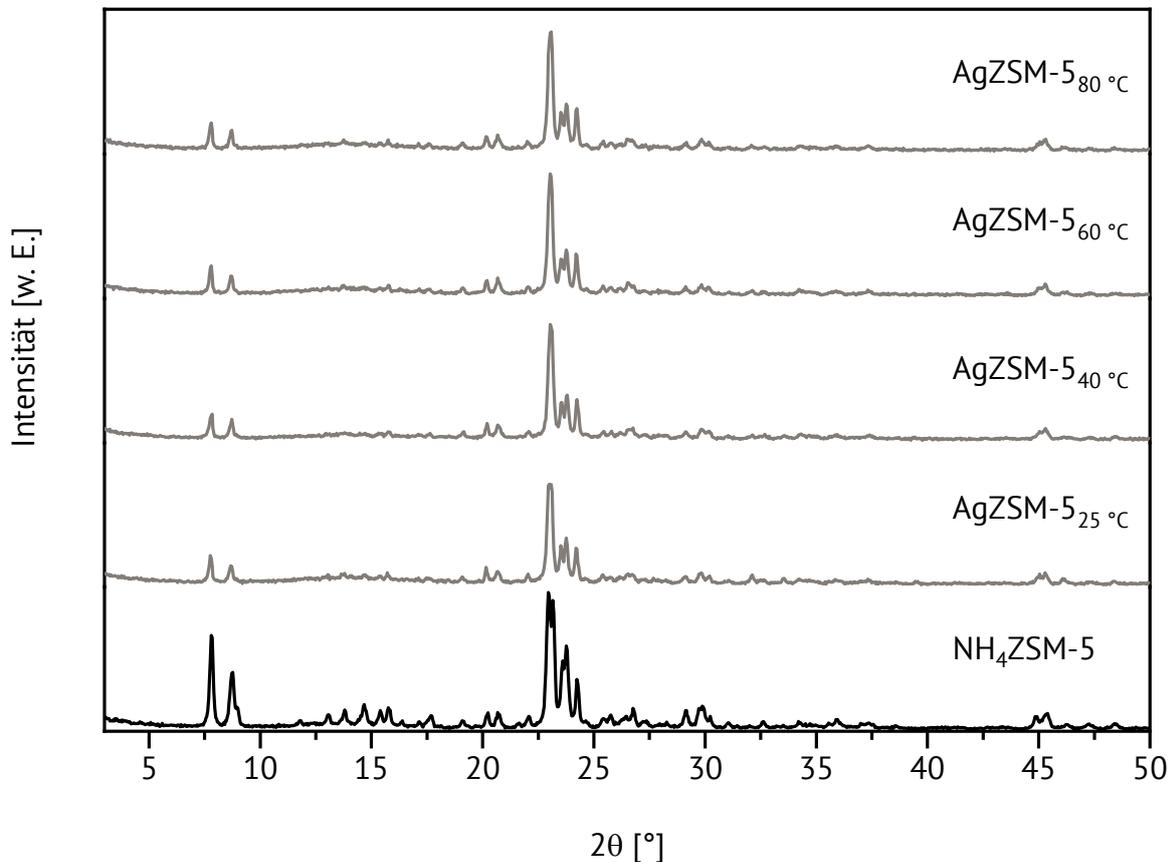


Abbildung 16: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-5 nach dem Ionenaustausch mit Silber bei unterschiedlichen Temperaturen.

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme ist ersichtlich, dass durch den Silberionenaustausch keine strukturelle Veränderung der MFI-Gitterstruktur hervorgerufen wurde (Abbildung 16). Außerdem sind keine zusätzlichen Reflexe vorhanden, die auf elementares Silber oder Silberoxid hindeuten. Jedoch wurde auch hier eine Abnahme der Reflexintensität wie bei Zeolith Beta (vgl. Kapitel 3.1.1) nach dem Silberionenaustausch beobachtet. Dies ist besonders deutlich bei den beiden Reflexen bei $2\theta = 7,8^\circ$ und $8,7^\circ$ zu beobachten. Die verringerten Reflexintensitäten werden durch die im Vergleich zu der Streuung der anderen Elemente im Zeolithgitter stärkere Streuung der Röntgenstrahlen an Silber verursacht.^[95]

Die Silberbeladung wurde mittels AAS bestimmt (Tabelle 5). Beim Ionenaustausch bei einer Temperatur von 60 °C konnte die höchste Silberbeladung erzielt werden. Allerdings

ist die Silberbeladung mit 14,7 Gew.-% höher als die theoretisch maximal mögliche Silberbeladung (14,5 Gew.-%). Dennoch befindet sich dieses Ergebnis im Rahmen der Standardabweichung, so dass noch nicht von einem sogenannten „Überaustausch“ ausgegangen wird. Im Röntgenpulverdiffraktogramm wurden keine Reflexe beobachtet, die auf die Bildung einer kristallinen Silberspezies hindeuten, die den Silbergehalt erhöhen könnte. Die geringste Silberbeladung mit 11,4 Gew.-% wurde bei dem Ionenaustausch erreicht, der bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt wurde. Diese Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse von Dyer^[38], dass eine Temperatur von 60 – 70 °C benötigt wird, um auch die schwerer zugänglichen Kationen auszutauschen. Bei geringen Temperaturen liegen viele Ionen mit vollständiger Hydrathülle vor.^[32] Durch Erhöhen der Temperatur wird Wasser aus der Hydrathülle entfernt und die nunmehr kleineren und weniger hydratisierten Kationen können leichter in die Poren eindringen. Bei Zeolith ZSM-5 steigt die Selektivität gegenüber den Kationen mit deren Ionenradius.^[32] Daher werden Silberionen beim Ionenaustausch von Zeolith ZSM-5 nicht bevorzugt getauscht.

Tabelle 5: Silberbeladung von Zeolith ZSM-5 durch Silberionenaustausch bei unterschiedlichen Temperaturen.

Austauschtemperatur [°C]	Ag-Beladung [Gew.-%]
80	13,6 ± 0,2
60	14,7 ± 0,3
40	12,7 ± 0,0
25	11,4 ± 0,1

In den EDX-Aufnahmen ist die Silberverteilung auf der Zeolithoberfläche dargestellt (Abbildung 17). Bei dem Vergleich der REM- mit den EDX-Aufnahmen ist zu erkennen, dass das Silber nur auf dem Zeolithen vorliegt und keine makroskopisch heterogene Verteilung des Silbers beobachtet wird. Dies gilt für alle in dieser Versuchsreihe durchgeführten Temperaturvariationen. Eine Aussage über die Silberverteilung in den Poren lässt sich mit dieser Methode nicht treffen.

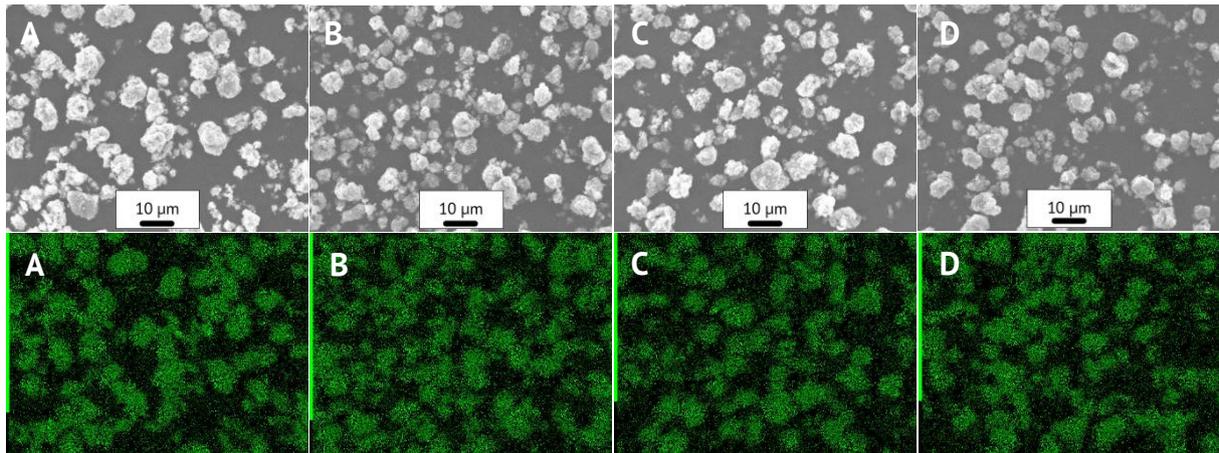


Abbildung 17: REM-Aufnahmen (oben) und EDX-Aufnahmen (unten) von Zeolith AgZSM-5_{80 °C} (A), AgZSM-5_{60 °C} (B), AgZSM-5_{40 °C} (C) und AgZSM-5_{25 °C} (D) (Vergrößerung x1.500). Bei den EDX-Aufnahmen sind die Regionen, in denen Silber vorhanden ist, in grüner Farbe dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Silberionenaustausch unabhängig von der Temperatur keinen Einfluss auf die MFI-Gitterstruktur von Zeolith ZSM-5 hat. Es wurden jedoch Unterschiede bei der Silberbeladung in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet. So wurde bei einer Temperatur von 60 °C die höchste Silberbeladung und gleichzeitig auch die theoretisch maximal mögliche Silberbeladung erzielt, während bei einer Temperatur von 25 °C die geringste Silberbeladung erreicht wurde.

3.1.2.2 Erneuerung der Silbernitrat-Lösung²

In diesem Kapitel wurde analog zu Kapitel 3.1.1.2 untersucht, inwieweit das Erneuern der Silbernitratlösung einen Einfluss auf die Silberbeladung hat. Dabei wurde die Gesamtdauer des Ionenaustauschs konstant gehalten (6 h), ebenso wie die Konzentration der verwendeten Silbernitrat-Lösung (0,01 M). Um einen Vergleich vornehmen zu können, wurde zunächst ein Ionenaustausch durchgeführt, bei dem die Silbernitrat-Lösung nicht erneuert wurde (1×6 h). Bei dem nächsten Ionenaustausch wurde der Zeolith nach 3 h abfiltriert und der Ionenaustausch mit frischer Silbernitrat-Lösung gleicher Konzentration für weitere 3 h durchgeführt (2×3 h). Außerdem wurde noch ein Ionenaustausch durchgeführt, bei dem die Silbernitrat-Lösung alle 2 h erneuert wurde (3×2 h). Diese Versuchsreihen wurden jeweils bei Temperaturen von 40 °C, 60 °C oder 80 °C durchgeführt.

² Teile der vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des Berichts zum Forschungspraktikum von Christoph Kunz.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der ionengetauschten Zeolithe bei 40 °C zeigen, dass die Gitterstruktur nach dem Silberionenaustausch bei allen drei Verfahren erhalten blieb (Abbildung 18). Auch sind keine zusätzlichen Reflexe zu beobachten, welche auf die Bildung von metallischem Silber oder Silberoxid hindeuten. Die Präsenz anderer kristalliner Phasen kann demzufolge ausgeschlossen werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Silber in kationischer Form gut dispergiert im Zeolithgitter vorliegt.^[58] Wie auch beim Ionenaustausch in Kapitel 3.1.2.1 wurde auch hier eine Verringerung der Reflexintensitäten beobachtet, vor allem bei den Reflexen bei $2\theta = 7,8^\circ$ und $8,7^\circ$.

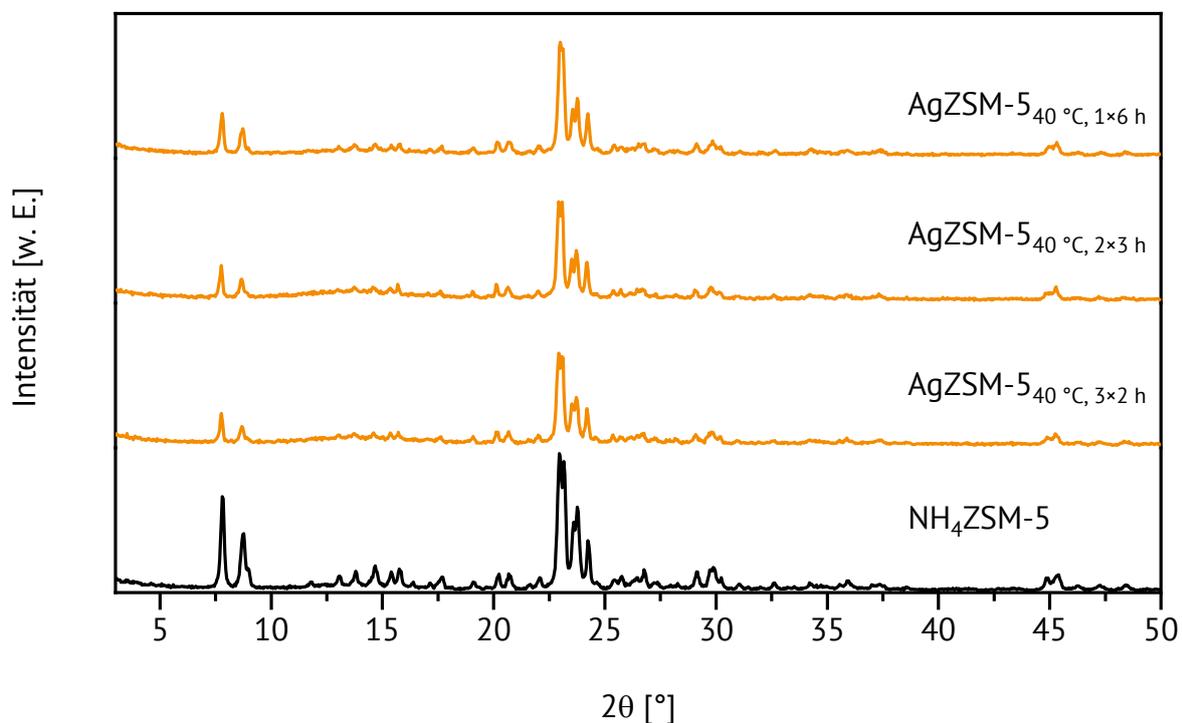


Abbildung 18: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-5 nach dem Ionenaustausch bei 40 °C unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung.

Auch bei dem Silberionenaustausch bei einer Temperatur von 60 °C sind nach Erneuerung der Silbernitrat-Lösung anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme keine Änderung der Gitterstruktur von Zeolith ZSM-5 und keine zusätzlichen Reflexe zu erkennen (Abbildung 19). Die Präsenz anderer kristalliner Phasen kann demzufolge ausgeschlossen werden. Jedoch ist auch hier die Intensität insbesondere der ersten beiden Reflexe nach dem Silberionenaustausch verringert gegenüber denen des Ausgangszeolithen.

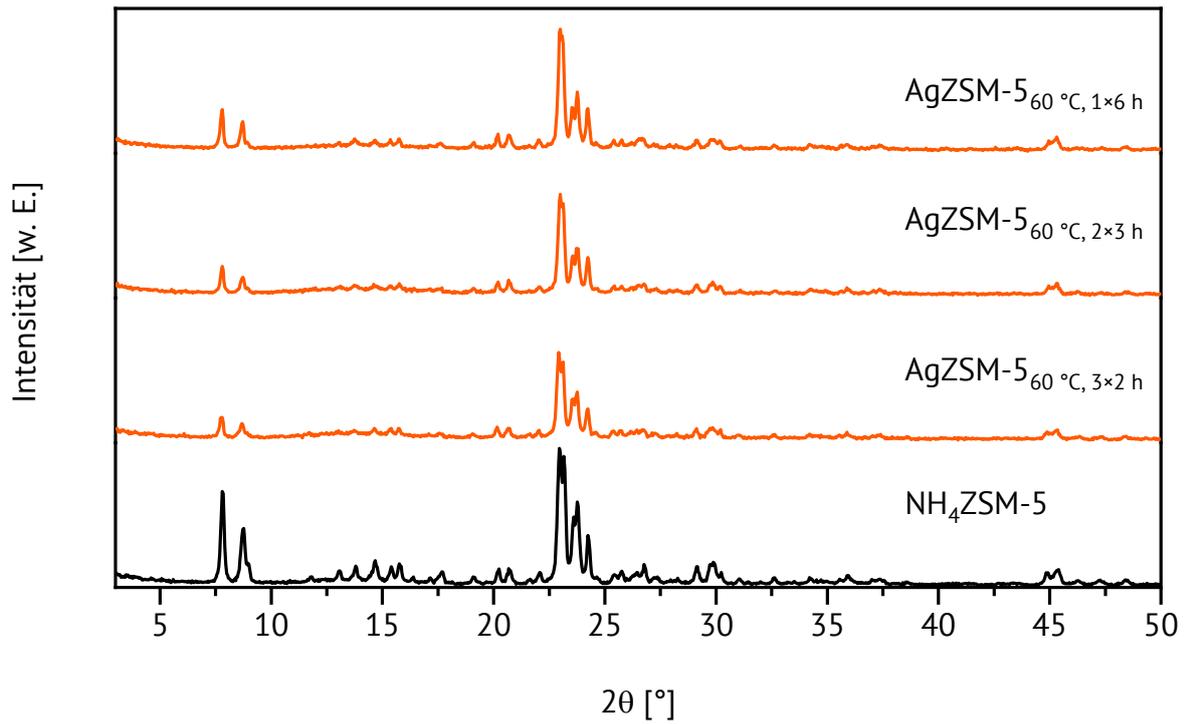


Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-5 nach dem Ionenaustausch bei 60 °C unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung.

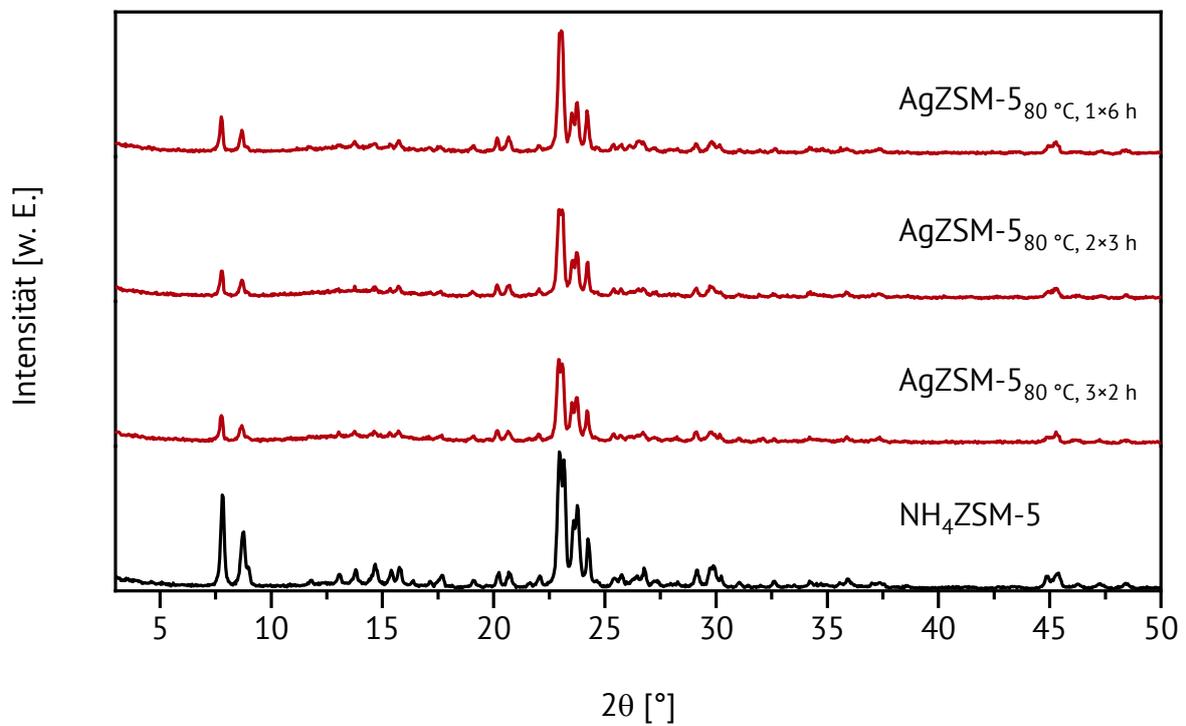


Abbildung 20: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-5 nach dem Ionenaustausch bei 80 °C unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung.

Beim Ionenaustausch bei einer Temperatur von 80 °C wurde die MFI-Gitterstruktur bei den Versuchen mit den erneuerten Silbernitrat-Lösungen ebenfalls nicht beeinträchtigt (Abbildung 19). In den Röntgenpulverdiffraktogrammen sind keine zusätzlichen Reflexe vorhanden, sodass die Präsenz anderer kristalliner Phasen ausgeschlossen werden kann. Lediglich die Reflexintensität ist wie bei den anderen Zeolithen nach dem Ionenaustausch insbesondere bei den Reflexen bei $2\theta = 7,8^\circ$ und $8,7^\circ$ verringert.

Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (Abbildung 21) zeigt ein Signal bei 55 ppm, welches tetraedrisch koordiniertem Aluminium zugeordnet wird.^[20] Im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum werden die Signale bei -113 ppm und -107 ppm Si(0 Al) bzw. Si(1 Al) zugeordnet.^[109]

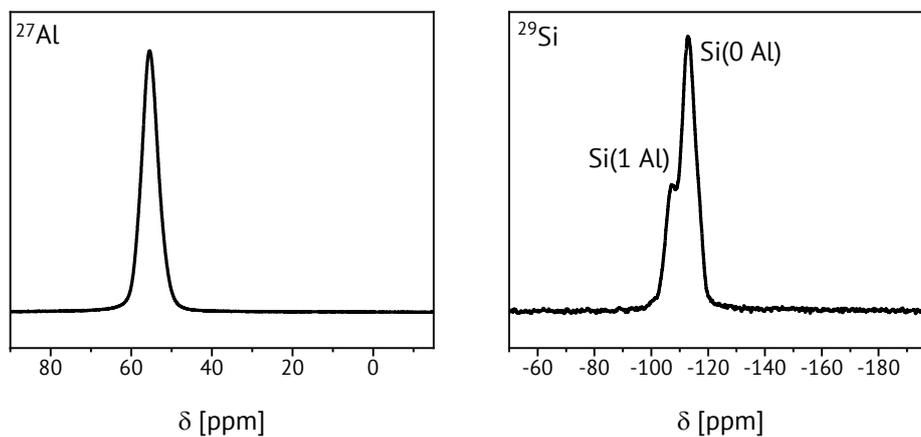


Abbildung 21: ^{27}Al - (links) und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (rechts) von Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$.

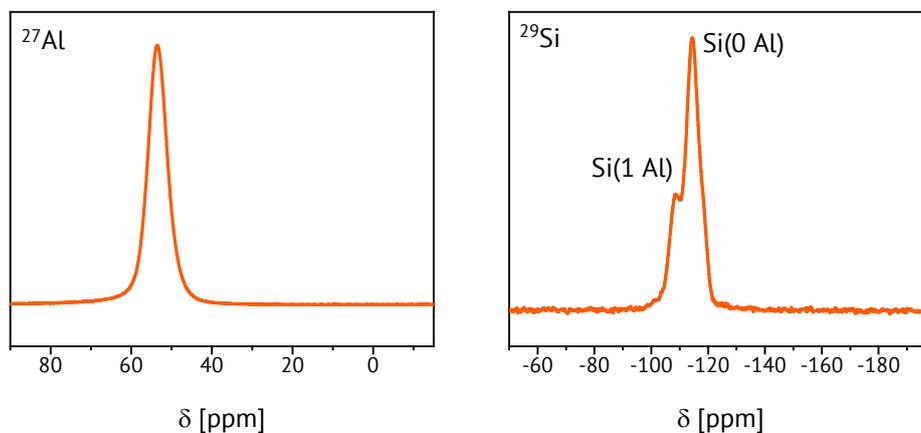


Abbildung 22: ^{27}Al - (links) und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (rechts) von Zeolith $\text{AgZSM-5}_{60\text{ °C}, 3 \times 2\text{ h}}$.

Auch nach dem Silberionenaustausch bei 60 °C für 3×2 h ist im ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 22) nur ein Signal bei 53 ppm vorhanden. Durch die Abwesenheit des Signals für oktaedrisch koordiniertes Aluminium bei 0 ppm kann gezeigt werden, dass durch den Silberionenaustausch keine Dealuminierung stattgefunden hat.^[20] Im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum treten zwei Signale bei -114 ppm und -108 ppm auf, die Si(0 Al) und Si(1 Al) zugeordnet werden können.^[109] Die beiden MAS-NMR-Spektren bestätigen neben den Röntgenpulverdiffraktogrammen ebenfalls den Erhalt der Gitterstruktur nach dem Silberionenaustausch.

Die Silberbeladung der ionengetauschten Zeolithe wurde mittels AAS bestimmt und die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt. Zunächst fallen die hohen Silberbeladungen der Zeolithe AgZSM-5_{60 °C, 1×6 h} (25,7 Gew.-%), AgZSM-5_{80 °C, 1×6 h} (17,2 Gew.-%) und AgZSM-5_{80 °C, 3×2 h} (18,4 Gew.-%) auf. Bei den ersten beiden Zeolithen, die jeweils einmal für sechs Stunden mit Ag⁺-Ionen ausgetauscht wurden, ist die mittels AAS bestimmte Silberbeladung höher als theoretisch möglich. Unter der Annahme, dass alle Ag⁺-Ionen, die in der Silbernitrat-Lösung (0,01 M) vorhanden sind, auf den Zeolith aufgebracht werden, wäre eine Beladung von 10,8 Gew.-% möglich. Daher liegt bei diesen beiden Messungen höchstwahrscheinlich ein Messfehler vor. Zeolith AgZSM-5_{80 °C, 3×2 h} wurde dreimal für jeweils zwei Stunden mit Ag⁺-Ionen ausgetauscht und die Silbernitrat-Lösung wurde bei jedem Ionenaustausch erneuert. Unter der Annahme, dass alle in der Silbernitrat-Lösung vorhandenen Ag⁺-Ionen auf den Zeolithen aufgebracht werden konnten, wäre eine Silberbeladung von 32,4 Gew.-% möglich. Jedoch beträgt die theoretisch maximal mögliche Silberbeladung, die durch Ionenaustausch erreicht werden kann, bei dem hier verwendeten Zeolithen 14,5 Gew.-%. Es wäre folglich theoretisch möglich, dass die Silberbeladung von Zeolith AgZSM-5_{80 °C, 3×2 h} dem Mittels AAS bestimmten Wert von 18,4 Gew.-% entspricht. Da die Silberbeladungen der anderen untersuchten Zeolithe viel geringer sind, liegt bei dieser Messung wahrscheinlich eine Messungenauigkeit vor. Es besteht die Möglichkeit, dass bei dem Ionenaustausch, der in destilliertem Wasser durchgeführt wurde, Silberchlorid gebildet wurde. Jedoch sind im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Reflexe vorhanden, die auf die Bildung einer kristallinen Silberspezies, insbesondere von Silberchlorid, hindeuten. Allerdings könnten diese Partikel zu klein sein, um im Röntgenpulverdiffraktogramm dargestellt werden zu können oder eine amorphe Struktur besitzen.

Auch ein Messfehler bzw. Fehler in der Probenvorbereitung können bei dieser Probe nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 6: Silberbeladung von Zeolith ZSM-5 nach dem Silberionenaustausch unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung.

Austauschtemperatur [°C]	AgNO ₃ -Zugabe	Ag-Beladung [Gew.-%]
40	1×6 h	10,4 ± 0,3
	2×3 h	8,4 ± 0,1
	3×2 h	13,0 ± 0,4
60	1×6 h	25,7 ± 1,1
	2×3 h	11,3 ± 0,1
	3×2 h	9,6 ± 0,1
80	1×6 h	17,2 ± 0,5
	2×3 h	11,2 ± 0,2
	3×2 h	18,4 ± 0,5

Da die Silberbeladung neben der Temperatur während des Ionenaustauschs auch von der Behandlungszeit und der Erneuerung der Silbernitratlösung abhängig ist, werden die drei Versuchsreihen auch einzeln betrachtet.^[34] Bei einer Temperatur von 40 °C wurde die höchste Silberbeladung mit 13,0 Gew.-% bei 3×2 h erzielt. Jedoch wurde die geringste Silberbeladung (8,4 Gew.-%) bei 2×3 h erzielt und nicht bei 1×6 h (10,4 Gew.-%). Dies ist erwartungswidrig, da eine höhere Silberbeladung durch häufiges Erneuern der Silbernitrat-Lösung zu erwarten wäre. Beim Ionenaustausch bei 60 °C wurde die höchste Silberbeladung (25,7 Gew.-%) mit 1×6 h erzielt und die geringste Silberbeladung mit 3×2 h (9,6 Gew.-%). Die höchste Silberbeladung wurde bei dem Ionenaustausch bei 80 °C für 3×2 h erreicht (18,4 Gew.-%), gefolgt von dem Silberionenaustausch für 1×6 h (17,2 Gew.-%).

Die EDX-Aufnahmen der bei einer Temperatur von 80 °C unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung ausgetauschten Zeolithe zeigen bei allen drei Proben keine makroskopisch heterogene Verteilung des Silbers auf der Zeolithoberfläche (Abbildung 23).

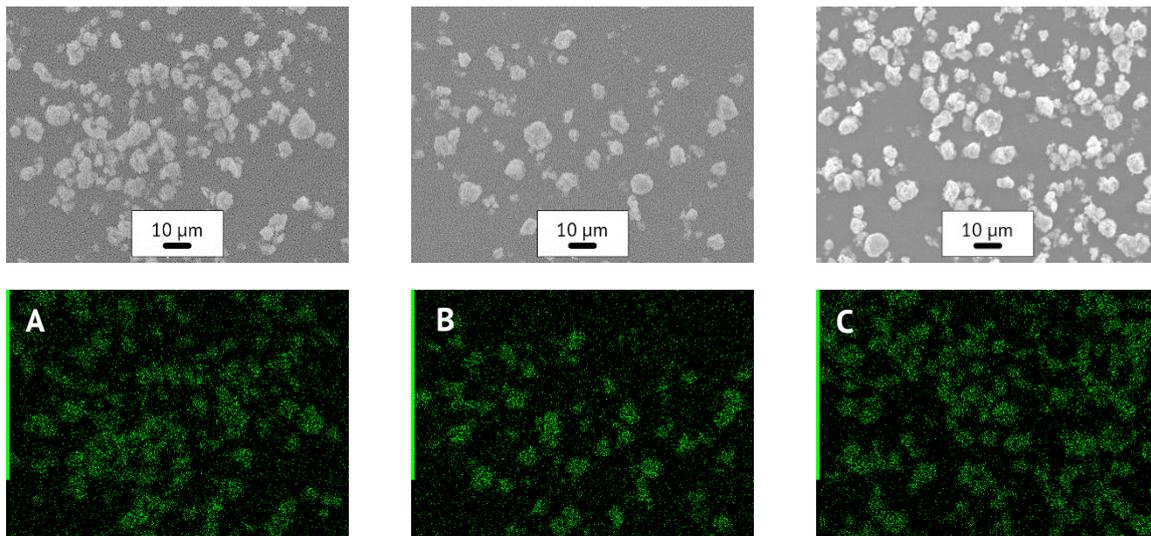


Abbildung 23: REM-Aufnahmen (oben) und EDX-Aufnahmen (unten) der ionengetauschten Zeolithe unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung bei einer Temperatur von 80 °C (Vergrößerung $\times 1.000$). (A) AgZSM-5_{80 °C, 1×6 h}, (B) AgZSM-5_{80 °C, 2×3 h} und (C) AgZSM-5_{80 °C, 3×2 h}. Regionen, in denen Silber vorhanden ist, sind in grüner Farbe dargestellt.

