

Strukturelle Charakterisierung bimetallischer Pt/Pd-Dieseloxydationskatalysatoren

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Alexander Morlang
aus Barnaul

Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. H. Fueß

Koreferent: Prof. Dr. H. M. Ortner

Tag der Einreichung: 22. Januar 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 2004

Darmstadt 2004

D 17

Diese Arbeit wurde am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Fueß in der Zeit von Dezember 2000 bis Januar 2004 im Rahmen einer Industriekooperation mit der Firma Umicore AG & Co. KG in Hanau angefertigt.

... meiner Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Schadstoffproblematik	1
1.2	Funktionsweise von Autoabgaskatalysatoren	6
1.3	Aufbau von Autoabgaskatalysatoren	8
1.4	Deaktivierung von Katalysatoren	10
1.5	Das System Pt/Pd	11
2	Aufgabenstellung	14
3	Experimenteller Teil	15
3.1	Probenpräparation	15
3.1.1	Bimetallische Pt/Pd-Katalysatoren	15
3.1.2	Monometallische Pt- und Pd-Katalysatoren	16
3.1.3	Beschichtung der Monolithe und thermische Alterung	16
3.1.4	Nomenklatur der Katalysatorproben	22
3.2	Aktivitätsmessungen	22
3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	24
3.3.1	Bestimmung der Kristallitgröße nach Stokes und Wilson	26
3.3.2	Untersuchung der Legierungsbildung in Pt/Pd-Nanoclustern	27
3.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	27
3.5	Energiedispersive Röntgenemissionsanalyse (EDX) im TEM	28
3.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	29
3.6.1	Experimentelle Durchführung	30
3.6.2	Auswertung der EXAFS-Daten	32
3.6.3	Bestimmung der mittleren Kristallitgröße mittels EXAFS	33
4	Ergebnisse und Diskussion	36
4.1	Bestimmung der mittleren Kristallitgröße mittels XRD	36
4.2	Untersuchung des Legierungsverhaltens mittels XRD und EDX	38
4.2.1	Simulation des Systems "Pt/Pd - legiert"	38
4.2.2	Rietveldverfeinerung des Strukturmodells "Pt/Pd - legiert"	40
4.2.3	Simulation des Systems "Pt/Pd - nicht legiert"	43
4.3	Strukturuntersuchungen mittels XAS, XRD und TEM	45

4.3.1	Monometallischer Pd-Katalysator	45
4.3.2	Bimetallischer Pt/Pd-Katalysator, Pd <i>K</i> -Kante	51
4.3.3	Monometallischer Pt-Katalysator	55
4.3.4	Bimetallischer Pt/Pd-Katalysator, Pt <i>L</i> ₃ -Kante	60
4.3.5	<i>Reduzierter Katalysator (Pt/Pd-KR)</i>	62
4.3.6	<i>Kalziniertes Katalysator (Pt/Pd-K)</i>	65
4.3.7	<i>Thermisch gealterter Katalysator (Pt/Pd-KT)</i>	70
4.4	Modellgastests und Korrelation mit der Teilchengröße	74
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	80
6	Ausblick	83
7	Literaturverzeichnis	84
8	Abkürzungsverzeichnis	92
9	Anhang	94

1 Einleitung

Zahlreiche Pressemitteilungen und Schlagzeilen der letzten Zeit machen deutlich, daß die Reduzierung verkehrsbedingter Schadstoffemissionen eine nach wie vor sehr aktuelle Thematik darstellt [1, 2, 3]. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die Einführung von schwefelfreien Kraftstoffen [4, 5, 6], der Einbau von Dieselpartikelfiltern (DPF) [7, 8, 9, 10, 11] und die Entwicklung moderner Abgasnachbehandlungssysteme für die Reduktion von Stickoxiden in magerbetriebenen Ottomotoren [12]. Im folgenden Abschnitt wird auf spezielle Aspekte der Schadstoffproblematik eingegangen und der Aufbau moderner Katalysatoren und deren Funktionsweise kurz beschrieben. Insbesondere soll das Thema dieser Arbeit - die strukturelle Charakterisierung bimetallicher Pt/Pd-Dieseloxydationskatalysatoren - in den Gesamtkontext der Autoabgasnachbehandlung gestellt werden.

1.1 Die Schadstoffproblematik

Neben vielen Vorteilen seit der Erfindung des Automobils, wie der Steigerung der persönlichen Mobilität und eines schnellen und flächendeckenden Gütertransports, stellen Kraftfahrzeuge eine deutliche Belastung für die Umwelt dar. Bedingt durch eine sehr hohe und stetig ansteigende Anzahl von Fahrzeugen [13], werden weltweit beträchtliche Mengen von Schadstoffen in die Atmosphäre freigesetzt [14]. Diesem wachsenden Motorisierungsgrad steht die Forderung nach Reduktion der Schadstoffemissionen gegenüber.

Besonders große Erfolge auf dem Weg zur Reduktion der Schadstoffemissionen wurden seit der Einführung von Autoabgaskatalysatoren verzeichnet [15, 16]. Als Antwort auf die nunmehr gesetzlich verankerte Forderung nach Einhaltung bestimmter Grenzwerte werden in den USA bereits seit Mitte der siebziger Jahre Autoabgaskatalysatoren für benzinbetriebene Personenkraftwagen eingesetzt [17]. Auch in Europa wurden beginnend mit der Norm Euro I im Jahr 1993 immer strenger werdende Zertifizierungsbedingungen für neuzugelassene Fahrzeuge festgelegt. Einen Überblick

über die in den EU-Ländern geltenden Abgasnormen für ottomotorisch- und dieselbetriebene Personenkraftwagen geben die Tabellen 1 und 2 [18, 19].

Tabelle 1: In der EU geltende Abgasgrenzwerte für Personenkraftwagen mit Ottomotoren.

Norm	Jahr	CO (g/km)	HC und NO_x (g/km)	HC (g/km)	NO_x (g/km)
Euro I	1992	2.72	0.97	--	--
Euro II	1996	2.2 / 2.7*	0.5	-- / 0.341*	-- / 0.252*
Euro III	2000	2.3	--	0.2	0.15
Euro IV	ab 2005	1.0	--	0.1	0.08

*) nach der Änderung des Testverfahrens, ohne eine 40 s Aufwärmphase

Tabelle 2: In der EU geltende Abgasgrenzwerte für Personenkraftwagen mit Dieselmotoren.

Norm	Jahr	CO (g/km)	HC und NO_x (g/km)	NO_x (g/km)	Partikel (g/km)
Euro I	1993	2.72	0.97	--	0.14
Euro II IDI	1996/97*	1.0 / 1.06*	0.7 / 0.71*	-- / 0.63*	0.08
Euro II DI	1996/97*	1.0 / 1.06*	0.9 / 0.91*	0.81*	0.1
Euro III	2000	0.64	0.56	0.5	0.05
Euro IV	ab 2005	0.5	0.3	0.25	0.025

*) nach der Änderung des Testverfahrens, ohne eine 40 s Aufwärmphase

IDI: indirect injection; DI: direct injection

Bei der Verbrennung von Kraftstoffen im Motor entstehen neben Wasser (H₂O) und Kohlendioxid (CO₂) auch Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x), Kohlenwasserstoffe (HC), Schwefeldioxid (SO₂) sowie Rußpartikel.

Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe sind Produkte einer unvollständigen Verbren-

nung des Kraftstoffs [16]. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe im Abgas ist auf Motorenöl zurückzuführen.

Die im Abgas enthaltenen Stickoxide entstehen während des Verbrennungsprozesses aus dem in der Luft enthaltenen Stickstoff, zum Teil aber auch durch die Oxidation von Stickstoffverbindungen im Treibstoff. NO_x besteht sowohl aus Stickstoffmonoxid (NO) als auch aus Stickstoffdioxid (NO_2). Stickoxide sind giftig, schädigen Pflanzen und tragen zum Sommersmog und zum sauren Regen bei.

Das Schwefeldioxid (SO_2) resultiert aus der Verbrennung des im Kraftstoff enthaltenen Schwefels und ist ebenfalls ein toxisches Gas. Seine negative Auswirkung auf die Umwelt wird insbesondere durch die Problematik des sauren Regens verdeutlicht. Bei weiterer Oxidation zum Schwefeltrioxid (SO_3) und anschließender Reaktion mit Wasser bildet sich Schwefelsäure (H_2SO_4), die durch Kondensation an Rußpartikeln die Partikelmasse erhöhen kann. Darüber hinaus kann eine erhöhte Konzentration von Schwefeldioxid im Abgas eine Vergiftung des Katalysators durch chemische Blockierung aktiver Zentren verursachen. Zahlreiche Studien haben gezeigt, daß eine erhöhte Schwefelkonzentration im Kraftstoff die Wirksamkeit eines Katalysators bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickoxiden herabsetzt [4, 20, 21].

Direkteinspritzende Motoren und insbesondere Dieselmotoren haben eine vergleichsweise hohe Partikelemission (PM, *particulate matter*). Darunter versteht man komplexe Aggregate von festen kohlenstoffartigen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 0.01-0.08 μm und den darauf adsorbierten schweren Kohlenwasserstoffen, den sog. löslichen organischen Bestandteilen (SOF, *soluble organic fraction*). Nach einer Agglomeration zu Sekundärpartikeln entstehen Teilchen mit einem Durchmesser bis zu 1 μm [22]. Diese Partikel sind respirabel und stehen, insbesondere aufgrund der darin enthaltenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), unter dem Verdacht, für Menschen carcinogen zu sein [1, 23]. Weitere Bestandteile (10%) der Partikelemission sind kondensierte Schwefelsäure, Sulfate, Wasser, Asche, Öladditive und vom Motorabrieb herrührende Komponenten [24].

Tabelle 3 enthält Angaben über die Konzentrationen der Schadstoffe in Dieselabgasen; höhere Werte gelten für ältere Motorkonzepte [25].

Tabelle 3: Konzentrationen der Schadstoffe in Motorabgasen [25].

CO (vppm)	HC (vppm)	Partikel (g/m³)	NO_x (vppm)	SO₂ (vppm)
5-1500	20-400	0.1-0.25	50-2500	10-150

Um die Schadstoffemissionen zu reduzieren, werden sowohl an die Optimierung der Antriebssysteme (motorische Maßnahmen) [26] als auch an die Abgasnachbehandlung besonders hohe Anforderungen gestellt. Eine möglichst hohe Effizienz wird dann erreicht, wenn motorische Maßnahmen und Katalysatorsysteme bereits während ihrer Entwicklung aufeinander abgestimmt werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von "simultaneous engineering" [27]. Ein gutes Beispiel hierfür ist die enge Zusammenarbeit zwischen Volkswagen und Umicore* bei der Realisierung der Benzin-Direkteinspritzung im VW Lupo FSI [12]. Durch ständige Weiterentwicklung der Motortechnik und der Katalysatorsysteme kann man in Deutschland insbesondere seit 1990 eine sehr positive Entwicklung bei der Reduktion der Verkehrsemissionen feststellen [2]. In Tabelle 4 sind verkehrsbedingte Schadstoffemissionen in den Jahren 1990 und 2000 einander gegenübergestellt.

Tabelle 4: Vergleich der verkehrsbedingten Schadstoffemissionen in Deutschland in den Jahren 1990 und 2000 [28].

	1990	2000
Kohlenwasserstoffe (kt/a)	1500	340
Kohlenmonoxid (kt/a)	6700	2700
Stickoxide (kt/a)	1240	695
Dieselpartikel (kt/a)	40,5	28

* Zum Entwicklungszeitpunkt noch OMG

In den vergangenen vier Jahren wurde ein kontinuierlicher Anstieg bei den Pkw-Neuzulassungen mit Dieselantrieb registriert. Während in den 90er Jahren der Anteil bei 15% lag, stieg er bis zum Jahr 2000 auf 30% [13]. Im Juli 2003 wurden vom Kraftfahrt-Bundesamt 41,1% Zulassungen gemeldet (Tabelle 5). Ein Vergleich mit anderen westeuropäischen Ländern macht aber zugleich deutlich, daß in Deutschland noch ein weiteres Steigerungspotential besteht. Nach Prognosen soll im Jahr 2005 der durchschnittliche Anteil der Dieselseuzulassungen in Westeuropa 50% betragen [29].

Tabelle 5: Zulassungen fabrikneuer Personenkraftwagen mit Dieselmotor von 1995 bis 2003 [13].

Jahr	Dieselmotoren in Prozent
1995	14.6
1996	15.0
1997	14.9
1998	17.6
1999	22.4
2000	30.4
2001	34.6
2002 (Januar-Oktober)	37.5
2003 (Juli)	41.1

Ein Grund für die Beliebtheit von Dieselmotoren ist ihre hohe Energieeffizienz. Durch einen geringeren Kraftstoffverbrauch produzieren sie deutlich weniger CO₂ als herkömmliche Ottomotoren, allerdings haben sie den entscheidenden Nachteil einer erhöhten Partikelemission. Durch innermotorische Maßnahmen allein (saubere Motoren) konnte die Partikelemission zwar erheblich, jedoch nicht im gewünschten Maße gemindert werden. Einen weiteren Schritt auf dem Weg zur Reduktion der Partikelemission stellt die Verwendung von Dieselpartikelfiltern (DPF) dar. Durch Einsatz von DPF wird die Partikelmasse um mehr als 90% vermindert. Bezüglich der Partikelzahl liegt die Minderungsrate sogar bei über 99.99% [7]. Eine führende Rolle bei der Einführung dieser relativ neuen Technologie im Pkw-Sektor spielte der französische Konzern PSA

(Peugeot/Citroën), der bereits seit Mai 2000 einen Teil seiner HDi-Dieseldirekteinspritzmotoren mit Partikelfiltersystemen ausstattet. Das von PSA angebotene Filtersystem benötigt ein Additiv, welches zur Herabsetzung der Verbrennungstemperatur des im Filter eingelagerten Rußes in den Kraftstoff zugegeben wird. Dieses Additiv (ca. 5 L) muß alle 80.000 bis 120.000 km aufgefüllt werden, in gleichen Abständen ist eine zusätzliche Reinigung des Filters erforderlich [8]. Bereits ab dem nächsten Jahr sollen wartungsfreie Systeme, die den Zusatz von Additiven überflüssig machen, eingesetzt werden. Das poröse wabenförmige Filtersubstrat des Partikelfilters besteht aus thermisch beständigem Siliziumkarbid. Für das Abbrennen abgelagerter Partikel und somit eine Regenerierung des Filterelements sorgt in neueren Systemen eine katalytische Edelmetall-Beschichtung in Verbindung mit kontrollierter Mehrfacheinspritzung von Kraftstoff zur Erhöhung der Abgastemperatur [9]. Im Juni 2003 wurden in Deutschland insgesamt 14 Pkw-Typen französischer und italienischer Hersteller mit Partikelfiltern ausgestattet. Beginnend mit Herbst 2003 wollen auch deutsche Automobilhersteller mehrere Dieselmotoren mit Dieselpartikelfiltern ausrüsten [7, 8, 9, 10, 11].

1.2 Funktionsweise von Autoabgaskatalysatoren

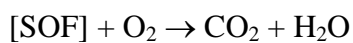
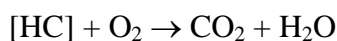
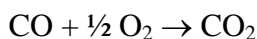
Die Zusammensetzung und die Temperatur der Abgase machen für Otto- und Dieselmotoren unterschiedliche Katalysatortypen erforderlich. Beim Ottomotor wird heute standardmäßig der Drei-Wege-Katalysator eingesetzt. Dieser Katalysator ermöglicht eine gleichzeitige Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und eine Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff. Diese Reaktionen können jedoch nur bei einer bestimmten Abgaszusammensetzung und damit nur bei einem bestimmten Luft-Kraftstoffverhältnis nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung gleichzeitig ablaufen. Das Verhältnis von tatsächlich eingesetztem Luftsauerstoff zum theoretisch erforderlichen wird mit dem sogenannten λ -Wert beschrieben. Durch ein leistungsfähiges Regelsystem, das die λ -Sonde integriert, wird dieses Verhältnis während des Motorbetriebs bei $\lambda = 1$ gehalten. Im sauerstoffarmen Betrieb ($\lambda < 1$) werden für Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe nur unzureichende Umsätze erreicht, im

mageren Betrieb, d.h. unter Sauerstoffüberschuß ($\lambda \gg 1$), können wiederum - aufgrund der oxidierenden Bedingungen im Abgas - keine Stickoxide reduziert werden.

Für die neue Generation besonders energieeffizienter magerbetriebener Ottomotoren ($\lambda \gg 1$) mit Direkteinspritzung wurde mit dem NO_x-Speicher-katalysator ein völlig neues Abgasnachbehandlungssystem entwickelt [12]. Während des Magerbetriebs (30-60 s) werden Stickoxide in Form von Bariumnitrat auf dem Substrat reversibel gespeichert [18]. Um die Speicherfähigkeit des Systems zu regenerieren, wird der Motor für eine kurze Zeit (2 s) in den stöchiometrischen Betrieb ($\lambda = 1$) umgeschaltet. In dieser Phase zerfällt Bariumnitrat unter Bildung von Bariumoxid und Stickstoffdioxid. Das freigesetzte Stickstoffdioxid wird in der reduzierenden Abgasatmosphäre an katalytisch aktiven Edelmetallpartikeln zu Stickstoff reduziert. Während dieser Phase funktioniert der NO_x-Speicher-katalysator wie ein Drei-Wege-Katalysator. Ein NO_x-Sensor [30] am Ausgang des Speicher-katalysators dient der Überprüfung des Speicherzustandes und einer präzisen zeitlichen Steuerung der Fett/Mager-Zyklen. Durch die Einführung von schwefelfreien Kraftstoffen (< 10 ppm) wurde auch die Problematik der Deaktivierung der Speicherkomponente durch die Bildung von Bariumsulfat entschärft. Mit Hilfe dieses Katalysators können NO_x-Emissionen je nach Betriebszustand um bis zu 90% reduziert werden [16, 31]. Die Kraftstoffeinsparung eines magerbetriebenen Ottomotors beträgt dabei ca. 15-20%.

Der Einsatz des NO_x-Speicher-katalysators ist in Zukunft prinzipiell auch für dieselbetriebene Fahrzeuge denkbar. Bis heute werden jedoch für die Nachbehandlung der Dieselmotorabgase standardmäßig Oxidationskatalysatoren eingesetzt.

Mit Hilfe eines Dieseloxidationskatalysators werden die in der Gasphase enthaltenen Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und die löslichen organischen Bestandteile (SOF) chemisch zu Kohlendioxid und Wasser umgewandelt:



Durch die Verwendung von modernen Oxidationskatalysatoren kann die Konzentration

von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen im Dieselaabgas um bis zu 90% gesenkt werden. Vergleichbar hoch ist auch die Konvertierung von löslichen organischen Bestandteilen [32]. Seit 2000 werden immer mehr neue Fahrzeuge zusätzlich mit einem Partikelfilter ausgestattet und erfüllen teilweise schon heute die erst ab 2005 gültige Euro IV-Norm (s. Tabelle 2).

1.3 Aufbau von Autoabgaskatalysatoren

Ein Autoabgaskatalysator besteht aus einem wabenförmigen Substrat mit einer katalytischen Beschichtung, dem sogenannten Washcoat. Der Washcoat besteht aus hochdispersen Trägeroxiden und den darauf fixierten katalytisch wirksamen Komponenten. In der Autoabgaskatalyse werden dazu fast ausschließlich die Edelmetalle Pt, Pd und Rh verwendet, Rh vornehmlich wegen seiner erhöhten Wirksamkeit bei der Reduktion der Stickoxide mit Kohlenmonoxid [33, 34, 35].

Das technologisch wichtigste Trägeroxid ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es wird als feindisperses Pulver mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche (100-300 m^2/g) eingesetzt. Durch Zusätze von Lanthanoxid oder Seltenerdoxiden wie auch SiO_2 kann die Sinterstabilität des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhöht werden [36]. Drei-Wege-Katalysatoren können zusätzlich bis zu 25 Gew.% Ce_2O_3 enthalten, welches dort hauptsächlich als dynamischer Sauerstoffspeicher funktioniert und die Drei-Wege-Funktion im erweiterten λ -Fenster ermöglicht. Als eine weitere Washcoat-Komponente sind Zeolithe zu nennen. Zeolithe haben die Eigenschaft, die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe während der Kaltstartphase zu adsorbieren (HC trapping). Erst nachdem die Anspringtemperatur des Katalysators erreicht ist, werden diese desorbiert und zu CO_2 und H_2O oxidiert [25].

Bei der Herstellung moderner Katalysatoren erfolgt zuerst eine Fixierung der Edelmetalle auf dem Trägeroxid, beispielsweise durch eine Imprägnierung des Trägers mit einer Edelmetallverbindung in Lösung. Danach wird das noch rieselfähige Katalysatorpulver getrocknet und kalziniert. In diesem Zustand bleiben Edelmetalle oder deren Oxide in Form von nanometergroßen Kristalliten auf dem Substrat haften. Im nächsten Schritt wird der Katalysator mittels eines Tränkverfahrens als Wasser/Washcoat-

Suspension in definierter Menge auf den Monolithen aufgetragen. Durch diese Vorgehensweise wird ein gezielter Aufbau von Mehrschicht-Katalysatorsystemen möglich. Ein Beispiel dafür ist die sequentielle Auftragung von Pt- und Rh-Washcoat in einem *double layer* (DL)-Katalysator.

Als Substratmaterial werden heute größtenteils keramische Monolithe aus synthetisch hergestelltem Cordierit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) verwendet. Bei der industriellen Herstellung geht man von den Ausgangsstoffen Kaolin, Talk, Aluminiumoxid und Siliziumoxid aus, die, versetzt mit Wasser und Additiven, im Extruder zu einem dünnwandigen Wabenkörper geformt und nach einem definierten Temperatur-Zeit-Profil gebrannt werden (Abb. 3 links).

Monolithe aus Cordierit erfüllen in idealer Weise alle Anforderungen, die an ein Substrat für einen Autoabgaskatalysator gestellt werden. Dank der Wabenstruktur bieten sie eine hohe geometrische Oberfläche bei kompakter Bauweise. Die Zelldichte gewöhnlicher Monolithe liegt in der Größenordnung 200-600 cpsi (cells per square inch), es werden auch solche mit Zelldichten von 900 und 1200 eingesetzt. Die Zellwände der Monolithe haben eine Stärke von nur 2-10 mil* [37, 38, 39]. Zum einen resultiert aus dieser Geometrie ein sehr geringer Druckverlust, zum anderen eine relativ kurze Dauer, bis der Katalysator seine Betriebstemperatur erreicht hat. Cordierit ist thermisch stabil (Smp. 1450°C) und hat über einen weiten Temperaturbereich einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\sim 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Außerdem bietet das Material eine hinreichend hohe mechanische Festigkeit und ist chemisch beständig. Durch die offene porige Struktur (Porenanteil von bis zu 35%) wird darüber hinaus eine sehr gute Haftung des Washcoats auf dem Monolithen gewährleistet [Abb. 4-8].

Außer keramischen Monolithen werden auch metallische Träger, die aus dünnen korrosionsbeständigen Stählen gefertigt sind, verwendet. Der Marktanteil metallischer Substrate ist jedoch vergleichsweise gering (< 10%).

* Ein mil ist ein Tausendstel inch, es entspricht 0.0254 mm.

1.4 Deaktivierung von Katalysatoren

Es gibt mehrere chemische und physikalische Prozesse, welche die Aktivität eines Katalysators mindern können. Diese Prozesse werden unter dem Begriff Deaktivierung oder Alterung zusammengefaßt [36, 40]. Man kann dabei zwischen reversiblen und irreversiblen Formen der Deaktivierung unterscheiden.

Hohe Gasgeschwindigkeiten und Temperaturwechsel während des Betriebs führen zur Erosion des Washcoats und somit auch zum Verlust der katalytisch aktiven Komponenten. Allerdings ist der Verlust von Edelmetallen durch Erosion sehr gering und beträgt nur einige wenige Nanogramm pro gefahrenem Kilometer [41].

Die Ablagerung von Rußpartikeln auf dem Washcoat kann zur Verblockung der Poren und somit zur Verminderung der Porendiffusion führen. Auch Schwefel, der sowohl im Treibstoff als auch in geringen Konzentrationen im Motorenöl enthalten ist, nimmt an der Deaktivierung teil. Durch Adsorption der Schwefelspezies werden aktive Zentren des Katalysators blockiert und es kommt somit zu einer Vergiftung des Katalysators. Die zuletzt genannten Formen der Deaktivierung können durch eine kurze thermische Behandlung reversibel gemacht werden.

Wird ein Katalysator über einen längeren Zeitraum hohen Betriebstemperaturen ausgesetzt, kann es zu einer Versinterung des Trägeroxids und zum Verlust der Edelmetalldispersion kommen. Diese durch thermische Alterung hervorgerufenen Veränderungen sind irreversibel. Das Zusammensintern des Trägeroxids führt zum Einschluß der katalytischen Edelmetallcluster, so daß der Stofftransport zu den aktiven Zentren nicht mehr gewährleistet wird [36]. Durch Zugabe von Seltenerdoxiden oder Siliziumdioxid kann die spezifische Oberfläche des Trägeroxids stabilisiert werden.

Im nichtgealterten (frischen) Zustand weisen Autoabgaskatalysatoren eine sehr hohe Edelmetall-Dispersion auf; die mittlere Clustergröße der Edelmetalle beträgt nur wenige Nanometer. Bereits ab einer Temperatur von ca. 500°C ist eine Zunahme der Clustergröße feststellbar. So führt beispielsweise eine thermische Alterung eines Pt-Katalysators bei Temperaturen ab 700°C und höher zu einer drastischen Zunahme der mittleren Teilchengröße bis hin zu mehreren 10 nm. Vereinzelt können im TEM bis zu 200 nm große Kristallite nachgewiesen werden. Der durch thermische Alterung verur-

sachte Dispersionsverlust kann mehr als 80% betragen [27].

Im europäischen Fahrzyklus liegen die Abgastemperaturen vor Katalysator bei Dieselfahrzeugen im Bereich von 120 bis 280°C und bei ottomotorisch betriebenen Fahrzeugen um ca. 200 K höher [27]. Die Spitzentemperaturen sind jedoch deutlich höher: über 700°C bei Diesel- und über 800°C bei Ottomotoren und liegen somit im kritischen thermischen Bereich.

Für die Wirksamkeit eines Autoabgaskatalysators ist die Dispersion der Edelmetalle von entscheidender Bedeutung. Die Entwicklung hochaktiver und zugleich thermisch stabiler Katalysatoren stellt somit insbesondere für Dieselanwendungen eine bedeutende Herausforderung dar.

1.5 Das System Pt/Pd

Pt/Pd-Katalysatoren können zur Hydrierung von Aromaten aus Dieselkraftstoffen, aber auch beispielsweise zur selektiven Hydrierung von Olefinen und Dienen verwendet werden. Neben Arbeiten, die das katalytische Verhalten von Pt/Pd-Katalysatoren zum Thema haben, gibt es auch strukturelle Untersuchungen geträgerter und kolloidaler Pt/Pd-Katalysatoren.

Chen und Schmidt [42] untersuchten Morphologie, Sinterraten und Zusammensetzung von bimetallic Pt/Pd-Kristalliten in reaktiven Atmosphären mittels TEM und EDX. Die 20-200 Å großen Kristallite dieses Modellkatalysators wurden mittels PVD (*physical vapour deposition*) auf einem ebenen amorphen SiO₂-Substrat hergestellt.

Bei der strukturellen Charakterisierung bimetallic Systeme ist die Segregation einer bestimmten Legierungskomponente an der Oberfläche eine häufig diskutierte Frage. Theoretische Berechnungen von Rousset *et al.* [43] sagen für das System Pt/Pd (Atomzahlverhältnis 1:1) bei einer Temperatur von 800 K eine Anreicherung des Pd in der ersten Monolage von ca. 80% für die (111)-Ebene und ca. 95% für die (100)-Ebene voraus; bereits in der dritten Monolage wird jedoch die Bulk-Konzentration der Legierung erreicht.

Toshima *et al.* untersuchten mit EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) die Verteilung von Edelmetallen in durch kolloidale Dispersion hergestellten, polymergeschützten Pt/Pd (1:1)- und Pt/Pd (1:4)-Clustern [44]. Als Edelmetall-precursor dienten in diesem System Palladiumchlorid und Hexachloroplatinsäure. Für Pt/Pd (1:1)-Cluster wurde ein Modell favorisiert, nach dem Pd in Inseln auf der Oberfläche dieser nur aus ca. 53 Atomen bestehenden Cluster vorliegt, während Pt-Atome sowohl an der Oberfläche als auch im Clusterkern vorhanden sind. In einer Fortsetzung dieser Studie wurde die Auswirkung von milden oxidierenden Bedingungen auf die Verteilung der Edelmetalle in Pt/Pd Clustern untersucht [45]. Die Autoren kamen zu der Schlußfolgerung, daß Pt im Inneren der Cluster angereichert ist, während Pd präferenziell an der Oberfläche konzentriert ist und unter oxidierender Atmosphäre Pd-O-Bindungen ausbildet.

Hansen *et al.* präsentierten EXAFS- und TEM-Untersuchungen an geträgerten Pt/Pd Katalysatoren, die mittels Imprägnierung eines HY-Zeolithen aus Metall-Tetramin-Hydrogencarbonaten mit Pt/Pd-Atomzahlverhältnissen von jeweils 1:1, 1:2 und 1:3 hergestellt wurden [46]. Die Ergebnisse dieser Studie deuten auf eine Anreicherung von Pt im Kern der Cluster hin.

Ob nun Pt oder Pd in einem speziellen Katalysatorsystem eine Legierung eingehen und ob es an der Oberfläche der Pt/Pd-Cluster zu einer Segregation von Pd kommt, hängt in der Praxis von mehreren Faktoren ab.

Bereits für die Präparationsmethode eines bimetalischen Systems gibt es zahlreiche Möglichkeiten wie Imprägnierung, Fällung, Mikroemulsionen und Gasphasenabscheidung auf einem Substrat. Bei der Imprägnierung eines Trägeroxids ist zwischen einer Koimprägnierung und einer sequentiellen Imprägnierung zu unterscheiden. Des weiteren spielt die Wahl der Precursoren und deren Zersetzungstemperatur eine sehr wichtige Rolle. Kalziniert man beispielsweise einen mittels Koimprägnierung aus $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ hergestellten Katalysator bei 300°C , so erhält man neben PdO und PtO einen sehr großen Anteil von PdCl_2 , aber noch keine metallischen Pt/Pd-Cluster [47]. Im Vergleich dazu gibt es andere Precursorsubstanzen, die bei gleicher Kalzinierungstemperatur metallische Pt/Pd-Cluster bilden. Neben dem Atomzahlverhältnis von Edelmetallen und der Art des Substrates sind des weiteren die Temperatur und die Gas-

atmosphäre als wichtige Einflußgrößen zu nennen. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse einzelner Studien nur bedingt miteinander vergleichbar. Bei dem in vorliegender Arbeit untersuchten System handelt es sich allerdings nicht um ein Modellsystem, sondern um einen Realkatalysator. Als Träger wurde ein kommerzielles Substrat verwendet. Die Höhe der Edelmetallbeladung, die Herstellungsparameter und die Testbedingungen entsprechen weitgehend denen, wie sie in der industriellen Fertigung verwendet werden.

2 Aufgabenstellung

Katalysatoren auf Pt/Pd-Basis weisen bei verminderter Frischaktivität eine deutlich höhere thermische Stabilität auf als reine Pt-Katalysatoren. In einer Studie der Firma Umicore [48] wurde das optimale Verhältnis Pt/Pd auf Si-dotiertem γ -Al₂O₃ hinsichtlich der thermischen Stabilität und der katalytischen Aktivität ermittelt. Bei der Herstellung dieser Katalysatoren wurde die sequentielle Imprägnierung des Trägers mit Edelmetalllösungen verwendet. In Anlehnung an diese Untersuchungen soll in dieser Arbeit ein Katalysatorsystem, dessen Zusammensetzung sehr nahe am optimalen Pt/Pd-Massenverhältnis liegt, strukturell charakterisiert werden. Die Beladung des Trägeroxids mit Edelmetallen soll jedoch nicht sequentiell, sondern mittels Koimprägnierung, d. h. durch eine gleichzeitige Beladung des Trägeroxids mit Pt- und Pd-Precursoren, erfolgen. Als Vergleichssysteme wurden monometallische Pt- bzw. Pd-Katalysatoren verwendet. In Kombination mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Energie-dispersiver Röntgenemissionsanalyse (EDX) und Röntgenbeugung (XRD) sollen insbesondere Röntgenabsorptionsexperimente (EXAFS und XANES) dazu beitragen, den strukturellen Aufbau des Pt/Pd-Katalysators nach einzelnen Präparationsschritten und Nachbehandlungen besser zu verstehen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Frage nach der Legierungsbildung und nach dem Oxidationszustand der Edelmetalle in Abhängigkeit von der Katalysatornachbehandlung. Des weiteren sollen der Pt/Pd-Katalysator auch im Hinblick auf die Sinterstabilität gegen thermische Alterung untersucht werden. Schließlich soll in Modellgastests die katalytische Aktivität des Katalysators ermittelt und mit der Katalysatorstruktur korreliert werden.

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Präparation der Katalysatorproben und die zur deren Charakterisierung eingesetzten Methoden beschrieben. Außerdem wird an einigen Stellen auf spezielle methodische Aspekte und die Vorgehensweise bei der Datenauswertung eingegangen.

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Bimetallische Pt/Pd-Katalysatoren

Das Pt/Pd-Katalysatorsystem wurde mittels Koimprägnierung aus den Edelmetalllösungen von PtR* und $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ hergestellt. Als Träger diente Si-dotiertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BET: $152 \text{ m}^2/\text{g}$). Die Edelmetalllösungen wurden entsprechend der Wasseraufnahmefähigkeit des Trägeroxids mit destilliertem Wasser verdünnt und in einem Pflugscharmischer auf das Trägeroxid aufgetragen. Die Edelmetallbeladung betrug 3,53 Gew.% (Pt/Pd-Massenverhältnis 2:1). Unter Berücksichtigung des Feststoffgehalts wurden insgesamt 2500 g Trägeroxid mit Edelmetall beladen. Nach der Koimprägnierung wurde der Katalysator wie folgt nachbehandelt:

Vortrocknung:	mind. 10 h bei 120°C unter Luft
Kalzinierung:	4 h bei 300°C unter Luft
Reduktion:	2 h bei 500°C unter Formiergas (5 Vol.% H_2 in N_2)

Das Aufheizen und Abkühlen im Reduktionsschritt erfolgten unter Stickstoffatmosphäre.

* die genaue chemische Zusammensetzung des Pt-Precursors unterliegt der Geheimhaltung

3.1.2 Monometallische Pt- und Pd-Katalysatoren

Um die Eigenschaften und das Alterungsverhalten des Pt/Pd-Katalysators besser beurteilen zu können, wurden zwei Vergleichssysteme mit ausschließlich Pt bzw. Pd als katalytisch wirksamer Komponente hergestellt. Deren Präparation erfolgte unter gleichen Bedingungen, wie die des Pt/Pd-Katalysators. Die Katalysatoren wurden mittels Imprägnierung eines Si-dotierten γ -Al₂O₃ (BET: 152 m²/g) mit PtR bzw. Pd(NO₃)₂ hergestellt. Die Edelmetallbeladung betrug sowohl für Pt als auch für Pd 3,53 Gew.%. Nach der Imprägnierung wurden die Katalysatoren getrocknet (120°C unter Luft), kalziniert (4 h bei 300°C unter Luft) und reduziert (2 h bei 500°C unter Formiergas).

3.1.3 Beschichtung der Monolithe und thermische Alterung

Mehrere Monolithe (Cordierit, 4,66" x 3", 400 cpsi, 8 mil) wurden mit einem Washcoat aus kalziniertem (Pt/Pd-K) und reduziertem (Pt/Pd-KR) Katalysatorpulver beschichtet. Zur Herstellung des Washcoats wurde von diesen Pulverproben jeweils eine zur Beschichtung von ca. 5 Monolithen ausreichende Menge Katalysatorpulver eingewogen und in destilliertes Wasser eingerührt. Da der Katalysator zur Agglomeration und Bildung von Sekundärpartikeln neigt, wurde er anschließend zur Einstellung einer mittleren Partikelgröße (< 5 μ m) in einer Kugelmühle gemahlen: Abbildungen 1 und 2 zeigen die mittels Laserstreuung bestimmten Partikelgrößenverteilungen der Katalysatorproben nach dem Mahlen. Danach betrug die mittlere Größe der Sekundärpartikel für die kalzinierte Probe 4,7 μ m und für die reduzierte Probe 4,6 μ m.