Lediglich die bei einer Temperatur von 40 °C mit Silberionen ausgetauschten Zeolithe wurden mittels temperaturprogrammierter Desorption von Ammoniak untersucht. Die in Abbildung 24 dargestellten Messkurven zeigen jeweils zwei deutliche Peaks. Der Nieder-temperaturpeak, der durch die Desorption von schwach gebundenem Ammoniak hervorgerufen wird, liegt bei allen drei Zeolithen zwischen 260 °C und 268 °C.^[108] Der zweite Peak, der so genannte Hochtemperaturpeak, tritt bei AgZSM-5_{40 °C, 1×6 h} bei 549 °C, bei AgZSM-5_{40 °C, 2×3 h} bei 471 °C und bei AgZSM-5_{40 °C, 3×2 h} bei 508 °C auf. Dieser Peak entsteht bei der Desorption von Ammoniak von starken Säurezentren.^[107,108] Bei diesen starken Säurezentren handelt es sich in der Regel um Brønsted-Säurezentren.^[20] Anhand der AAS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die theoretisch maximale Silberbeladung durch Ionenaustausch bei keinem der drei Zeolithe erreicht wurde. Somit befinden sich nach dem Silberionenaustausch noch NH_4^+ -Ionen im Zeolithgitter, welche bei entsprechender Temperatur Ammoniak abspalten und Brønsted-Säurezentren bilden. Eine quantitative Aussage über die Säurezentren kann auf Basis der Ergebnisse dieser Messungen nicht getroffen werden.

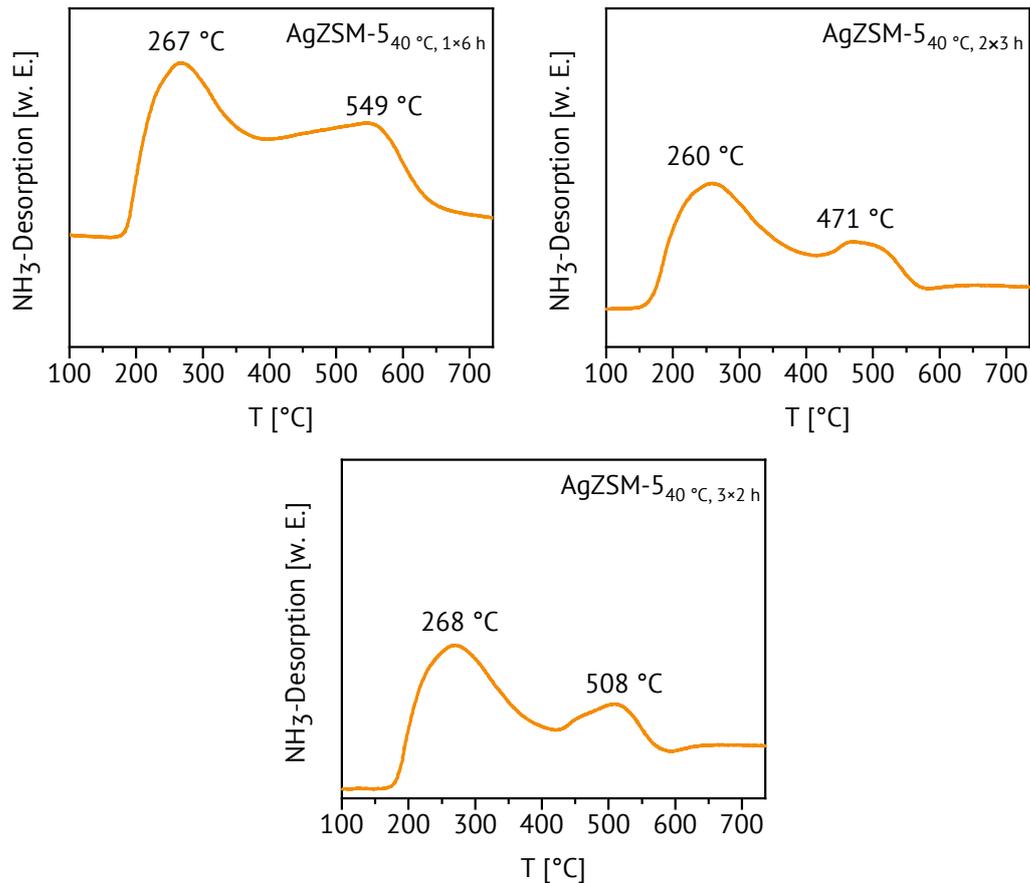


Abbildung 24: NH₃-TPD von Zeolith ZSM-5 nach dem Ionenaustausch bei 40 °C unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Erneuerung der Silbernitrat-Lösung keinen Einfluss auf die Zeolithstruktur von Zeolith ZSM-5 hat. Ebenso wenig wurden Unterschiede bei der makroskopischen Verteilung des Silbers durch eine einfache oder mehrfache Erneuerung der Silbernitrat-Lösung bei 80 °C beobachtet. Bei der Silberbeladung wurde aufgrund von Messungenauigkeiten kein klarer Effekt wie bei Zeolith Beta (vgl. Kapitel 3.1.1.2) beobachtet. Auch wurden bei allen drei untersuchten Zeolithe, die bei 40 °C mit Silberionen ausgetauscht wurden, starke Säurezentren nachgewiesen.

3.1.2.3 Einfluss des Kations im Zeolithgitter auf den Silberionenaustausch

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob das Kation, welches die negative Ladung im Zeolithgitter stabilisiert, den Ionenaustausch mit Ag⁺-Ionen beeinflusst. Bei der Benennung der Proben steht das Kation, welches gegen Silber ausgetauscht wurde, in Klammern hinter „AgZSM-5“.

Zunächst wurde Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ in die Na- bzw. H-Form überführt. Hierbei blieb die Zeolithstruktur erhalten (Abbildung 25). Nach dem Silberionenaustausch der drei Ausgangszeolithe blieb die Struktur von Zeolith ZSM-5 ebenfalls erhalten und in den Röntgenpulverdiffraktogrammen sind keine zusätzlichen Reflexe zu beobachten, sodass die

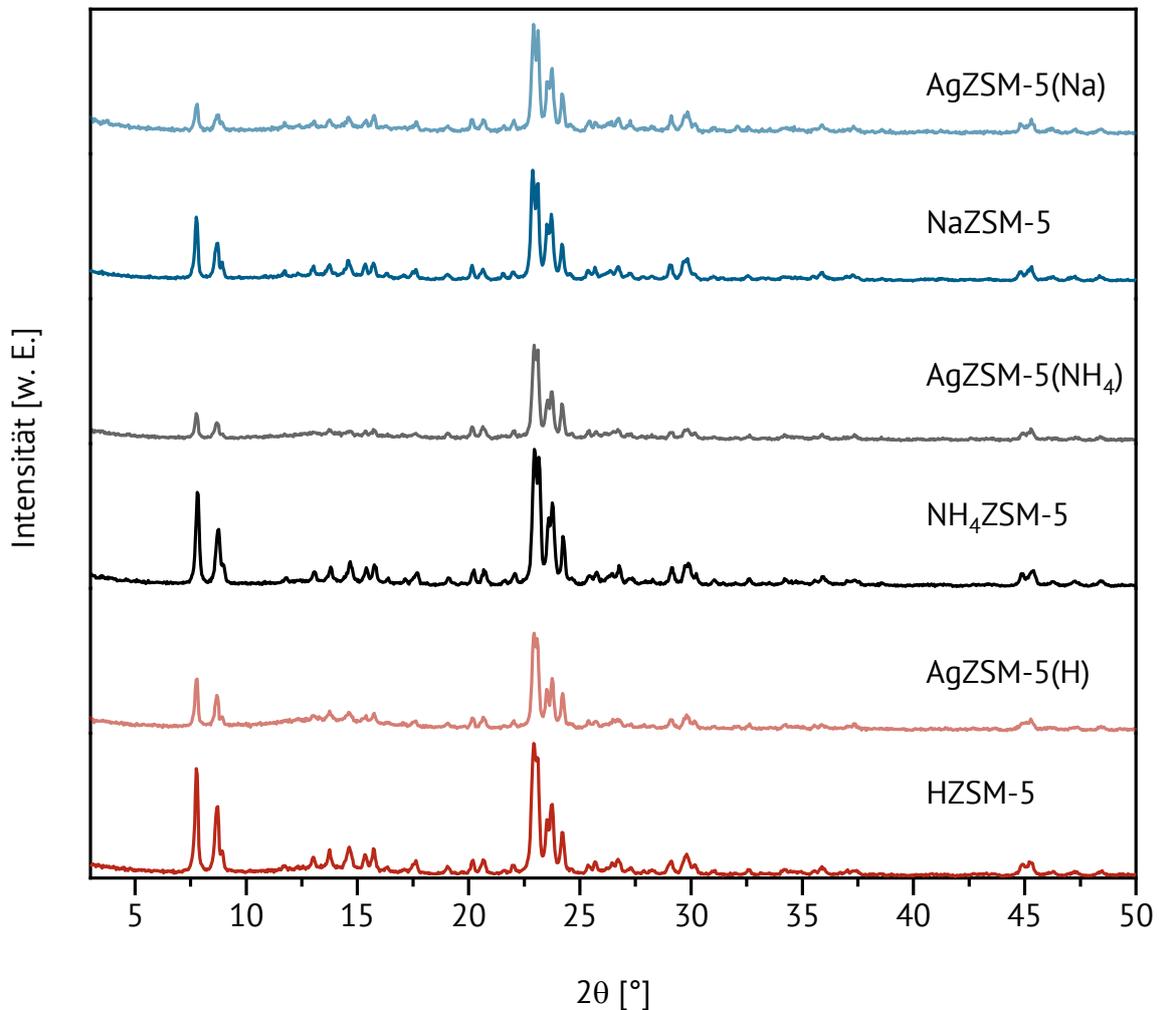


Abbildung 25: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen Kationen im Zeolithgitter vor und nach dem Silberionenaustausch.

Präsenz anderer kristalliner Phasen ausgeschlossen werden kann. Aufgrund der Abwesenheit von Reflexen, die metallischem Silber oder Silberoxid zugeordnet werden, wird angenommen, dass das Silber überwiegend in kationischer Form im Zeolithgitter vorliegt.^[4,58] Wie bei den zuvor untersuchten Zeolithen nimmt die Reflexintensität nach dem Ionenaustausch mit Silber ab, insbesondere die der Reflexe bei $2\theta = 7,8^\circ$ und $8,7^\circ$. Am deutlichsten ist die Abnahme der Reflexintensitäten bei Zeolith AgZSM-5(Na) und NaZSM-5 zu beobachten, aufgrund der unterschiedlichen Streufaktoren von Ag^+ und Na^+ .^[77]

Die Silberbeladung nach dem Ionenaustausch wurde mittels AAS bestimmt (Tabelle 7). Beim Einfluss des Kations auf die Silberbeladung ist zu erkennen, dass die geringste Silberbeladung für AgZSM-5(H) (9,2 Gew.-%) beobachtet wurde, gefolgt von Zeolith AgZSM-5(Na) (10,0 Gew.-%) und AgZSM-5(NH₄) (11,4 Gew.-%). Bei keinem der drei untersuchten Zeolithe wurde unter den hier gewählten Bedingungen die theoretisch maximal

Tabelle 7: Silberbeladung von Zeolith ZSM-5 nach dem Ionenaustausch von unterschiedlichen Kationen gegen Silberionen.

Zeolith	Ag-Beladung [Gew.-%]
AgZSM-5(Na)	10,0 ± 0,1
AgZSM-5(NH ₄)	11,4 ± 0,1
AgZSM-5(H)	9,2 ± 0,1

mögliche Silberbeladung von 14,5 Gew.-% erreicht. Zeolith ZSM-5 hat aufgrund des höheren Ionenradius von Silber im Vergleich zu Natrium eine höhere Selektivität gegenüber Ag⁺-Ionen.^[40] Da NH₄⁺-Ionen einen größeren Ionenradius als Ag⁺-Ionen haben, werden NH₄⁺-Ionen beim Ionenaustausch gegenüber Ag⁺-Ionen bevorzugt. Allerdings weist Zeolith AgZSM-5(NH₄) eine höhere Silberbeladung auf als Zeolith AgZSM-5(Na). Anhand der Literatur wäre ein umgekehrtes Ergebnis zu erwarten gewesen. Die geringste Silberbeladung bei Zeolith AgZSM-5(H) wird durch das im Zeolithgitter vorhandene Proton (H⁺-Ion) verursacht, das aufgrund seiner geringen Größe sehr mobil innerhalb des Zeolithgitters und reaktiver als alle anderen Metallkationen ist.^[34] Daher können Protonen schlecht gegen andere Metallionen ausgetauscht werden. Die Ergebnisse von *Bartolomeu et al.*^[84] zeigen ebenfalls, dass bei Zeolith ZSM-5 ein Ionenaustausch der Na⁺-Ionen gegen Ag⁺-Ionen bevorzugt wird gegenüber dem Ionenaustausch von Protonen gegen Ag⁺-Ionen.

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Zeolith ZSM-5 werden dem Typ I zugeordnet, welcher typisch für mikroporöse Materialien ist.^[105] Außerdem weisen die Isothermen eine Hysterese vom Typ H4 auf, welche typischerweise bei agglomerierten Zeolithkristallen auftritt. Durch die Agglomeration bilden sich zwischen den Zeolithkristallen kleine Hohlräume, die im mesoporösen Bereich liegen können und bei der Stickstoffphysorption diese Hysterese verursachen. Der Silberionenaustausch hat keinen Einfluss auf

die Form der Isothermen. Jedoch wurden durch den Austausch mit Silberionen sowohl die spezifische Oberfläche als auch das Porenvolumen verringert, da die eingebrachten Ag⁺-Ionen teilweise die Zugänge zum Porensystem blockieren bzw. den Platz in den Zeolithkäfigen reduzieren.^[95] Zusätzlich kann die Verringerung des Porenvolumens bei Zeolith AgZSM-5(Na) durch den größeren Ionenradius von Silber (1,26 Å) im Vergleich zu Natrium (0,95 Å) begründet werden.^[40]

Tabelle 8: Spezifische Oberfläche und Porenvolumen von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen Kationen vor und nach dem Silberionenaustausch.

Zeolith	S _{BET} [m ² ·g ⁻¹]	TPV [cm ³ ·g ⁻¹]
AgZSM-5(Na)	255	0,16
NH ₄ ZSM-5	320	0,20
AgZSM-5(H)	270	0,17
HZSM-5	365	0,23

Bei der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak sind bei allen drei Messungen jeweils zwei Signale zu erkennen (Abbildung 26). Zeolith AgZSM-5(Na) zeigt entgegen der Erwartung ebenfalls zwei Signale. Da dieser Zeolith aufgrund des Ionenaustauschs mit Na⁺-Ionen keine sauren Zentren besitzt, wäre nur das Niedertemperatursignal zu erwarten.^[108] Zeolith ZSM-5 besitzt eine höhere Selektivität gegenüber Ammoniumionen im Vergleich zu Na⁺-Ionen.^[40] Um einen möglichst vollständigen Ionenaustauschgrad zu erreichen, wurde der Ionenaustausch von NH₄⁺-Ionen gegen Na⁺-Ionen dreimal durchgeführt. Wahrscheinlich waren anschließend trotzdem noch NH₄⁺-Ionen im Zeolithgitter vorhanden, die bei der Desorption saure Zentren generiert haben, wodurch das Hochtemperatursignal zustande kam. Der Unterschied zwischen den Hochtemperatursignalen der drei Zeolithe ist gering. Bei Zeolith AgZSM-5(H) ist das Hochtemperatursignal sehr breit und liegt in einem Bereich um 510 °C, gefolgt von den schmalen Signalen von Zeolith AgZSM-5(Na) (526 °C) und Zeolith AgZSM-5(NH₄) (533 °C). Somit besitzen alle drei mit Ag⁺-Ionen ausgetauschten Zeolithe Brønsted-Säurezentren, unabhängig davon, welches Gegenion vor dem Ionenaustausch mit Silber im Zeolithgitter vorlag. Eine quantitative Aussage über die Säurezentren kann nicht getroffen werden.

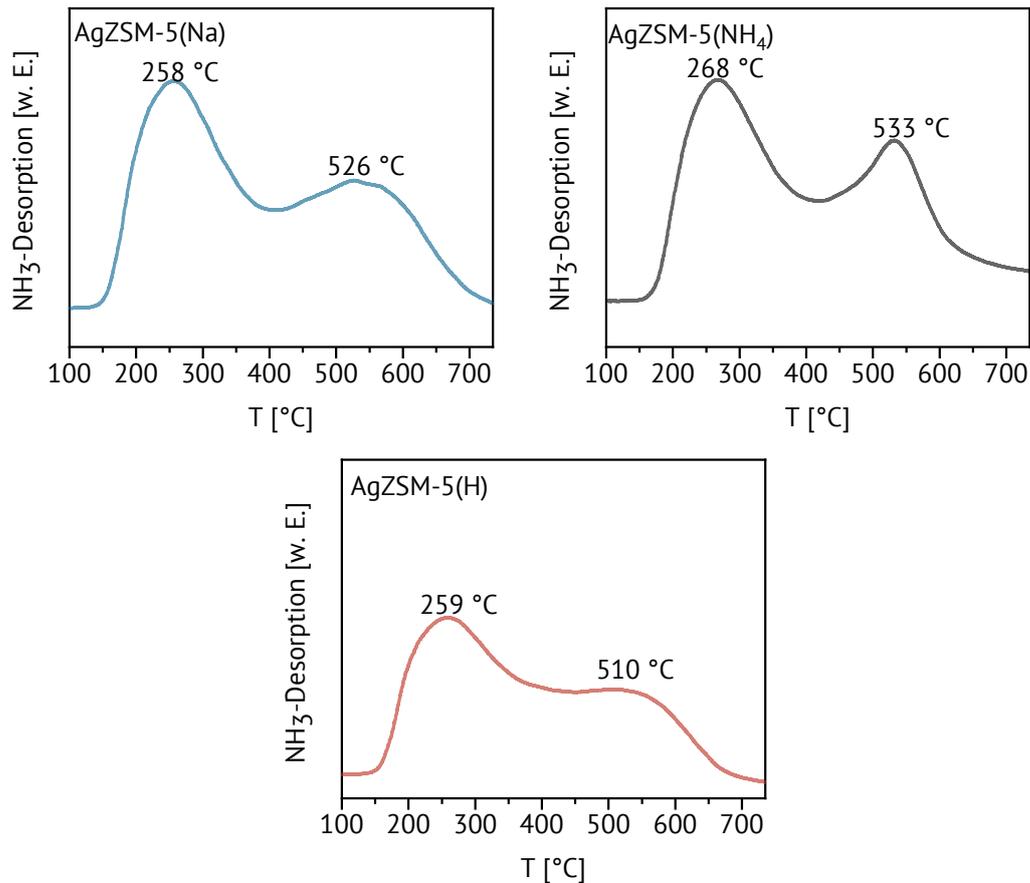


Abbildung 26: NH₃-TPD-Profil von Zeolith ZSM-5 nach dem Silberionenaustausch mit unterschiedlichen Ausgangsformen.

Der Silberionenaustausch wurde mit Zeolith ZSM-5 erfolgreich in der Na-, NH₄- und H-Form durchgeführt, ohne dass eine Beeinträchtigung der MFI-Gitterstruktur resultiert. Bei der Silberbeladung wurden Unterschiede zwischen den drei Zeolithen festgestellt. Für Zeolith AgZSM-5(NH₄) wurde mit 11,4 Gew.-% die höchste Silberbeladung bestimmt, während Zeolith AgZSM-5(H) mit 9,2 Gew.-% die geringste Silberbeladung aufwies. Anhand der NH₃-TPD-Messungen konnte gezeigt werden, dass alle drei Zeolithe nach dem Ionenaustausch mit Silber Säurezentren aufweisen.

3.2 Weiterverarbeitung von Zeolith ZSM-5

Die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln zeigen, dass sowohl Zeolith Beta als auch Zeolith ZSM-5 für den Silberionenaustausch und das Compoundieren in Kunststoff geeignet sind. Allerdings ist Zeolith ZSM-5 deutlich kostengünstiger im Einkauf als Zeolith Beta, weshalb im Projektverbund entschieden wurde, in der Folge mit Zeolith ZSM-5 weiterzuarbeiten. Für einen Compoundier-Versuch wurden zunächst 5 kg Zeolith NH₄ZSM-5

mit Silberionen ausgetauscht und dieser silberhaltige Zeolith wurde im Anschluss in PPSU compoundingiert. Beim Compoundingieren werden einem Kunststoffgranulat bestimmte Additive zugesetzt, um dem so entstandenen Verbundwerkstoff neue Eigenschaften zu verleihen.

Anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms ist ersichtlich, dass die für Zeolith ZSM-5 charakteristischen Reflexe auch nach dem Silberionenaustausch und dem anschließenden Kalzinieren deutlich zu erkennen sind (**Abbildung 27**). Dies zeigt, dass die kristalline Zeolithstruktur erhalten blieb. Jedoch ist die Reflexintensität im Vergleich zu Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ geringer, da schwere Elemente wie Ag^+ -Ionen Röntgenstrahlen stärker streuen als die anderen Elemente, die im Zeolithen vorhanden sind.^[95] Außerdem sind im Röntgenpulverdiffraktogramm keine zusätzlichen Reflexe vorhanden, sodass die Präsenz anderer kristalliner Phasen ausgeschlossen werden kann.

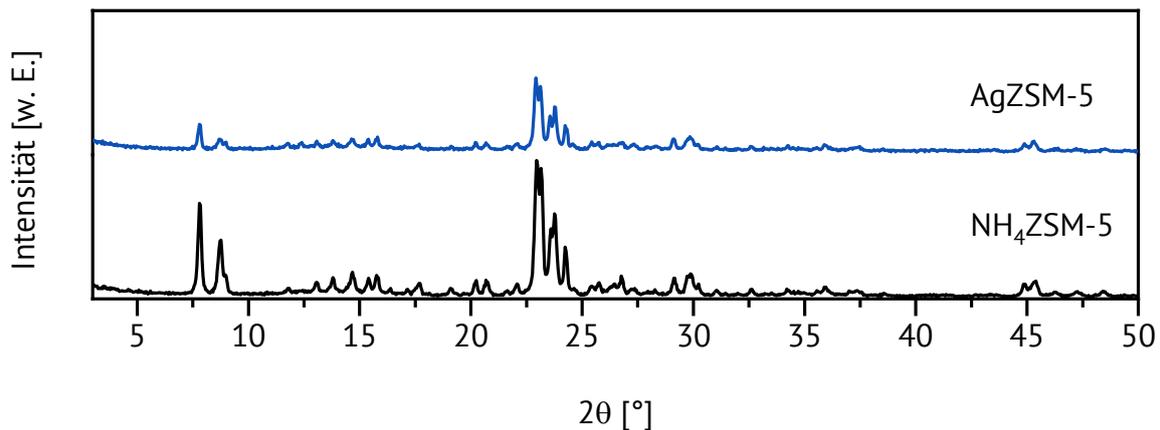


Abbildung 27: Röntgenpulverdiffraktogramme von unbehandeltem und silberionengetauschtem Zeolith Ag-ZSM-5.

Der Erhalt der Gitterstruktur des Zeoliths kann ebenfalls anhand der Festkörper-NMR-Spektren (**Abbildung 28**) gezeigt werden. Im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von AgZSM-5 tritt ein Signal bei 47 ppm auf, welches tetraedrisch koordiniertem Aluminium im Zeolithgitter zugeordnet werden kann.^[109] Durch die Abwesenheit eines weiteren Signals bei 0 ppm kann ausgeschlossen werden, dass oktaedrisch koordiniertes Aluminium in den Zeolithporen vorhanden ist und diese blockiert. Im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum werden die beiden Signale bei -119 ppm und -113 ppm $\text{Si}(0\text{ Al})$ und $\text{Si}(1\text{ Al})$ zugeordnet.^[109] Im Vergleich zu

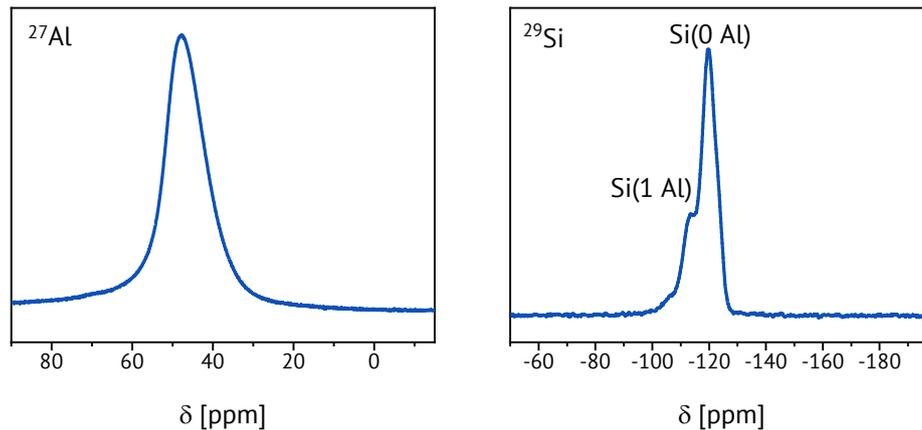


Abbildung 28: ^{27}Al - (links) und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Zeolith AgZSM-5.

den MAS-NMR-Spektren von Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (Abbildung 21) sind die beiden Signale im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum um jeweils 6 ppm verschoben. Ebenfalls ist das Signal im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum um 8 ppm verschoben und das Signal des silberhaltigen Zeoliths ist breiter als das entsprechende Signal von Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. *Guerra et al.*^[78] beobachteten ebenfalls eine Verbreiterung des Signals im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum mit zunehmendem Silbergehalt des Zeoliths, aufgrund einer höheren elektronischen Dichte der Silberpartikel. Dies deutet darauf hin, dass bei hoher Silberbeladung einige Silberpartikel in die Mikroporen eingelagert werden und andere in den Zwischenräumen der einzelnen Zeolithpartikel agglomerieren. Beim Vergleich der ^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Zeolith AgZSM-5 (Abbildung 28) und Zeolith AgZSM-5_{60 °C, 3x2 h} (Abbildung 22) fällt auf, dass die Signale von Zeolith AgZSM-5_{60 °C, 3x2 h} gegenüber Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ nicht verschoben sind und auch das Signal im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum nicht verbreitert ist. Die Silberbeladungen von AgZSM-5 und AgZSM-5_{60 °C, 3x2 h} sind mit 10,9 bzw. 9,6 Gew.-% ähnlich hoch. Eine Verbreiterung des Signals im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum mit zunehmenden Silbergehalt wurde von *Guerra et al.*^[78] bei Clinoptilolith bereits mit einem Silbergehalt zwischen 2,1 und 4,0 Gew.-% beobachtet. Daher kann der Unterschied bei der Silberbeladung der beiden diskutierten Zeolithe nicht der Auslöser für die Verbreiterung des Signals im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum sein. Jedoch wurde Zeolith AgZSM-5 im Gegensatz zu AgZSM-5_{60 °C, 3x2 h} nach dem Ionenaustausch kalziniert. Möglicherweise wurden die Silberspezies durch das Kalzinieren verändert, was zu einer Änderung der chemischen Verschiebung in den MAS-NMR-Spektren geführt hat. Im Röntgenpulverdiffraktogramm von kal-

ziniertem Zeolith AgZSM-5 sind zwar keine Reflexe zu erkennen, welche auf eine kristalline Silberspezies hindeuten könnten, aber diese könnten sehr klein sein, so dass sie im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht zu erkennen sind oder amorph vorliegen.

Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen bestimmt (Tabelle 9). Durch den Silberionenaustausch konnte das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 12,5 bzw. 12,8 auf 13,7 bzw. 14,4 leicht erhöht werden. Folglich hat eine leichte Dealuminierung stattgefunden. Werden Zeolithe in Wasser gegeben, lösen sich an der äußeren Oberfläche geringe Mengen von Silizium und Aluminium, die anschließend in die Lösung übergehen.^[36] In saurem Medium wird mehr Aluminium als Silizium gelöst. Nach Zugabe des Zeoliths zu der Silbernitrat-Lösung war der pH-Wert zunächst leicht sauer und musste mittels einer Ammoniak-Lösung auf einen Wert von 7 - 7,1 eingestellt werden. Dies dauerte bei dem großen Ansatz länger als bei kleinen Laboransätzen. In dieser Zeit hat sich vermutlich etwas mehr Aluminium als Silizium aus dem Zeolith gelöst, was zu dem geringen Anstieg des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses führte. Die Abwesenheit des Signals für oktaedrisch koordiniertes Aluminium im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum zeigt zudem, dass das herausgelöste Aluminium in die Lösung übergeht und nicht im Zeolith verbleibt. Ein Transport aus dem Inneren des Zeolithen ist nicht ohne weiteres möglich, daher liegt die Vermutung nahe, dass nur die äußere Oberfläche davon betroffen ist.

Tabelle 9: Bestimmung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses von Zeolith AgZSM-5 und Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$.

Zeolith	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (AAS)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (NMR)
AgZSM-5	13,7	14,4
$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$	12,5	12,8

Bei der Physisorptionsisotherme von Zeolith AgZSM-5 (vgl. Kapitel 8.2) handelt es sich um eine Isotherme vom Typ I, welche typisch für mikroporöse Materialien ist.^[105] Außerdem weist die Isotherme eine Hysterese vom Typ H4 auf, welche auf die Bildung von Mesoporen hindeutet. Allerdings zeigt die Stickstoffphysisorptionsisotherme von Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ebenfalls eine Hysterese dieses Typs. Daher kann ausgeschlossen werden, dass die Bildung der Hysterese durch den Ionenaustausch mit Silber hervorgerufen wurde.

Durch den Silberionenaustausch wurde die spezifische Oberfläche des Zeoliths von $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $303 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ reduziert (Tabelle 10). Auch das Porenvolumen wurde von $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ verringert. Diese Abnahme wird durch das eingebrachte Silber verursacht, welches den Zugang zu den Porensystemen teilweise blockiert bzw. den freien Raum innerhalb der Zeolith-Hohlräume verringert.^[95] *Guerra et al.*^[78] folgern aus dem verbreiterten Signal im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum, dass bei hoher Silberbeladung Silber in den Mikroporen eingebaut wird und Silberagglomerate in den freien Zeolithräumen

Tabelle 10: Spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Silberbeladung von Zeolith AgZSM-5 und $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$.

Zeolith	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	TPV [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	Ag-Beladung [Gew.-%]
AgZSM-5	303	0,19	$10,9 \pm 0,1$
$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$	320	0,20	-

gebildet werden. Dies tritt möglicherweise auch hier auf. Um diese These bestätigen zu können, müssten noch Untersuchungen zu den Silberspezies im Zeolith durchgeführt werden. Das Blockieren der Poren durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium infolge der Dealuminierung kann aufgrund des fehlenden Signals im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum als Ursache für die verringerte spezifische Oberfläche und das Porenvolumen ausgeschlossen werden.

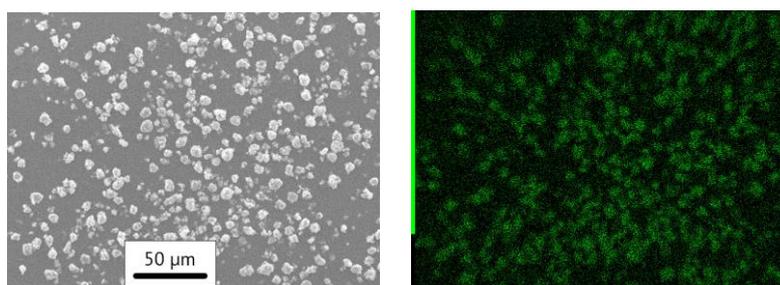


Abbildung 29: REM- (links) und EDX-Aufnahme (rechts) von Zeolith AgZSM-5 nach dem Kalzinieren (Vergrößerung x500). Regionen, in denen Silber vorhanden ist, sind in grüner Farbe dargestellt.

Die mittels AAS bestimmte Silberbeladung von Zeolith AgZSM-5 (siehe Tabelle 10) beträgt $10,9 \text{ Gew.-%}$ und liegt somit unter der theoretisch maximal möglichen Silberbeladung.

derung von 14,5 Gew.-%. Es wurden folglich nicht alle NH_4^+ -Ionen gegen Ag^+ -Ionen ausgetauscht. Anhand der EDX-Aufnahme kann gezeigt werden, dass das Silber nicht makroskopisch heterogen auf der Zeolithoberfläche verteilt vorliegt (Abbildung 29).

Die NH_3 -TPD-Messung zeigt ein Niedertemperatursignal bei 285 °C und ein breites Hochtemperatursignal im Bereich um 570 °C (Abbildung 30). Bei dem Niedertemperatursignal desorbiert NH_3 von schwachen Säurezentren wie Silanol-Gruppen.^[110] Das Hochtemperatursignal wird dem an den starken Säurezentren adsorbierten Ammoniak zugeordnet.^[108] Da die NH_4^+ -Ionen nicht vollständig gegen Ag^+ -Ionen ausgetauscht werden konnten, wurden beim Kalzinieren von Zeolith AgZSM-5 Brønsted-Säurezentren gebildet. Für Zeolith HZSM-5 sind zwei Signale bei der NH_3 -TPD-Messung typisch, jedoch ist ein direkter Vergleich mit der Literatur nicht möglich, da die Ergebnisse abhängig von den Versuchsbedingungen wie z.B. der Heizrate sind.^[111] Bei der temperaturprogrammierten Desorption von CO_2 ist ein Signal im Temperaturbereich von 123 °C zu beobachten (Abbildung 30). Dieses Signal im Niedertemperaturbereich wird der Desorption von CO_2 an Hydroxy-Gruppen und anderen schwachen Basen zugeordnet.^[110,112] Ein Hochtemperatursignal, welches auf starke Basen hinweisen würde, tritt nicht auf. Bei der Untersuchung von Zeolith HZSM-5 durch *Yuan et al.*^[113] wurde ebenfalls nur ein Niedertemperatursignal beobachtet, allerdings im Bereich von etwa 200 °C.

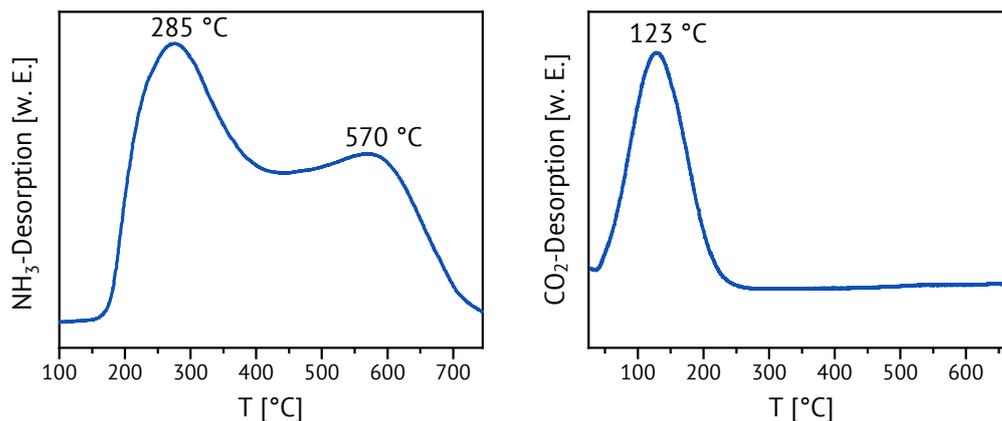


Abbildung 30: NH_3 -TPD (links) und CO_2 -TPD (rechts) von Zeolith AgZSM-5.

Zur Weiterverarbeitung beim Compoundeur muss der Zeolith möglichst trocken sein, um ein Schäumen des Kunststoffs durch austretenden Wasserdampf zu vermeiden. Aus die-

sem Grund wurde der Zeolith direkt nach dem Kalzinieren luftdicht verpackt. Mittels thermogravimetrischer Analyse (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA) (Abbildung 31) wurde der Wassergehalt bestimmt. Dieser beträgt ca. 0,5 Gew.-%. Außerdem kann mithilfe der thermogravimetrischen Analyse gezeigt werden, dass der silberhaltige Zeolith über das untersuchte Temperaturfenster von 25 °C bis 900 °C thermisch stabil ist. Dies ist für den späteren Druckprozess im 3D-Drucker wichtig, da hier bei einer Drucktemperatur von ca. 420 °C gearbeitet wird.

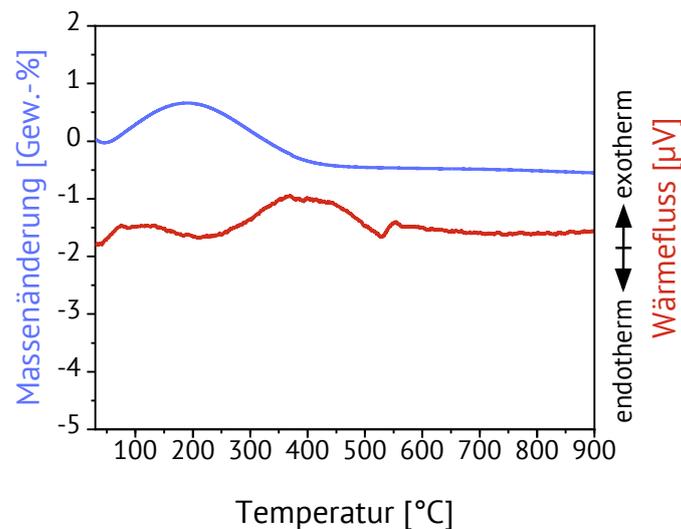


Abbildung 31: Thermogravimetrische Analyse (blau) und Differenz-Thermoanalyse (rot) zur Bestimmung des Wassergehalts von Zeolith AgZSM-5.

Bei einem externen Compoundeur, der von der Firma Gehr-Extrusionsgesellschaft GmbH beauftragt wurde, konnte ein Verbundmaterial mit 8 Gew.-% Zeolith AgZSM-5 in PPSU hergestellt werden. Trotz vorhandener Säurezentren wurde der Kunststoff während des Compoundierprozesses und der Weiterverarbeitung des Verbundmaterials nicht durch den Zeolith beeinträchtigt. Das so hergestellte Granulat wurde von der Firma Gehr-Extrusionsgesellschaft mbH zu einem Filament weiterverarbeitet. Anhand der EDX-Aufnahmen des Filaments (Abbildung 32) kann gezeigt werden, dass der Zeolith homogen im Filament verteilt ist.

Außerdem wurde ein zweites Filament hergestellt, das neben 8 Gew.-% Zeolith AgZSM-5 noch 1 Gew.-% Calciumfluorid enthält. Calciumfluorid wurde zusätzlich als basische Komponente eingebracht, um die Biokompatibilität des Compounds zu verbessern. Anhand

der EDX-Aufnahmen des zweiten Filaments (Abbildung 33) kann gezeigt werden, dass der Zeolith gleichmäßig im Filament verteilt ist. Calciumfluorid kann ebenfalls im Filament nachgewiesen werden, ist aber aufgrund des geringen Anteils schwerer nachweisbar als Silizium.

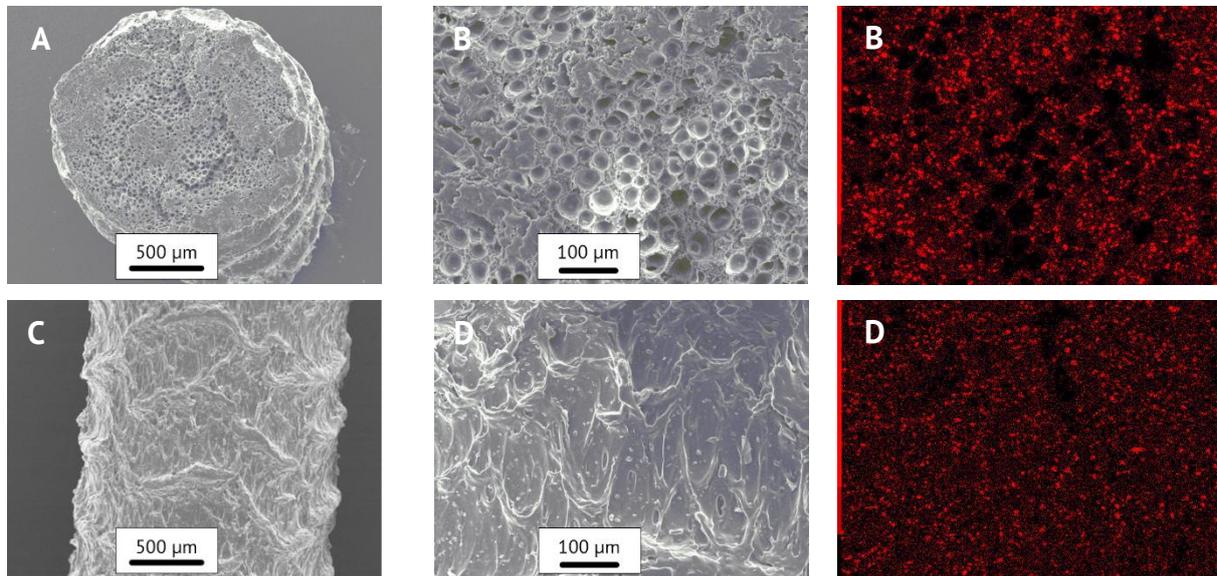


Abbildung 32: REM- und EDX-Aufnahmen des Filaments. (A) REM-Aufnahme des Filamentquerschnitts (Vergrößerung x50), (B) REM- und EDX-Aufnahme des Querschnitts (Vergrößerung x200), (C) Seitenansicht des Filaments (Vergrößerung x50), (D) REM- und EDX-Aufnahme des Filaments (Vergrößerung x200). Regionen, in denen Silizium vorhanden ist, sind in roter Farbe dargestellt.

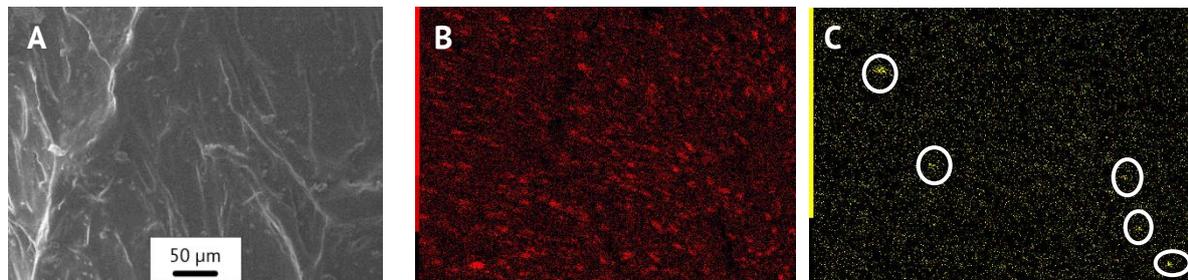


Abbildung 33: REM- und EDX-Aufnahmen des mit Zeolith AgZSM-5 und CaF₂ compoundierten Filaments in der Seitenansicht (Vergrößerung x300). A: REM-Bild des Filaments. B: EDX-Aufnahme des Filaments. Regionen, in denen Silizium vorhanden ist, sind in roter Farbe dargestellt. C: EDX-Aufnahme des Filaments. Regionen, in denen Calcium vorhanden ist, sind in gelber Farbe dargestellt.

Der Massenverlust des PPSU-Granulats, sowie des mit AgZSM-5 gefüllten PPSU-Granulats wurde mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt (Abbildung 34). Durch den Zusatz von Zeolith AgZSM-5 wird die thermische Stabilität des PPSU nicht verringert. Bei dem mit Zeolith AgZSM-5 gefüllten PPSU setzt der Massenverlust erst bei einer Temperatur von 509 °C ein, während dieser bei ungefülltem PPSU bereits bei einer Temperatur von

497 °C eintritt. Bei der thermischen Untersuchung eines Verbundwerkstoffs aus Polyurethan, der mit 10 Gew.-% silberhaltigem Zeolith Beta bzw. Zeolith A gefüllt ist, stellten *Kamisoglu et al.*^[90] fest, dass die Zersetzung des gefüllten Materials bei höheren Temperaturen beginnt als bei dem ungefülltem Polyurethan. Bei dem Temperaturunterschied handelte es sich jedoch nur um wenige Grad Celsius. Das gefüllte PPSU-Filament soll später im 3D-Drucker bei einer Temperatur von ca. 420 °C gedruckt werden. In diesem Temperaturbereich sind das ungefüllte und das mit AgZSM-5 gefüllte PPSU-Granulat thermisch stabil.

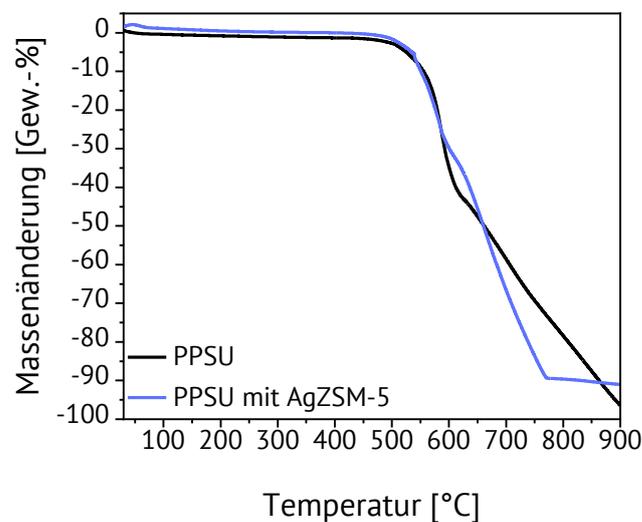


Abbildung 34: Thermogravimetrische Analyse von PPSU (10 K·min⁻¹) und PPSU mit AgZSM-5 (5 K·min⁻¹).

Zeolith AgZSM-5 wurde erfolgreich im großen Ansatz mit Ag⁺-Ionen ausgetauscht und homogen in PPSU compoundingiert. Trotz der nachgewiesenen Säurezentren im silberbeladenen Zeolithen wurde das PPSU durch das Compoundingieren mit dem Zeolith nicht beeinträchtigt. In einem zweiten Filament wurde neben Zeolith AgZSM-5 zusätzlich noch Calciumfluorid in PPSU compoundingiert.

3.3 Weitere Modifizierung

In diesem Kapitel werden verschiedene Verfahren zur Modifizierung von Zeolith AgZSM-5 vorgestellt, die das Ziel hatten, das Auswaschen des Silbers aus dem Zeolithgitter zu verlangsamen und so eine Langzeitwirkung des antimikrobiell wirkenden Silbers zu erzielen.

3.3.1 Silylierung³

Mittels Oberflächenpassivierung durch Silylierung von Zeolith AgZSM-5 mit TEOS sollen die Säurezentren an der äußeren Oberfläche abgeschwächt und die Porenöffnungen verengt werden. Dadurch soll das Silber aus den Zeolithporen langsamer freigesetzt und folglich eine antimikrobielle Langzeitwirkung des Silbers erreicht werden. Dazu wurde der Zeolith AgZSM-5 mit TEOS behandelt. Dieser Schritt wurde mit drei unterschiedlichen Materialchargen einmal (AgZSM-5_{S1}), zweimal (AgZSM-5_{S2}) bzw. dreimal (AgZSM-5_{S3}) durchgeführt.

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 16 ist zu erkennen, dass die Zeolithstruktur nach einfacher, zweifacher und dreifacher Behandlung mit TEOS erhalten geblieben ist. Nach der Silylierung wurden keine zusätzlichen Reflexe beobachtet, sodass die Präsenz anderer kristalliner Phasen ausgeschlossen werden kann. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Losch et al.*^[114].

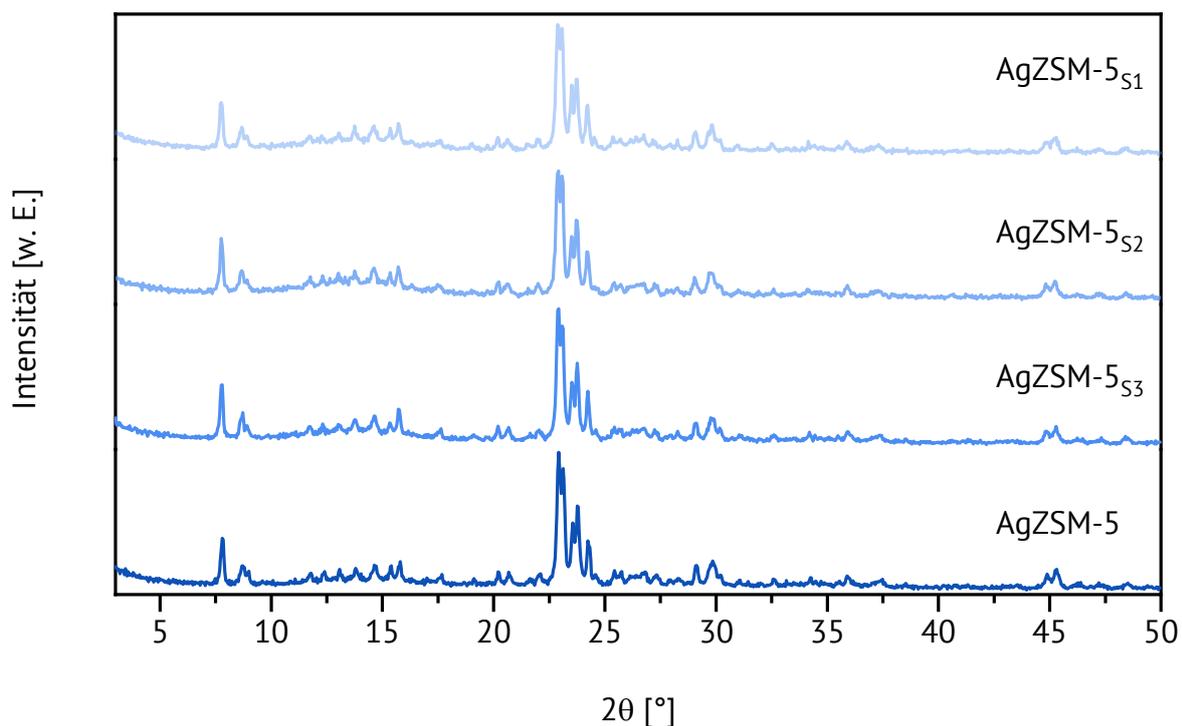


Abbildung 35: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith AgZSM-5 vor und nach den Silylierungsreaktionen.

³ Teile der vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des Berichts zum Forschungspraktikum von Timo Trauth.

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der einfach, zweifach und dreifach silylierten AgZSM-5-Zeolithe (Abbildung 36) zeigen jeweils ein Signal im Bereich zwischen 51,4 ppm und 52,0 ppm. Dieses Signal wird tetraedrisch koordiniertem Aluminium zugeordnet.^[49] Die Abwesenheit des Signals von oktaedrisch koordiniertem Aluminium bestätigt, dass durch die Silylierung kein Aluminium aus dem Zeolithgitter gelöst wurde, das die Poren blockieren könnte.

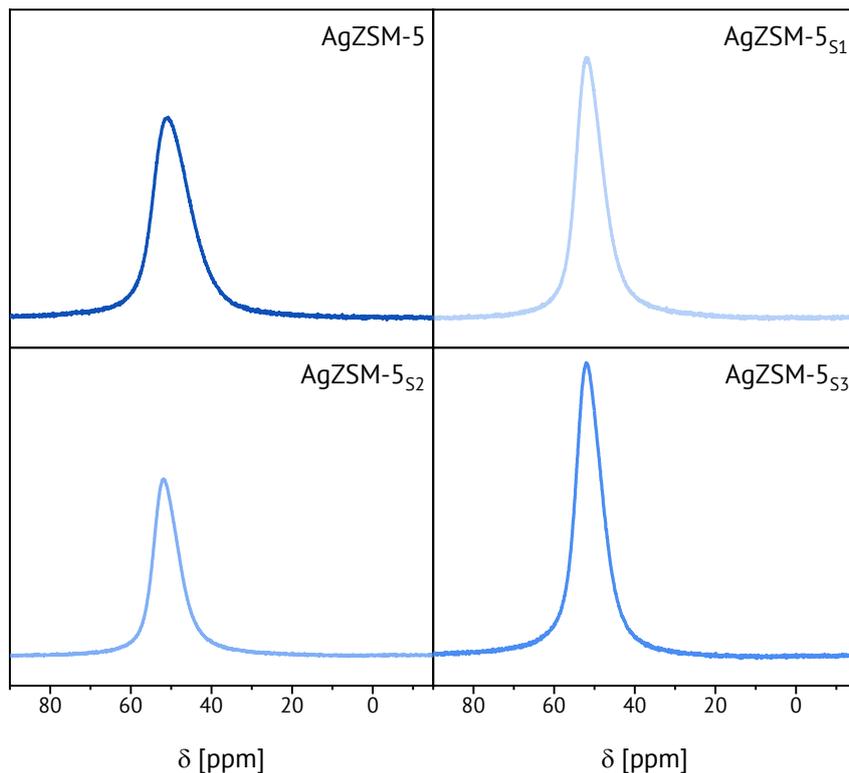


Abbildung 36: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Zeolith AgZSM-5 und den drei silylierten Zeolithen.

Die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der drei silylierten Zeolithe und von Zeolith AgZSM-5 sind in Abbildung 37 dargestellt. In allen Spektren tritt ein Signal im Bereich von -110 ppm auf, das Si(1 Al) zugeordnet wird.^[109,115] Das Signal, welches Si(0 Al) zugeordnet wird, ist durch verschiedene nicht äquivalente T-Positionen aufgespalten in ein Signal im Bereich von -116 ppm und eine Schulter bei -120 ppm.^[115,116] Jedoch ist diese Schulter nicht bei allen Spektren eindeutig zu erkennen. Im Vergleich zum ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith AgZSM-5 in Kapitel 3.2 sind die Signale um 3 ppm verschoben. Dies ist dadurch bedingt, dass die NMR-Spektren in diesem Kapitel in Rotoren mit einem Durchmesser von 2,5 mm gemessen wurden, während die NMR-Messungen in den anderen Kapiteln mit Rotoren

mit einem Durchmesser von 4 mm durchgeführt wurden. Bei dem dreifach silylierten Zeolith AgZSM-5_{S3} tritt zusätzlich ein Signal im Bereich von -103 ppm auf, welches typisch für Silanol-Gruppen ist.^[115] Da dieses Signal bei dem einfach und zweifach behandeltem Zeolithen nicht zu erkennen ist, ist anzunehmen, dass erst nach dreifacher Silylierung eine ausreichende Menge an Silanol-Gruppen gebildet wurde, um diese im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum nachweisen zu können. Zum Nachweis der Silanol-Gruppen sind ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektren besser geeignet, da die Intensitäten der Si-OH-Signale durch die ¹H-²⁹Si-Kreuzpolarisationstechnik verstärkt werden.^[117]

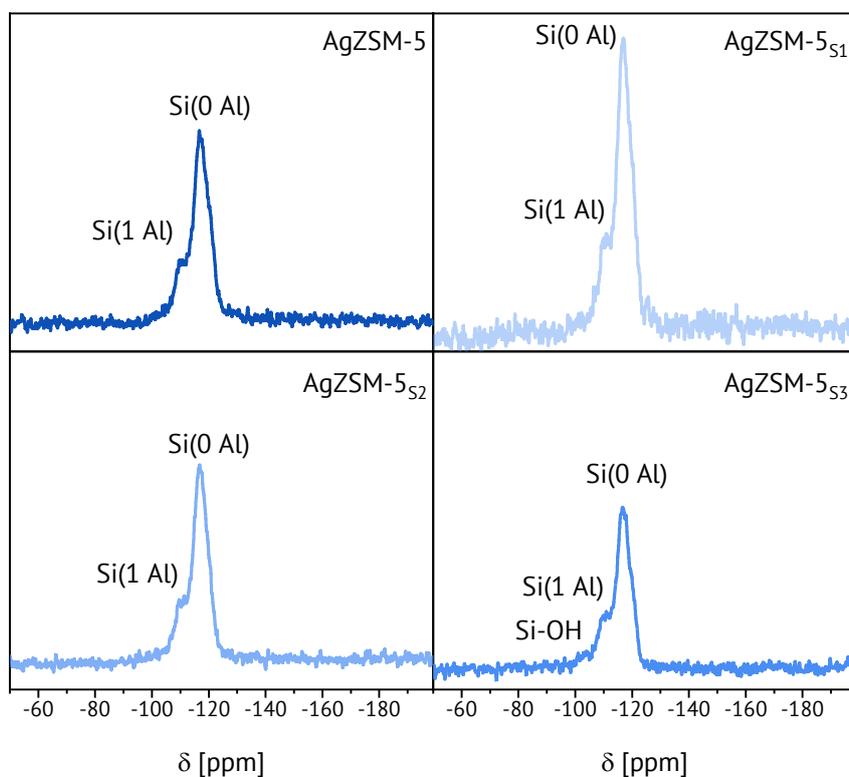


Abbildung 37: ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren von Zeolith AgZSM-5 und den drei silylierten Zeolithen.

Die ²⁷Al- und ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren bestätigen zusammen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen, dass die Zeolithstruktur von Zeolith AgZSM-5 durch die jeweiligen Silylierungszyklen nicht geschädigt wurde.

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen der einfach, zweifach und dreifach silylierten AgZSM-5-Zeolithe entsprechen dem für Zeolithe typischen Typ I (vgl. Kapitel 8.2).^[105] Außerdem verfügen die Isothermen jeweils über Hysteresen vom Typ H4, welche häufig bei

agglomerierten Zeolithkristallen zu beobachten sind. Durch die Agglomeration bilden sich zwischen den Kristalliten kleine Hohlräume, die im mesoporösen Bereich liegen können. Die spezifischen Oberflächen und die Porenvolumina werden mit zunehmender Anzahl an Silylierungsschritten verringert (Tabelle 11). Dennoch sind diese Unterschiede gering. Anhand der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren kann eine Verringerung des spezifischen Porenvolumens durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium in den Poren ausgeschlossen werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Porensystem nicht oder nur geringfügig modifiziert wurde, da der Durchmesser von TEOS-Molekülen größer ist als die Porenöffnung.^[49,51] Die geringfügige Verringerung des Porenvolumens könnte möglicherweise auf die Bildung von Silanol-Gruppen an den Poreneingängen zurückzuführen sein, was in der Folge zu einer Verengung der Porenöffnung führt.^[53] *Bauer et al.*^[53] vermuten, dass durch die Hydrolyse von TEOS keine oberflächendeckende Ablagerung von Silikaten stattfindet, sondern sich Silanol-Gruppen neu bilden. Diese Silanol-Gruppen bilden sich bevorzugt in der Nähe der Porenöffnungen, was zu einer Verengung der Porenöffnung führt.

Tabelle 11: Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens der silylierten Zeolithe und des Ausgangsmaterials.

Zeolith	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	TPV [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
AgZSM-5	303	0,19
AgZSM-5 _{S1}	292	0,18
AgZSM-5 _{S2}	282	0,18
AgZSM-5 _{S3}	274	0,17

Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der Zeolithe wurde mittels AAS bestimmt (Tabelle 12). Aus den Messergebnissen geht hervor, dass bei einfacher, zweifacher und dreifacher Silylierung das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Vergleich zu unmodifiziertem AgZSM-5 steigt und somit eine Oberflächenpassivierung des Zeoliths stattgefunden hat. Bei der einfachen Silylierung wird das höchste $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 16,6$) erreicht, während bei der zweifachen Silylie-

Die Anzahl an leicht zugänglichen Säurezentren stark reduziert. Infolgedessen werden beim ersten Silylierungsschritt die höchsten Passivierungseffekte erzielt. Bei den mehrfach silylierten Zeolithen wurde nicht mit dem einfach silylierten Zeolith weitergearbeitet, sondern es wurde wieder mit der Silylierung ausgehend von Zeolith AgZSM-5 begonnen. Für eine bessere Überprüfung der Effektivität der Silylierung sollte Zeolith AgZSM-5 nach jedem Silylierungsschritt charakterisiert werden und mit diesem dann auch der nächste Silylierungsschritt durchgeführt werden.

Tabelle 12: Bestimmung der n_{Si}/n_{Al} -Verhältnisse von Zeolith AgZSM-5 nach den Silylierungszyklen mittels AAS.