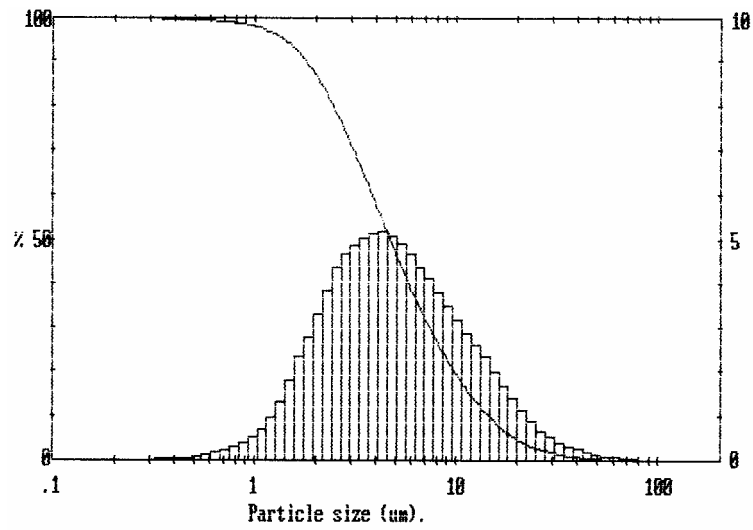


Abb. 1: Partikelgrößenverteilung des kalzinierten Katalysatorpulvers (Pt/Pd-K) nach dem Mahlen.

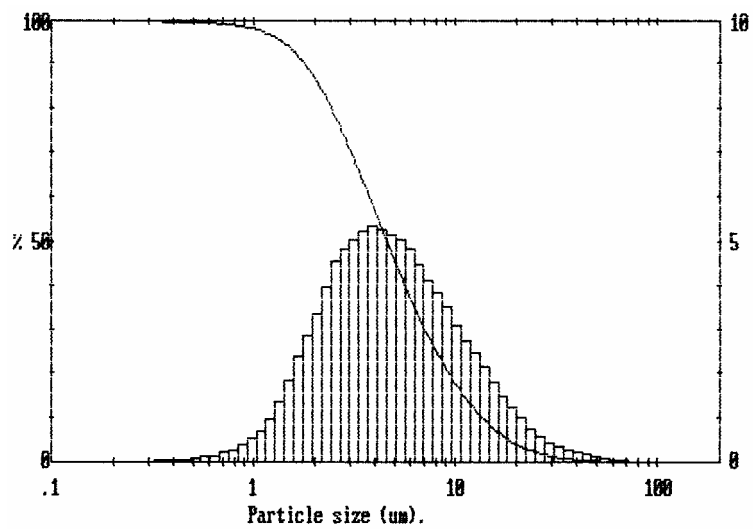


Abb. 2: Partikelgrößenverteilung des reduzierten Katalysatorpulvers (Pt/Pd-KR) nach dem Mahlen.

Die Soll-Edelmetallbeladung der Monolithe betrug 3.18 g/l. Nach dem Beschichten wurden die Monolithe bei 120°C im Heißluftgebläse bis zur Gewichtskonstanz getrock-

net. Die Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit in einer Modellgasanlage erfolgte an Bohrkernen ($\varnothing 1'' \times 3''$), die aus Katalysatorvollteilen gefertigt wurden (Abb. 3, rechts). Um den Einfluß der hydrothermalen Alterung auf die katalytische Aktivität untersuchen zu können, wurden einige Bohrkern 16 h in einer Atmosphäre aus 10 Vol.% H_2O , 10 Vol.% O_2 und 80 Vol.% N_2 bei $750^\circ C$ gealtert. Während der Aufheiz- und Abkühlphasen wurde der Ofenraum mit Stickstoff gespült. Zusammen mit Bohrkernen wurde auch Katalysatorpulver, welches als Probenmaterial für strukturelle Untersuchungen dienen soll, gealtert. Die erhaltenen Katalysatorproben wurden an Luft gelagert.

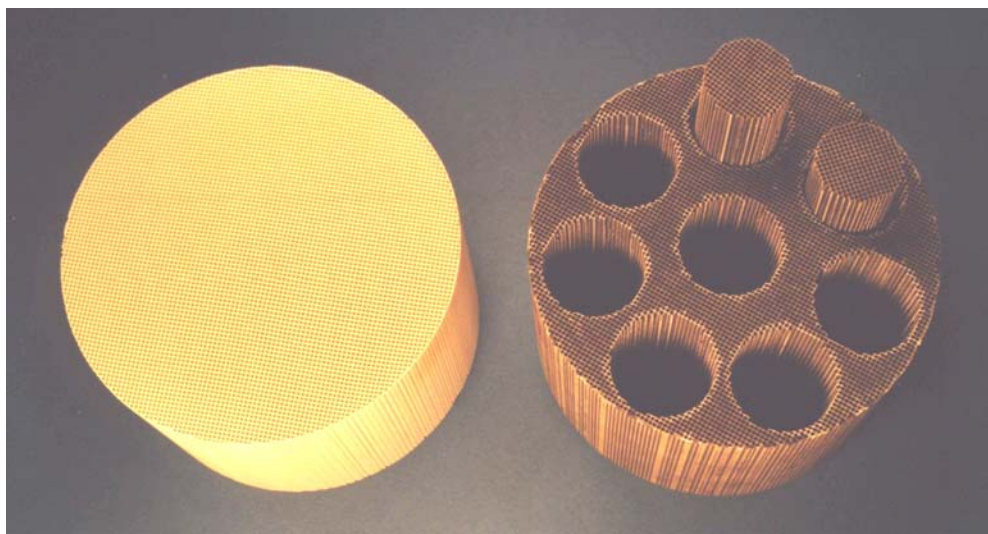


Abb. 3: Ein unbeschichteter Monolith aus Cordierit (4,66" x 3", 400 cpsi, 8 mil), links. Ein Katalysatorvollteil nach der Beschichtung mit Washcoat mit ausgebohrten Bohrkernen, rechts.

Eine Serie von REM-Aufnahmen (Abb. 4-9) zeigt die Morphologie der Washcoat-schicht sowie die Oberflächenstruktur unbeschichteter Cordierit-Monolithe in verschiedenen Ansichten. Die poröse Oberfläche keramischer Wabenkörper (Abb. 4-7) trägt wesentlich zur guten Haftung des Washcoatbelags bei. In Abb. 9 ist die Oberflächenmorphologie einer auf einen Monolithen aufgetragenen Washcoat-schicht zu sehen. Das feindisperse Trägeroxid agglomeriert zu Sekundärpartikeln, deren Größe einige 10 μm erreicht.

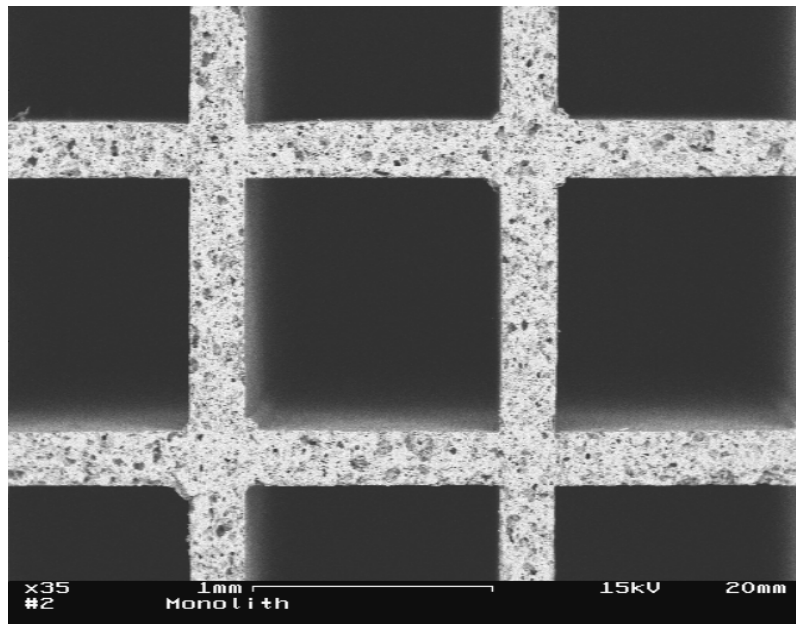


Abb. 4: REM-Aufnahme eines unbeschichteten Monoliths in Aufsicht. Bereits bei dieser schwachen Vergrößerung ist die grobporige Struktur des Monolithen gut zu erkennen.

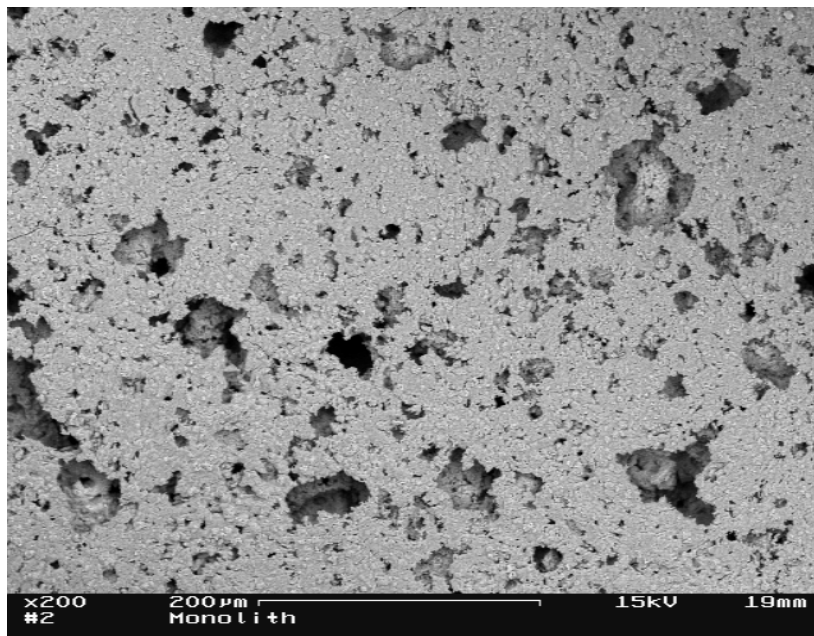


Abb. 5: Die Oberflächenstruktur eines unbeschichteten Monolithen im Inneren der Kanäle.

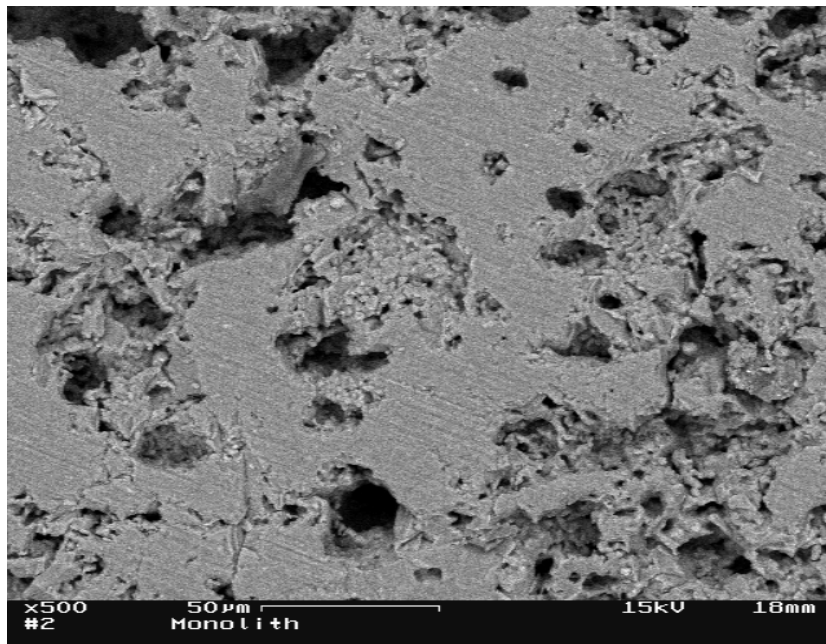


Abb. 6: Porenstruktur im Inneren des Monolithen. Schliffbild eines Stegs in Längsrichtung.

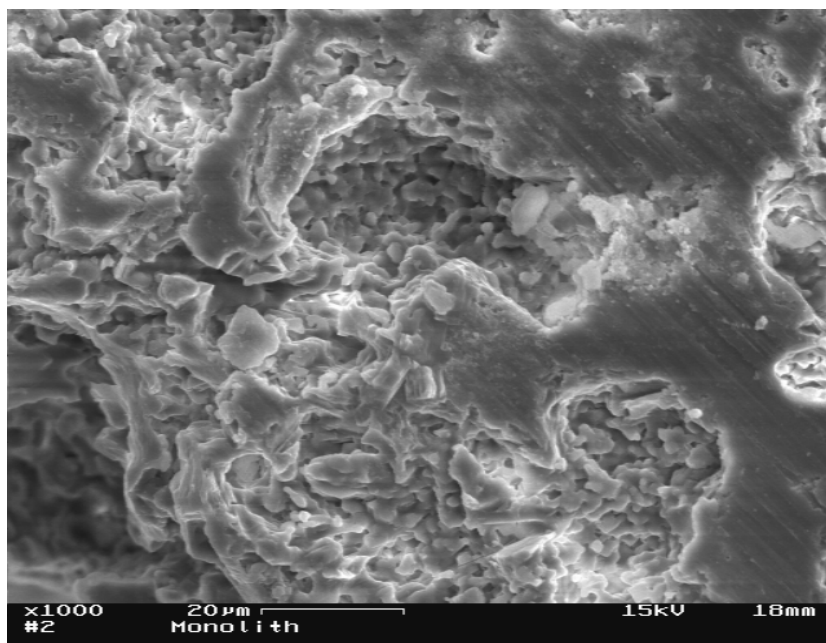


Abb. 7: Ein Blick auf das Innere der Porenstruktur des Monoliths. Zu sehen ist ein Schliffbild eines Stegs in Längsrichtung bei 1000-facher Vergrößerung.

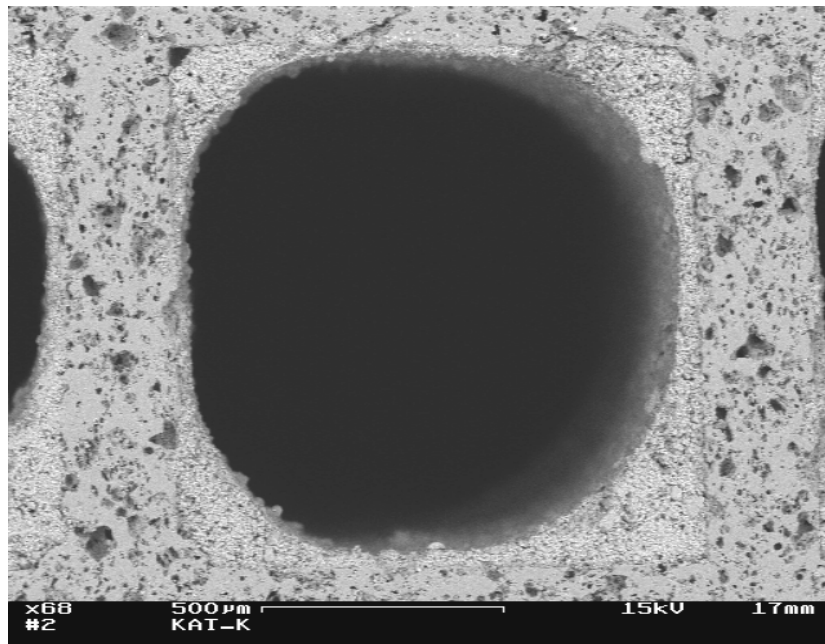


Abb. 8: REM-Bild eines mit Washcoat beschichteten Kanals.

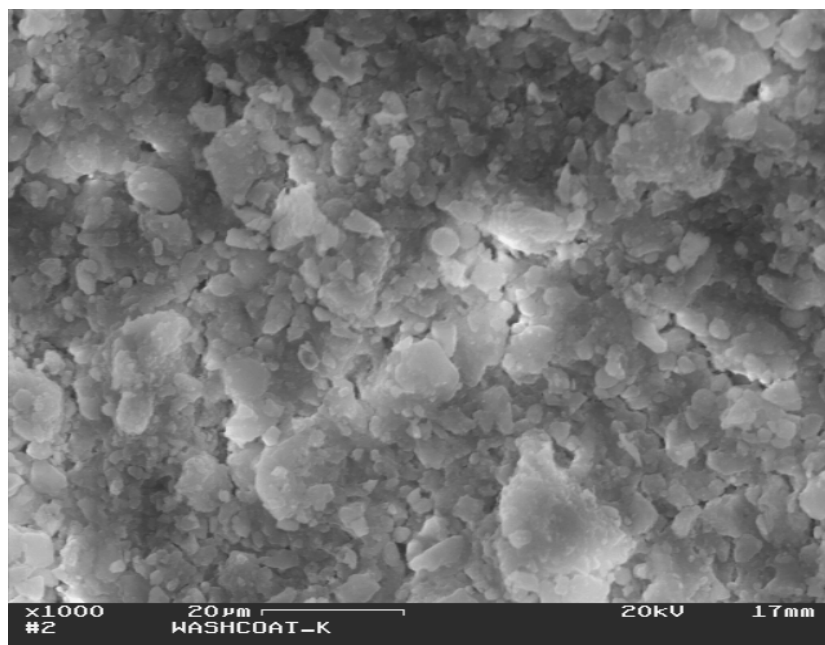


Abb. 9: REM-Aufnahme einer Washcoatschicht bei 1000-facher Vergrößerung. Die Größe der Sekundärpartikel erreicht einige 10 µm. Zu erkennen ist eine breite Streuung in der Größe der Sekundärpartikel.

3.1.4 Nomenklatur der Katalysatorproben

Für die strukturellen Untersuchungen wurden nach jedem Präparationsschritt Proben entnommen. Tabelle 6 zeigt die Zuordnung der Probenbezeichnungen zum jeweiligen Präparationsschritt.

Tabelle 6: Zuordnung der Probenbezeichnungen zum jeweiligen Präparationsschritt

Probenbezeichnung	Metall	Behandlung
Pt – K	Pt	Kalziniert
Pt – KR	Pt	Kalziniert + Reduziert
Pt – KT	Pt	Kalziniert + Thermisch gealtert
Pt – KRT	Pt	Kalziniert + Reduziert + Thermisch gealtert
Pd – K	Pd	Kalziniert
Pd - KR	Pd	Kalziniert + Reduziert
Pd - KT	Pd	Kalziniert + Thermisch gealtert
Pd - KRT	Pd	Kalziniert + Reduziert + Thermisch gealtert
Pt/Pd - K	Pt/Pd	Kalziniert
Pt/Pd - KR	Pt/Pd	Kalziniert + Reduziert
Pt/Pd - KT	Pt/Pd	Kalziniert + Thermisch gealtert
Pt/Pd - KRT	Pt/Pd	Kalziniert + Reduziert + Thermisch gealtert

3.2 Aktivitätsmessungen

Zur Ermittlung der Wirksamkeit eines Katalysators werden in einer Modellgasanlage Umsatzmessungen mit definierten Gasgemischen durchgeführt. Die Zusammensetzung des Modellabgases entspricht der eines typischen Diesellabgases. Neben den absoluten Umsatzzahlen ist die Light-Off-Temperatur (Anspringtemperatur), bei der 50% der ursprünglich eingesetzten Menge eines Gases umgesetzt sind, eine wichtige charakteristische Größe. Die verwendete Modellgasanlage besteht aus einer Gasmischeinheit,

einem Reaktor und einer Analyseeinheit. Typische Meßmethoden, die bei der Analyse von Emissionen Anwendung finden, sind IR- und FTIR-Spektroskopie, Chemolumineszenz, Flammenionisation (FID) und Paramagnetismus.

Es wurden Light-Off-Temperaturen von CO und Propen im frischen (Pt/Pd-K), reduzierten (Pt/Pd-KR) und gealterten Zustand (Pt/Pd-KT, Pt/Pd-KRT) ermittelt. Die Tests erfolgten an Katalysatorbohrkernen (\varnothing 1" x 3") bei einer Raumgeschwindigkeit* von $50\,000\text{ h}^{-1}$, einem λ -Wert von 1,36 und einer Temperaturrampe von $15^\circ\text{C}/\text{min}$ von 75°C bis 500°C . Tabelle 7 enthält die Zusammensetzung für das verwendete Modellabgas. Vor dem Anspringtest wurden die Katalysatoren in einer definierten Gasatmosphäre konditioniert.

Tabelle 7: Modellgaszusammensetzung bei einem Diesel Light-Off-Test

Gas	Konzentration
CO	350 vol. ppm
H ₂	116 vol. ppm
HC	270 vol. ppm
SO ₂	20 vol. ppm
NO	270 vol. ppm
CO ₂	10,7 vol. %
H ₂ O	10 vol. %
O ₂	6 vol. %
N ₂	Rest

Abb. 10 zeigt exemplarisch ein Meßprotokoll eines Light-Off-Tests zur Bestimmung des Umsatzes von CO und Propen als Funktion der Temperatur. Die Umsatzdiagramme der Modellgastests sind in Abb. 40-43 (S. 74-76) dokumentiert.

* Die Raumgeschwindigkeit ist definiert als Quotient aus dem Volumen des durchfließenden Gases pro Zeiteinheit und dem Katalysatorvolumen.

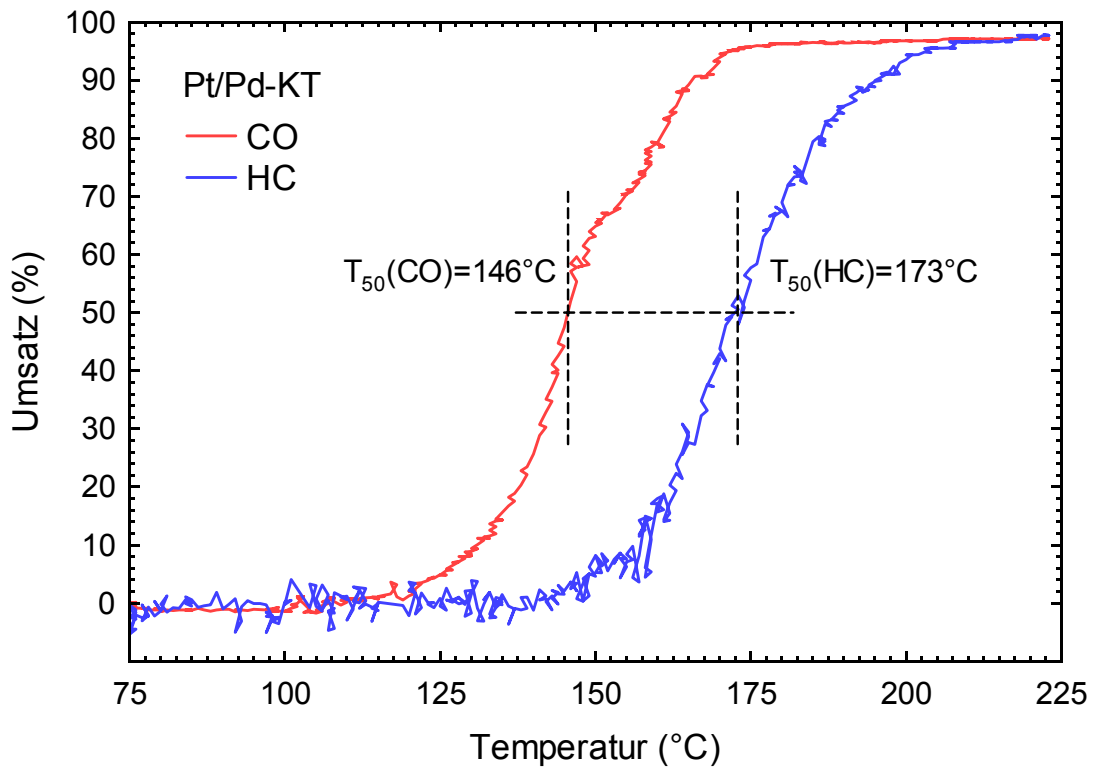


Abb. 10: Bestimmung des Umsatzes von CO und HC (Propen) als Funktion der Temperatur am Beispiel eines thermisch gealterten Katalysators Pt/Pd-KT.

3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

In dieser Studie diente die Röntgendiffraktometrie (XRD) der Phasenanalyse und der Abschätzung der mittleren Kristallitgröße der Edelmetalle. Die Diffraktogramme der bimetallichen und monometallichen Katalysatoren wurden mit einem Diffraktometer des Typs Siemens D500 mit Cu- K_{α} -Strahlung (Graphit-Sekundärmonochromator) in Bragg-Brentano Geometrie aufgenommen. Die Pulverproben wurden in einer dünnen gleichmäßigen Schicht auf einen Probenträger aus Glas aufgetragen. Als Kleber diente eine Lösung aus Kollodium in Isoamylacetat.

Platin und Palladium kristallisieren im Cu-Typ (kfz, Raumgruppe: Fm-3m) und unterscheiden sich nur geringfügig in den Abmessungen der Elementarzellen.

Die Gitterkonstanten von Platin und Palladium betragen $a(\text{Pt}) = 3.9231 \text{ \AA}$ und $a(\text{Pd}) = 3.8898 \text{ \AA}$. Dementsprechend überlappen die Metallreflexe miteinander und können nur bei großen 2θ -Werten aufgelöst werden. Bei dem Trägeroxid handelt es sich um $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer durch die Dotierung stark ausgeprägten Defektstruktur. Tabelle 8 enthält Reflexlagen (2θ) von Pt, Pd und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ für Cu K_{α} -Strahlung. Es wird deutlich, daß auch die Reflexlagen von Trägeroxid und Metallen miteinander überlappen. Metallreflexe der Ebenen (111), (200) und (220) werden durch Reflexe des Trägeroxides (222), (400) und (440) überlagert. Im untersuchten System werden diese Effekte durch teilchengrößenbedingte Reflexverbreiterung zusätzlich verstärkt.

Tabelle 8: Reflexlagen von Pt, Pd und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ für Cu K_{α} -Strahlung im Vergleich (Quelle: ICDD).

h k l	Pt	Pd	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
1 1 1	39.763	40.114	19.450
2 0 0	46.243	46.661	-----
2 2 0	67.454	68.083	31.936
3 1 1	81.286	82.094	37.603
2 2 2	85.712	86.596	39.491
4 0 0	103.508	104.788	45.862
3 3 1	117.711	119.346	-----
4 2 0	122.807	124.672	-----
4 2 2	-----	148.261	-----
5 1 1	-----	-----	60.897
4 4 0	-----	-----	67.032
4 4 4	-----	-----	85.015
7 3 1	-----	-----	97.186
8 0 0	-----	-----	102.310
8 4 0	-----	-----	121.234
8 4 4	-----	-----	145.757

3.3.1 Bestimmung der Kristallitgröße nach Stokes und Wilson

Unter der Annahme, daß Platin und Palladium in den Edelmetallclustern Mischkristalle bilden, wird aus der integralen Reflexbreite des (311)-Reflexes die mittlere Kristallitgröße bestimmt. Der (311)-Reflex wurde daher gewählt, da er keine Interferenz mit Reflexen des Trägeroxids aufweist. Die Partikelgröße nach Stokes und Wilson ist gegeben durch:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Dabei beschreibt L die volumengemittelte Kristallitgröße senkrecht zur reflektierenden Netzebenenschar. Die integrale Reflexbreite β ist definiert als Quotient aus der integralen Intensität des Reflexes und der Reflexhöhe. L ist unabhängig von der Form der Kristallite und von deren Größenverteilung [49]. Bei der Bestimmung der Kristallitgröße aus der integralen Breite eines Reflexes muß der instrumentell bedingte Anteil der Reflexverbreiterung berücksichtigt werden. Dieser wurde aus einer Messung am LaB₆-Standard ermittelt. Zum Anpassen der Reflexprofile mit Lorentzfunktion und zur Ermittlung der Integralen Reflexbreite wurde das Programm PROFILE aus dem Programmpaket DIFFRAC AT (Siemens) verwendet.

Bei Angaben zur mittleren Teilchengröße aus der Verbreiterung der Röntgenreflexe ist weiterhin zu beachten, daß sie für die untersuchten Systeme lediglich als Vergleichswerte anzusehen sind. Teilchen, die einen Durchmesser von weniger als ca. 2 nm aufweisen, werden mit dieser Methode selbst dann nicht erfaßt, wenn sie einen volumemäßig und zahlenmäßig sehr hohen Anteil haben. Dies rührt daher, daß die Größe der kohärenten Bereiche dieser Kristallite nicht ausreicht, um meßbar zur Intensität der Bragg-Reflexe beizutragen; statt dessen tragen diese Cluster durch diffuse Streuung zum Untergrund bei. Eine mittels XRD bestimmte Teilchengröße wird für ein solches System immer größer ausfallen als die tatsächliche. Trotzdem sind diese Angaben sehr hilfreich, um beispielsweise eine fallende bzw. steigende Tendenz der mittleren Teilchengröße und somit auch der Dispersion in Abhängigkeit von der Präparation und der Nachbehandlung zu beschreiben.

3.3.2 Untersuchung der Legierungsbildung in Pt/Pd-Nanoclustern

Liegen Pt und Pd als separate Kristallite vor, sollte eine Aufspaltung der metallischen Reflexe festzustellen sein. Bilden Pt und Pd dagegen eine Legierung, tritt nur eine metallische kfz-Phase im Diffraktogramm des Katalysators auf. Der Begriff Legierung wird in diesem Zusammenhang im Sinne einer festen Lösung (Mischkristall) mit statistischer Verteilung der Pt- und Pd-Atome auf kristallographischen Positionen verstanden. Bei bekanntem Pt/Pd-Verhältnis kann die Gitterkonstante dieses Mischkristalls mit Hilfe der Vegardschen Regel aus den Gitterparametern von Pt und Pd berechnet werden. Da die Reflexe von Platin und Palladium aufgrund sehr ähnlicher Gitterkonstanten stark überlappen, ist eine genaue Analyse der Reflexform erforderlich.

Um zu verstehen, welchen Effekt die Legierungsbildung oder eine etwaige Entmischung auf die Form der Reflexe hat, wurden für diese beiden Möglichkeiten Simulationsrechnungen durchgeführt und anschließend mit den gemessenen Diffraktogrammen verglichen.

Für die Simulation von Pulverdiffraktogrammen wurde das Programm FullProf verwendet [50]. Es werden die Strukturinformationen und die Mengenverhältnisse der beteiligten Phasen sowie die instrumentelle Auflösungsfunktion des Diffraktometers benötigt. Die Auflösungsfunktion wird mittels Rietveldverfeinerung aus dem Diffraktogramm eines LaB₆-Standards ermittelt. Über einen freien Parameter kann dann für jede Phase die Größe der Kristallite, die als volumengemittelte Größe zu verstehen ist, eingegeben und das Diffraktogramm errechnet werden.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Untersuchung der Partikelmorphologie wurde an einem Transmissionselektronenmikroskop CM 20 UT (Philips) mit einer Wolframkathode als Elektronenquelle vorgenommen. Bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV erreicht die Geräteoptik des Mikroskops eine Punkt zu Punkt-Auflösung von 0,19 nm.

Bei der Präparation der TEM-Proben wurde das Katalysatorpulver feingemahlen, in Methanol dispergiert und ein Tröpfchen dieser Dispersion auf einen TEM-Probenträger aufgetragen. Der Probenträger bestand aus einer dünnen mit einem Kupfernetzchen verstärkten Lochfolie aus Kohlenstoff. Frühere Arbeiten im Fachgebiet haben gezeigt, daß diese Probenträger für die Untersuchungen geträgerter Katalysatoren besonders gut geeignet sind. Eine Bedampfung der Proben mit Kohlenstoff war nicht erforderlich, da im TEM keine Aufladungen der Partikel festgestellt wurden. Um die Größe und die Morphologie der bimetallichen Edelmetallpartikel zu dokumentieren, wurden Übersichtsaufnahmen sowie hochauflösende Hellfeldaufnahmen gemacht.

3.5 Energiedispersive Röntgenemissionsanalyse (EDX) im TEM

Das Transmissionselektronenmikroskop ist mit einem EDX-System Voyager (Noran) ausgestattet und ermöglicht qualitative und quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung von selektierten Bereichen. Im "Nanoprobe"-Modus kann das Pt/Pd-Verhältnis in einzelnen Edelmetall-Nanoclustern ab einer Größe von ca. 5 nm ermittelt werden.

Die ersten Voruntersuchungen an einer kalzinierten und anschließend reduzierten Probe (Pt/Pd-KR) ergaben, daß die Mengenanteile von Pt und Pd in den Edelmetallpartikeln von dem durch die Koimprägnierung vorgegebenen Massenverhältnis (Pt:Pd = 2:1) abweichen können. Um diese nur an einigen wenigen Teilchen gemachte Feststellung zu überprüfen und statistisch abzusichern, wurden weitere EDX-Messungen durchgeführt.

Es wurden EDX-Spektren individueller Edelmetall-Partikel von drei Katalysatorproben (Pt/Pd-K, Pt/Pd-KR und Pt/Pd-KRT) aufgenommen. Bei der Aufnahme dieser Spektren wurde jeweils ein ganzes Partikel vom Elektronenstrahl erfaßt. Für die Akkumulationsdauer eines Röntgenemissionsspektrums war die Signalstatistik maßgebend. Bedingt durch vergleichbar kleine Analysevolumina waren Meßzeiten von bis 12 min pro Nanocluster erforderlich. Die kontinuierliche Überwachung des Experiments stellte sicher, daß der Elektronenstrahl in dieser Zeit nicht vom untersuchten Objekt abwanderte.

In den Röntgenemissionsspektren der Proben treten neben den Emissionslinien von Pt und Pd auch weitere Linien auf. Diese sind auf den Kohlenstofffilm (C *K*-Linie), auf das oxidische Substrat (Si *K*-, Al *K*-, O *K*-Linien) und auf das Kupfernetzchen zurückzuführen (Cu *K*- und *L*-Linien). Die letzteren werden auf die sog. *stray*- und *system X-rays* zurückgeführt, welche durch unkollimierte Elektronen und hochenergetische Bremsstrahlung im optischen System des Elektronenmikroskops verursacht werden. Die hochenergetische Bremsstrahlung entsteht durch die Wechselwirkung der Elektronen mit Komponenten der optischen Säule wie Polschuhe der Objektivlinse und Blenden [51]. Bei der Auswertung der Emissionsspektren zur Ermittlung des Pt/Pd-Massenverhältnisses wurde die Präsenz dieser Emissionslinien stets berücksichtigt. Das Pt/Pd-Massenverhältnis selbst wurde aus den Pd *K*- und Pt *M*-Linien unter Verwendung von MTF (*metallurgical thin film*) *K*-Faktoren [52] ermittelt. Hierbei wird nur die *Z*-Korrektur berücksichtigt, nicht aber die Absorptions- und Fluoreszenzkorrekturen, die im Fall von sehr dünnen Proben vernachlässigt werden können.

3.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist eine Methode zur Untersuchung der Nahordnung um ausgewählte Absorberatome in einer Probe. Sie eignet sich besonders gut zur Charakterisierung hochdispenser geträgerter und kolloidaler Katalysatorsysteme [45, 53]. Dabei wird der Verlauf des Absorptionskoeffizienten eines Elementes in Abhängigkeit von der Energie der auf die Probe eingestrahlten Photonen gemessen. Das erhaltene Röntgenabsorptionsspektrum wird in eine kantennahe (XANES, *X-Ray Absorption Near-Edge Structure*) und eine kantenferne (EXAFS, *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) Struktur unterteilt. Es gibt zahlreiche Beispiele für strukturelle Untersuchungen hochdispenser Katalysatorsysteme mittels Röntgenabsorption [44, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60].

Mittels XANES kann aus der Verschiebung der Absorptionskante eines Elements auf dessen Oxidationszustand und damit z.B. auf das Vorliegen von Pt- und Pd-Oxiden geschlossen werden. Dazu müssen zusätzlich Referenzspektren von Substanzen, in wel-

chen Pt und Pd in definierten Oxidationszuständen vorliegen, aufgenommen werden. Die Oxidationszustände werden dann aus der Verschiebung der Absorptionskante relativ zu Referenzsubstanzen ermittelt, hier $\text{Pt}^{(0)}$, $\text{Pd}^{(0)}$ und $\text{Pd}^{(2+)}\text{O}$. Für bestimmte Metalle, hierzu zählt auch Pt, können Aussagen über den Oxidationszustand aus der Intensität der *White-Line* [61] abgeleitet werden.

Die Auswertung der kantenfernen Feinstruktur (EXAFS) liefert Informationen über die Koordinationszahl der Rückstreuer in der nächsten Umgebung eines Absorbers und über die Bindungsabstände zwischen Absorber- und Rückstreueratomen (Pt-Pt, Pt-Pd, Pd-Pd, Pt-O und Pd-O). Es können somit Strukturinformationen gewonnen werden, die zur Klärung des Legierungsverhaltens der Pt/Pd-Cluster beitragen. Außerdem werden aus der Intensität bzw. Koordinationszahl der Sauerstoffkoordination Rückschlüsse auf die Oxidationszustände der Metalle, hier Pt und Pd, gezogen.