Zeolith	n_{Si}/n_{Al}
AgZSM-5	13,7
AgZSM-5 _{S1}	16,6
AgZSM-5 _{S2}	15,3
AgZSM-5 _{S3}	16,3

Die NH_3 -TPD-Messungen der unterschiedlich häufig silylierten Zeolithe sowie des unsilylierten Ausgangsmaterials AgZSM-5 sind in Abbildung 38 dargestellt. Bei allen vier untersuchten Zeolithen treten zwei Signale auf. Von *Zhang et al.*^[118] wurden bei den silylierten ZSM-5-Zeolithen ebenfalls zwei Signale beobachtet. Das Niedertemperatursignal wird NH_3 zugeordnet, welches von schwachen Säurezentren wie Silanol-Gruppen desorbiert.^[20,110] Dieses Signal tritt bei dem unsilylierten Zeolith AgZSM-5 bei einer Temperatur von 275 °C auf und verschiebt sich bei Zeolith AgZSM-5_{S1} zu einer Temperatur von 265 °C. Bei den zweifach bzw. dreifach silylierten Zeolithen AgZSM-5_{S2} und AgZSM-5_{S3} tritt das Niedertemperatursignal bei einer Temperatur von 243 °C bzw. 253 °C auf. Das Hochtemperatursignal wird NH_3 zugeordnet, welches von starken Säurezentren desorbiert.^[108] Während das breite Hochtemperatursignal bei dem nicht silylierten Zeolith AgZSM-5 in

einem Temperaturbereich um 565 °C auftritt, tritt es bei den silylierten Zeolithen bereits bei niedrigeren Temperaturen auf. Bei Zeolith AgZSM-5_{S1} tritt ebenfalls ein breites Signal in einem Temperaturbereich um 520 °C auf, bei Zeolith AgZSM-5_{S2} im Bereich um 515 °C und bei Zeolith AgZSM-5_{S3} liegt das breite Hochtemperatursignal in einem Bereich um 525 °C. Die Verschiebung der Hochtemperatursignale der silylierten Zeolithe zu geringeren Temperaturen lassen darauf schließen, dass durch die Behandlung mit TEOS die erhoffte Abschwächung der Säurezentren eingetreten ist. Die Intensität der Niedertemperatur- und Hochtemperatursignale hat jedoch keine Bedeutung.^[108]

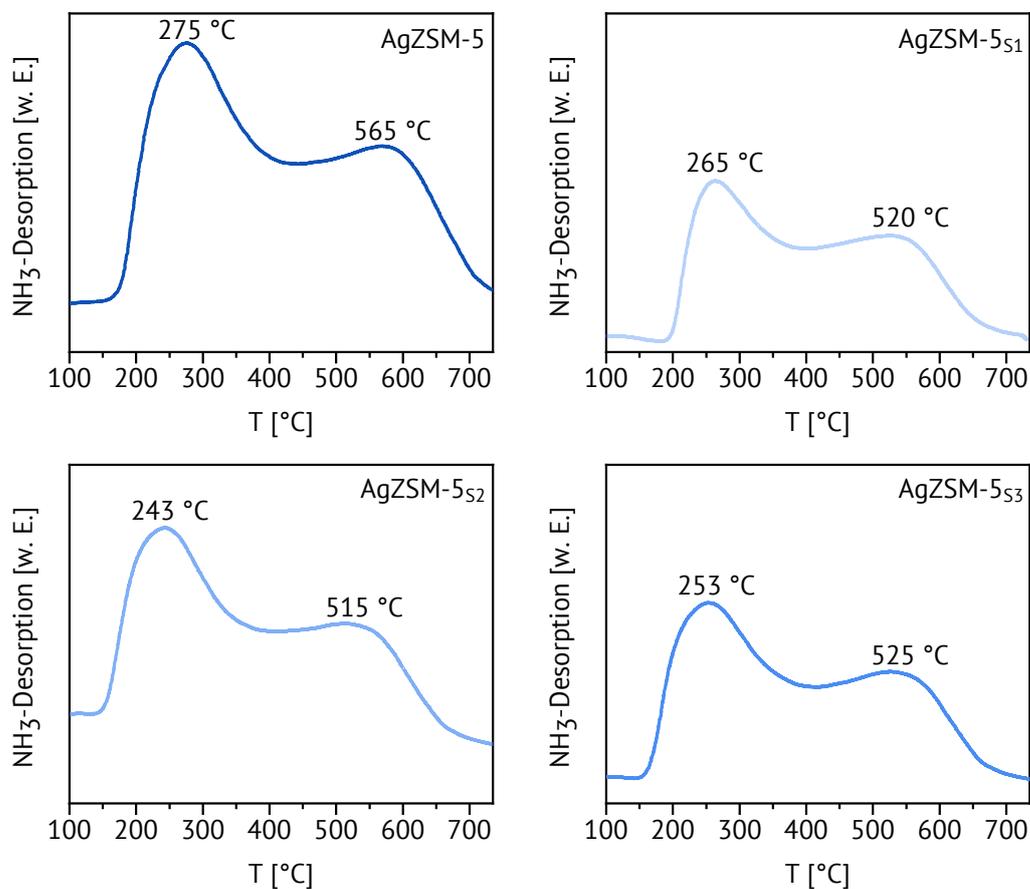


Abbildung 38: NH₃-TPD-Messungen der drei silylierten Zeolithe und des unsilylierten Zeolithen im Vergleich.

Die Silylierung mittels CLD-Methode wurde bei Zeolith AgZSM-5 erfolgreich unter Erhalt der Zeolithstruktur durchgeführt. Die größte Siliziummenge wurde durch die einfache Silylierung aufgebracht, am wenigsten bei zwei Silylierungsschritten. Eine qualitative Abschwächung der Säurestärke der silylierten AgZSM-5 Zeolithe durch NH₃-TPD-Messungen ist ebenfalls nachweisbar. Um zu untersuchen, ob die Silylierung den gewünschten Effekt

auf die Silberfreisetzung hat, müssen anschließend Leaching-Tests durchgeführt werden (vgl. Kapitel 3.4.3).

3.3.2 Imprägnierung mit Calcium⁴

Das Einbringen von basischen Festkörpern wie Calciumoxid oder Magnesiumoxid (vgl. Kapitel 3.3.3) in Zeolith AgZSM-5 soll die Silberfreisetzung verlangsamen und dazu beitragen, dass die pH-Werte in Anwesenheit von saurem Speichel nicht zu stark absinken. Zunächst wurde Zeolith AgZSM-5 mittels Trockenimprägnierung mit Calciumnitrat beladen und anschließend kalziniert. Durch das anschließende Kalzinieren wurde Calciumoxid gebildet. Es wurden Zeolithe mit 2,0 Gew.-% (2,0 Ca/AgZSM-5), 4,1 Gew.-% (4,1 Ca/AgZSM-5) und 6,0 Gew.-% Calcium (6,0 Ca/AgZSM-5) beladen.

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme ist ersichtlich, dass das Imprägnieren mit Calciumnitrat und das anschließende Kalzinieren unter Erhalt der Gitterstruktur stattgefunden hat (Abbildung 39). Bei allen drei imprägnierten Zeolithe treten keine zusätzlichen

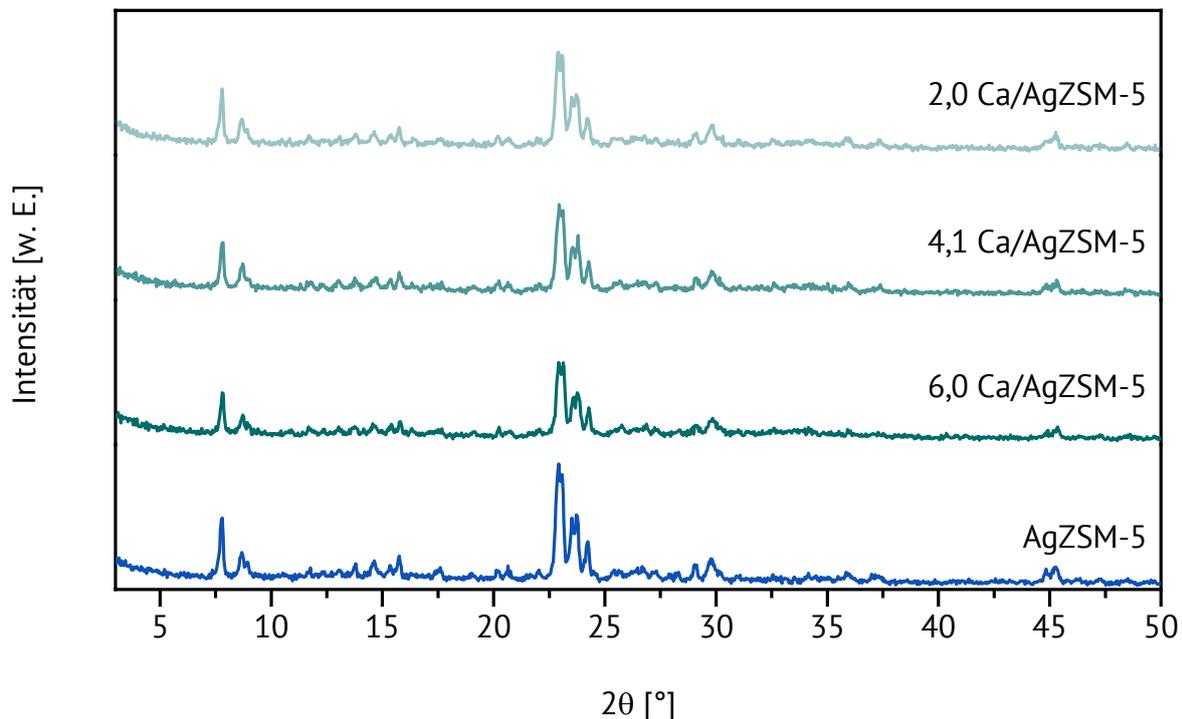


Abbildung 39: Röntgenpulverdiffraktogramme des mit unterschiedlichen Mengen an Calciumnitrat imprägnierten Zeolithen AgZSM-5.

⁴ Teile der vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des Berichts zum Forschungspraktikum von Timo Trauth.

Reflexe auf, die kristallinem Calciumoxid zugeordnet werden könnten. Die Abwesenheit dieser Reflexe deutet auf eine hohe Dispersion von MgO auf den Zeolithen hin.

Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, nehmen das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche der mit Calcium beladenen Zeolithe AgZSM-5 mit steigender Calciumbeladung ab. Dies deutet darauf hin, dass die Poren durch das Imprägnieren teilweise blockiert wurden, was mit den Ergebnissen aus der Literatur übereinstimmt.^[119] Die spezifische Oberfläche sinkt kontinuierlich von $303 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ bei Zeolith AgZSM-5 auf $170 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ bei Zeolith 6,0 Ca/AgZSM-5 (Tabelle 13). Außerdem nimmt das Porenvolumen ebenfalls ab von $0,19 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ bei Zeolith AgZSM-5 hin zu $0,11 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ bei Zeolith 6,0 Ca/AgZSM-5. Die Stickstoffphysisorptionsisothermen sind in Kapitel 8.2 dargestellt und entsprechen dem Typ I, welcher typisch ist für mikroporöse Zeolithe.^[105] Außerdem sind Hysteresen vom Typ H4 vorhanden, die bei Zeolith 6,0 Ca/AgZSM-5 jedoch schwach ausgeprägt ist. Diese H4-Hysteresen treten vor allem bei agglomerierten Zeolithkristallen auf, da sich zwischen den agglomerierten Kristalliten kleine Hohlräume bilden, die im mesoporösen Bereich liegen können. Die Agglomeration der Zeolithkristalle wurde nicht durch das Imprägnieren mit Calciumnitrat ausgelöst, da die Hysterese bereits bei der Physisorptionsisotherme von Zeolith AgZSM-5 vorhanden ist

Tabelle 13: Spezifische Oberfläche und Porenvolumen der mit Calciumnitrat imprägnierten Zeolithe.

Zeolith	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}]$	TPV [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]
AgZSM-5	303	0,19
2,0 Ca/AgZSM-5	242	0,16
4,1 Ca/AgZSM-5	211	0,14
6,0 Ca/AgZSM-5	170	0,11

Die EDX-Aufnahmen der drei mit Calcium imprägnierten Zeolithe sind in Abbildung 40 dargestellt. Anhand der Aufnahmen ist zu erkennen, dass Calcium bei allen drei Proben nicht makroskopisch heterogen auf der Zeolithoberfläche verteilt ist.

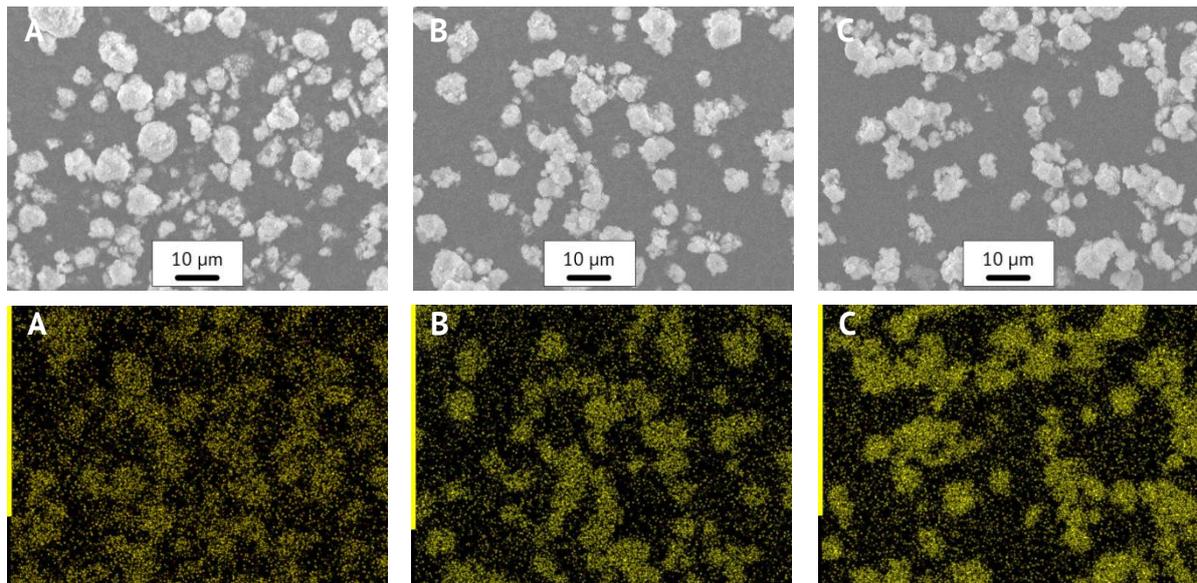


Abbildung 40: REM-Aufnahmen (oben) und EDX-Aufnahmen (unten) von Zeolith 2,0 Ca/AgZSM-5 (A), Zeolith 4,1 Ca/AgZSM-5 (B) und Zeolith 6,0 Ca/AgZSM-5 (C) (Vergrößerung x1.500). Regionen, in denen Calcium vorhanden ist, sind in gelber Farbe dargestellt.

Bei der temperaturprogrammierten Desorption von NH_3 treten bei AgZSM-5 und 6,0 Ca/AgZSM-5 jeweils zwei Signale auf, wohingegen die beiden Signale des mit Calcium imprägnierten Zeolithen jeweils sehr breit sind (Abbildung 41). Das Niedertemperatursignal, das durch die Desorption von schwach adsorbiertem Ammoniak hervorgerufen wird, wird durch das Imprägnieren mit Calcium von 275 °C hin zu einer höheren Temperatur im Bereich um 400 °C verschoben.^[108] CaO verursacht Desorptionssignale bei höheren Temperaturen als die meisten Zeolithe, was bei der Interpretation der sauren Zentren irreführend sein könnte.^[119,120] Das Hochtemperatursignal wird durch die Desorption von stark adsorbiertem Ammoniak an Säurezentren verursacht und liegt bei Zeolith AgZSM-5 in einem Bereich um 565 °C.^[108] Bei Zeolith 6,0 Ca/AgZSM-5 kann aufgrund der Breite des Signals ebenfalls kein klares Maximum des Desorptionssignals bestimmt werden, weshalb ein Bereich um 550 °C angegeben wird. Bei dem mit Calciumnitrat imprägnierten Zeolithen sind das Niedertemperatursignal und das Hochtemperatursignal gleich intensiv und gehen ineinander über. Diese Verbreiterung der beiden Signale durch das Imprägnieren mit Calcium ist literaturbekannt.^[119] Anhand der in diesem Experiment gewonnenen Daten lässt sich keine quantitative Aussage über den Rückgang der Säurestärke durch das Einbringen von CaO in das Zeolithgitter tätigen. Es scheint jedoch ein leichter Rückgang eingetreten zu sein.

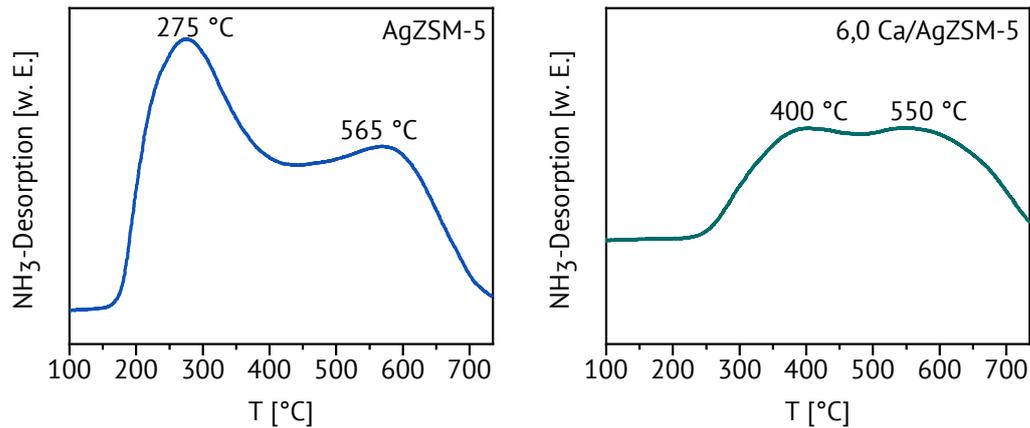


Abbildung 41: NH₃-TPD von Zeolith AgZSM-5 (links) und 6,0 Ca/AgZSM-5 (rechts) im Vergleich.

Abschließend wurden CO₂-TPD-Messungen durchgeführt, um Aussagen über die Auswirkung von CaO auf die Basizität von Zeolith AgZSM-5 tätigen zu können (Abbildung 42). Bei Zeolith AgZSM-5 tritt ein Desorptionssignal bei einer Temperatur von 123 °C auf, welches der Desorption von CO₂ von Hydroxy-Gruppen oder anderen Zentren mit schwacher bis mittlerer Basenstärke zugeordnet wird.^[110,112] Dieses Signal tritt auch bei den drei

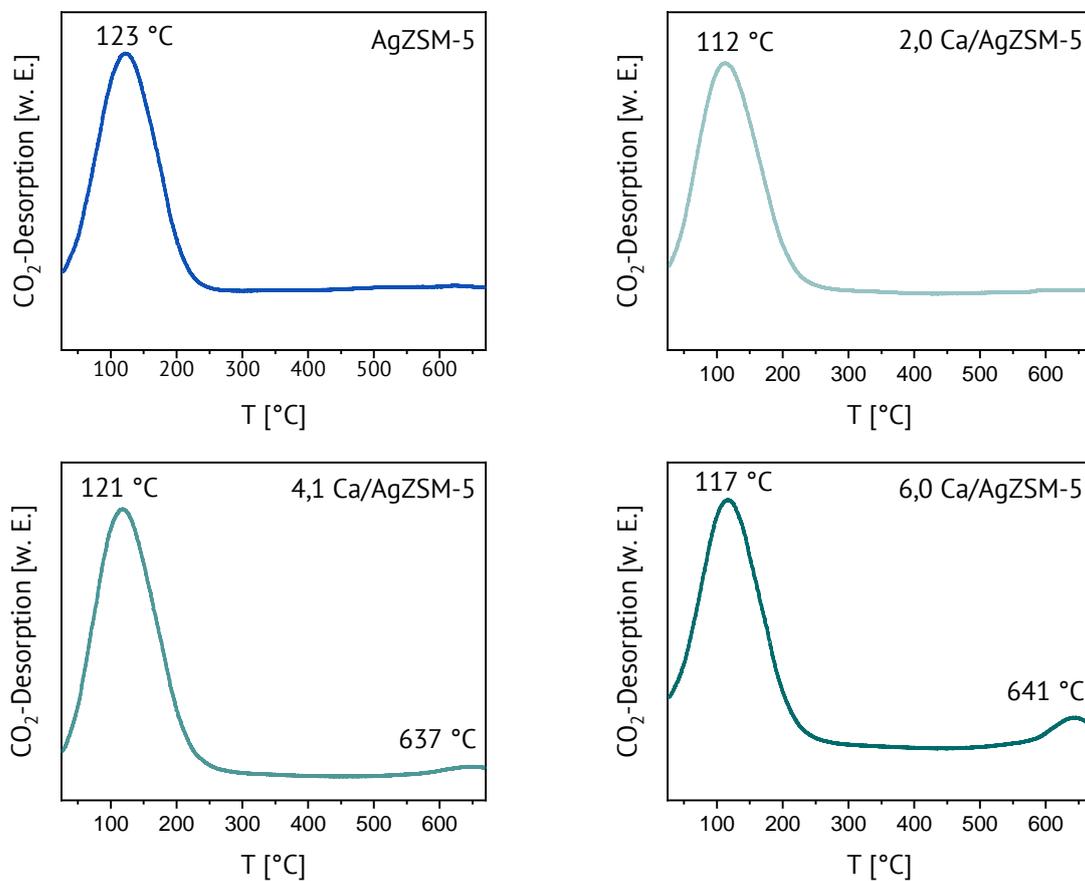


Abbildung 42: CO₂-TPD von Zeolith AgZSM-5 unbeladen und mit verschiedenen Mengen Calcium beladen.

mit CaO beladenen Proben auf, allerdings bei geringfügig niedrigeren Temperaturen. Bei Zeolith 2,0 Ca/AgZSM-5 tritt das Signal bereits bei einer Temperatur von 112 °C auf, während es bei Zeolith 4,1 Ca/AgZSM-5 erst bei 121 °C auftritt und bei Zeolith 6,0 Ca/AgZSM-5 bei einer Temperatur von 117 °C. Ein zusätzliches Signal, welches der Desorption von CO₂ von starken Basen zugeordnet wird, tritt bei Zeolith 4,1 Ca/AgZSM-5 bei 637 °C auf und bei Zeolith 6,0 Ca/AgZSM-5 bei 641 °C auf.^[112] Anhand der Ergebnisse der CO₂-Desorption wird gezeigt, dass starke Basenzentren erst bei einer Calcium-Beladung von 4,1 Gew.-% Ca auftreten.

Die Interpretation der Ergebnisse aus NH₃- und CO₂-TPD für Zeolith 6,0 Ca/AgZSM-5 legt nahe, dass die Säurestärke etwas reduziert wird und starke Basenzentren auftreten.

Das Imprägnieren von Zeolith AgZSM-5 mit unterschiedlichen Mengen an Calciumnitrat mithilfe der Trockenimprägnierung wurde erfolgreich durchgeführt. Durch das Imprägnieren und anschließende Kalzinieren wurde die Zeolithstruktur nicht beeinträchtigt und es konnte gezeigt werden, dass bei allen drei imprägnierten Zeolithen Calcium nicht makroskopisch heterogen auf dem Zeolith vorliegt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass starke Basezentren ab einer Calciumbeladung von 4,1 Gew.-% auftreten. Um die Auswirkung des in das Zeolithgitter eingebrachten CaO auf die Silberfreisetzung zu untersuchen, müssen anschließend Leaching-Tests durchgeführt werden.

3.3.3 Imprägnierung mit Magnesium⁵

Die Imprägnierung von silberbeladenem ZSM-5-Zeolith mit Magnesiumnitrat soll, wie auch bei der Imprägnierung mit Calcium (vgl. Kapitel 3.3.2), die Silberfreisetzung verlangsamen und dazu beitragen, dass die pH-Werte in Anwesenheit von saurem Speichel nicht zu stark absinken. Dazu wurde Zeolith AgZSM-5 mittels Trockenimprägnierung mit verschiedenen Mengen an Magnesiumnitrat imprägniert und anschließend kalziniert. Durch den Kalziniervorgang wird basisches Magnesiumoxid gebildet. Es wurden Zeolithe mit 2,0 Gew.-% (2,0 Mg/AgZSM-5), 4,0 Gew.-% (4,0 Mg/AgZSM-5) und 5,3 Gew.-% (5,3 Mg/AgZSM-5) Magnesiumbeladung synthetisiert.

⁵ Teile der vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des Berichts zum Forschungspraktikum von Lars Schmitt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der imprägnierten Zeolithe sind in Abbildung 43 dargestellt. Nach der Imprägnierung und dem Kalzinieren ist die MFI-Gitterstruktur erhalten geblieben und es treten keine zusätzlichen Reflexe von kristallinem Magnesiumoxid auf. Die Abwesenheit dieser Reflexe deutet auf eine hohe Dispersion von MgO auf den Zeolithen hin.

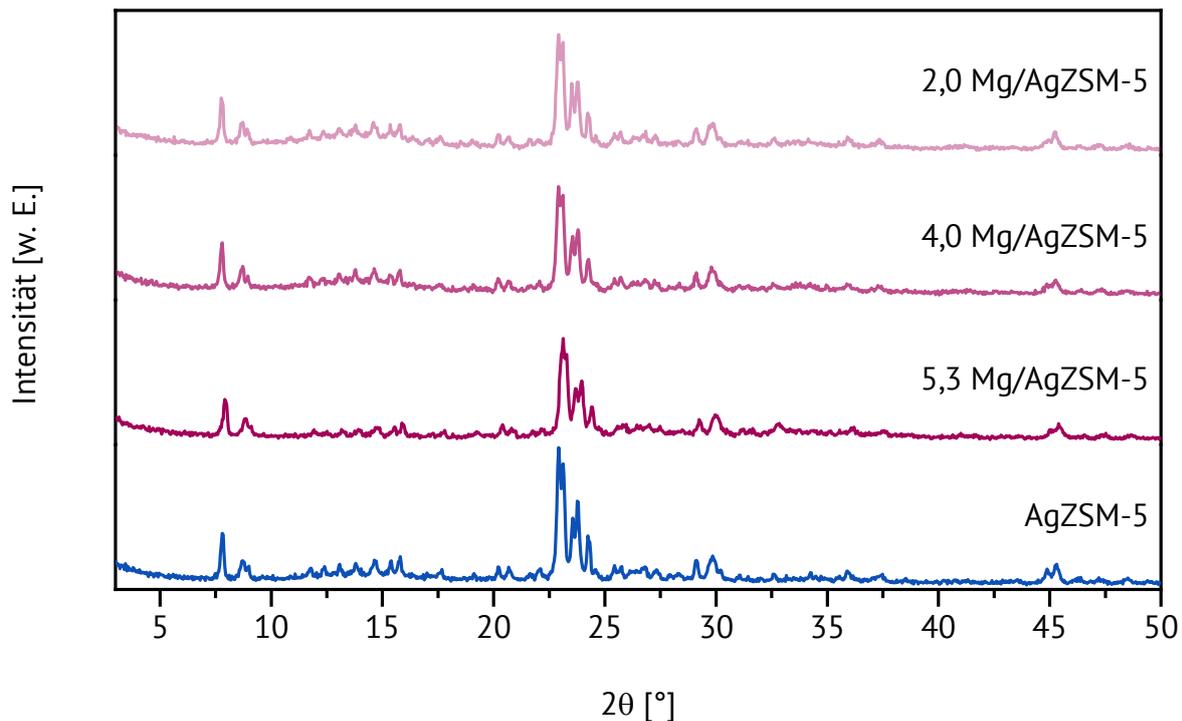


Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Magnesium imprägnierten Zeolithe AgZSM-5.

Die mit Magnesiumnitrat imprägnierten Zeolithe zeigen eine für Zeolithe typische Typ I-Isotherme (vgl. Kapitel 8.2).^[105,121] Außerdem treten Hysteresen vom Typ H4 auf, welche häufig bei aggregierten Zeolithen vorkommen. Durch die Agglomeration der Zeolithpartikel bilden sich zwischen den einzelnen Kristalliten kleine Hohlräume, die im mesopörosen Bereich liegen können. Wie bei den mit Calciumnitrat imprägnierten AgZSM-5-Zeolithen in Kapitel 3.3.2 bereits beobachtet wurde, nehmen die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen mit steigender Magnesiumbeladung ab (Tabelle 14). Allerdings nimmt die spezifische Oberfläche von Zeolith 4,0 Mg/AgZSM-5 zu Zeolith 5,3 Mg/AgZSM-5 nur geringfügig ab und das Porenvolumen bleibt unverändert. Bei der Imprägnierung des Zeolithen mit 2,0 Gew.-% bzw. 4,0 Gew.-% Magnesium sinken die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen deutlich ab, im Vergleich zu dem nicht imprägnierten Zeolithen.

Die Abnahme des Porenvolumens wird durch MgO verursacht, welches die Poren teilweise blockiert.

Tabelle 14: Spezifische Oberfläche und Porenvolumen der mit Magnesium imprägnierten Zeolithe.

Zeolith	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	TPV [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
AgZSM-5	303	0,19
2,0 Mg/AgZSM-5	247	0,16
4,0 Mg/AgZSM-5	196	0,12
5,3 Mg/AgZSM-5	192	0,12

Anhand der EDX-Aufnahmen (Abbildung 44) ist deutlich zu erkennen, dass bei allen drei imprägnierten Zeolithen das Magnesium nicht makroskopisch heterogen verteilt auf der Zeolithoberfläche vorliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen, die eine Abwesenheit der Reflexe von MgO zeigen.

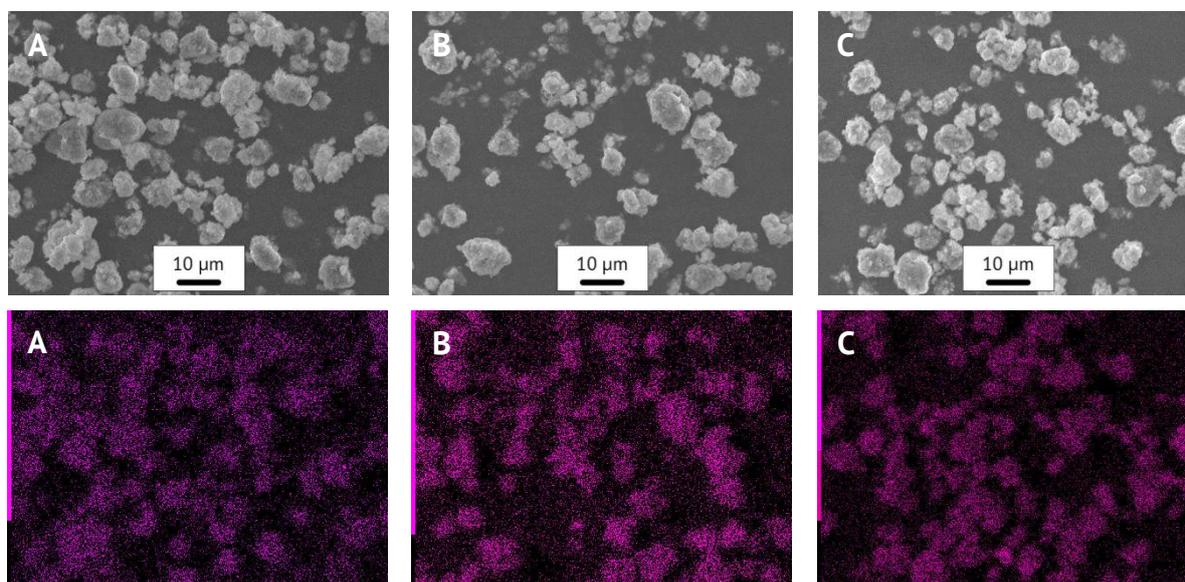


Abbildung 44: REM-(oben) und EDX-Aufnahmen (unten) von Zeolith 2,0 Mg/AgZSM-5 (A), Zeolith 4,0 Mg/AgZSM-5 (B) und Zeolith 5,3 Mg/AgZSM-5 (C) (Vergrößerung x1.500). Regionen, in denen Magnesium vorhanden ist, sind in lila Farbe dargestellt.

In den NH_3 -TPD-Messungen in Abbildung 45 sind bei allen Messungen jeweils ein Niedertemperatursignal und ein breites Hochtemperatursignal zu erkennen. Bei dem Niedertemperatursignal handelt es sich um NH_3 , welches schwach gebunden ist, z.B. an Silanol-

Gruppen, während das Hochtemperatursignal durch stark gebundenes NH_3 an Säurezentren hervorgerufen wird.^[108] Das Niedertemperatursignal von Zeolith AgZSM-5 tritt bei einer Temperatur von 275 °C auf, während es bei den mit Magnesium beladenen Zeolithen bereits bei Temperaturen von 221 °C bei 4,0 Mg/AgZSM-5 bzw. 243 °C bei 5,3 Mg/AgZSM-5 und 245 °C bei 2,0 Mg/AgZSM-5 zu beobachten ist. Auch das Hochtemperatursignal wird durch die Anwesenheit von MgO hin zu geringeren Temperaturen verschoben. Auch hier ist die Verschiebung von einem Bereich um 565 °C bei Zeolith AgZSM-5 hin zu einem Bereich um 520 °C bei den imprägnierten Zeolithen nur gering. Zwischen den einzelnen imprägnierten Zeolithen gibt es nahezu keinen Unterschied bei der Temperatur des Hochtemperatursignals. Es scheint jedoch die Intensität des Hochtemperatursignals durch MgO im Vergleich zu Zeolith AgZSM-5 abzunehmen. Die Verringerung der Signalstärke und die leichte Verschiebung hin zu geringeren Temperaturen deuten auf eine leichte Abschwächung der Säurestärken durch Magnesiumoxid an. Zwischen den

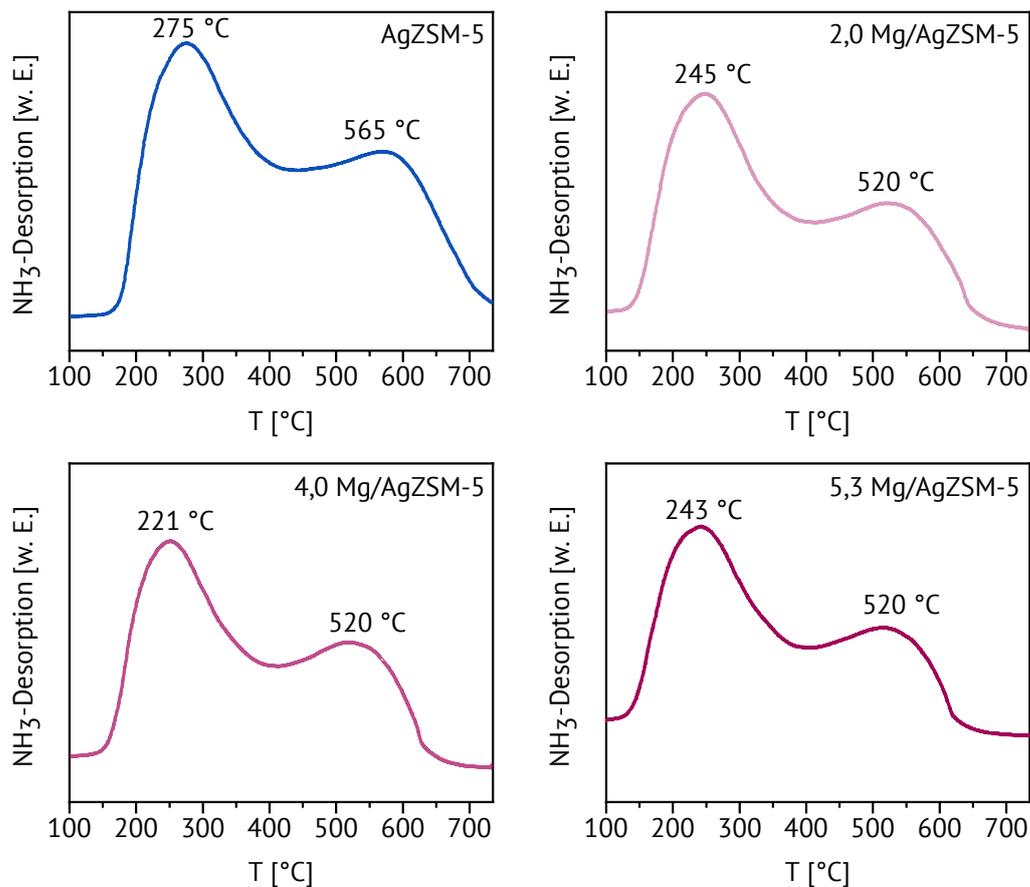


Abbildung 45: NH_3 -TPD von Zeolith AgZSM-5 unbeladen und mit unterschiedlich hoher Magnesiumbeladung.

imprägnierten Zeolithen selbst ist kein deutlicher Unterschied bei beiden Signalen zu erkennen. In den Arbeiten von *Long et al.*^[121] und *Mao et al.*^[122] wurde jeweils Zeolith HZSM-5 mit verschiedenen Mengen an Magnesium imprägniert und es wurden Abschwächungen der Säurezentren anhand der NH₃-TPD-Messungen bereits bei 1,41 Gew.-% bzw. 2,5 Gew.-% Magnesiumoxid beobachtet.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass MgO erfolgreich unter Erhalt der Gitterstruktur in das Zeolithgitter von Zeolith AgZSM-5 eingebracht wurde. Außerdem deutet die Abnahme des spezifischen Porenvolumens darauf hin, dass MgO auch in den Poren vorliegt. Die Ergebnisse der NH₃-TPD lassen den Rückschluss zu, dass die Säurestärke im Zeolith leicht abgeschwächt wurden. Um eine Aussage über den Einfluss des MgO auf die Silberfreisetzung aus dem Zeolithen treffen zu können, müssen anschließend Leaching-Tests durchgeführt werden.

3.3.4 Reduktion von Silber im H₂-Strom⁶

In diesem Kapitel soll das im Zeolithgerüst von AgZSM-5 ionisch gebundene Silber mit Wasserstoff zu metallischem Silber reduziert werden. Dadurch soll das Auswaschen von Silber in Form von Ag⁺-Ionen verlangsamt und somit die Langzeitverfügbarkeit des Silbers verbessert werden. Es wird die Bildung großer Silberpartikel angestrebt, da angenommen wird, dass größere Partikel über einen längeren Zeitraum die Ag⁺-Ionen freisetzen als kleine Silberpartikel. Hierzu wurde Zeolith AgZSM-5 bei verschiedenen Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert. Die in der Zeolithschüttung erreichten Temperaturen sind im Index der Probenbezeichnung angegeben.

Bei der temperaturprogrammierten Reduktion von Zeolith AgZSM-5 treten zwei Signale auf (Abbildung 46). Das erste Signal erreicht das Maximum bei einer Temperatur von 117 °C und das zweite Signal erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 265 °C bis 330 °C. Das erste Signal wird der Reduktion von Ag⁺ zu Ag_mⁿ⁺-Clustern zugeordnet.^[4,58,84]

⁶ Teile der vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil des Berichts zum Forschungspraktikum von Timo Trauth.

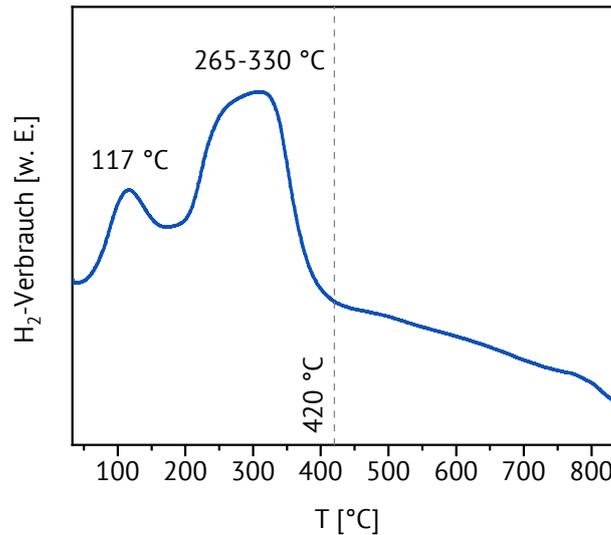


Abbildung 46: Temperaturprogrammierte Reduktion von Zeolith AgZSM-5.

Diese Ag_m^{n+} -Cluster werden bei dem zweiten Signal zu metallischem Silber oder zu Ag_m -Clustern mit wenigen Ag-Atomen reduziert.^[58,84] Die Reduktion des Silbers in Zeolith AgZSM-5 ist bei einer Temperatur von 420 °C vollständig abgeschlossen (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 46). Aufgrund der hohen negativen Ladungsdichte innerhalb des Zeolithgerüsts kann metallisches Silber zur äußeren Oberfläche des Zeoliths wandern.^[123] Außerdem kann das durch den Wasserstoffstrom reduzierte metallische Silber mit Ag^+ -Ionen zu geladenen Silberspezies aggregieren.^[61,123] Aufgrund der Ergebnisse aus der temperaturprogrammierten Reduktion wurde das Silber in Zeolith AgZSM-5 zunächst bei einer Temperatur von 420 °C reduziert. Die Temperatur wurde in den folgenden Durchgängen erhöht auf 484 °C, 523 °C, 529 °C oder 589 °C. Hierbei handelt es sich um die Temperaturen, die während des Versuchs in der Zeolithschüttung gemessen wurden.

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen im Wasserstoffstrom behandelten Zeolithe (Abbildung 47) ist zu erkennen, dass die MFI-Gitterstruktur von Zeolith ZSM-5 erhalten geblieben ist. Ab einer Temperatur von 484 °C treten Reflexe bei $2\theta = 38,1^\circ$ und $44,3^\circ$ auf. Diese grau hinterlegten Reflexe werden metallischem Silber zugeordnet.

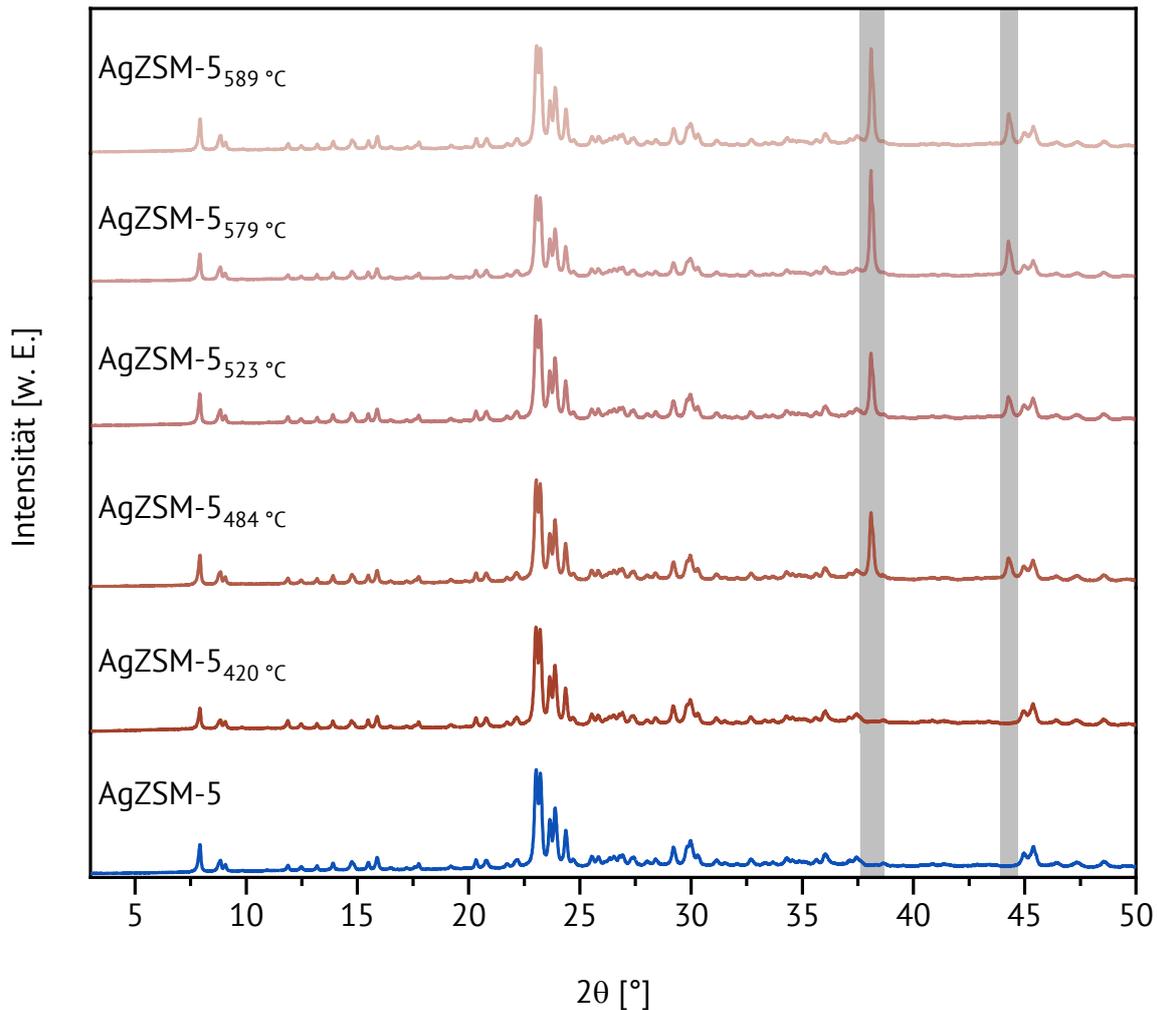


Abbildung 47: Röntgenpulverdiffraktogramme der im Wasserstoffstrom behandelten AgZSM-5-Zeolithe. Die beiden Reflexe von elementarem Silber sind grau hinterlegt.

Die Bestimmung der Kristallitgröße von Silber wurde mittels Scherrer-Gleichung durchgeführt (Tabelle 15). Bei den Zeolithen AgZSM-5 und AgZSM-5_{420 °C} konnten die Kristallitgrößen von Silber nicht mit dieser Methode bestimmt werden. Die kleinsten Silberkristallite wurden mit einer Größe von 44,3 nm bei einer Reduktionstemperatur von 484 °C gebildet und die größten Silberkristallite bei der Reduktion bei einer Temperatur von 589 °C (48,9 nm). Anhand der Ergebnisse kann gezeigt werden, dass bei höheren Reduktionstemperaturen größere Silberkristallite gebildet werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Tsutsumi et al.*^[124] und bestätigt den Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Größe der Silberkristallite.

Tabelle 15: Bestimmung der Kristallitgröße von metallischem Silber mithilfe der Scherrer-Gleichung bei $2\theta = 38,1^\circ$.

Zeolith	$d_{P,Ag} (2\theta=38,1^\circ)$ [nm]
AgZSM-5 _{589 °C}	48,9
AgZSM-5 _{579 °C}	48,8
AgZSM-5 _{523 °C}	45,9
AgZSM-5 _{484 °C}	44,3

Die EDX-Aufnahmen von Zeolith AgZSM-5_{579 °C} zeigen, dass das Silber nach der Reduktion bei einer Temperatur von 579 °C nicht makroskopisch heterogen auf dem Zeolithen verteilt vorliegt (Abbildung 48).

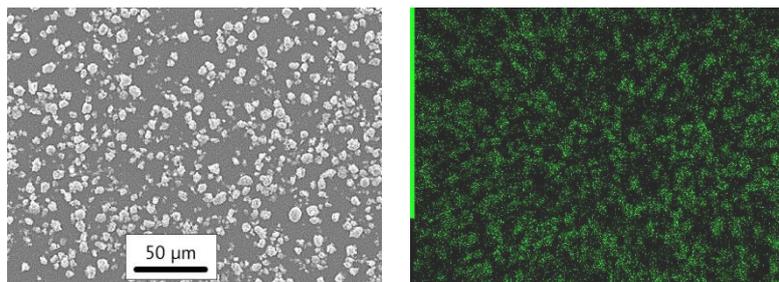


Abbildung 48: REM- (links) und EDX-Aufnahme (rechts) von Zeolith Ag-ZSM-5_{579 °C} (Vergrößerung x500). Regionen, in denen Silber vorhanden ist, sind in grüner Farbe dargestellt.

Silber in Zeolith AgZSM-5 konnte im H₂-Strom bei verschiedenen Temperaturen erfolgreich reduziert werden. Dabei ist die Zeolithstruktur des Trägermaterials erhalten geblieben. Mittels Reduktion im H₂-Strom wurden Partikel mit einer Größe von 44,3 nm bis 48,9 nm gebildet. Je höher die Reduktionstemperatur gewählt wurde, umso größer wurden die gebildeten Silberpartikel. Da für die spätere Anwendung große Silberpartikel benötigt werden, sollte die Reduktion bei entsprechend hoher Temperatur durchgeführt werden.

3.4 Leaching-Tests

Um eine antimikrobielle Aktivität des mit Zeolith AgZSM-5 gefüllten PPSU zu erreichen, müssen Ag⁺-Ionen aus dem Zeolith durch den Kunststoff an die Oberfläche gelangen. Es

ist dabei wichtig zu wissen, welche Menge an Silber pro Zeiteinheit freigesetzt wird. Aus diesem Grund wurden Leaching-Tests durchgeführt. Es gilt jedoch zu beachten, dass die Silberfreisetzung auch von der Zusammensetzung des Mediums abhängig ist, da Ag^+ -Ionen an anorganische Liganden wie Chlorid, Sulfid oder Thiol-Gruppen binden.^[125] Diese Verbindungen fallen zum Teil als schwer lösliche Salze aus und beeinflussen die Silberfreisetzung.^[65] Daher können die bei diesen Leaching-Tests erzielten Ergebnisse nicht ohne weiteres auf andere Umgebungen übertragen werden. In dieser Arbeit wurde 5 Vol.-% HNO_3 verwendet, um die Ag^+ -Ionen in Lösung zu halten.

3.4.1 Silberdiffusion durch PPSU-Folie

Zunächst wurde untersucht, ob die Ag^+ -Ionen durch PPSU diffundieren können. Von diesem Diffusionsverhalten ist es abhängig, ob nur die Zeolithe an der Oberfläche zu einer antimikrobiellen Wirkung beitragen oder auch Silber aus den Zeolithen im Inneren des Verbundmaterials. Damit eine Diffusion von Silber stattfinden kann, wird ein Gegenion benötigt. Aus diesem Grund wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem sich in einem Gefäß eine 0,1 M AgNO_3 -Lösung und in dem anderen Gefäß eine 0,1 M HNO_3 -Lösung befand. Die beiden Flüssigkeiten wurden durch eine 100 μm bzw. 76,2 μm dicke PPSU-Folie getrennt. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 49 dargestellt. Bei der dünne-

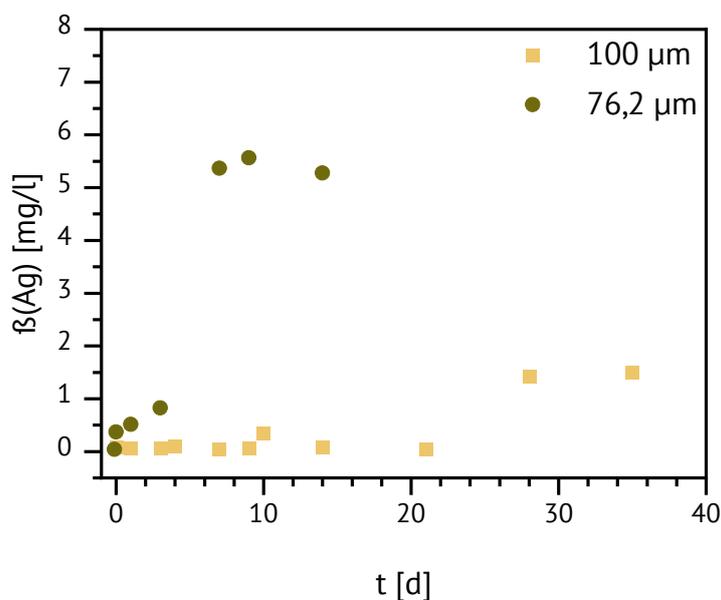


Abbildung 49: Silberkonzentration nach der Diffusion durch zwei unterschiedlich dicke PPSU-Folien.

ren Folie steigt die Silberkonzentration von 0,4 mg/l nach 0 Tagen kontinuierlich an und erreicht nach 14 Tagen eine Konzentration von 5,3 mg/l. Die 100 µm dicke PPSU-Folie lässt zu Beginn eine deutlich geringere Silbermenge hindurch diffundieren. Zu Beginn des Experiments beträgt die Silberkonzentration 0,1 mg/l und steigt zunächst nur geringfügig an. Erst nach 28 Tagen steigt die Silberkonzentration auf 1,4 mg/l und erreicht nach 35 Tagen ein Maximum mit einer Silberkonzentration von 1,5 mg/l.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch beide PPSU-Folien Silber hindurch diffundiert. Jedoch ist eine Abhängigkeit von der Dicke der PPSU-Folie zu erkennen. Während bei der dünneren Folie von Beginn an eine höhere Silbermenge hindurchdiffundiert, ist bei der 100 µm PPSU-Folie erst nach 28 Tagen ein deutlicher Durchtritt der Ag⁺-Ionen zu erkennen. Dies lässt für das Verbundmaterial aus AgZSM-5 und PPSU vermuten, dass zunächst das Silber aus den Zeolithen an der Kunststoffoberfläche freigesetzt wird und erst nach einiger Zeit das Silber aus den unteren Schichten. Dieser zeitversetzte Silberaustritt hätte einen positiven Effekt auf die Langzeitabgabe des Silbers.

3.4.2 Leaching-Tests des Verbundmaterials aus AgZSM-5 und PPSU

Bei diesem Versuch wurde das Austreten des Silbers aus dem mit Zeolith AgZSM-5 gefüllten PPSU untersucht. Außerdem wurde dabei untersucht, ob es einen Unterschied zwischen dem gefüllten PPSU-Granulat, dem gefüllten PPSU-Filament und den Stäbchen aus dem 3D-Drucker beim Leachingverhalten gibt. Alle drei Vergleichsproben hatten eine identische Masse von 42,0 mg. Bei einem Vorversuch wurde gezeigt, dass Ag⁺-Ionen durch eine PPSU-Folie diffundieren können (vgl. Kapitel 3.4.1) und somit nicht nur Silber aus den äußeren Zeolithpartikeln freigesetzt wird, sondern auch Silber aus weiter innen liegenden Zeolithpartikeln durch das PPSU diffundieren kann. Die freigesetzte Silberkonzentration ist in Abbildung 50 dargestellt. Über die gesamte Versuchsdauer wurde bei Stäbchen aus dem 3D-Drucker am meisten Silber freigesetzt. Nach 42 Tagen lag diese bei 1,7 mg/l, was einer Freisetzung von 9,6 % des in der Probe vorhandenen Silbers entspricht. Das gefüllte PPSU-Granulat hat nach einem Tag die geringste Silbermenge der drei untersuchten Spezies freigesetzt (1,9 %). Nach 42 Tagen ist die freigesetzte Silbermenge mit 4,5 % des Silbers nur etwas geringer als die aus dem Filament freigesetzte Menge (4,9 %). Das unterschiedliche Verhalten bei der Silberfreisetzung ist vermutlich auf

die größere Oberfläche des Stäbchens aus dem 3D-Drucker im Vergleich zum Filament und Granulat zurückzuführen.

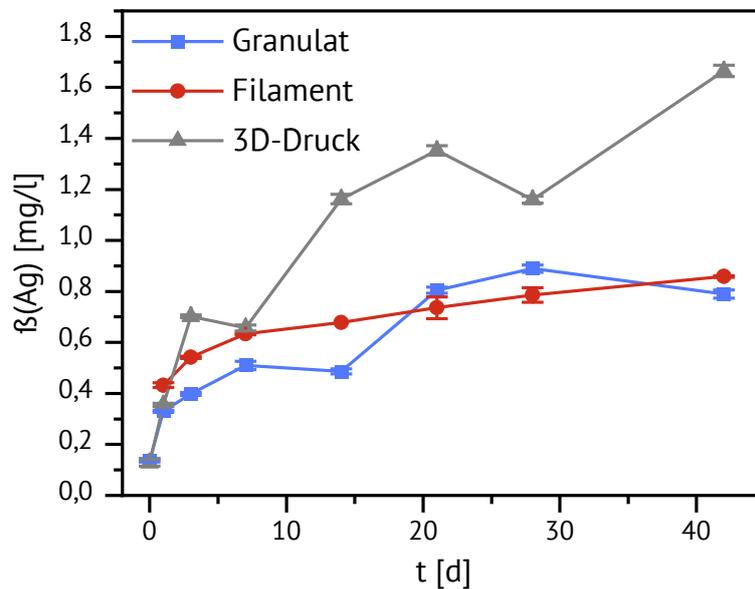


Abbildung 50: Vergleich der ausgetretenen Silbermenge der drei Vergleichsproben.

Durch das Einbetten von Zeolith AgZSM-5 in die PPSU-Matrix wurde eine Verringerung der Freisetzungsgeschwindigkeit erwartet, da der Widerstand für die Diffusion der Ag^+ -Ionen durch die Polymermatrix erhöht ist.^[89]

3.4.3 Leaching-Tests der silylierten Zeolithe

Bei diesen Tests wurde der Einfluss der Silylierung von Zeolith AgZSM-5 auf die Silberfreisetzung untersucht. Es sollte untersucht werden, ob die Silylierung den Austritt verlangsamt und ob die Anzahl der Silylierungsschritte darauf einen Einfluss hat. Dafür wurden die Zeolithe in 5 Vol.-% HNO_3 gegeben, die alle 24 h erneuert und mittels AAS hinsichtlich der freigesetzten Silbermenge analysiert wurde. Die in Abbildung 51 gezeigten Ergebnisse zeigen die prozentual freigesetzte Silbermenge bezogen auf die im jeweiligen Zeolith vorhandene Silbermenge. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei allen vier Zeolithen nach dem ersten Tag bereits ein Großteil des Silbers aus dem Zeolith diffundiert ist und an Tag zwei und drei kaum noch Silber austritt. Am ersten Tag setzen Zeolith AgZSM-5 und Zeolith AgZSM-5_{S2} bereits 72 % bzw. 71 % Silber frei, gefolgt von Zeolith AgZSM-5_{S3} mit 70 %. Zeolith AgZSM-5_{S1} hat mit 66 % nach einem Tag die geringste Silberfreisetzung.

Am zweiten Tag ist die Silberfreisetzung von Zeolith AgZSM-5_{S1} mit 1 % erneut am geringsten, während bei den anderen drei Zeolithen jeweils 2 % Silber freigesetzt wird. Am dritten Tag wird bei allen vier untersuchten Zeolithen kein Silber mehr freigesetzt, obwohl sich rechnerisch noch Silber in den jeweiligen Zeolithen befindet. Allerdings scheint dies nicht mehr zugänglich zu sein.

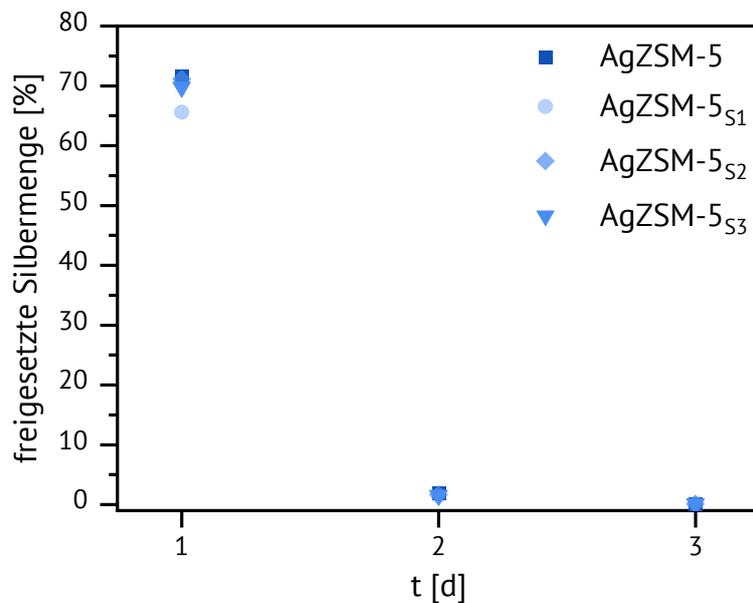


Abbildung 51: Bei den Leaching-Tests freigesetzte Silbermenge bezogen auf die im jeweiligen Zeolithen vorhandene Silbermenge.

Die Ergebnisse der Leaching-Tests zeigen, dass die silylierten Silberzeolithe weniger Silber freisetzen als der unbehandelte Zeolith AgZSM-5. Bei den drei silylierten Zeolithen ist der Unterschied zwischen einfach, zweifach und dreifach durchgeführter Silylierung jedoch gering. Am wenigstens Silber setzt der einfach silylierte Zeolith AgZSM-5_{S1} frei, obwohl das Porenvolumen mit $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ minimal größer ist als das Porenvolumen des dreifach silylierten Zeolithen AgZSM-5_{S3}. Jedoch weist der einfach silylierte Zeolith AgZSM-5_{S1} das höchste $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der drei silylierten Zeolithe auf (16,6) und setzt am wenigsten Silber frei, während Zeolith AgZSM-5_{S2} im Vergleich das geringste $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis aufweist (15,3) und am meisten Silber freisetzt. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass bei der Oberflächenpassivierung die Menge an aufgebrachtem Silizium, welche das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis erhöht, einen größeren Effekt auf die Silberfreisetzung hat als die Verringerung des Porenvolumens. Dies bestätigt erneut die Ergebnisse der Literatur, dass bei

dem ersten Silylierungsschritt hohe Passivierungseffekte erzielt werden und bei weiteren Silylierungszyklen die Passivierung wieder abnimmt.^[49]

3.5 Antimikrobielle Wirkung der silberhaltigen Materialien⁷

3.5.1 Wachstum von *E. coli* in Abhängigkeit der Zeolithkonzentration

In diesem Kapitel soll die antimikrobielle Wirkung der mit Silberionen getauschten Zeolithe gegen *Escherichia coli* (*E. coli*) untersucht werden. Hierzu wurden einige silbermodifizierte Zeolithe vom Typ Beta und ZSM-5 ausgesucht und jeweils die Masse der Materialien bestimmt, die notwendig ist, um das Wachstum von *E. coli*-Bakterien zu stoppen. Als Nährmedium zur Kultivierung von *E. coli* wurde LB-Medium verwendet. Das Wachstum der Bakterien in dem Nährmedium wurde anhand der optischen Dichte der Lösung bestimmt, in dem die Lichtstreuung bei einer Wellenlänge von 600 nm gemessen wurde (OD₆₀₀-Messungen).^[126] Bei hohen OD₆₀₀-Werten ist die Lösung aufgrund der hohen Anzahl an Bakterien getrübt und bei niedrigen OD₆₀₀-Werten ist die optische Dichte der zu untersuchenden durch eine geringe Anzahl an Bakterien in der Lösung gering.