Eine bis heute allgemein akzeptierte EXAFS-Theorie, welche die Oszillationen des Absorptionskoeffizienten eines Elements als Funktion seiner lokalen Umgebung beschreibt, wurde in den 70er Jahren von Sayers, Stern und Lytle formuliert. Zu Grundlagen dieser Methode sei an dieser Stelle auf Originalarbeiten [62, 63] sowie einschlägige Literatur verwiesen [53, 64, 65].

3.6.1 Experimentelle Durchführung

Die Röntgenabsorptionsexperimente wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) am Meßplatz X1 durchgeführt. Es wurden XANES- und EXAFS-Spektren der monometallischen Pt-, Pd- und der bimetallichen Pt/Pd-Katalysatoren an der Pt L_3 -Kante (11.5640 keV) bzw. der Pd K -Kante (24.350 keV) im Energieintervall [11.310 - 13.000] keV bzw. [24.050 - 25.517] keV aufgenommen (Abb. A-D im Anhang).

Die Messungen erfolgten in Transmissionsgeometrie an Pulverpreßlingen. Zur Erniedrigung des Debye-Waller Faktors wurde eine Tieftemperaturmeßzelle mit flüssigem Stickstoff als Kühlmedium verwendet. Die Substanzeinwaage für die Pulverpreßlinge

ist ausgehend von einer Gesamtabsorption $A = 2$ ermittelt worden, wobei gilt:

$$A(E) = \frac{m}{F} \cdot \sum_i w_i (\mu / \rho)_i \quad \text{und} \quad I = I_0 \cdot e^{-A}$$

m *Masse der Substanz*

F *Fläche des Probenquerschnitts*

w_i *Massenanteil eines Elements i*

$\sum w_i (\mu / \rho)_i$ *Massenabsorptionskoeffizient*

Zusätzlich enthielten die Preßlinge 25 Gew.% spektroskopisch reines Polyethylen (Uvasol, Merck) als Bindemittel. Abb. 11 zeigt den Aufbau eines XAS-Experiments in Transmissionsgeometrie. Die einzelnen Komponenten sind gekennzeichnet.

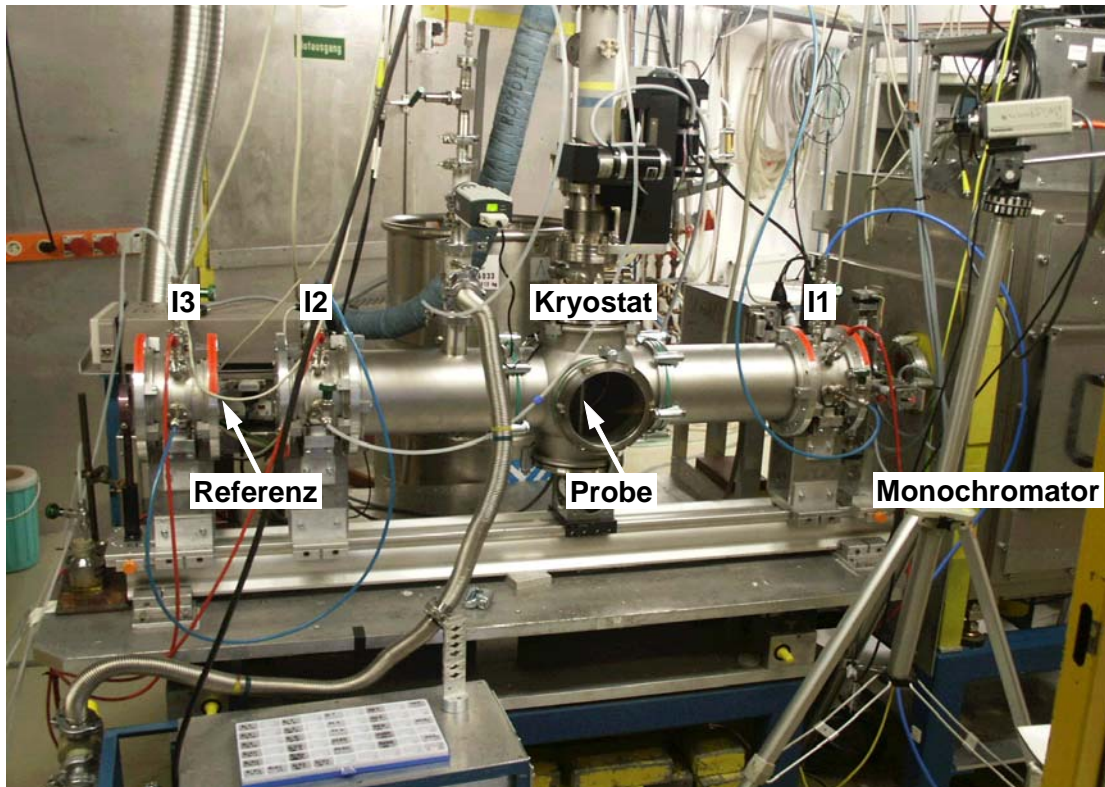


Abb. 11: Aufbau eines XAS-Experiments in Transmissionsgeometrie am Meßplatz X1 (HASYLAB); zwischen der 1. und der 2. Ionisationskammer (I1 und I2) befindet sich ein Kryostat zur Kühlung der Probe, die Referenzprobe befindet sich zwischen der 2. und der 3. Ionisationskammer (I2 und I3).

3.6.2 Auswertung der EXAFS-Daten

Für die Auswertung der EXAFS-Daten wurde das Programm VIPER [66, 67] verwendet. Als erstes wird der Untergrund der Absorptionsspektren aus dem Verlauf des Vorkantenbereichs angepaßt (Victoreen-Polynome). Die E_0 -Verschiebung wird aus der Differenz der 1. Ableitung des Referenzspektrums (Pt- bzw. Pd-Folie) und der Ableitung des Absorptionsspektrums der Probe ermittelt. Nach der Anpassung und Subtraktion von $\mu_0(E)$ erfolgt die Normierung des Absorptionsspektrums. Das $\mu(E)$ -Spektrum wird nun in die EXAFS-Funktion $\chi(k)$ transformiert. Da das Legierungsver-

halten von besonderem Interesse war, wurde die Funktion $\chi(k)$ mit k^3 gewichtet, um so die Streubeiträge von Elementen mit hoher Ordnungszahl (Pt und Pd) zu verstärken [68]. Eine anschließende Fourier-Transformation (FT) des $\chi(k)$ -Spektrums liefert die sogenannte "Radiale Strukturfunktion" [62].

Die Bindungsabstände d und die Koordinationszahlen N werden über die Anpassung eines Strukturmodells an die experimentellen Daten im k -Raum ermittelt. Dazu wird ein Bereich der "Radialen Strukturfunktion" in den k -Raum rücktransformiert (BFT, *Back Fourier Transform*). Dieser Bereich kann eine oder mehrere Koordinationsschalen enthalten und stellt den Beitrag dieser Koordinationsschalen zur EXAFS-Funktion $\chi(k)$ dar. Anschließend erfolgt die Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate im k -Raum. Die Streuamplituden und die Phasenverschiebung der Modellstrukturen wurden mit FEFF 8.0 [69, 70, 71] berechnet. Als Fehler werden die größten korrelierten Fehler der Anpassungsparameter angegeben. Zur Überprüfung der berechneten Streuphasen und Streuamplituden wurden zuerst die EXAFS-Spektren der Pt- und Pd-Folien gefittet. Es wurden folgende Koordinationszahlen und Bindungsabstände ermittelt: $N_{\text{Pd-Pd}} = 12.9$, $d_{\text{Pd-Pd}} = 2.745 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $N_{\text{Pt-Pt}} = 13.1$, $d_{\text{Pt-Pt}} = 2.773 \pm 0.003 \text{ \AA}$. Im Rahmen der Methodengenauigkeit stimmen diese Strukturparameter mit Literaturwerten überein: $N_{\text{Pd-Pd}} = 12.0$, $d_{\text{Pd-Pd}} = 2.7505 \text{ \AA}$ [72], $N_{\text{Pt-Pt}} = 12.0$, $d_{\text{Pt-Pt}} = 2.7741 \text{ \AA}$ [73].

Abb. 25, 38 und 39 zeigen exemplarisch die Anpassung der Modellrechnung für Proben Pd-KT und Pt/Pd-KT an die experimentellen EXAFS-Daten. Für alle Katalysatoren ist eine sehr gute Übereinstimmung des Strukturmodells sowohl des Imaginäranteils als auch der Einhüllenden der Fouriertransformierten mit experimentellen Daten festzustellen.

3.6.3 Bestimmung der mittleren Kristallitgröße mittels EXAFS

Untersuchungen von Katalysatoren im TEM geben Informationen über die Morphologie und die Größe der Edelmetallpartikel. Eine quantitative Angabe über die mittlere Teilchengröße erweist sich jedoch häufig als problematisch, da insbesondere kleine Metallcluster ($< 2 \text{ nm}$), die maßgeblich zur Dispersion des Katalysators beitragen, auf-

grund ihres nur schwachen Kontrasts zum Substrat nicht vollständig quantitativ erfaßt werden. Die Kristallitgrößenbestimmung aus der Reflexbreite der Röntgendiffraktogramme (XRD) führt ebenso zu einer zu hoch abgeschätzten mittleren Teilchengröße, da Kristallite mit einem Durchmesser kleiner als 2 nm vorwiegend diffus in den Untergrund streuen und nicht meßbar zur Intensität der Bragg-Reflexe beitragen. Eine solche Einschränkung bezüglich der Clustergröße gibt es bei EXAFS nicht. Die Koordinationszahl der nächsten Nachbarn in hochdispersen Systemen ist niedriger als im Bulk. Das resultiert aus einem nicht zu vernachlässigenden Anteil der Atome an der Oberfläche. Je nach Dispersionsgrad können in Metallen, die in kfz-Struktur kristallisieren, die ermittelten Koordinationszahlen deutlich unter 12 liegen. Unter der Annahme einer bestimmten Clustergeometrie kann aus der Koordinationszahl der ersten Koordinationsschale eine mittlere Clustergröße ermittelt werden. Für sphärische Edelmetallcluster mit einer kfz-Struktur gilt dabei folgender Zusammenhang [74]:

$$N = 12 \times \left(1 - \frac{3}{4} \left(\frac{d}{R} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{d}{R} \right)^3 \right)$$

N *Mittlere Koordinationszahl in der ersten Koordinationsschale*

d *Abstand der nächsten Nachbarn*

R *Mittlerer Radius sphärischer Cluster*

Abb. 12 zeigt exemplarisch den Radius der sphärischen Pt-Cluster als Funktion der mittleren Koordinationszahl in der ersten Koordinationsschale, d (Pt-Pt) = 2.77 Å.

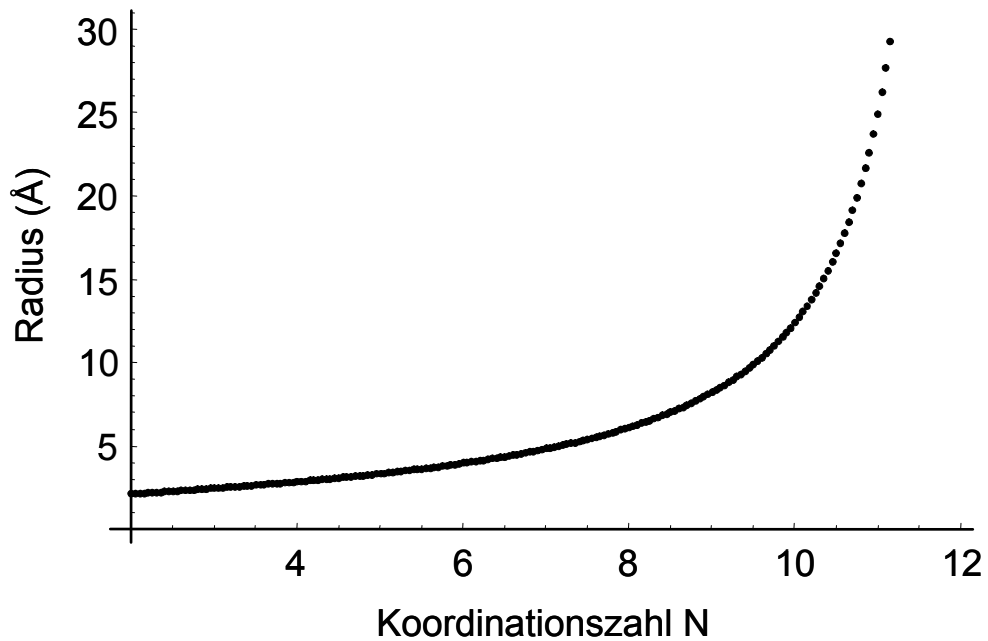


Abb. 12: Radius der sphärischen Pt-Cluster als Funktion der mittleren Koordinationszahl in der ersten Koordinationsschale.

Die Wahl dieser Funktion ist durch die Untersuchungen der Teilchenmorphologie im TEM gerechtfertigt. Die Edelmetallcluster weisen sehr häufig eine sphärische Geometrie auf; insbesondere gilt dies für Teilchen < 10 nm. Der Fehler bei der Bestimmung der Kristallitgröße ist durch den Fehler der Koordinationszahlbestimmung mittels EXAFS bestimmt. Dieser liegt häufig zwischen 10-20%.

4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten wird als erstes die Kristallitgrößenbestimmung und die Voruntersuchung zum Legierungsverhaltens der bimetallichen Katalysatoren anhand von Röntgenbeugungsexperimenten und energiedispersiver Analyse der Röntgenemissionsspektren beschrieben. Es folgen die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung mittels Röntgenabsorption und Transmissionselektronenmikroskopie. Die Unterschiede in Struktur und Oxidationsverhalten der bimetallichen und monometallichen Katalysatoren werden vergleichend dargestellt. Anschließend wird die Struktur des bimetallichen Katalysators im Zusammenhang mit seinen katalytischen Eigenschaften diskutiert.

4.1 Bestimmung der mittleren Kristallitgröße mittels XRD

Die Ergebnisse der Kristallitgrößenbestimmung für Pt- und Pt/Pd-Katalysatoren sind in Tabelle 9 einander gegenübergestellt. Die mittlere Partikelgröße der Edelmetallcluster wurde aus der integralen Reflexbreite des (311)-Reflexes nach Stokes und Wilson (Kap. 3.3.1) bestimmt. Für den bimetallichen Katalysator erfolgte diese Bestimmung unter der Annahme, daß Pt und Pd eine Legierung bilden.

Tabelle 9: Größe der Pt- und Pt/Pd-Kristallite im frischen und gealterten Zustand nach Stokes und Wilson.

Probe (Me = Pt bzw. Pt/Pd)	Pt-Katalysator Kristallitgröße (nm)	Pt/Pd-Katalysator Kristallitgröße (nm)
Me-K	< 2	6.6
Me-KT	29	15.7
Me-KR	< 2	7.3
Me-KRT	34	18.5

Der monometallische Pt-Katalysator weist im frischen Zustand, d.h. sowohl nach der Kalzinierung (Pt-K) als auch nach der Konditionierung (Pt-KR), eine sehr hohe Pt-Dispersion auf. Bedingt durch sehr kleine kohärente Bereiche (< 2 nm) streuen diese Cluster diffus in den Untergrund (s. Kap. 3.3.1), so daß in Diffraktogrammen dieser Proben keine Reflexe einer metallischen kfz-Phase auftreten (vergl. Abb. 31 b und c). Eine hydrothermale Ofenalterung bei 750°C über 16 h bewirkt einen drastischen Verlust der Pt-Dispersion durch Teilchenwachstum (Abb. 31 a). Danach beträgt die Größe der Kristallite für die Proben Pt-KT und Pt-KRT jeweils 29 bzw. 34 nm.

Der Pt/Pd-Katalysator weist zwar im frischen Zustand größere Edelmetallcluster auf als der Pt-Katalysator (vergl. Tabelle 9), zeichnet sich jedoch im Vergleich zum letzteren durch eine deutlich erhöhte Sinterstabilität aus. Durch Zulegieren von Pd wird also die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite gehemmt und die Dispersion der Edelmetalle stabilisiert. Die mittlere Teilchengröße der Pt/Pd-Kristallite im gealterten Katalysator beträgt nur ca. 16 bzw. 18 nm. Zum Vergleich sei an dieser Stelle auf die von Barani [75] aus der integralen Reflexbreite des (111)-Reflexes bestimmte Kristallitgröße hingewiesen (Tabelle 10). Die von Barani untersuchten Katalysatoren hatten ein Pt/Pd-Massenverhältnis von jeweils 3:1 und 1:1.

Tabelle 10: Größe der Kristallite im gealterten Zustand (Quelle: A. Barani, Diplomarbeit, TU Darmstadt, 1999).

Pt/Pd-Massen- verhältnis	Nachbehandlung	Kristallitgröße (nm)
3:1	kalziniert und gealtert*	16
3:1	reduziert und gealtert*	16
1:1	kalziniert und gealtert*	17
1:1	reduziert und gealtert*	17

* 16h, 750°C , unter Luft

4.2 Untersuchung des Legierungsverhaltens mittels XRD und EDX

Aufgrund der sehr ähnlichen Gitterkonstanten überlappen die Reflexe von Pt und Pd sehr stark. Dazu liegt im untersuchten System zusätzlich eine teilchengrößenbedingte Reflexverbreiterung vor. Es stellt sich deswegen die Frage, ob man trotz dieser starken Überlagerung der Reflexe Rückschlüsse auf die Legierungsbildung ziehen kann. Um zu sehen, welchen Effekt eine Legierungsbildung bzw. das Vorliegen von Pt und Pd in Form separater Edelmetallcluster auf die Form der Röntgenreflexe hat, ist im untersuchten System aus bereits genannten Gründen eine genaue Analyse der Reflexform erforderlich. Für beide Möglichkeiten wurden Simulationsrechnungen durchgeführt und mit gemessenen Diffraktogrammen verglichen.

4.2.1 Simulation des Systems "Pt/Pd - legiert"

Für dieses Modell wird von einer Legierung, d.h. einer statistischen Besetzung von Pt-Gitterplätzen mit Pd ausgegangen. Die Kristallitgröße der Edelmetallpartikel beträgt, entsprechend den aus Proben Pt/Pd-R und Pt/Pd-KRT ermittelten Größen, 7.3 nm und 18.5 nm (vgl. Tabelle 9). Die Gitterkonstante der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle wurde unter der Annahme der Vegardschen Regel entsprechend dem Atomzahlverhältnis von Pt und Pd zu $3.907 \pm 0.001 \text{ \AA}$ berechnet. Abb. 13 und 14 zeigen berechnete Diffraktogramme dieses Systems.