Zunächst wurden Vorversuche durchgeführt, um die benötigte Menge an silbermodifiziertem Zeolith abschätzen zu können, die für eine antibakterielle Wirkung gegen *E. coli* benötigt wird. Hierzu wurde silberhaltiger Zeolith mit einer Konzentration von 2 mg/ml, 1 mg/ml und 0 mg/l in LB-Medium angesetzt und mit *E. coli* versetzt. Zusätzlich wurde je eine Vergleichsgruppe ohne *E. coli* angesetzt. Nach 24-stündiger Inkubationszeit wurden OD₆₀₀-Messungen durchgeführt, um das Zellwachstum der *E. coli*-Bakterien zu bestimmen. Allerdings verursachen Zeolithpartikel im LB-Medium auch eine Trübung und erhöhen demzufolge die optische Dichte der Lösung, obwohl die Anzahl an Bakterien gering ist. Aus diesem Grund wurden die Suspensionen zusätzlich auf LB-Agarplatten ausplattiert und für 24 h inkubiert. Wird ein hoher OD₆₀₀-Wert gemessen, obwohl auf den Agarplatten keine Kolonien gebildet wurden, zeigt dies, dass die hohe optische Dichte durch den Zeolithen und nicht durch eine hohe Anzahl an Bakterien verursacht wurde.

Die optische Dichte der Versuchsreihe von Proben mit und ohne *E. coli*-Bakterien ist in Abbildung 52 dargestellt. Wie zu erwarten war, wurde bei der Kontrollgruppe ohne Zugabe von AgZSM-5 mit *E. coli* die höchste optische Dichte gemessen und ohne Zugabe

⁷ Die Ergebnisse in diesem Kapitel entstanden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Biol. Sophie Möhring.

von *E. coli* die geringste. Die optische Dichte der Suspension mit einer AgZSM-5-Konzentration von 2 mg/ml ist deutlich höher als die der Suspension mit einer Zeolithkonzentration von 1 mg/ml. Allerdings sind die Unterschiede mit und ohne *E. coli*-Zugabe zwischen den Suspensionen mit 1 mg/l und 2 mg/l gering. Um die optische Dichte des Bakterienwachstums ohne die Trübung durch die Zeolithe zu betrachten, werden die Messwerte hintergrundbereinigt.

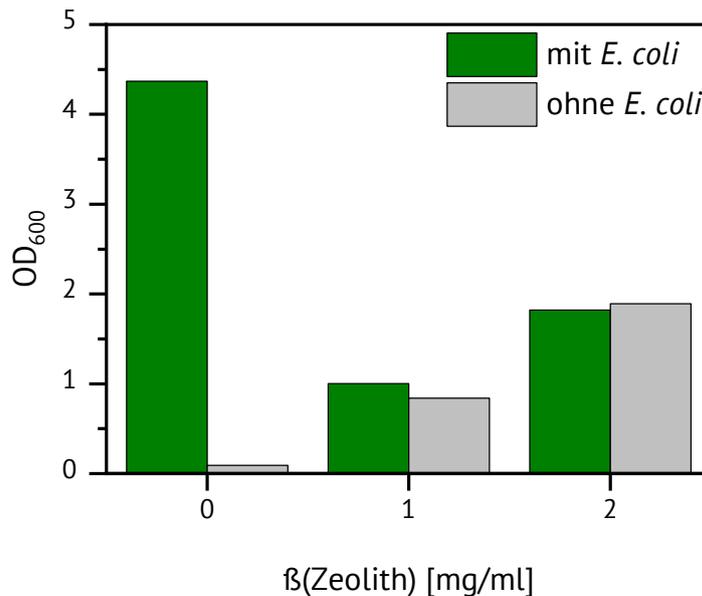


Abbildung 52: OD₆₀₀-Messungen des Vorversuchs mit und ohne Zugabe von *E. coli*.

Wird der OD₆₀₀-Wert der Messung ohne *E. coli* von den Messwerten mit *E. coli* abgezogen, ergeben sich die hintergrundkorrigierten Werte (Abbildung 53). Hier wird noch einmal deutlich, dass bei einer Zeolithkonzentration von 1 mg/ml nur 3,8 % der Bakterien gewachsen sind, im Vergleich zu der Kontrollgruppe ohne Zeolithzugabe. Bei einer Zeolithkonzentration von 2 mg/ml hat trotz erhöhter OD₆₀₀-Werte (vgl. Abbildung 52) kein Bakterienwachstum stattgefunden (-1,6 %). Da die optische Dichte der Kontrollgruppe ohne Zugabe von *E. coli* um 0,07 höher ist als die optische Dichte der mit *E. coli* versetzten Proben, ist der negative hintergrundkorrigierte Wert zustande gekommen.

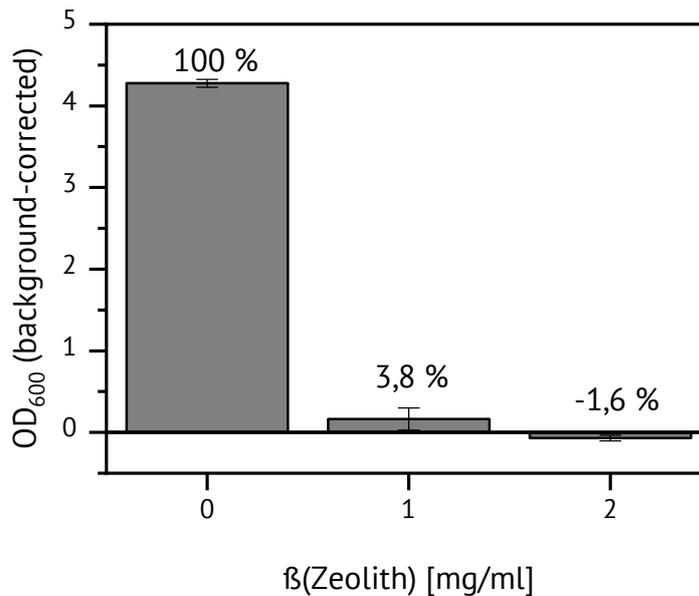


Abbildung 53: Hintergrundkorrigierte OD₆₀₀-Messwerte der Vorversuche.

Auf den LB-Agarplatten wurden nach 24-stündiger Inkubationszeit auf den beiden Platten mit Silberzeolith keine Kolonien beobachtet, während sich bei der Kontrollgruppe ohne Silberzeolith ein Bakterienrasen bildete (Abbildung 54). Trotz der anfänglich gemessenen hohen optischen Dichte der Silberzeolith-Suspension fand kein Bakterienwachstum auf den LB-Agarplatten statt.

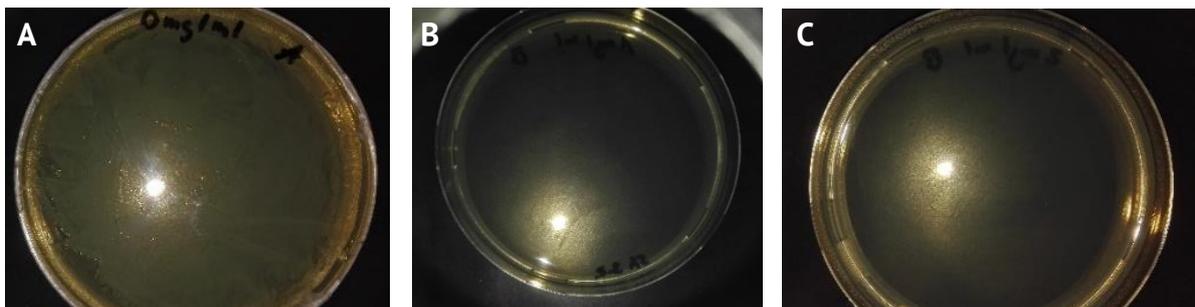


Abbildung 54: LB-Agarplatten nach der Inkubation von silberhaltigem Zeolith in LB-Medium mit einer Konzentration von (A) 0 mg/ml, (B) 1 mg/ml und (C) 2 mg/ml.

Die Ergebnisse der OD₆₀₀-Messungen in Kombination mit dem Ausplattieren auf LB-Agarplatten bestätigen die Anfangsvermutung, dass die Zeolithkonzentration im LB-Medium einen Einfluss auf die optische Dichte hat. Daher muss bei der Bewertung der OD₆₀₀-Messungen immer die Zeolithkonzentration mitberücksichtigt werden.

Für die weiteren Untersuchungen wurden Konzentrationsreihen in 96-Loch-Mikrotiterplatten angesetzt, um die Konzentration besser bestimmen zu können, ab welcher der jeweilige Silberzeolith antibakteriell gegen *E. coli* wirkt. Zunächst wird Zeolith NH₄Beta mit Zeolith AgBeta_{60 °C, 3×2 h} verglichen (Abbildung 55). Bei Zeolith NH₄Beta ist die optische Dichte durchgängig hoch. Folglich zeigt dieser Zeolith ohne Silber keine antibakterielle Wirkung gegen *E. coli*. Die optische Dichte der Probe mit Zeolith AgBeta_{60 °C, 3×2 h} ist hingegen zunächst hoch, fällt aber ab einer Konzentration von 250 µg/ml auf einen Wert von 0,01 ab und steigt auch bei höheren Konzentrationen nur geringfügig auf einen Wert von 0,09 an. Dies belegt, dass bei dem Zeolithen AgBeta_{60 °C, 3×2 h}, welcher mit 7,9 Gew.-% Silber beladen ist, eine antibakterielle Wirkung gegen *E. coli* ab einer Konzentration von 250 µg/ml vorliegt.

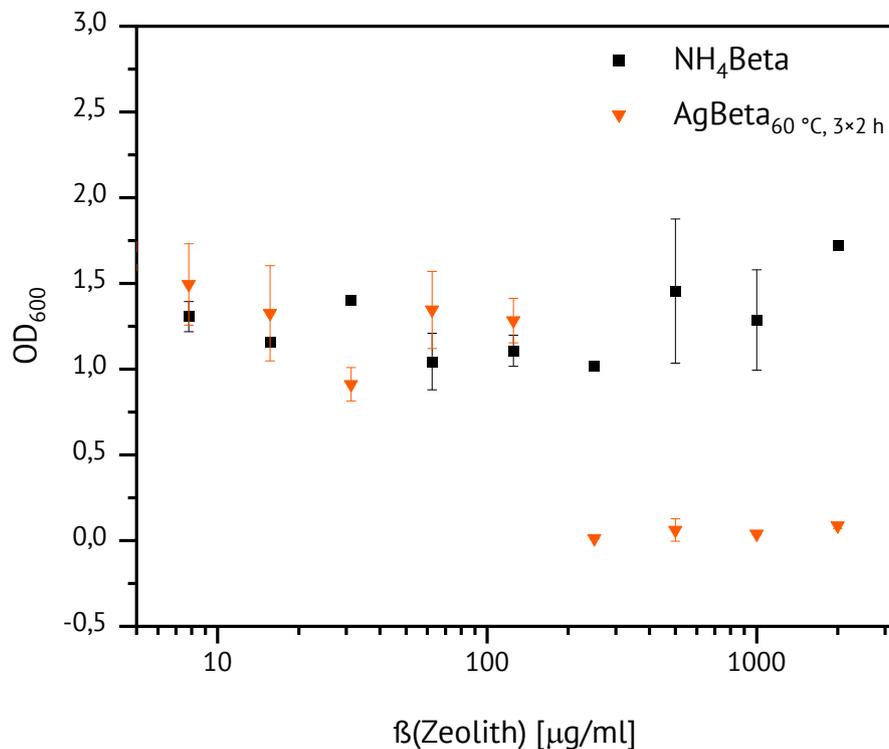


Abbildung 55: OD₆₀₀-Messwerte in Abhängigkeit der Zeolithkonzentrationen von Zeolith NH₄Beta und Zeolith AgBeta_{60 °C, 3×2 h}.

Auch bei dem Vergleich von Zeolith NH₄ZSM-5 mit Zeolith AgZSM-5_{60 °C, 3×2 h} und AgZSM-5_{40 °C, 2×3 h} ist zu erkennen, dass die optische Dichte der Probe mit Zeolith NH₄ZSM-5 über die gesamte Konzentrationsreihe hinweg hoch ist und infolgedessen keine antibakterielle Wirkung gegen *E. coli* auftritt (Abbildung 56). Bei geringen Zeolithkonzentrationen

ist die optische Dichte der Probe mit Zeolith AgZSM-5_{60 °C, 3×2 h} höher als die von Zeolith AgZSM-5_{40 °C, 2×3 h}. Die optische Dichte der Proben beider Zeolithe verringert sich mit steigender Zeolithkonzentration und erreicht bei einer Zeolithkonzentration von 62,5 µg/ml einen Wert von 0,02. Demzufolge wirken diese beiden silberhaltigen Zeolithe ab einer Konzentration von 62,5 µg/ml antibakteriell gegen *E. coli*. Bei höheren Zeolithkonzentrationen steigt die optische Dichte bei beiden Zeolithen wieder an. Allerdings ist dieser Anstieg durch die Trübung der Zeolithe bedingt und nicht durch das Wachstum der *E. coli*-Bakterien. Zeolith AgZSM-5_{60 °C, 3×2 h} weist mit 9,6 Gew.-% eine höhere Silberbeladung auf als Zeolith AgZSM-5_{40 °C, 2×3 h} mit 8,4 Gew.-%. Dieser Unterschied bei der Silberbeladung scheint keinen großen Einfluss auf die antibakterielle Wirkung gegen *E. coli* zu haben. Um genauere Aussagen treffen zu können, müssten die Intervalle der Konzentrationsreihe verringert werden und der Konzentrationsbereich um 62,5 µg/ml genauer untersucht werden. Bei Untersuchungen der antimikrobiellen Aktivität von silberhaltigem Zeolith ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) gegen *Staphylococcus aureus* konnten *Lalueza et al.*^[127] ebenfalls zeigen, dass der unbeladene Zeolith als Trägermaterial keine antimikrobiellen Eigenschaften besitzt.

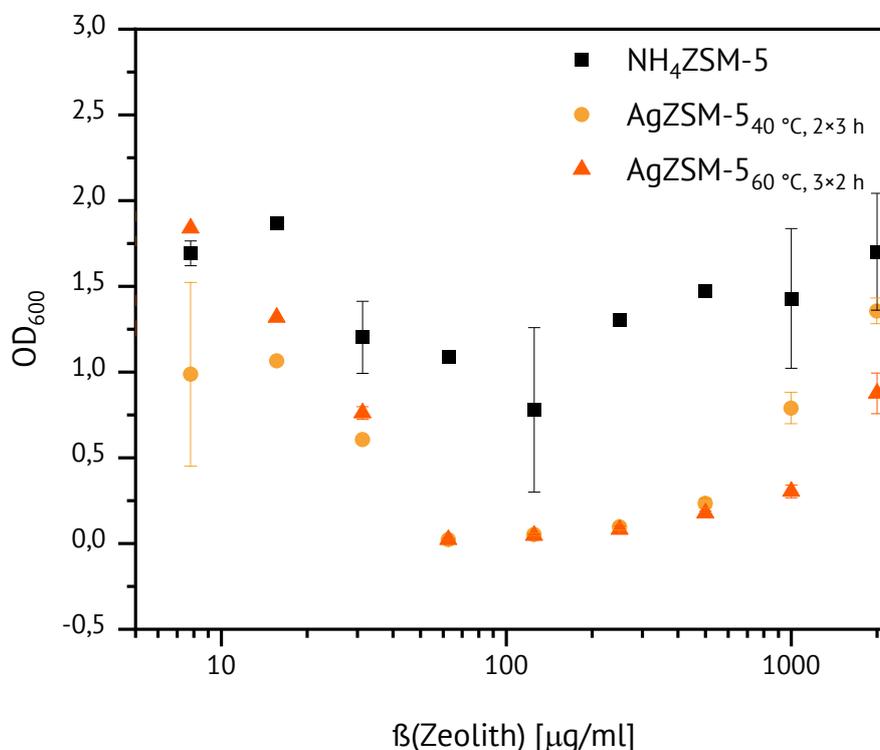


Abbildung 56: OD₆₀₀-Werte in Abhängigkeit der Konzentrationen von Zeolith NH₄ZSM-5 und silberhaltigem Zeolith ZSM-5.

Die folgenden Ergebnisse sollen den Einfluss der einfachen Silylierung von Zeolith Ag-ZSM-5 auf die antimikrobielle Wirkung gegen *E. coli* zeigen (Abbildung 57). Zeolith Ag-ZSM-5 erreicht die geringste optische Dichte bereits bei einer Konzentration von 31,3 µg/ml, während Zeolith AgZSM-5_{S1} diese erst bei einer Konzentration von 62,5 µg/ml erreicht. Mögliche Erklärungen hierfür sind die verringerte Porenöffnung durch die Silylierung und Hydrophobisierung der Oberfläche durch die Behandlung mit TEOS. Infolgedessen wird weniger Silber durch die verengten Porenöffnungen freigesetzt und Silber wird langsamer, dafür aber für einen längeren Zeitraum, abgegeben.

Beim Vergleich der drei silbermodifizierten Zeolithe vom ZSM-5-Typ wird deutlich, dass mit einer höheren Silberbeladung die antibakterielle Wirkung bereits mit einer geringeren Menge an Silberzeolith im LB-Medium eintritt. Zeolith AgZSM-5 besitzt mit 10,9 Gew.-% die höchste Silberbeladung und zeigt bereits bei 31,3 µg/ml eine antibakterielle Wirkung gegen *E. coli*. Die beiden anderen Zeolithe, AgZSM-5_{60 °C, 3×2 h} und AgZSM-5_{40 °C, 2×3 h} haben mit 9,6 Gew.-% bzw. 8,4 Gew.-% eine geringere Silberbeladung und

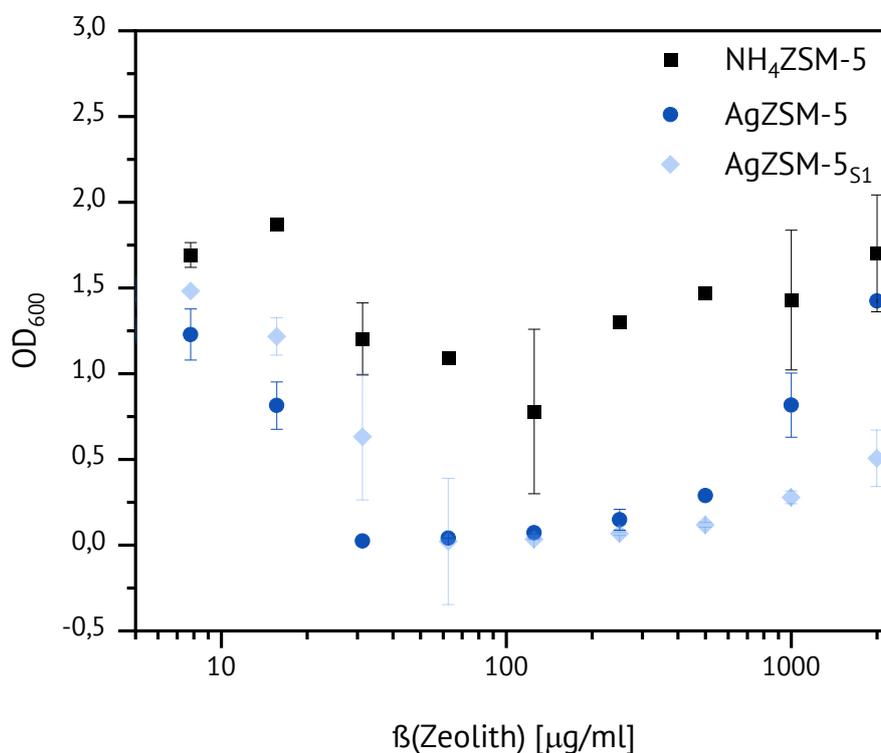


Abbildung 57: OD₆₀₀-Messungen von Suspensionen mit Zeolith NH₄ZSM-5, AgZSM-5 und einfach silyliertem Zeolith AgZSM-5_{S1}.

die antibakterielle Wirkung stellt sich erst bei einer höheren Zeolithkonzentration von 62,5 µg/ml ein.

Die Ergebnisse der durchgeführten Tests zeigen eindeutig eine antibakterielle Wirkung der silbermodifizierten Zeolithe vom Typ Beta und ZSM-5 gegen *E. coli*. Diese Wirkung tritt je nach untersuchtem Zeolithen bei unterschiedlichen Konzentrationen ein. Die Ergebnisse zeigen auch, dass diese antimikrobielle Wirkung nicht durch den Zeolithen als Trägermaterial hervorgerufen wird, sondern durch das darauf aufgebrachte Silber. Außerdem konnte für den Zeolithen ZSM-5 gezeigt werden, dass bei einer höheren Silberbeladung weniger Material benötigt wird, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Die hier erzielten Ergebnisse stimmen mit der Literatur überein, in der die antimikrobielle Wirkung von Ag⁺-Ionen in Zeolith Beta und ZSM-5 ebenfalls nachgewiesen wurde.^[79,92,127,128]

3.5.2 Hemmhof-Tests

Im nächsten Schritt sollte das mit Zeolith AgZSM-5 gefüllte PPSU-Filament hinsichtlich der antimikrobiellen Wirkung untersucht werden. Hierfür eignet sich der Hemmhof-Test, bei dem das Bakterium auf eine LB-Agarplatte aufgetragen wird. Das zuvor autoklavierte Filament wurde in der LB-Agarplatte platziert und nach der Inkubationszeit wurde überprüft, ob ein sogenannter „Hemmhof“, also eine Zone ohne Bakterienwachstum, um das Filament gebildet wurde. Zum Vergleich wurde der Versuch je einmal mit reinem PPSU-Filament und mit gefülltem PPSU-Filament durchgeführt.

Die LB-Agarplatten mit beiden Filamenten ist in Abbildung 58 dargestellt. Um das ungefüllte PPSU-Filament bildete sich kein Hemmhof, während um das mit Zeolith AgZSM-5 gefüllte PPSU-Filament jeweils ein Hemmhof mit einem Durchmesser von 4-5 mm beobachtet wurde. Diese Ergebnisse demonstrieren die antimikrobielle Wirkung des gefüllten Filaments gegen *E. coli* und zeigen zudem, dass diese Wirkung nicht auf dem Kunststoff PPSU beruht, sondern auf dem silberhaltigen Zeolithen als Füllmaterial. Außerdem zeigt dieser Versuch, dass das Silber aus dem in PPSU eingebetteten Zeolithen freigesetzt wird. Die Tests zur Silberdiffusion durch PPSU-Folie aus Kapitel 3.4.1 zeigten bereits, dass Ag⁺-Ionen durch PPSU diffundieren.

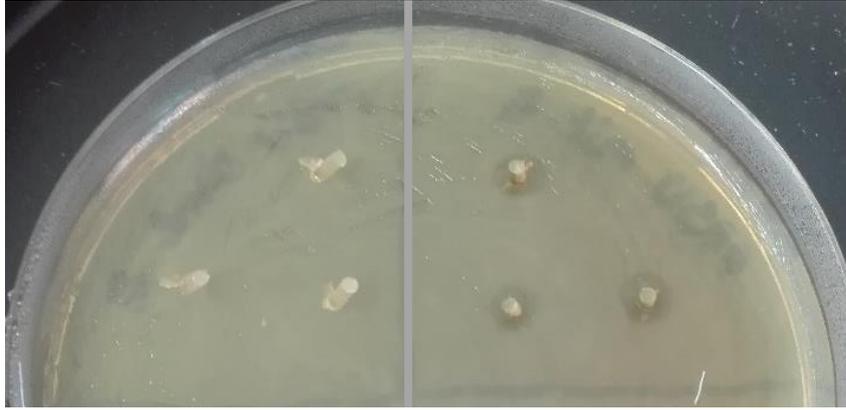


Abbildung 58: Hemmhof-Tests von ungefülltem PPSU-Filament (links) und mit Zeolith AgZSM-5 gefülltem PPSU-Filament (rechts).

Die hier erzielten Ergebnisse des Hemmhof-Tests stimmen mit Literaturdaten überein, in der die antimikrobielle Wirkung von verschiedenen Kunststoffen, die mit silberhaltigen Zeolithen gefüllt sind, untersucht wurden.^[4,88,90]

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Zeolithe mithilfe von Silber zu modifizieren, damit diese als antimikrobielle Füllstoffe in das Polymer PPSU eingesetzt werden können. Da das mit silberhaltigem Zeolithen gefüllte PPSU zu einem Filament verarbeitet und mit Hilfe eines 3D-Druckers weiterverarbeitet werden sollte, muss das gefüllte Filament thermisch bis zu einer Temperatur von ca. 420 °C stabil sein. Zeolith Beta und Zeolith ZSM-5 konnten erfolgreich mittels Ionenaustausch mit Silber modifiziert werden. Bei Zeolith Beta wurde durch Variation der Temperatur beim Ionenaustausch bei 40 °C mit einer Silberbeladung von 12,7 Gew.-% am meisten Silber aufgebracht. Allerdings wurden anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme Fremdphasen beobachtet, die wahrscheinlich auf metallisches Silber zurückzuführen sind. Daher kann nicht eindeutig belegt werden, dass die mittels AAS bestimmte Silberbeladung ausschließlich durch ionisches Silber im Zeolithgitter bedingt ist. Durch Erneuerung der Silbernitrat-Lösung konnte bei einer Temperatur von 40 °C gezeigt werden, dass der Silbergehalt nach dem Ionenaustausch bei 1×6 h sukzessive gesteigert werden konnte im Vergleich zu 2×3 h und 3×2 h. Jedoch konnten bei der Durchführung bei einer Temperatur von 60 °C kaum Unterschiede festgestellt werden. Bei einer Temperatur von 80 °C war der Silbergehalt bei Zeolith AgBeta_{80 °C, 3×2 h} mit 12,1 Gew.-% am größten. Zuletzt wurde der Einfluss des Gegenions im Zeolithgitter auf die Silberbeladung untersucht. Hier konnte am meisten Silber durch Ionenaustausch mit der H-Form von Zeolith Beta in den Zeolithen eingebracht werden. Hier liegt der mittels AAS bestimmte Silbergehalt mit 14,0 Gew.-% leicht über dem theoretisch maximal durch Ionenaustausch möglichen Silbergehalt von 13,5 Gew.-%. Diese Versuchsreihen wurden ebenfalls mit Zeolith ZSM-5 durchgeführt. Bei der Variation der Temperatur wurde bei dem Ionenaustausch bei einer Temperatur von 60 °C die höchste Silberbeladung mit 14,7 Gew.-% erreicht. Diese ist minimal höher als die theoretisch maximal durch Ionenaustausch mögliche Silberbeladung mit 14,5 Gew.-%. Bei der Erneuerung der Silbernitrat-Lösung wurde bei einer Temperatur von 40 °C bei Zeolith AgZSM-5_{40 °C, 3×2 h} mit 13,0 Gew.-% die höchste Silberbeladung erzielt. Zeolith AgZSM-5_{60 °C, 1×6 h} und Zeolith AgZSM-5_{80 °C, 3×2 h} erzielten mit einer Silberbeladung von 25,7 Gew.-% bzw. 18,4 Gew.-% eine deutlich höhere Silberbeladung, als durch Ionenaustausch möglich ist. Zuletzt wurde der Einfluss des Gegenions auf den Silberionenaustausch mit Zeolith ZSM-5 untersucht. Hierbei

wurde die höchste Beladung durch Einsatz der NH_4 -Form erzielt (11,4 Gew.-%). Um Messfehler bei der Bestimmung der Silberbeladung mittels AAS ausschließen zu können, sollte zukünftig noch das $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bestimmt werden. Außerdem können die Erkenntnisse aus den einzelnen Experimenten miteinander kombiniert werden, um die Silberbeladung des Zeoliths weiter zu erhöhen.

Im nächsten Schritt wurde Zeolith ZSM-5 in einem großen Ansatz mit Ag^+ -Ionen ausgetauscht, getrocknet und durch einen Projektpartner in PPSU compoundingiert. Anschließend wurde das Verbundmaterial von dem Projektpartner zu einem Filament weiterverarbeitet. Anhand verschiedener Charakterisierungsmethoden konnte gezeigt werden, dass der silberhaltige Zeolith homogen im Filament verteilt vorliegt und dass das mit Silberzeolith gefüllte PPSU-Filament für die Weiterverarbeitung im 3D-Drucker bei einer Drucktemperatur von 420 °C thermisch stabil ist.

Zeolith AgZSM-5, welcher später mit PPSU verarbeitet wurde, wurde mittels Silylierung, Imprägnierung mit Calcium und Magnesium bzw. Reduktion des Silbers im H_2 -Strom modifiziert, um die Silberfreisetzung zu verlangsamen. Bei der Silylierung wurden mittels TEOS die Säurezentren passiviert und der Durchmesser der Poreneingänge des Zeolithen verringert. Durch die einfache, zweifache bzw. dreifach Silylierung wurde das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 13,7 bei Zeolith $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ auf 16,6, 15,3 bzw. 16,3 bei den Zeolithen AgZSM-5_{S1}, AgZSM-5_{S2} bzw. AgZSM-5_{S3} erhöht. Ebenfalls wurden die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen durch die Silylierung verringert. Eine Verringerung durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium in den Zeolithporen konnte anhand der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Außerdem wurde eine qualitative Abschwächung der Brønsted-Säurezentren anhand der NH_3 -TPD-Messungen beobachtet. Bei der Imprägnierung von Zeolith AgZSM-5 mit Calcium konnte bei der Beladung mit 4 Gew.-% und 6 Gew.-% Ca bei den CO_2 -TPD-Messungen jeweils ein zweites Signal beobachtet werden, welches auf das Vorhandensein starker Basezentren hinweist. Durch die Imprägnierung von Zeolith AgZSM-5 mit Magnesium wurde bei den NH_3 -TPD-Messungen eine Verschiebung des Hochtemperatursignals hin zu niedrigeren Temperaturen beobachtet. Dies deutet auf eine qualitative Abschwächung der Brønsted-Säurezentren durch die Imprägnierung hin. Nach der Reduktion von Zeolith AgZSM-5 im H_2 -Strom wurde die Größe der Silberpartikel in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur ermittelt. Es wurden bei einer

Reduktionstemperatur von 589 °C Silberpartikel mit einem Durchmesser von 48,9 nm gebildet. Um den Effekt der verschiedenen Modifizierungen von Zeolith AgZSM-5 auf die Silberfreisetzung zu untersuchen, könnten Leaching-Tests durchgeführt werden. Anhand dieser Ergebnisse könnten verschiedene Arten der Modifikation miteinander kombiniert werden, um den Silberaustritt noch weiter zu verlangsamen.