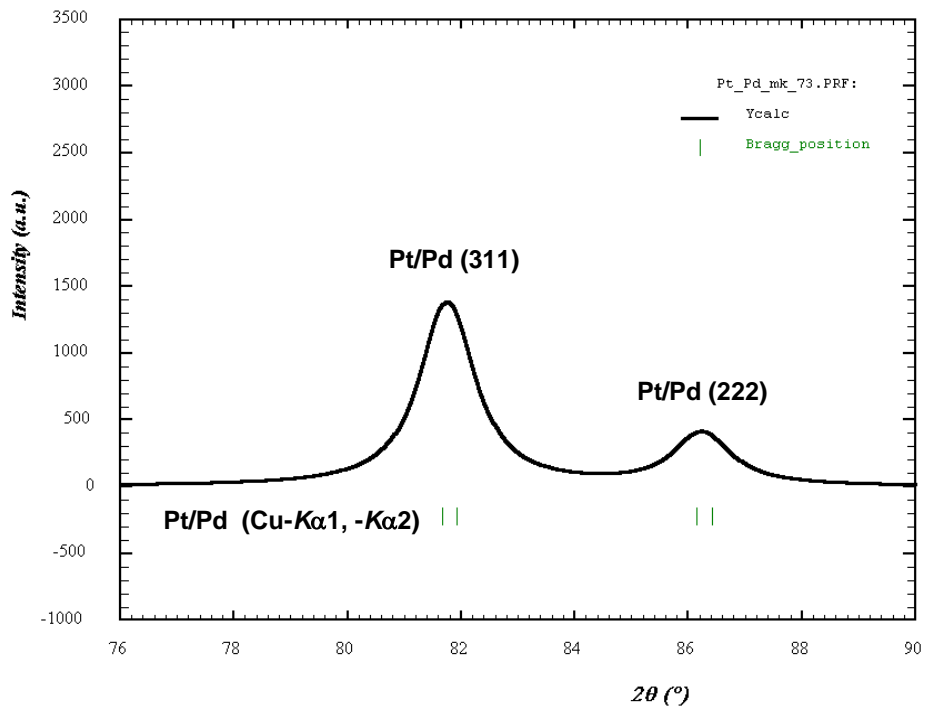


Abb. 13: Simulation des Pulverdiffraktogramms für das System "Pt/Pd-legiert", die mittlere Größe der Kristallite beträgt 7.3 nm.

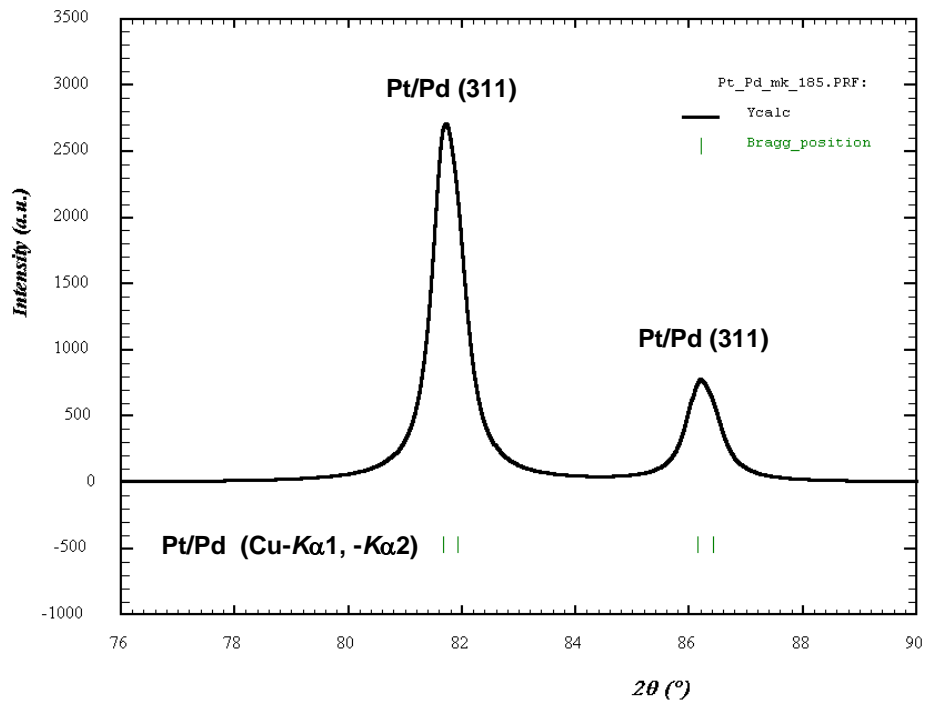


Abb. 14: Simulation des Pulverdiffraktogramms für das System "Pt/Pd-legiert", die mittlere Größe der Kristallite beträgt 18.5 nm.

4.2.2 Rietveldverfeinerung des Strukturmodells "Pt/Pd - legiert"

Um die Übereinstimmung dieses Strukturmodells "Pt/Pd-legiert" mit dem realen System nun auch quantitativ beurteilen zu können, wurden die experimentellen Pulverdiffraktogramme mit einer entsprechenden Modellrechnung verglichen. Das Strukturmodell des statistischen Mischkristalls (kfz-Gitter, $a = 3.907 \text{ \AA}$) wurde für die Röntgenpulverdaten der Proben Pt/Pd-KR und Pt/Pd-KRT mittels der Rietveldmethode [76, 77, 78] verfeinert. Der Reflex des Trägers wurde dabei mit einer Voigtfunktion angepaßt. Für die Pt/Pd-Phase wurden die Nullpunktverschiebung, der Skalenfaktor und die Gitterkonstante der Elementarzelle freigegeben. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abb. 15 und Abb. 16 dargestellt.

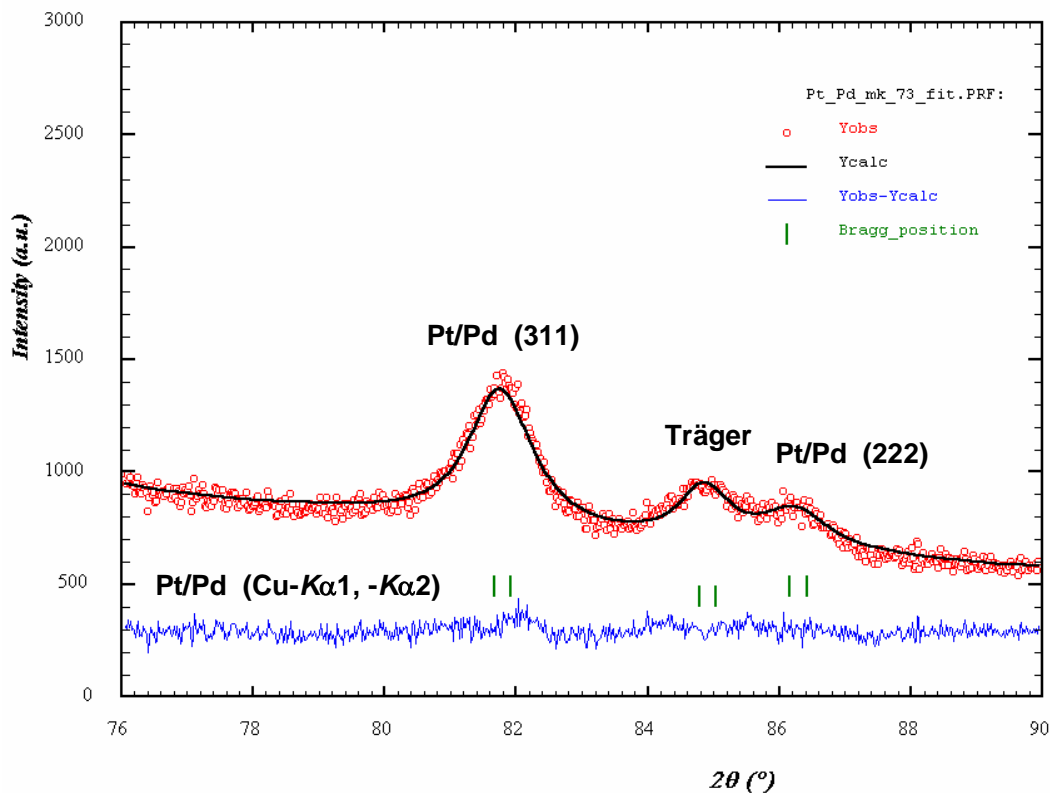


Abb. 15: Anpassung des Strukturmodells "Pt/Pd-legiert" an das Diffraktogramm der Probe Pt/Pd-KR ($D = 7.3 \text{ nm}$).

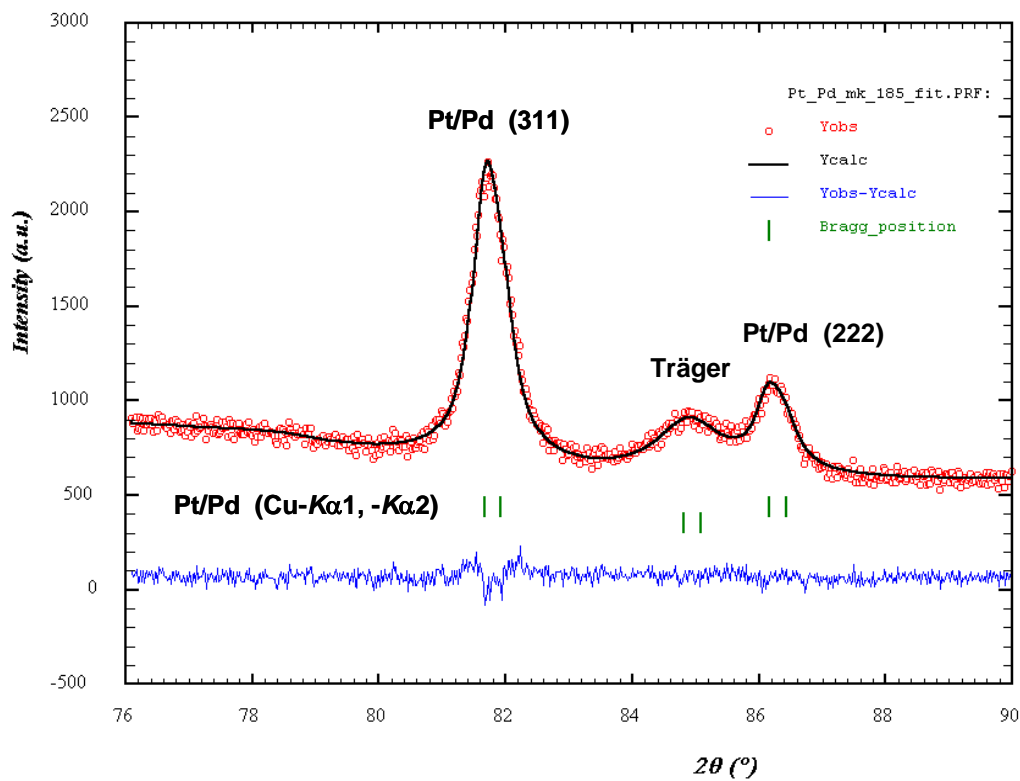


Abb. 16: Anpassung des Strukturmodells "Pt/Pd-legiert" ($D = 18.5 \text{ nm}$) an das Diffraktogramm eines reduzierten und thermisch gealterten Katalysators (Pt/Pd-KRT).

Die so ermittelten Gitterkonstanten stimmen mit der Vegardschen Regel gut überein (Tabelle 11). Bei der Fehlerangabe handelt es sich um die vom Rietveldprogramm ermittelten Standardabweichungen.

Tabelle 11: Mit Hilfe der Rietveldmethode ermittelten Gitterkonstanten des Pt/Pd-Mischkristalls.

Probe	Vegardsche Regel: Gitterkonstante a in Å	Rietveldmethode: Gitterkonstante a in Å
Pt/Pd-KR	$3.907 \pm 0.001 \text{ Å}$	$3.9067 \pm 0.0006 \text{ Å}$
Pt/Pd-KRT	$3.907 \pm 0.001 \text{ Å}$	$3.9068 \pm 0.0003 \text{ Å}$

das Pt/Pd-Massenverhältnis in einzelnen Edelmetallclustern von dem durch die Präparation vorgegebenen Wert (2:1) abweichen kann. In diesem Fall ist die Abweichung jedoch nicht so stark ausgeprägt. Die Mittelung über mehrere Cluster ergibt ein Pt/Pd-Massenverhältnis von 2:1. Eine Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Partikelgröße ist nicht erkennbar. Es ist zu beachten, daß Pd in der oxidischen PdO-Phase, welche sich möglicherweise an der Oberfläche der Pt/Pd-Cluster bildet, mittels EDX nicht vom Pd in Pt/Pd-Mischkristallen unterschieden werden kann. Eine quantitative Angabe des Sauerstoffgehalts ist jedoch aufgrund des oxidischen Trägers im untersuchten System nicht möglich.

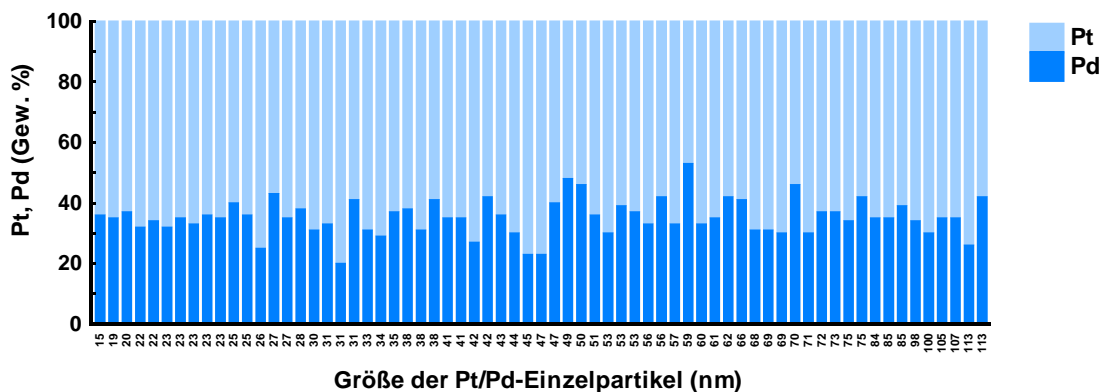


Abb. 18: Pt/Pd-Massenverhältnis in den Edelmetallclustern eines gealterten Pt/Pd-Katalysators (Pt/Pd-KRT).

4.2.3 Simulation des Systems "Pt/Pd - nicht legiert"

Im Folgenden wird demonstriert, wie sich die Reflexform verändert, wenn Pt und Pd im bimetallicen Katalysator als separate Edelmetallcluster vorliegen. Abb. 19 und 20 zeigen simulierte Diffraktogramme dieses Systems. Auch hier wurden bei der Berechnung die mittleren Kristallitgrößen von 7.3 und 18.5 nm verwendet.

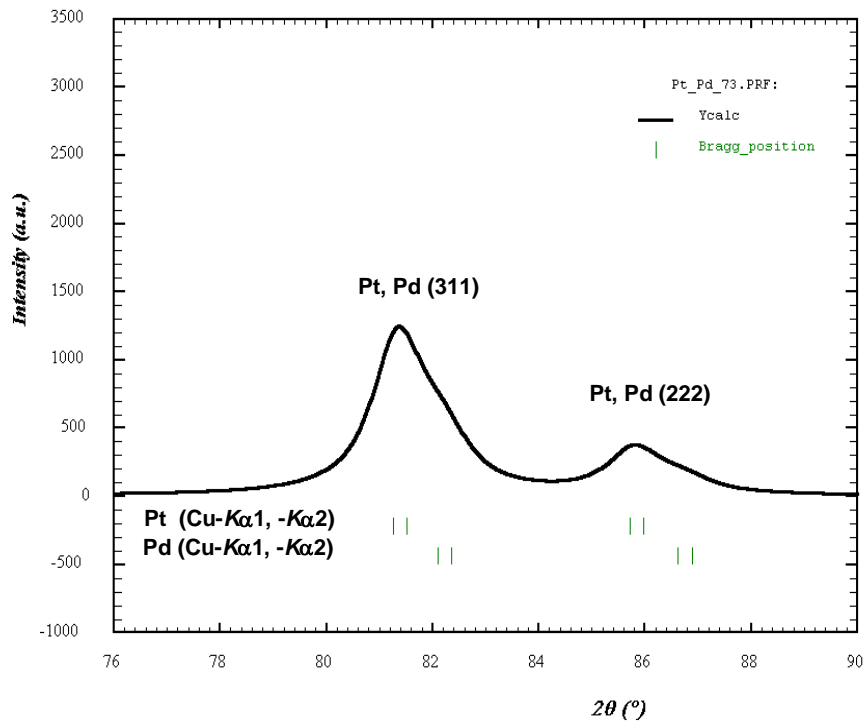


Abb. 19: Simulation des Pulverdiffraktogramms für das System "Pt/Pd-nicht legiert", mit einer mittleren Kristallitgröße von 7.3 nm, ausgehend von Cu $K\alpha$ -Strahlung.

Aus Abb. 19 geht hervor, daß die (311)-Reflexe von Pt und Pd bei einer Kristallitgröße von 7.3 nm noch nicht aufgelöst werden können. Das Vorhandensein von Pd äußert sich jedoch in einem stark asymmetrischen Verlauf des Reflexprofils. Bei 18.5 nm großen Kristalliten (Abb. 20) können die (311)-Reflexe von Pt und Pd deutlich aufgelöst werden. Eine solche Trennung der Reflexe wurde jedoch in den gemessenen Diffraktogrammen nicht festgestellt. Es ist gleichbedeutend mit der Feststellung, daß Pt und Pd in untersuchten Katalysator legierte bimetallische Edelmetallcluster bildet.