Bei der Durchführung der Leaching-Tests mit PPSU wurde zunächst untersucht, ob Ag⁺-Ionen durch unterschiedlich starke PPSU-Folien diffundieren können. Sowohl durch die 76,2 µm starke Folie als auch durch die 100 µm starke Folie konnten Ag⁺-Ionen diffundieren. Jedoch konnten bei der dickeren Folie erst nach 28 Tagen größere Silbermengen nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass auch Ag⁺-Ionen aus Zeolithen in unteren Schichten durch das PPSU diffundieren können. Im nächsten Schritt wurde das Leaching-Verhalten aus unterschiedlichen geometrischen Formen heraus untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass am meisten Silber aus den mittels 3D-Druck gefertigten Stäbchen austritt und der Unterschied zwischen Granulat und Filament gering ist. Bei dem Vergleich zwischen Zeolith AgZSM-5 und den drei silylierten Zeolithen wurde beobachtet, dass am meisten Silber aus Zeolith AgZSM-5 freigesetzt wird und der Unterschied zwischen den einfach, zweifach bzw. dreifach silylierten Zeolithen gering ist. Außerdem wurde gezeigt, dass der einfach silylierte Zeolith AgZSM-5_{S1}, dessen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis am größten ist, am wenigsten Silber freisetzt. Um Leaching-Tests mit Zeolithpulver zukünftig reproduzierbar durchführen zu können, muss der Versuchsaufbau dahingehend optimiert werden, dass das Zeolithpulver vollständig von der Lösung abgetrennt werden kann und das Silber in der Lösung beim Abtrennen nicht ausfallen kann.

Zuletzt wurde die antibakterielle Wirkung der mit Ag⁺-Ionen ausgetauschten Zeolithe Ag-Beta und AgZSM-5 an *E. coli* untersucht. Anhand von OD₆₀₀-Messungen konnte gezeigt werden, dass nur die mit Silber modifizierten Zeolithe eine antibakterielle Wirkung aufweisen. Folglich ist die antibakterielle Wirkung auf Silber zurückzuführen und nicht noch zusätzlich auf die Zeolithe selbst. Außerdem wurden Hemmhof-Tests mit dem ungefüllten und dem mit dem Zeolithen AgZSM-5 gefüllten PPSU-Filament durchgeführt. Auch bei diesen Tests wurde eine antibakterielle Wirkung des Verbundmaterials gegen *E. coli* nachgewiesen. Das ungefüllte PPSU-Filament bildete bei diesem Test keinen Hemmhof, weshalb eine antibakterielle Wirkung des Kunstoffs ebenfalls ausgeschlossen werden

kann. Es sollten noch weitere Untersuchungen hinsichtlich der antimikrobiellen Wirkung gegen andere Bakterien, Hefen und Pilzen durchgeführt werden. Außerdem sollten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die für die antimikrobielle Wirkung benötigte Massenkonzentration an mit Ag^+ -Ionen getauschtem Zeolithen zu bestimmen.

5 Experimentelle Details

Alle Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Zeolith Beta (CP 814E) und Zeolith ZSM-5 (CBV 2314) wurden in der Ammonium-Form von der Firma Zeolyst International bezogen.

5.1 Berechnung der theoretisch maximal möglichen Silberbeladung

Die theoretisch maximal mögliche Silberbeladung der Zeolithe durch Ionenaustausch wurde nach (6) anhand des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses berechnet. Dies beträgt laut Datenblatt des Herstellers für Zeolith Beta 24,9 und für Zeolith ZSM-5 23,0. Da Aluminium tetraedrisch im Zeolithgitter gebunden ist (vgl. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 11 und Abbildung 21), kann die theoretisch maximal mögliche Ionenaustauschkapazität auf diese Weise bestimmt werden. Zur Vereinfachung wurde angenommen, dass der Zeolith nur aus SiO_2 und Al_2O_3 besteht.

Tabelle 16: Stoffdaten zur Berechnung der theoretisch maximal möglichen Silberbeladung. Die Angaben und Berechnungen beziehen sich auf die Stoffmengenverhältnisse der Zeolithe.

	M [g·mol⁻¹]	Faktor Zeolith Beta	Faktor Zeolith ZSM-5
SiO_2	60,08	24,9	23
Al_2O_3	101,96	1	1
Ag	107,87	2	2

$$\text{wt}_{\text{Ag}} = \frac{2 \cdot M_{\text{Ag}}}{x \cdot M_{\text{SiO}_2} + 1 \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot 100 \% \quad (6)$$

Somit beträgt die theoretisch maximal mögliche Silberbeladung durch Ionenaustausch von Zeolith Beta 13,5 Gew.-% und von Zeolith ZSM-5 14,5 Gew.-%.

5.2 Ionenaustausch an Zeolith Beta und Zeolith ZSM-5

Für das Ansetzen der AgNO_3 -Lösungen wurde dest. bzw. bidest. Wasser verwendet. Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses (Kapitel 5.2.1) und des Einflusses des Gegenions im Zeolithgitter auf die Silberbeladung (Kapitel 5.2.3) wurde bidest. Wasser ver-

wendet. Lediglich für die in Kapitel 5.2.2 durchgeführten Untersuchungen bzgl. des Einflusses der Erneuerung der AgNO_3 -Lösung auf die Silberbeladung wurde zum Ansetzen der AgNO_3 -Lösungen dest. Wasser verwendet.

5.2.1 Einfluss der Temperatur

AgNO_3 -Lösung (0,05 M) wurde unter Rühren und Lichtausschluss auf 25 °C, 40 °C, 60 °C oder 80 °C erhitzt. Zeolith (1 g pro 100 ml AgNO_3 -Lösung) wurde zugegeben und für 6 h bei der entsprechenden Temperatur gerührt. Der pH-Wert wurde währenddessen mittels verd. HNO_3 - (8 %) bzw. NH_3 -Lösung (25 %) auf einen Wert von 7,0-7,1 eingestellt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit bidest. Wasser (1 × 200 ml) gewaschen und bei RT getrocknet.

5.2.2 Erneuerung der Silbernitrat-Lösung

AgNO_3 -Lösung (0,01 M) wurde unter Rühren und Lichtausschluss auf 40 °C, 60 °C oder 80 °C erhitzt. Zeolith (1 g pro 100 ml AgNO_3 -Lösung) wurde zugegeben und für 1×6 h, 2×3 h oder 3×2 h gerührt. Während des Ionenaustauschs wurde der pH-Wert mittels verd. HNO_3 - (8 %) bzw. NH_3 -Lösung (25 %) auf einen Wert von 7,0-7,1 eingestellt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit dest. Wasser (1 × 200 ml) gewaschen und bei RT getrocknet.

5.2.3 Einfluss des Gegenions im Zeolithgitter auf den Silberionenaustausch

Um den Zeolith von der NH_4 -Form in die Na-Form zu überführen, wurde der Ionenaustausch mit einer NaNO_3 -Lösung (0,25 M) insgesamt dreimal durchgeführt. Die NaNO_3 -Lösung wurde unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Zeolith (1 g pro 100 ml NaNO_3 -Lösung) wurde zugegeben und für 2 h bei 80 °C gerührt. Der pH-Wert wurde währenddessen mittels einer NH_3 -Lösung (25 %) auf einen Wert von 7,0 eingestellt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit bidest. Wasser (1 × 200 ml) gewaschen und bei RT getrocknet.

Zum Überführen in die H-Form wurden Zeolith NH_4 Beta und Zeolith NH_4 ZSM-5 kalziniert. Zunächst wurden beide Zeolithe für 2 h bei 120 °C getrocknet. Zeolith Beta wurde mit einer Heizrate von $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 450 °C erhitzt und für 20 h bei dieser Temperatur kalziniert. Zeolith ZSM-5 wurde mit einer Heizrate von $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf eine Temperatur von 560 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 16 h kalziniert.

AgNO_3 -Lösung (0,05 M) wurde unter Lichtausschluss und Rühren auf 50 °C erhitzt. Zeolith (Na-, NH_4 - oder H-Form) wurde zugegeben (1 g pro 100 ml AgNO_3 -Lösung) und für 5 h

gerührt. Der pH-Wert wurde währenddessen mittels einer NH_3 - (25 %) bzw. verd. HNO_3 -Lösung (8 %) auf einen Wert zwischen 7,0 und 7,1 eingestellt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit bidest. Wasser gewaschen und bei RT getrocknet.

5.3 Weiterverarbeitung von Zeolith ZSM-5

AgNO_3 (125,0 g) wurde in 10 l dest. Wasser unter Lichtausschluss gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Zeolith ZSM-5 (500,0 g) wurde zugegeben und für 5 h gerührt. Der pH-Wert wurde währenddessen mittels einer NH_3 - (25 %) bzw. verd. HNO_3 -Lösung (8 %) auf einen Wert von 7,0 bis 7,1 eingestellt. Nach Beendigung des Ionenaustauschs wurde der Feststoff abfiltriert, mit ca. 7 l dest. Wasser gewaschen und über Nacht bei RT getrocknet. Danach wurde der Zeolith für 24 h bei 120 °C getrocknet. Der ionengetauschte Zeolith wurde anschließend mit einer Rate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von 150 °C auf 560 °C erhitzt und für 16 h bei 560 °C kalziniert. Der Ionenaustausch wurde nacheinander zehnmal durchgeführt, um die benötigte Menge an silberionengetauschtem Zeolith ZSM-5 zu erhalten.

Der Großteil dieses ionenausgetauschten Zeoliths wurde bei einem Compoundeur in PPSU eingearbeitet. Das erhaltene Granulat enthält 8 Gew.-% Zeolith AgZSM-5 und wurde zu einem Filament für den 3D-Druck ($d=1,75 \text{ mm}$) weiterverarbeitet. Mit dem Filament wurden mittels eines speziell für dieses Filament angepassten 3D-Druckers Prüfkörper gedruckt.

5.4 Weitere Modifizierungen

Für die weiteren Modifizierungen wurde Zeolith AgZSM-5 aus Kapitel 5.3 verwendet.

5.4.1 Silylierung

Die Silylierung wurde nach einer Vorschrift von *Zheng et al.*^[49] durchgeführt. Zeolith AgZSM-5 (2,0 g) wurde in 50 ml n-Hexan suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. TEOS (0,3 ml) wurde zugegeben und für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde n-Hexan unter Vakuum entfernt. Der silylierte Zeolith wurde für 2 h bei 120 °C getrocknet, mit einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 500 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 4 h kalziniert. Diese Versuchsdurchführung wurde für den zweifach silylierten Zeolith noch einmal bzw. für den dreifach silylierten Zeolith noch zweimal wiederholt.

Tabelle 17: Verwendete Einwaagen für die Silylierung von Zeolith AgZSM-5.

Zeolith	$m_{\text{AgZSM-5}}$ [g]	$V_{\text{n-Hexan}}$ [ml]	V_{TEOS} [ml]
AgZSM-5 _{S1}	2,023	50	0,30
AgZSM-5 _{S2}	2,017	50	0,30
	1,761	50	0,30
AgZSM-5 _{S3}	3,001	50	0,45
	2,802	50	0,45
	2,651	50	0,40

5.4.2 Imprägnierung

Die Imprägnierung erfolgte mittels der „Incipient Wetness“-Methode (dt.: „Trockenimprägnierung“). Als Salze wurden Calciumnitrat-Tetrahydrat bzw. Magnesiumnitrat-Hexahydrat in jeweils drei unterschiedlichen Mengen verwendet.

2,0 g Zeolith AgZSM-5 wurden hierbei für 16 h bei 135 °C getrocknet. Das Metallsalz wurde in dest. Wasser gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise auf den Zeolith gegeben und mit dem Feststoff vermengt. Hierbei wurde die Metallsalzlösung vollständig aufgesaugt. Der imprägnierte Zeolith wurden für 16 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend kalziniert.

Die mit Calciumnitrat imprägnierten Zeolithe wurde zunächst für 2 h bei 120 °C getrocknet und dann für 4 h bei 500 °C kalziniert.

Tabelle 18: Imprägnierung von Zeolith AgZSM-5 mit Calciumnitrat-Lösung.

Zeolith	$m_{\text{Ca(NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}}$ [g]	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ [g]
2,0 Ca/AgZSM-5	0,246	1,23
4,1 Ca/AgZSM-5	0,473	1,23
6,0 Ca/AgZSM-5	0,717	1,23

Die mit Magnesiumnitrat imprägnierten Zeolithe wurden zunächst für 2 h bei 120 °C getrocknet und dann für 3 h bei 550 °C kalziniert.

Tabelle 19: Imprägnierung von Zeolith AgZSM-5 mit Magnesiumnitrat-Lösung.

Zeolith	$m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}}$ [g]	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ [g]
2,0 Mg/AgZSM-5	0,422	1,16
4,0 Mg/AgZSM-5	0,843	1,16
5,3 Mg/AgZSM-5	1,127	1,16

5.4.3 Reduktion im H₂-Strom

Zeolith AgZSM-5 wurde im H₂-Strom ($\dot{V}(\text{H}_2) = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ und $\dot{V}(\text{N}_2) = 100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) mit einer Heizrate von $1,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $420 \text{ }^\circ\text{C}$, $484 \text{ }^\circ\text{C}$, $579 \text{ }^\circ\text{C}$, $523 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $589 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und für jeweils 4 h bei der gewählten Temperatur behandelt.

5.5 Leaching-Tests

Bei den Leaching-Tests aus Kapitel 5.5.1 und 5.5.2 wurde die Salpetersäure mit dest. Wasser verdünnt, während diese in Kapitel 5.5.3 mit bidest. Wasser angesetzt wurde.

5.5.1 Silberdiffusion durch PPSU-Folie

Für diesen Test wurde eigens eine Diffusionsapparatur angefertigt (Abbildung 59). Zwischen zwei Gefäßen mit je 0,8 l einer 0,1 M AgNO₃- und einer 0,1 M HNO₃-Lösung ist

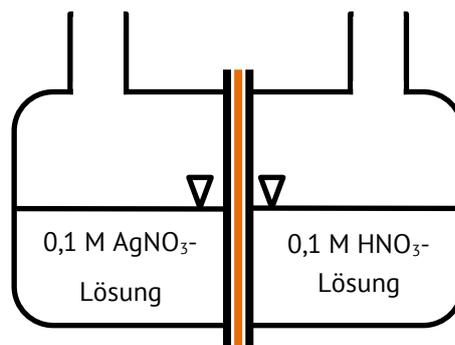


Abbildung 59: Schematische Darstellung der Diffusionsapparatur. Die PPSU-Folie ist orange dargestellt.

PPSU-Folie mit einer Dicke von $100 \mu\text{m}$ bzw. $76,2 \mu\text{m}$ gespannt. Beide Lösungen wurden gerührt und auf eine Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Aus dem Gefäß mit der HNO₃-Lösung wurden Proben entnommen ($V = 8 \text{ ml}$) und der Silbergehalt wurde mittels AAS bestimmt.

Die Probennahme erfolgte nach 0 d, 1 d, 3 d, 7 d und 14 d. Weitere Probennahmen erfolgten bei der 100 µm dicken PPSU-Folie zusätzlich nach 21 d, 28 d und 35 d.

5.5.2 Leaching-Tests des gefüllten PPSU

Es wurde das Austreten von Silber aus gefülltem PPSU-Granulat, PPSU-Filament und PPSU-3D gedruckten Prüfkörpern miteinander verglichen. Von jeder der drei Spezies wurden jeweils sechs Stücke mit einer Masse von je 42,0 mg zurechtgeschnitten. Die PPSU-Stücke wurden jeweils in ein Gefäß gegeben. Es wurden pro Gefäß 19 ml 5 Vol.-% HNO₃ zugegeben, die Gefäße verschlossen und auf eine Temperatur von 55 °C erhitzt. Die Probennahme erfolgte nach 1 d, 3 d, 7 d, 14 d, 28 d bzw. 42 d. Dazu wurde ein Gefäß jeder Spezies entnommen, der Kunststoff wurde entfernt und die Silberkonzentration der Lösung wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

5.5.3 Leaching-Tests der silylierten Zeolith

Zeolith AgZSM-5, AgZSM-5_{S1}, AgZSM-5_{S2} bzw. AgZSM-5_{S3}, (jeweils 30,0 mg) wurden jeweils in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Zu den Zeolithen wurde 5 Vol.-% HNO₃ (30 ml) gegeben. Die Kolben wurden verschlossen und in einem Schüttler bei einer Temperatur von 55 °C unter Lichtausschluss bei 200 rpm geschüttelt. Nach 24 h wurden Zeolith und Flüssigkeit mithilfe einer Zentrifuge getrennt. Der Silbergehalt in der Lösung wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie analysiert. Der abgetrennte Zeolith wurde mit 5 Vol.-% HNO₃ wieder in den Erlenmeyerkolben überführt und erneut für 24 h bei 55 °C und 200 rpm geschüttelt. Dieser Vorgang wurde insgesamt drei Mal durchgeführt.

5.6 Tests auf antimikrobielle Wirkung

Bei diesen Versuchen wurde LB-Medium nach Luria/Miller zur Vermehrung von *E. coli* eingesetzt.

5.6.1 Wachstum von *E. coli* in Abhängigkeit der Zeolithkonzentration

Zunächst wurden Vorversuche durchgeführt. Hierzu wurde eine Vorkultur von *E. coli* monoklonal angesetzt und über Nacht bei 37 °C und 220 rpm inkubiert. Zeolith AgZSM-5 wurde für 15 min bei 121 °C autoklaviert. Es wurden jeweils vier Suspensionen mit einer Zeolithkonzentration von 0 mg/l, 1 mg/l und 2 mg/l in LB-Medium (20 ml) angesetzt. Drei der vier Suspensionen pro Konzentration wurde mit jeweils 20 µl *E. coli*-Bakterien aus der

Vorkultur versetzt. Alle Zeolithsuspensionen wurden für 24 h bei 37 °C und 175 rpm inkubiert. Im Anschluss wurde die optische Dichte der Proben bei 600 nm (OD_{600}) bestimmt. Zusätzlich wurden die mit *E. coli* versetzten Proben auf LB-Agarplatten ausplattiert ($V=20 \mu\text{l}$), für 24 h bei 37 °C inkubiert und anschließend die Anzahl der Kolonien bestimmt.

Für die Hauptversuche wurde eine Vorkultur *E. coli* monoklonal angesetzt und über Nacht bei 37 °C und 220 rpm inkubiert. Die Zeolithe wurden für 15 min bei 121 °C im Autoklav sterilisiert. Mittels LB-Medium (steril) als Lösungsmittel wurde mit den jeweiligen Zeolithen eine Konzentrationsreihe angesetzt. Die Konzentrationen sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Konzentrationsreihe der Zeolithe.

β_{Zeolith}	2000	1000	500	250	125	62,5	31,3	15,6	7,8	0
[$\mu\text{g/ml}$]										

Sterile 96-Loch Mikrotiterplatten (Greiner, transparent, steril mit Deckel) wurden jeweils mit Triplikaten der Konzentrationsreihe der verwendeten Zeolithe (200 μl) befüllt. Die Zeolithsuspensionen wurden mit jeweils 2 μl der Vorkultur (1:10-Verdünnung) angeimpft und für 24 h, bei 37 °C und 220 rpm inkubiert.

Die anschließende OD_{600} -Messung wurde mit einem Mikroplatten-Leser der Firma BMG Labtech durchgeführt.

5.6.2 Hemmhof-Tests

Für die Hemmhof-Tests wurde eine Vorkultur von *E. coli* monoklonal in LB-Medium angesetzt und über Nacht bei 37 °C und 220 rpm inkubiert. Die Vorkultur wurde auf LB-Agar-Platten ausplattiert (20 μl). PPSU-Filament mit AgZSM-5 (16-17 mg) und PPSU-Filament ohne Zeolith (21-22 mg) wurde für 15 min bei 121 °C im Autoklav sterilisiert. Die Filamentstücke wurden in die LB-Agar-Platte gesteckt und über Nacht bei 37 °C inkubiert. Die Durchmesser der Hemmhöfe wurden mit einem Lineal gemessen.

5.7 Charakterisierungsmethoden

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräte und Messparameter werden im Folgenden beschrieben.

Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD): Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer der Firma Siemens/Bruker AXS Typ D 5005 mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$) aufgenommen. Der Betrieb der Röntgenröhre erfolgte bei 30 kV und 20 mA. Es wurde in einem Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ und einer Schrittweite von $2\theta = 0,04^\circ$ mit einer Messzeit von 10 s pro Schritt gemessen.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der im Wasserstoffstrom reduzierten Proben wurden mit einem Diffraktometer der Firma Bruker, Typ D8 Discover Advance mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Der gemessene Winkelbereich beträgt $3^\circ \leq 2\theta \leq 50$, mit einer Schrittweite von $2\theta = 0,01^\circ$ und einer Messzeit von 0,6 s pro Schritt. Die Röntgenröhre wird bei 40 kV und 40 mA betrieben.

Die Bestimmung der Kristallitgröße der Silberpartikel erfolgte mittels Scherrer-Gleichung (7) anhand des Reflexes bei $2\theta = 38,1^\circ$.^[129]

$$D_K = \frac{K_\beta \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (7)$$

Stickstoff-Physisorption: Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden mit einem Gerät der Firma Quantachrome, Modell Autosorb-1, bei -196°C durchgeführt. Zuvor wurden die Proben für mindestens 24 h bei 110°C unter Vakuum getrocknet. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode bestimmt.^[130] Anhand des letzten Messpunktes der Adsorptionsisotherme vor der Porenkondensation wurde das spezifische Porenvolumen nach IUPAC ermittelt.^[105]

Thermogravimetrische Analyse (TG): Die Messungen wurden mittels eines Geräts der Firma Setaram, Setsys 16/18, unter einem Strom von synthetischer Luft (20,5 % Sauerstoff in Stickstoff), in einem Temperaturfenster von 25°C bis 900°C und mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS): Zur quantitativen Bestimmung der jeweiligen Elemente, wurden die Proben in HF (40 %) gelöst und mit 5 Vol.-% HNO_3 verdünnt, so dass

die Konzentration im elementspezifischen linearen Bereich lag. Zur Bestimmung des Silbergehalts wurde die Methode der Standardaddition verwendet.

Der Silbergehalt wurde mit einem „AAlyst 400“ der Firma PerkinElmer bei einer Wellenlänge von 328,07 nm und einem Luft/Acetylen-Gemisch von (10,00 : 2,34) l·min⁻¹ bestimmt.

Die Elemente Aluminium und Silizium wurden mit einem Gerät „contrAA 700“ der Firma Analytik Jena bestimmt. Zu den bereits gelösten Proben wurden jeweils 1 ml gesättigte Borsäurelösung pro 25 ml Probe gegeben, um die Flusssäure zu maskieren.

Tabelle 21: Messparameter der AAS-Messungen für Aluminium und Silizium.

Element	λ [nm]	Flammentyp	Brenngasfluss [l·h⁻¹]
Aluminium	396,15	N ₂ O/C ₂ H ₂	210
Silizium	251,61	N ₂ O/C ₂ H ₂	250

Rasterelektronenmikroskopie (REM): Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden mit einem Gerät der Firma JEOL, Typ JSM-6490LA aufgenommen. Vor der Messung wurden die Proben in einem Kathodenzerstäuber (JFC-1200 Fine Coater) für 30 s vergoldet. Die Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einer Spotsgröße von 30 durchgeführt.

Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX): Die energiedispersive Röntgenanalyse diente zur qualitativen Betrachtung verschiedener Elemente. Hierzu wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ JSM-6490LA der Firma JEOL verwendet. Die Röntgenstrahlen wurden mittels eines EX-2300*BU-Detektors detektiert. Die PPSU-Proben wurden vor der Messung vergoldet.

Festkörper-NMR-Spektrometrie (MAS-NMR): Der strukturelle Aufbau der Zeolithe wurde mit einem BRUKER AVANCE III 500 SOLIDE STATE NMR untersucht. Alle Zeolithe wurden in Rotoren aus Zirkonium(IV)oxid mit einem Durchmesser von 2,5 mm oder 4 mm vermesen, welche in einem Winkel von 54,74° zum Magnetfeld rotieren („magischer Winkel“, magic angle spinning, MAS).

Tabelle 22: Messparameter zur Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren.

Parameter	²⁷ Al	²⁹ Si
Messfrequenz [Hz]	130,34	99,37
Rotationsfrequenz	11 000	11 000
Anzahl der Scans	10 000	2 500
Pulslänge [μs]	1,2	4,0
Relaxationszeit [s]	0,69	30
Leistungspegel [W]	350	250

Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis kann aufgrund der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der benachbarten Aluminiumatome im ²⁹Si-NMR-Spektrum über folgende Formel bestimmt werden:^[131]

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n \text{ Al})}}{\sum_{n=0}^4 0,25 \cdot n \cdot I_{\text{Si}(n \text{ Al})}} \quad (8)$$

Temperaturprogrammierte Desorption (TPD): Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma Thermo Scientific, TPD/R/O Series 1100 durchgeführt. Zur Bestimmung der Säurezentren wurde NH₃ und zur Bestimmung der basischen Zentren wurde CO₂ als Sondenmolekül verwendet.

NH₃-TPD: Zunächst wurde die Probe im He-Strom bei 400 °C getrocknet und bei 100 °C für 60 min mit NH₃ (5 % NH₃ in He, $\dot{V}=30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) beladen. Im Anschluss wurde die Probe für 60 min mit He gespült, um nicht adsorbierte NH₃-Moleküle zu entfernen. Beim Desorptionsvorgang wurde die Probe im He-Strom ($\dot{V} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) mit einer Rate von 10 K·min⁻¹ von 100 °C auf 800 °C erhitzt und für 20 min bei 800 °C gehalten. Als Trockenmaterial wurde Natronkalk verwendet.

CO₂-TPD: Die Probe wurde im He-Strom bei 400 °C getrocknet und im Anschluss bei 30 °C für 60 min mit CO₂ ($\dot{V} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) beladen. Um nicht adsorbierte CO₂-Moleküle zu entfernen, wurde die Probe für 60 min mit He gespült. Die Desorption erfolgte bei 30-700 °C mit einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ im He-Strom ($\dot{V}=25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Als Trockenmaterial wurde Magnesiumperchlorat verwendet.

Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR): Für diese Messung wurde eine Apparatur der Firma Thermo Scientific (TPD/R/O Series 1100) verwendet. Zur Vorbereitung wurde die Probe vollständig oxidiert. Hierfür wurde die Probe mit einer Rate von $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer Temperatur von $40\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Sauerstoff-Strom ($5,11 \text{ } \%$ O_2 in He, $\dot{V}=25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) erhitzt. Um den restlichen Sauerstoff zu entfernen, wurde die Probe für 2 h bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter He-Strom gespült ($\dot{V} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Bei der anschließenden temperaturprogrammierten Reduktion wurde die Probe im Wasserstoff-Strom ($5 \text{ } \%$ H_2 in Ar, $\dot{V} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und die Endtemperatur für 30 min gehalten.

Optische Dichte bei 600 nm (OD_{600}): Bei dieser Methode wird das Zellwachstum von Bakterien mithilfe der optischen Dichte (engl.: optical density) bei einer Wellenlänge von $\lambda=600 \text{ nm}$ photometrisch bestimmt. Die Messung der 96-Loch Mikrotiterplatten erfolgte mit einem CLARIOstar Mikroplatten-Leser der Firma BMG Labtec.

6 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung	Einheit
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	
BET	Brunauer, Emmet, Teller	
bidest.	bidestilliert	
d	Tage	
dest.	destilliert	
$d_{P, Ag}$	Größe der Silberkristallite	nm
DTA	Differenz-Thermoanalyse	
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>	
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse	
LB	Luria Bertani	
m	Masse	g
M	Molare Masse	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
MAS	Magic Angle Spinning	
NMR	Kernspinresonanz	
OD_{600}	Messen der optischen Dichte bei 600 nm	
PPSU	Polyphenylsulfon	
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie	
REM	Rasterelektronenmikroskopie	
RT	Raumtemperatur	
S_{BET}	Spezifische Oberfläche nach der BET-Methode	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
TEOS	Tetraethylorthosilikat	
TG	Thermogravimetrische Analyse	
TMOS	Tetramethylorthosilikat	
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption	
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion	
V	Volumen	ml, μl
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
TPV	Porenvolumen	$\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$
β	Massenkonzentration	mg/l, $\mu\text{g/l}$

6 Abkürzungsverzeichnis

λ

Wellenlänge

nm

7 Literaturverzeichnis

- [1] a) S. F. Abdo, S. T. Wilson, *Zeolites in Industrial Catalysis in Catalysis series, Vol. 28* (Eds.: J. Čejka, R. E. Morris, P. Nachtigall), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2017**, S.310–350; b) M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 209–225.
- [2] J. Weitkamp, *Solid State Ion.* **2000**, *131*, 175–188.
- [3] K. G. Strohmaier, *Synthesis of Zeolites in Catalysis series, Vol. 28* (Eds.: J. Čejka, R. E. Morris, P. Nachtigall), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2017**, S. 73–102.
- [4] J. L. Cerrillo, A. E. Palomares, F. Rey, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *305*. 110367.
- [5] L. B. McCusker, C. Baerlocher, *Zeolite Structures in Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 168* (Eds.: J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier B. V., Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Fransisco, Singapore, Sydney, Tokyo, **2007**, S. 13–37.
- [6] W. Löwenstein, *Am. Mineral* **1954**, *39*, 92–96.
- [7] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [8] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, **2007**.
- [9] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 381–394.
- [10] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2303–2406.
- [11] E. M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2191–2211.
- [12] E. M. Flanigen, *Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective in Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 137* (Eds.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen), Elsevier B. V., Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, **2001**, S. 11–35.
- [13] S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knözinger, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 237–245.
- [14] A. Auroux in *Molecular Sieves, Vol. 6*. Springer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**, S. 45–152.
- [15] J. Yu, *Synthesis of Zeolites in Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 168* (Eds.: J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier B. V., Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Fransisco, Singapore, Sydney, Tokyo, **2007**, S. 39–103.

- [16] M. Hunger, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **1997**, *39*, 345–393.
- [17] J. Weitkamp, M. Hunger, *Acid and Base Catalysis on Zeolites* in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 168 (Eds.: J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier B. V., Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, **2007**, S. 787–835.
- [18] L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, *43*, 1300–1306.
- [19] M. Elanany, M. Koyama, M. Kubo, E. Broclawik, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *246*, 96–101.
- [20] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, U. Simon, *Appl. Catal., A: Gen.* **2007**, *328*, 174–182.
- [21] M. Hunger, S. Ernst, S. Steuernagel, J. Weitkamp, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 349–353.
- [22] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature* **1988**, *332*, 249–251.
- [23] C. Baerlocher, "Database of Zeolite Structures", <http://www.iza-structure.org/databases/> (Zuletzt geprüft am 02.08.2022).
- [24] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1988**, *420*, 375–405.
- [25] U. Lohse, B. Altrichter, R. Donath, R. Fricke, K. Jancke, B. Parlitz, E. Schreier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 159–165.
- [26] US Patent, 3308069, online verfügbar ab 07. März 1967. Mobil Oil Corp. (Ed.) (Erf.: R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski).
- [27] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437–438.
- [28] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2238–2243.
- [29] E. G. Derouane, *Molecular Shape-Selective Catalysis In Zeolites - Selected Topics* in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: S. Kaliaguine, A. Mahay), Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1984**, S. 1–17.
- [30] H. S. Sherry, *Ion Exchange* (Eds.: K. A. Carrado, P. K. Dutta, S. M. Auerbach), M. Dekker, New York, **2003**.
- [31] a) R. N. M. Missengue, N. M. Musyoka, G. Madzivire, O. Babajide, O. O. Fatoba, M. Tuffin, L. F. Petrik, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2016**,

- 51, 97–104; b) S. Li, Q. Wang, H. Yu, T. Ben, H. Xu, J. Zhang, Q. Du, *J. Porous Mater.* **2018**, *25*, 1797–1804.
- [32] G. H. Kühl, *Modification of Zeolites* (Eds.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1999**, S. 81–197.
- [33] R. P. Townsend, *Ion Exchange in Zeolites* in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1991**, S. 359–390.
- [34] A. Godelitsas, T. Armbruster, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *61*, 3–24.
- [35] V. J. Inglezakis, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 68–79.
- [36] R. Harjula, J. Lehto, J. H. Pothuis, A. Dyer, R. P. Townsend, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 971–976.
- [37] A. Cremers, *Ion Exchange in Zeolites* in *ACS Symposium Series* (Ed.: J. R. Katzer), American Chemical Society, Washington, D. C., **1977**, S.179–193.
- [38] A. Dyer, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 543–545.
- [39] J. Lehto, R. Harjula, *React. Funct. Polym.* **1995**, *27*, 121–146.
- [40] P. Chu, F. G. Dwyer, *Inorganic Cation Exchange Properties of Zeolite ZSM-5, Vol. 218* (Eds.: G. D. Stucky, F. G. Dwyer), American Chemical Society, Washington, D.C., **1983**, S. 59–78.
- [41] H. S. Sherry, H. F. Walton, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 1457–1465.
- [42] Y. Qiu, G. Zhao, G. Liu, L. Wang, X. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18104–18111.
- [43] T. Sun, K. Seff, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 857–870.
- [44] J. Donohue, L. Helmholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 295–298.
- [45] S. Zheng, H. R. Heydenrych, H. P. Röger, A. Jentys, J. A. Lercher, *Top. Catal.* **2003**, *22*, 101–106.
- [46] R. W. Weber, K. P. Möller, C. T. O'Connor, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35-36*, 533–543.
- [47] a) S. J. Reitmeier, O. C. Gobin, A. Jentys, J. A. Lercher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 533–538; b) S. Zheng, H. Tanaka, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1337–1343.
- [48] C. D. Chudasama, J. Sebastian, R. V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 1780–1786.

- [49] S. Zheng, H. R. Heydenrych, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9552–9558.
- [50] H. Zhang, M. Luo, R. Xiao, S. Shao, B. Jin, G. Xiao, M. Zhao, J. Liang, *Bioresour. Technol.* **2014**, *155*, 57–62.
- [51] Y.-H. Yue, Y. Tang, Y. Liu, Z. Gao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 430–433.
- [52] R. Weber, K. Möller, M. Unger, C. O'Connor, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 179–187.
- [53] F. Bauer, W.-H. Chen, H. Ernst, S.-J. Huang, A. Freyer, S.-B. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 81–89.
- [54] H. G. Karge, *Solid-State Ion Exchange in Zeolites* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, S. 484–510.
- [55] M. Che, O. Clause, Ch. Marcilly, *Impregnation and Ion Exchange* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**, S. 315–340.
- [56] F. C. Jentoft, *Oxo-Anion Modified Oxides* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, S. 262–278.
- [57] J. W. Geus, A. J. van Dillen, *Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, S. 428–467.
- [58] A. Ausavasukhi, S. Suwannaran, J. Limtrakul, T. Sooknoi, *Appl. Catal., A* **2008**, *345*, 89–96.
- [59] M. D. Baker, G. A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 305–311.
- [60] H. Beyer, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1976**, *72*, 674–685.
- [61] L. R. Gellens, W. J. Mortier, J. B. Uytterhoeven, *Zeolites* **1981**, *1*, 85–90.
- [62] O. Choi, K. K. Deng, N.-J. Kim, L. Ross, R. Y. Surampalli, Z. Hu, *Water res.* **2008**, *42*, 3066–3074.
- [63] J. W. Alexander, *Surg. Infect.* **2009**, *10*, 289–292.
- [64] A. B. G. Lansdown, *Curr. Probl. Dermatol.* **2006**, *33*, 17–34.
- [65] S. Chernousova, M. Epple, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 1636–1653.
- [66] J. L. Clement, P. S. Jarrett, *Met.-Based drugs* **1994**, *1*, 467–482.

- [67] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, J. O. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *52*, 662–668.
- [68] Y. Inoue, Y. Kanzaki, *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *67*, 377.
- [69] a) H.-J. Park, J. Y. Kim, J. Kim, J.-H. Lee, J.-S. Hahn, M. B. Gu, J. Yoon, *Water res.* **2009**, *43*, 1027–1032; b) P. P. Fu, Q. Xia, H.-M. Hwang, P. C. Ray, H. Yu, *J. Food Drug Anal.* **2014**, *22*, 64–75.
- [70] a) Y. Matsumura, K. Yoshikata, S. Kunisaki, T. Tsuchido, *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, *69*, 4278–4281; b) A. D. Russell, W. B. Hugo, *Antimicrobial Activity and Action of Silver in Prog. Med. Chem., Vol. 31* (Eds.: G. P. Ellis, D. K. Luscombe), Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, **1994**, S. 351–370.
- [71] P. Dibrov, J. Dzioba, K. K. Gosink, C. C. Häse, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2002**, *46*, 2668–2670.
- [72] Carl Roth GmbH + Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt für Silbernitrat, CAS-Nr. 7761-88-8*, online verfügbar ab 09.01.2020.
- [73] B. Dong, S. Belkhair, M. Zaarour, L. Fisher, J. Verran, L. Tosheva, R. Retoux, J.-P. Gilson, S. Mintova, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10859–10864.
- [74] S. Torres-Giner, A. Torres, M. Ferrándiz, V. Fombuena, R. Balart, *J. Food Saf.* **2017**, *37*, 12348.
- [75] L. Ferreira, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. A. Aguiar, I. C. Neves, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *160*, 126–132.
- [76] I. Sivakumar, K. S. Arunachalam, S. Sajjan, A. V. Ramaraju, B. Rao, B. Kamaraj, *J. Prosthodont.* **2014**, *23*, 284–290.
- [77] J. L. Cerrillo, A. E. Palomares, F. Rey, S. Valencia, M. B. Pérez-Gago, D. Villamón, L. Palou, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 4676–4682.
- [78] R. Guerra, E. Lima, M. Viniegra, A. Guzmán, V. Lara, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *147*, 267–273.
- [79] P. Saint-Cricq, Y. Kamimura, K. Itabashi, A. Sugawara-Narutaki, A. Shimojima, T. Okubo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3398–3402.
- [80] D. Jiraroj, S. Tungasmita, D. N. Tungasmita, *Powder Technol.* **2014**, *264*, 418–422.
- [81] S. Demirci, Z. Ustaoglu, G. A. Yilmazer, F. Sahin, N. Baç, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2014**, *172*, 1652–1662.
- [82] K. Kawahara, K. Tsuruda, M. Morishita, M. Uchida, *Dent. Mater.* **2000**, *16*, 452–455.

- [83] T. Baba, Y. Iwase, K. Inazu, D. Masih, A. Matsumoto, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *101*, 142–147.
- [84] R. Bartolomeu, A. N. Mendes, A. Fernandes, C. Henriques, P. da Costa, M. F. Ribeiro, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3038–3048.
- [85] K.-S. Huang, C.-H. Yang, S.-L. Huang, C.-Y. Chen, Y.-Y. Lu, Y.-S. Lin, *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, *17*.
- [86] F. Siedenbiedel, J. C. Tiller, *Polymers* **2012**, *4*, 46–71.
- [87] M. R. E. Santos, A. C. Fonseca, P. V. Mendonça, R. Branco, A. C. Serra, P. V. Morais, J. F. J. Coelho, *Materials* **2016**, *9*.
- [88] D. Jiraroj, S. Tungasmita, D. N. Tungasmita, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45450.
- [89] D. L. Boschetto, L. Lerin, R. Cansian, S. B. C. Pergher, M. Di Luccio, *Chem. Eng. J.* **2012**, *204-206*, 210–216.
- [90] K. Kanişoğlu, E. A. Aksoy, B. Akata, N. Hasirci, N. Baç, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 2854–2861.
- [91] E. A. Aksoy, B. Akata, N. Bac, N. Hasirci, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 3378–3387.
- [92] N. Wattanawong, K. Chatchaipaboon, N. Sreekirin, D. Aht-Ong, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2020**, *39*, 95–110.
- [93] a) L. M. Schönhoff, F. Mayinger, M. Eichberger, A. Lösch, E. Reznikova, B. Stawarczyk, *J. Prosthet. Dent.* **2022**, *128*, 93–99; b) L. M. Schönhoff, F. Mayinger, M. Eichberger, E. Reznikova, B. Stawarczyk, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2021**, *119*, 104544.
- [94] W. Hölderich, H. Gehr, B. Waschke, C. Wilhelm, A. Lösch, *Antimikrobielles Thermo-plastisches Substrat*, DE 10 2022 116 274.5, Priorität: 29. Juni 2022.
- [95] M. Chebbi, B. Azambre, L. Cantrel, M. Huvé, T. Albiol, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *244*, 137–150.
- [96] M. F. Al-Kuhaili, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 2847–2853.
- [97] J. F. Weaver, G. B. Hoflund, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8519–8524.
- [98] C. Yu, L. Wei, J. Chen, Y. Xie, W. Zhou, Q. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 5759–5766.
- [99] G. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *183*, 191–204.
- [100] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Surf. Interface Anal.* **2002**, *33*, 401–409.
- [101] M. M. Salim, N. A. N. N. Malek, *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *59*, 70–77.

- [102] M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 59–74.
- [103] L. C. de Ménorval, W. Buckermann, F. Figueras, F. Fajula, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 465–467.
- [104] J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, A. P. M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12842–12847.
- [105] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 160.
- [106] E. Kolobova, A. Pestryakov, G. Mamontov, Y. Kotolevich, N. Bogdanchikova, M. Farias, A. Vosmerikov, L. Vosmerikova, V. Cortes Corberan, *Fuel* **2017**, *188*, 121–131.
- [107] F. Lónyi, J. Valyon, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 293–301.
- [108] M. Niwa, N. Katada, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 215–226.
- [109] G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi, E. Lippmaa, *Z. Phys. Chem.* **1985**, 266.
- [110] H. Hernando, I. Moreno, J. Feroso, C. Ochoa-Hernández, P. Pizarro, J. M. Coronado, J. Čejka, D. P. Serrano, *Biomass Conv. Bioref.* **2017**, *7*, 289–304.
- [111] C. Hidalgo, *J. Catal.* **1984**, *85*, 362–369.
- [112] M. E. Llanos, T. Lopez, R. Gomez, *Langmuir* **1997**, *13*, 974–978.
- [113] C. Yuan, H. Liu, Z. Zhang, H. Lu, Q. Zhu, Y. Chen, *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 1861–1866.
- [114] P. Losch, M. Boltz, C. Bernardon, B. Louis, A. Palčić, V. Valtchev, *Appl. Catal. A: Gen.* **2016**, *509*, 30–37.
- [115] J. B. Nagy, Z. Gabelica, E. G. Derouane, P. A. Jacobs, *Chem. Lett.* **1982**, *11*, 2003–2006.
- [116] H. G. Karge, M. Hunger, H. K. Beyer, *Characterization of Zeolites – Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffraction* (Eds.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer, Berlin, Heidelberg, **1999**, S. 198–326.
- [117] G. Engelhardt, U. Lohse, A. Samoson, M. Mägi, M. Tarmak, E. Lippmaa, *Zeolites* **1982**, *2*, 59–62.
- [118] T. Zhang, J. Shi, J. Liu, D. Wang, Z. Zhao, K. Cheng, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *375*, 186–195.
- [119] I. A. Bakare, O. Muraza, M. Yoshioka, Z. H. Yamani, T. Yokoi, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7852–7859.

- [120] L.-E. Sandoval-Díaz, J.-A. González-Amaya, C.-A. Trujillo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *215*, 229–243.
- [121] X. Long, Q. Zhang, Z.-T. Liu, P. Qi, J. Lu, Z.-W. Liu, *Appl. Catal., B* **2013**, *134-135*, 381–388.
- [122] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *J. Catal.* **2005**, *230*, 140–149.
- [123] G. E. Pavlovskaya, C. F. Horton-Garcia, C. Dybowski, D. R. Corbin, T. Meersmann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1584–1589.
- [124] K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 2332–2337.
- [125] J. Liu, D. A. Sonshine, S. Shervani, R. H. Hurt, *ACS nano* **2010**, *4*, 6903–6913.
- [126] a) A. L. Koch, *Anal. Biochem.* **1970**, *38*, 252–259; b) A. L. Koch, *Biochim. Biophys. Acta* **1961**, *51*, 429–441.
- [127] P. Lalueza, M. Monzón, M. Arruebo, J. Santamaria, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 680–682.
- [128] P. Lalueza, M. Monzón, M. Arruebo, J. Santamaría, *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 2070–2076.
- [129] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, *25*, 98–100.
- [130] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [131] G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, M. Mgi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *482*, 49–64.

8 Anhang

8.1 Stickstoffphysorptionsisothermen von Zeolith Beta

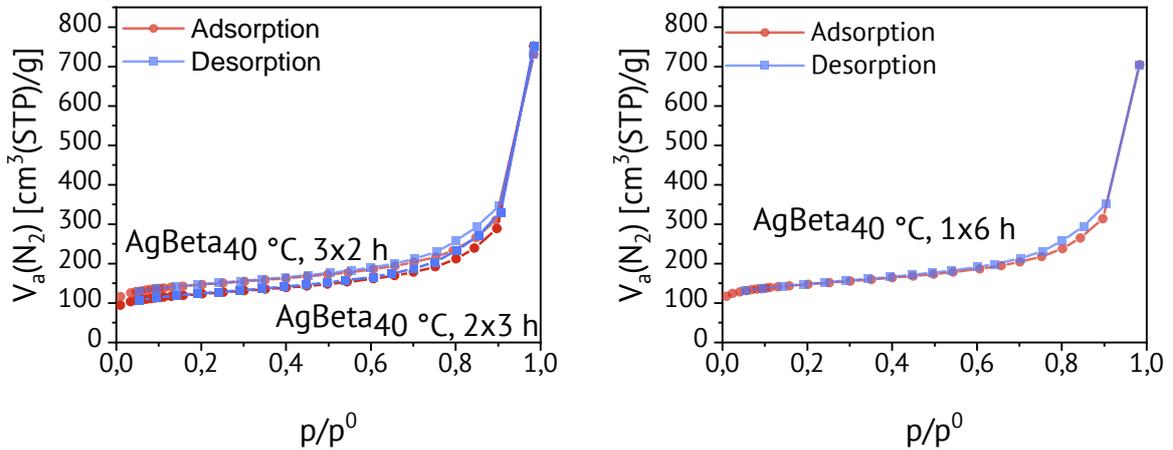


Abbildung 60: Stickstoffphysorptionsisothermen von Zeolith Beta unter Erneuerung der AgNO_3 -Lösung bei einer Temperatur von 40 °C.

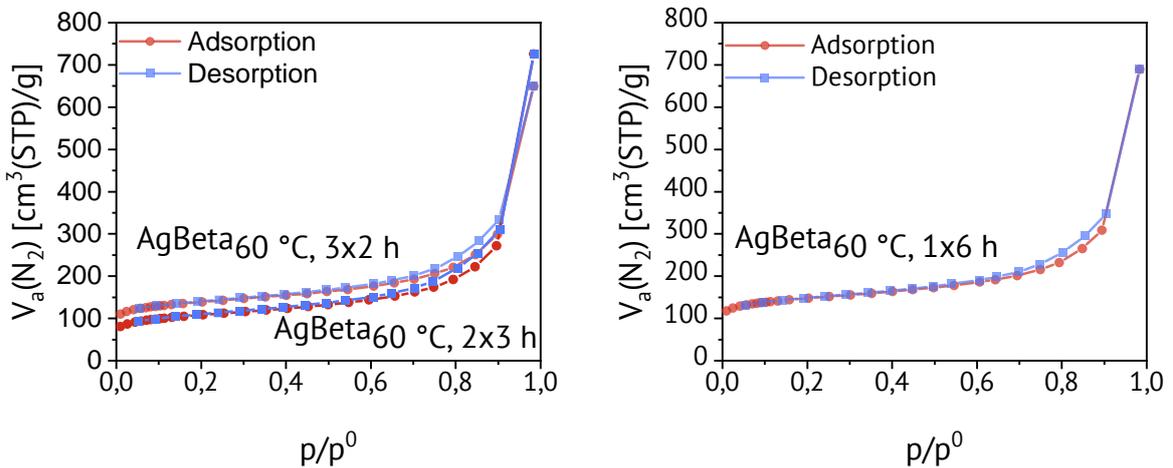


Abbildung 61: Stickstoffphysorptionsisothermen von Zeolith Beta unter Erneuerung der AgNO_3 -Lösung bei einer Temperatur von 60 °C.

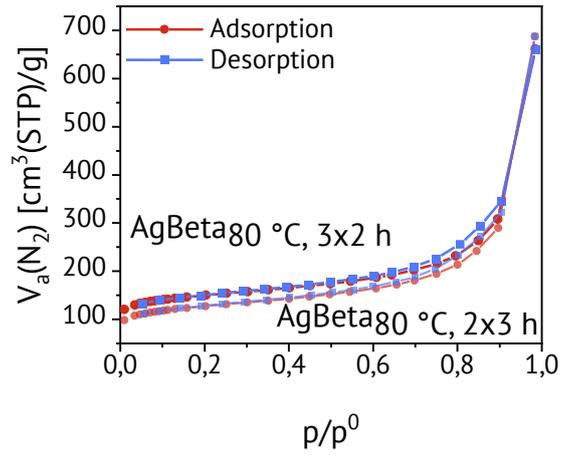


Abbildung 62: Stickstoffphysorptionsisothermen von Zeolith Beta bei einer Temperatur von 80 °C unter Erneuerung der Silbernitrat-Lösung.

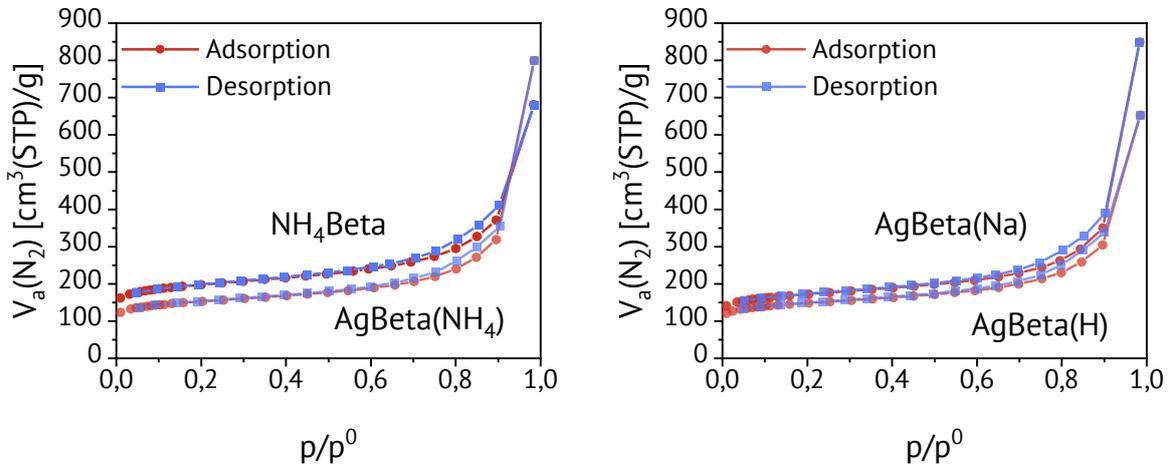


Abbildung 63: Stickstoffphysorptionsisothermen von silberionengetauschtem Zeolith Beta mit unterschiedlichen Gegenionen im Zeolithgitter.

8.2 Stickstoffphysorptionsisothermen von Zeolith ZSM-5

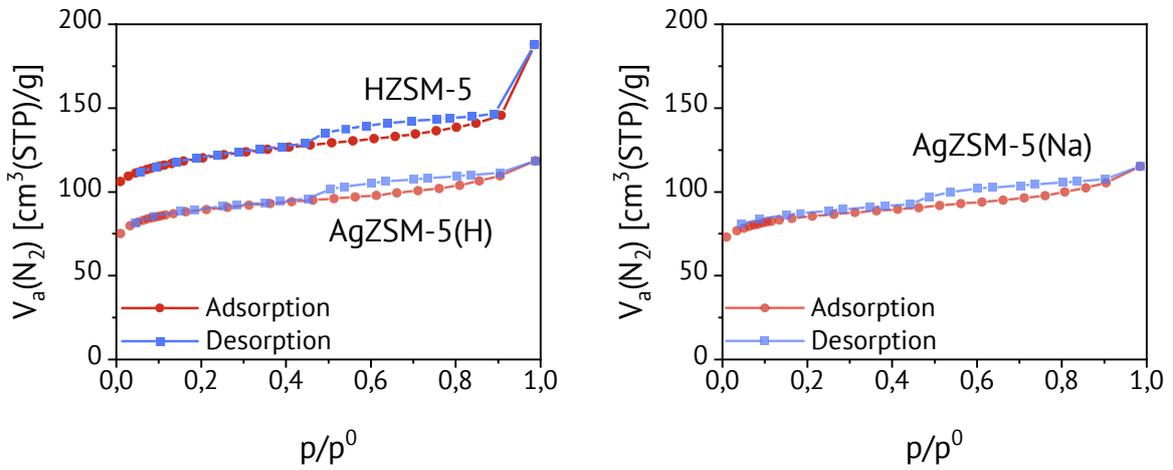


Abbildung 64: Stickstoffphysorptionsisothermen von Zeolith HZSM-5 und AgZSM-5(H) (links) und Zeolith AgZSM-5(Na) (rechts).

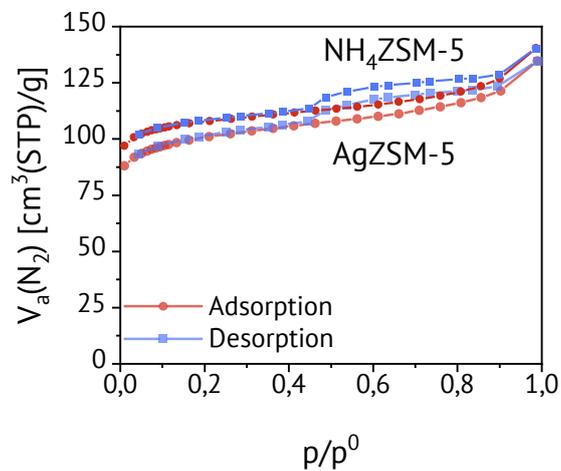


Abbildung 65: Stickstoffphysorptionsisothermen von Zeolith NH₄ZSM-5 und Zeolith AgZSM-5.

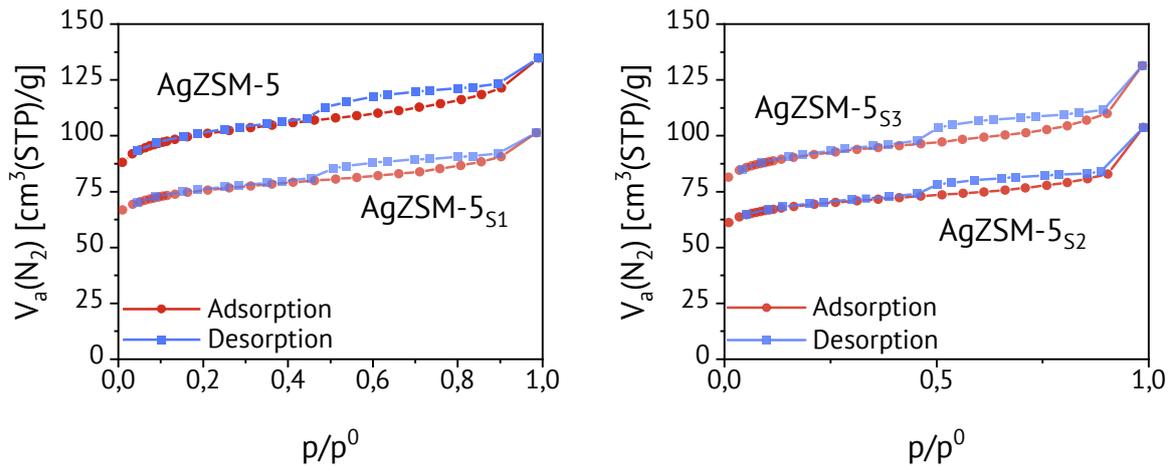


Abbildung 66: Stickstoffphysorptionsisothermen von Zeolith AgZSM-5 und den silylierten Zeolithen.

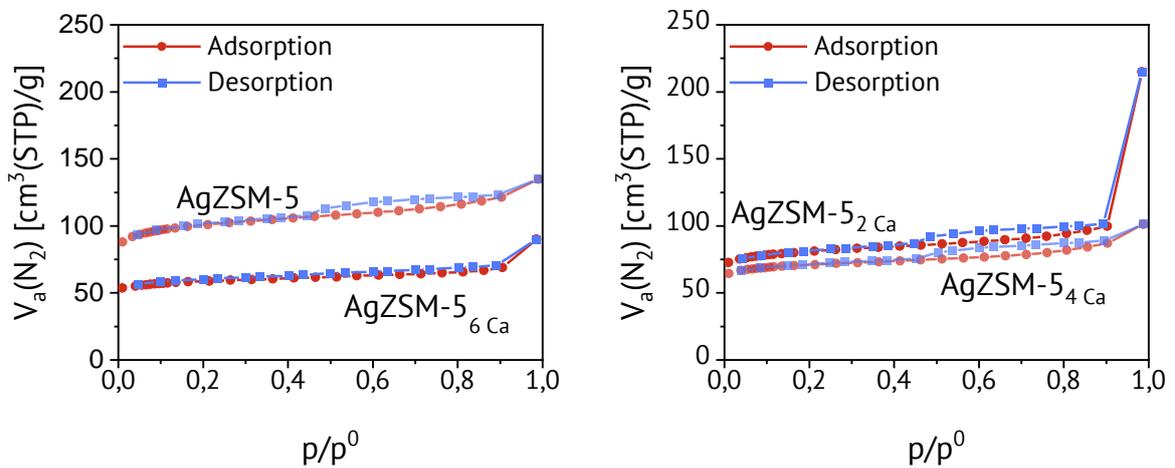


Abbildung 67 Stickstoffphysorptionsisothermen der mit Calciumnitrat imprägnierten AgZSM-5 Zeolithe.

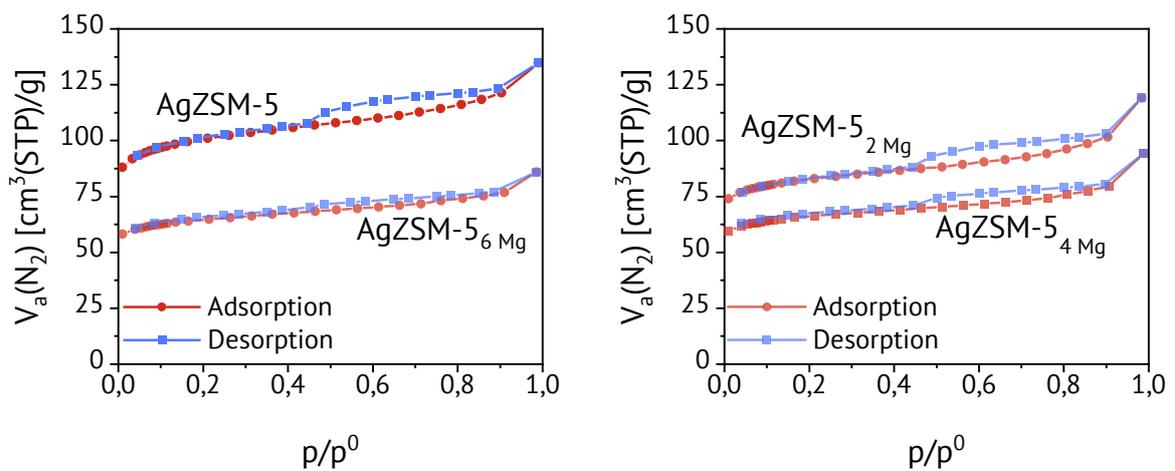


Abbildung 68 Stickstoffphysorptionsisothermen der mit Magnesiumnitrat imprägnierten AgZSM-5-Zeolithe.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Nutzung der angegebenen Quellen verfasst wurde. Außerdem versichere ich, dass diese Arbeit weder in dieser noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungskommission vorgelegt worden ist. Außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden habe ich keine weiteren akademischen Grade erworben oder versucht zu erwerben.

Kaiserlautern, den

Andrea Lösch

Lebenslauf

Andrea Lösch

07/2018 - 12/2021

Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin

Technische Universität Kaiserslautern (seit 2023 RPTU Kaiserslautern-Landau), Fachbereich Chemie (Technische Chemie), in der Gruppe von Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst(†); zwischenzeitlich betreut durch Prof. Dr. Werner R. Thiel; übernommen durch Prof. Dr. Wolfgang Kleist

Titel der Dissertation: *„Silbermodifizierte Zeolithe mit dreidimensionalem Porensystem als antimikrobielle Füllstoffe in Polymerverbundwerkstoffen“*

10/2011 - 5/2018

Diplomstudiengang Chemie

Technische Universität Kaiserslautern (seit 2023 RPTU Kaiserslautern-Landau), Fachbereich Chemie

Vertiefungsrichtung: Katalyse

Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst

Titel der Diplomarbeit: *„Synthese und Modifikation von isomorph substituierten Faujasitstrukturen“*