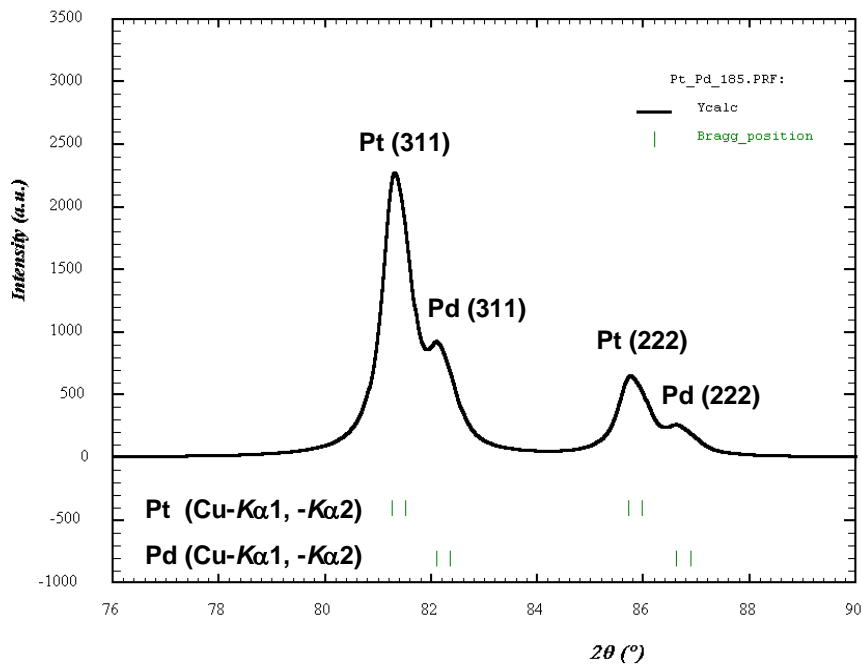


Abb. 20: Simulation des Pulverdiffraktogramms für das System "Pt/Pd-nicht legiert", die mittlere Größe der Kristallite beträgt 18.5 nm, ausgehend von Cu $K\alpha$ -Strahlung.

4.3 Strukturuntersuchungen mittels XAS, XRD und TEM

4.3.1 Monometallischer Pd-Katalysator

Abb. 21 zeigt Röntgenabsorptionsspektren von monometallischen Pd-Katalysatoren im Nahkantenbereich (XANES).

Die Absorptionsspektren der kalzinierten Probe Pd-K und der thermisch gealterten Proben Pd-KT und Pd-KRT weisen keine qualitativen Unterschiede auf. Anders als beim reduzierten Katalysator Pd-KR zeigen diese Proben eine deutliche Verschiebung der Absorptionskante zu höherer Energie entsprechend einem höheren Oxidationszustand. Die zugehörigen Fouriertransformierten der EXAFS Spektren sind in Abb. 22 dargestellt.

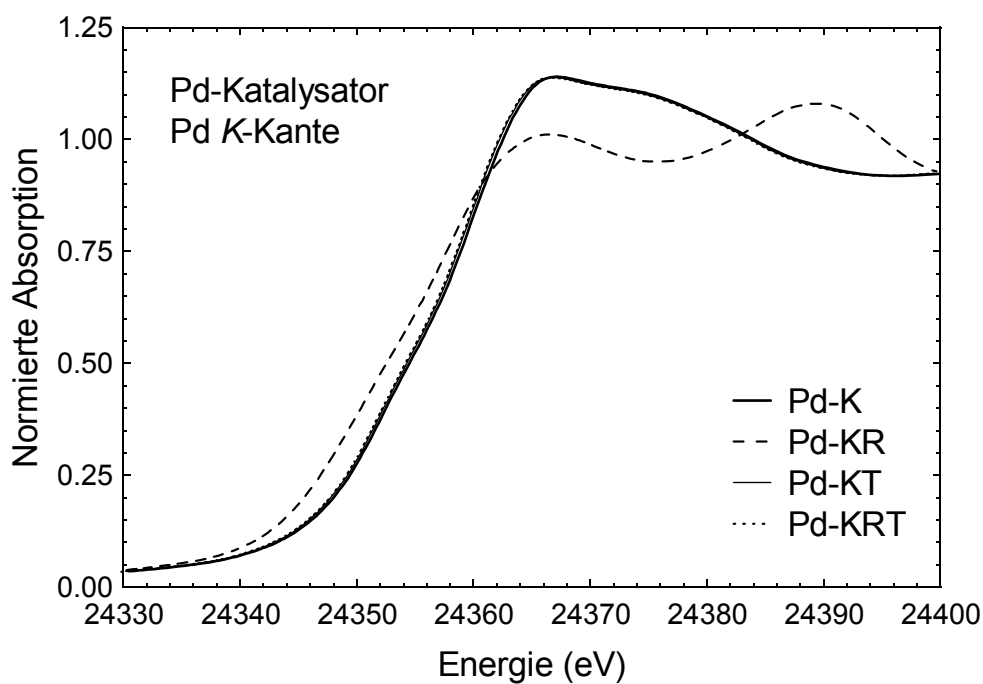


Abb. 21: Vergleichende Darstellung der normierten XANES-Spektren von monometallischen Pd-Katalysatoren an der Pd *K*-Kante.

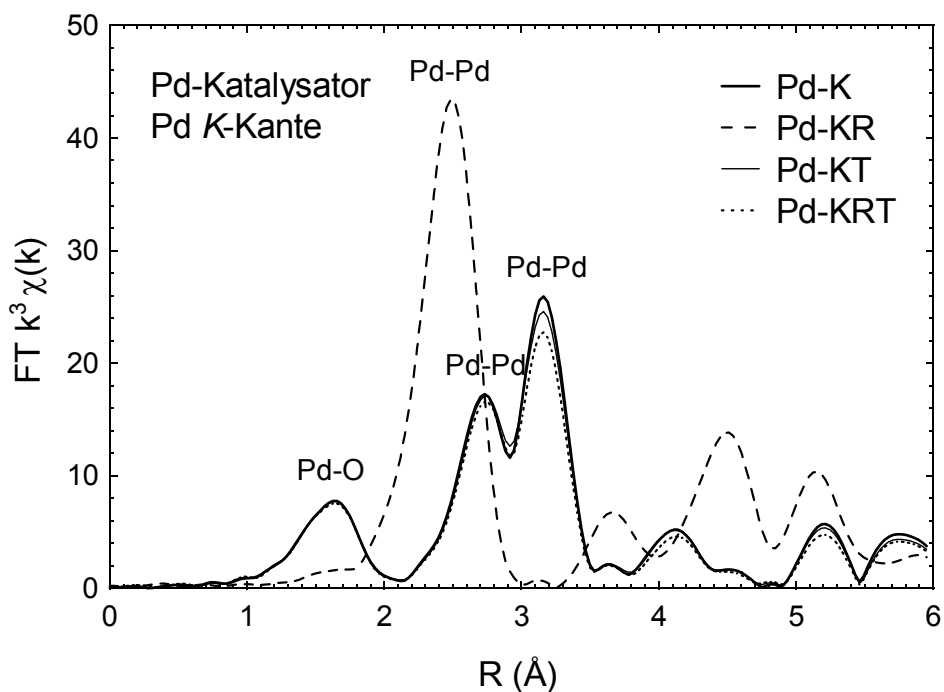
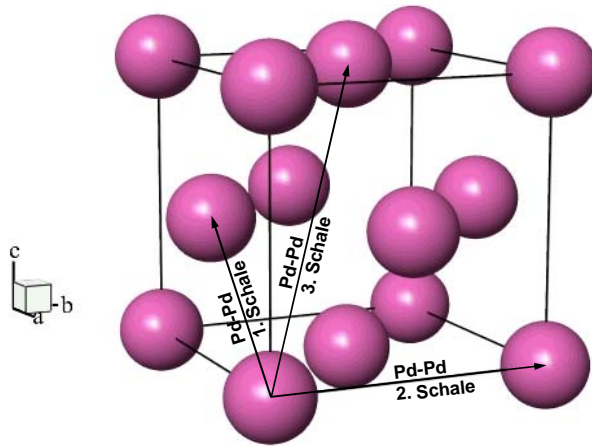


Abb. 22: Vergleichende Darstellung der radialen Strukturfunktionen für monometallische Pd-Katalysatoren an der Pd *K*-Kante.

Der reduzierte Katalysator (Pd-KR) zeigt eine Abfolge der Koordinationsschalen, wie sie für eine metallische kfz-Struktur typisch ist (Abb. 23). Eine weitreichende Fernordnung resultiert in relativ hoher Intensität der Koordinationen bei höheren R-Werten.

Die Radien der Koordinationsschalen in der radialen Strukturfunktion sind aufgrund der sog. Phasenverschiebung um 0.2-0.5 Å zu niedrigeren R-Werten verschoben. Diese Abweichung von den tatsächlichen interatomaren Abständen wird durch die Unterschiede in Potentialen der absorbierenden und der rückstreuenden Atome verursacht.

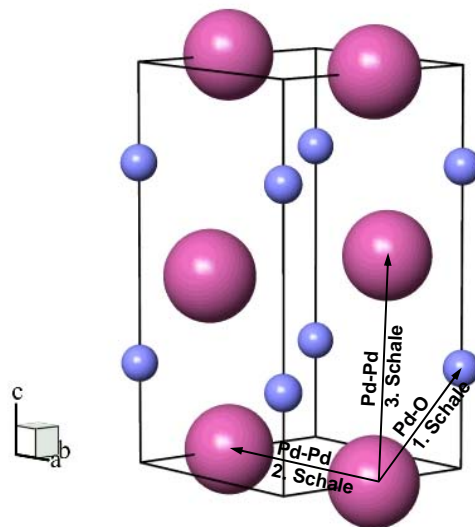
Die EXAFS-Daten der Proben Pd-K, Pd-KT und Pd-KRT lassen sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem Modell des tetragonalen PdO anpassen (vergl. Abb. 25). Daraus kann auf eine vollständige Oxidation von Pd in diesen Proben geschlossen werden. In Abb. 24 ist die Struktur von tetragonalem PdO dargestellt. Zur Verdeutlichung ist die Abfolge der Koordinationsschalen um das Pd-Atom in die Elementarzelle des PdO eingetragen.



Pd
 Fm-3m (225)
 $a = 3.8898 \text{ \AA}$

Koordinationschalen:
 $d_1 (\text{Pd-Pd}) = 2.751 \text{ \AA}$
 $d_2 (\text{Pd-Pd}) = 3.890 \text{ \AA}$
 $d_3 (\text{Pd-Pd}) = 4.764 \text{ \AA}$

Abb. 23: Kristallstruktur von Pd. Zur Verdeutlichung sind in die Elementarzellen die Abstände für jeweils drei Koordinationsschalen eingetragen.



PdO
 P42/mmc (131)
 $a = 3.0456 \text{ \AA}$, $c = 5.3387 \text{ \AA}$

Koordinationschalen:
 $d_1 (\text{Pd-O}) = 2.025 \text{ \AA}$
 $d_2 (\text{Pd-Pd}) = 3.046 \text{ \AA}$
 $d_3 (\text{Pd-Pd}) = 3.430 \text{ \AA}$

Abb. 24: Kristallstruktur von tetragonalem PdO. Zur Verdeutlichung sind in die Elementarzellen die Abstände für jeweils drei Koordinationsschalen eingetragen.

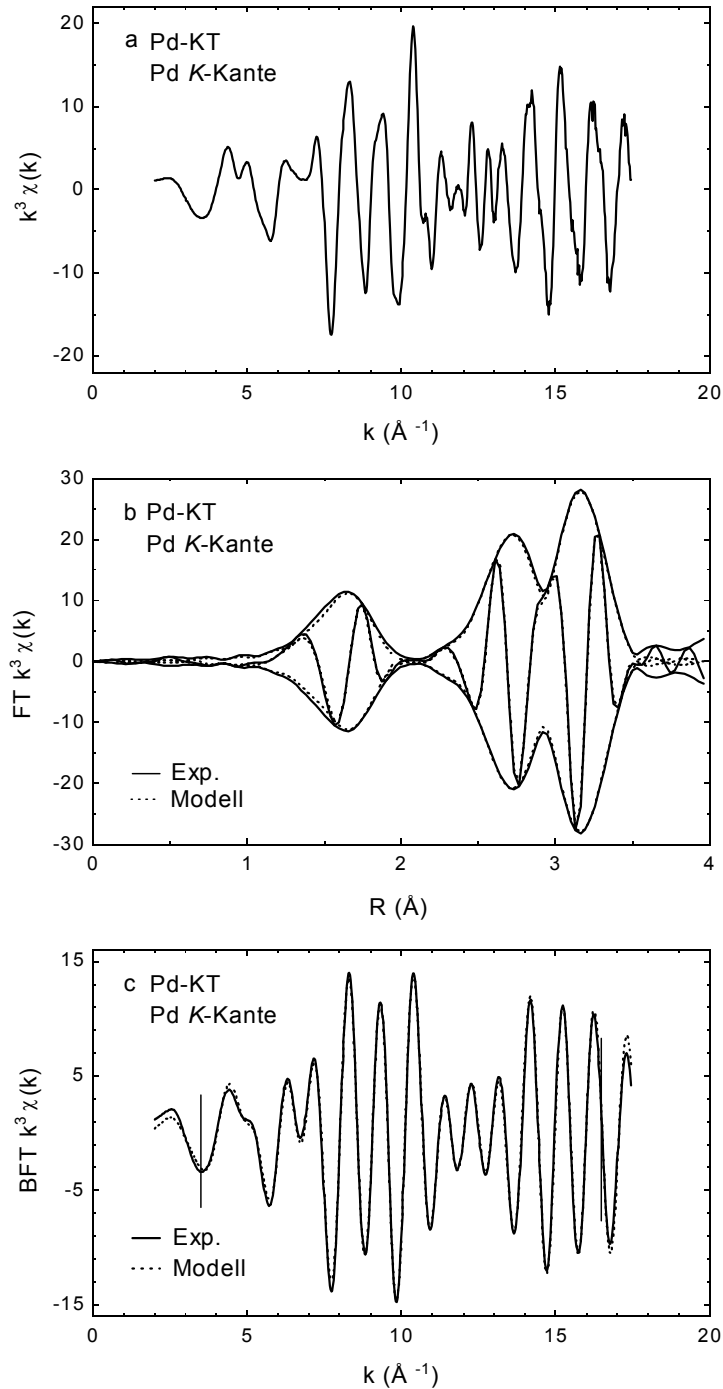


Abb. 25: (a) EXAFS-Funktion des kalzinierten und anschließend thermisch gealterten monometallischen Katalysators Pd-KT, k^3 -gewichtet. (b) Radiale Strukturfunktion mit Imaginäranteil. (c) Gefilterte EXAFS-Funktion (durchgezogene Linie) und berechnetes Modell (gestrichelte Linie), erhalten durch die Anpassung im k -Raum im Intervall $3.5 < k < 16.5 \text{ \AA}^{-1}$ (vertikale Markierung). Die inverse Fouriertransformation erfolgte im Intervall $1.05 < R < 3.55 \text{ \AA}$.

In der reduzierten Probe (Pd-KR) liegt Pd ausschließlich metallisch vor. Diese Feststellung lässt sich auch durch Röntgenbeugung an den monometallischen Pd-Katalysatoren bestätigen. Im Diffraktogramm des reduzierten Pd-Katalysators treten neben den Reflexen des Trägeroxids nur Reflexe von metallischem Pd auf (Abb. 26 b). Die letzteren treten jedoch nicht im Diffraktogramm eines kalzinierten Katalysators auf (Abb. 26 c) und verschwinden vollständig aus dem Diffraktogramm eines thermisch gealterten Katalysators (Abb. 26 a); statt dessen werden dort intensitätsstarke Reflexe der tetragonalen PdO-Phase ($P4_2/mmc$, ICDD 41-1107) beobachtet. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit einer sehr detaillierten Studie der Pd/PdO-Phasentransformation auf Aluminiumoxid von Datye *et al.* [79].

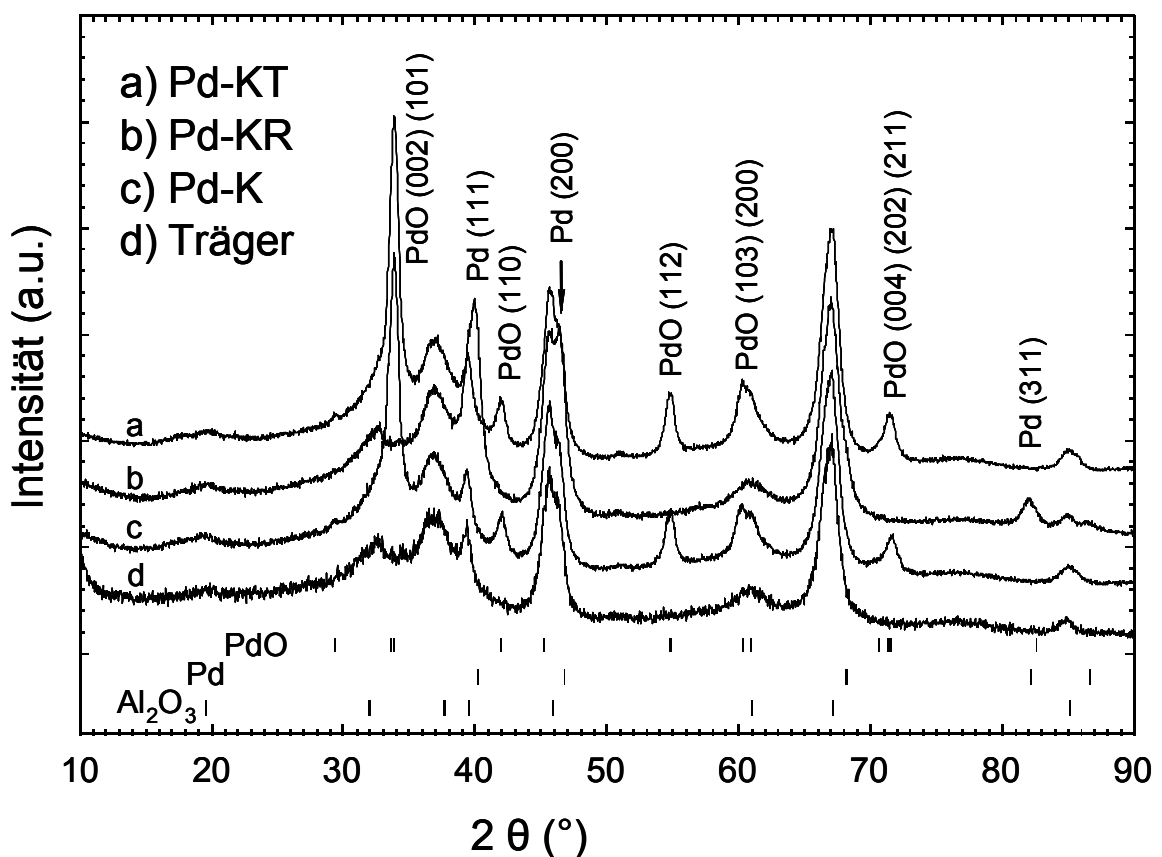


Abb. 26: Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlich behandelte monometallischer Pd-Katalysatoren.

4.3.2 Bimetallischer Pt/Pd-Katalysator, Pd K-Kante

Abb. 27 zeigt die radialen Strukturfunktionen von bimetallicen Katalysatoren an der Pd K-Kante.

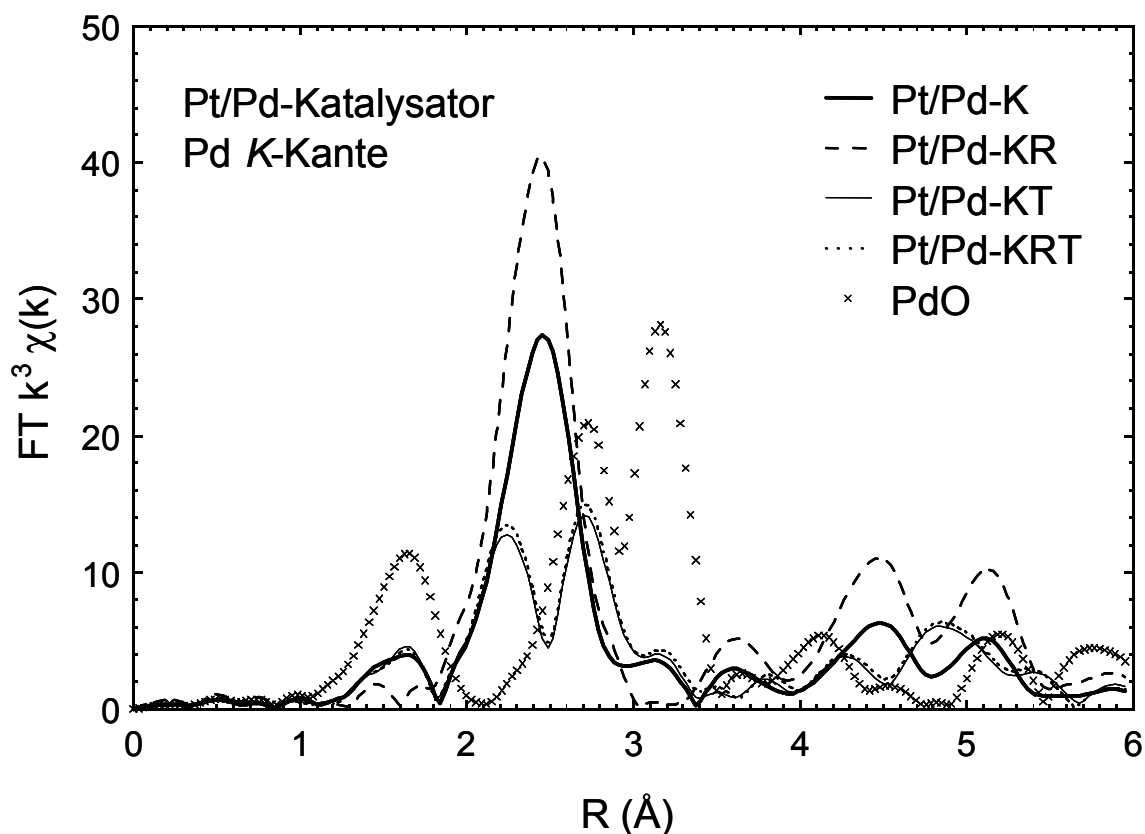


Abb. 27: Fouriertransformierte EXAFS-Spektren unterschiedlich behandelter bimetallicer Pt/Pd-Katalysatoren an der Pd K-Kante.

Der Peak unterhalb 3 Å in der FT des reduzierten Katalysators Pt/Pd-KR entspricht der ersten Koordinationsschale in einer metallischen kfz-Struktur, hier Pt und Pd. Die Fouriertransformierte der kalzinierten Probe (Pt/Pd-K) zeigt zusätzlich einen Peak unterhalb 2 Å, welcher auf kürzere Pd-O Bindungen im PdO zurückzuführen ist. Aus dem Vergleich der Fouriertransformierten kann somit gefolgert werden, daß Pd in der

kalzinierten bimetallic Probe sowohl metallisch als auch oxidiert vorliegt. Diese Feststellung deckt sich mit den Ergebnissen der Phasenanalyse mit Röntgenbeugung. Zum einen werden in Diffraktogrammen der bimetallic Katalysatoren metallische kfz-Reflexe beobachtet (vergl. Pt/Pd (311)-Reflex in Abb. 28). Zum anderen tritt im Diffraktogramm des kalzinierten Katalysators (Abb. 28 c) neben den Reflexen des Trägers und der metallischen kfz-Phase ein stark verbreiterter (101)-Reflex der tetragonalen PdO-Phase bei 33.5° auf.

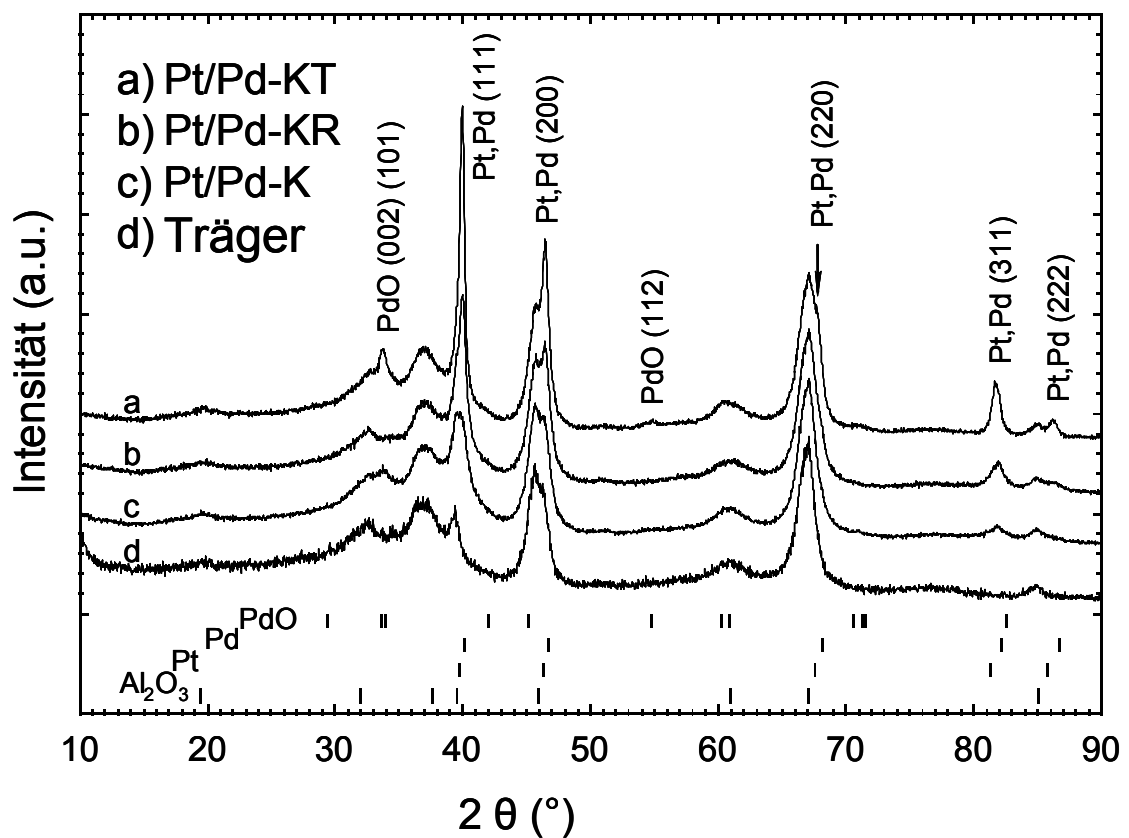


Abb. 28: Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlich behandelte bimetallic Pt/Pd-Katalysatoren.

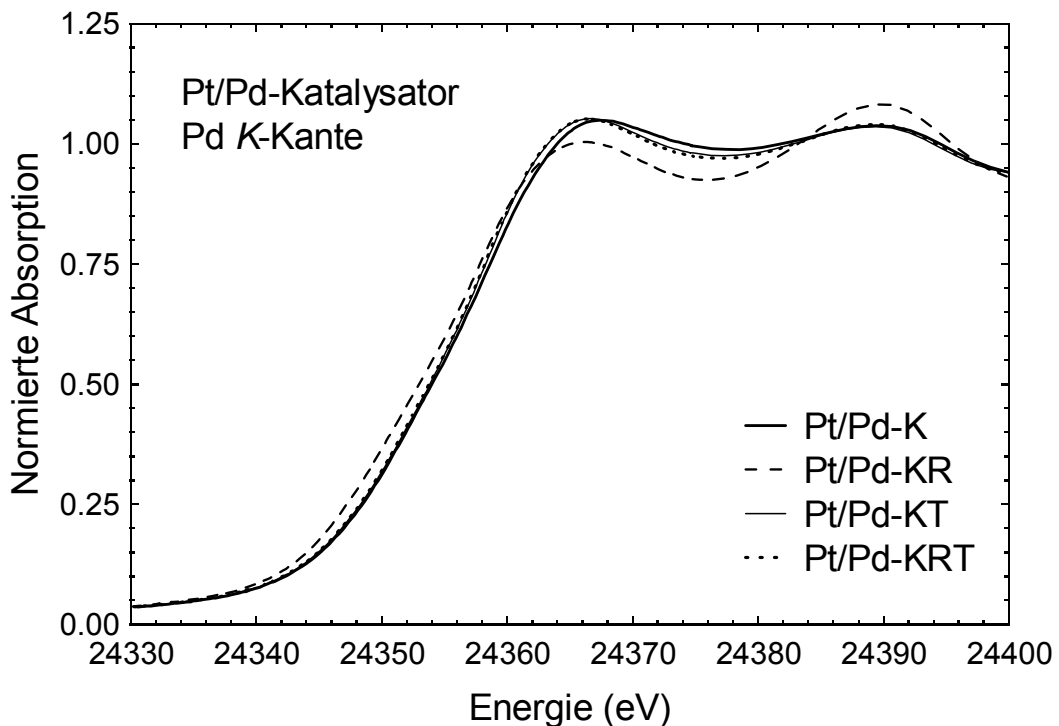


Abb. 29: Vergleichende Darstellung der normierten XANES-Spektren von bimetallicen Pt/Pd-Katalysatoren an der Pd K-Kante.

Die Fouriertransformierten der thermisch gealterten Proben Pt/Pd-KT und Pt/Pd-KRT (Abb. 27) sowie deren Absorptionsspektren (Abb. 29) weisen keine qualitativen Unterschiede auf. Das ist ein Indiz dafür, daß für bimetalliche Pt/Pd-Katalysatoren der Reduktionsschritt vor einer anschließenden thermischen Behandlung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre keinen signifikanten Einfluß auf die Struktur des gealterten Katalysators hat. Der Peak unterhalb $R = 2 \text{ \AA}$ in den Fourier-transformierten Spektren dieser Proben entspricht der ersten Pd-O Koordination des PdO. Auffällig ist der Verlauf der FT oberhalb $R = 2 \text{ \AA}$, der deutlichen Unterschied zu dem des PdO und auch der metallischen kfz-Struktur zeigt. Das Auftreten von zwei Maxima zwischen 2 und 3 \AA bei den Proben Pt/Pd-KT und Pt/Pd-KRT spiegelt nicht zwei unterschiedliche Schalen wieder. Zu dieser Aufspaltung kommt es durch die Phaseninterferenz der Pd-Pd Schale im tetragonalen PdO und den Beiträgen von Pd-Pt und Pd-Pd in metallischer Phase. Da

es sich bei der radialen Strukturfunktion um eine komplexe Funktion handelt, werden bei der Überlagerung der Streupfade deren Imaginär- und Realteile addiert. Dabei kann die Einhüllende ihre Gestalt derart verändern, daß aus deren Verlauf nicht mehr unmittelbar auf die einzelnen Koordinationsschalen geschlossen werden kann. Da sich die Bindungsabstände in einer Legierung mit der Konzentration ändern, hat auch das eine Auswirkung auf die Phasenverschiebung der einzelnen Streubeiträge. Im System Pt/Pd äußern sich diese Faktoren in der Aufspaltung der ersten Koordinationsschale. Dieser Effekt wurde auch von Rades *et al.* [80] im System Pt/Pd-NaY an reduzierten Proben mit unterschiedlicher Pt/Pd-Konzentration beobachtet. Toshima *et al.* [44] dokumentierte die Aufspaltung der metallischen Koordinationsschale für in kolloidaler Dispersion hergestellte Pt/Pd-Cluster.

Die quantitative Auswertung dieser Daten erfolgte unter der Annahme, daß Pd sowohl in metallischer als auch in oxidischer Form (PdO) vorliegt (s. Kap. 4.3.6).

Im Vergleich zum kalzinierten Katalysator wird im Diffraktogramm der thermisch gealterten Probe (Abb. 28 a) eine Zunahme der integralen Intensität des (101)-Reflexes von PdO festgestellt, wobei seine Halbwertsbreite annähernd gleich bleibt. Diese Veränderung in der Intensität ist auf eine Erhöhung des PdO-Anteils durch den Alterungsvorgang zurückzuführen. Gleichzeitig kann anhand der kleiner werdenden Halbwertsbreite des Pt/Pd (311)-Reflexes das Wachstum der metallischen Cluster nachgewiesen werden. Die mittlere Teilchengröße metallischer Cluster wurde nach Stokes und Wilson aus der integralen Reflexbreite des (311)-Reflexes ermittelt und beträgt 16 ± 2 nm.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß sich das Oxidationsverhalten von Pd in Anwesenheit von Pt im Vergleich zu einem nichtlegierten Pd-Katalysator wesentlich unterscheidet. Im bimetallichen Pt/Pd-Katalysator liegt Pd sowohl nach der Kalzinierung als auch nach thermischer Alterung unter oxidierender Atmosphäre teils metallisch, teils oxidiert vor. Nach der Reduktion ist Pd vollständig metallisch. Ein nichtlegierter Pd-Katalysator zeigt dagegen nur nach der Reduktion metallischen Charakter. Im kalzinierten und im thermisch gealterten Zustand oxidiert darin Pd vollständig zu PdO. Die Anwesenheit von Pt verhindert somit eine vollständige Oxidation des Pd.

4.3.3 Monometallischer Pt-Katalysator

Abb. 30 zeigt die Fourier-transformierten EXAFS-Spektren der monometallischen Pt-Katalysatorproben. Der Peak unterhalb $R = 2 \text{ \AA}$ entspricht der Pt-O Koordination. Die zwei weiteren Peaks zwischen 2 und 3 \AA resultieren von demselben Streupfad (Pt und einige weitere schwere Elemente haben eine spezifische bimodale Streuphase). Aus den Fourier-transformierten EXAFS-Spektren folgt, daß Pt im kalzinierten Katalysator Pt-K teils im oxidierten teils im metallischen Zustand vorliegt. Überraschenderweise hat die FT der reduzierten Probe Pt-KR eine sehr ähnliche Form, lediglich die Amplitude der oxidischen Koordinate nimmt ab, während die Amplitude der metallischen Koordinationschale zunimmt. Da die Lagerung der Proben an Luft erfolgte, könnte es sich daher bei den detektierten Sauerstoffbindungen sowohl um eine Oxidhaut als auch um eine sehr dünne Schicht von Sauerstoff handeln, welcher an der Oberfläche der Pt-Cluster chemisorbiert ist. Jackson *et al.* [81] zeigten, daß Sauerstoff bei der Adsorption an Pt-Clustern bei 298 K eine vergleichbar hohe Affinität aufweist wie Kohlenmonoxid.

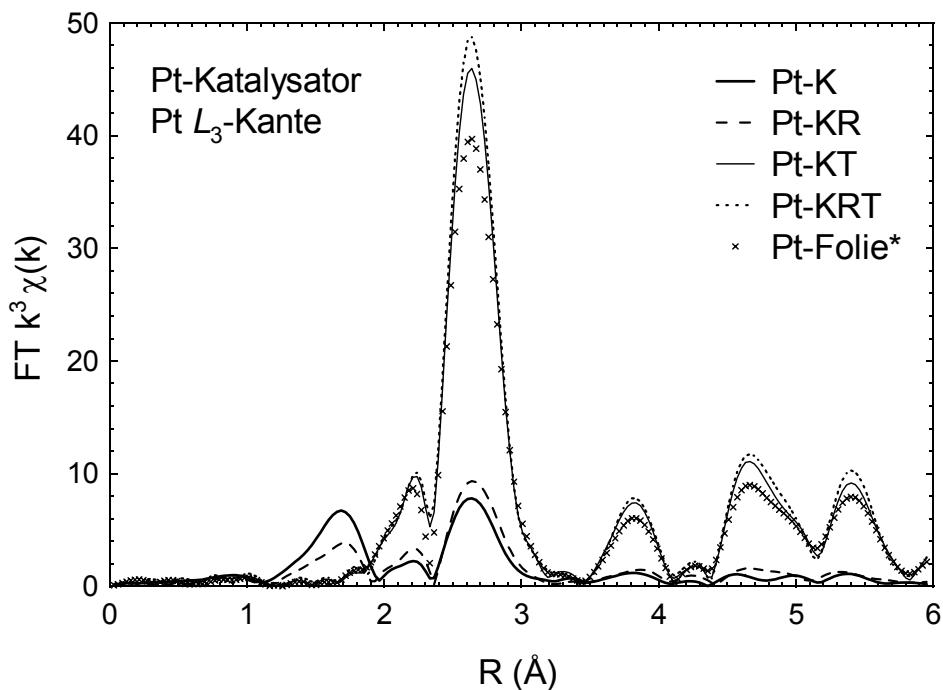


Abb. 30: Fouriertransformierte EXAFS-Spektren unterschiedlich behandelte monometallischer Pt-Katalysatoren an der Pt L_3 -Kante. *Die kleinere Amplitude in der FT der Pt-Folie resultiert aus einem höheren Debye-Waller Faktor bei Raumtemperatur.

In den Röntgendiffraktogrammen der kalzinierten und der reduzierten Proben (Abb. 31 b, c) kann man außer Reflexen des Trägeroxids keine Reflexe des metallischen Pt oder von PtO_2 erkennen. Das Fehlen metallischer Reflexe kann mit einer vergleichbar geringen mittleren Größe der Pt-Kristallite ($< 2 \text{ nm}$), wie sie mittels HRTEM gefunden wurde, erklärt werden. Da es sich beim mit EXAFS nachgewiesenen Pt-Oxid lediglich um eine Oberflächenschicht bzw. sogar nur um chemisorbierten Sauerstoff handelt, können hierzu mittels Röntgenbeugung keine weiteren Aussagen gemacht werden.

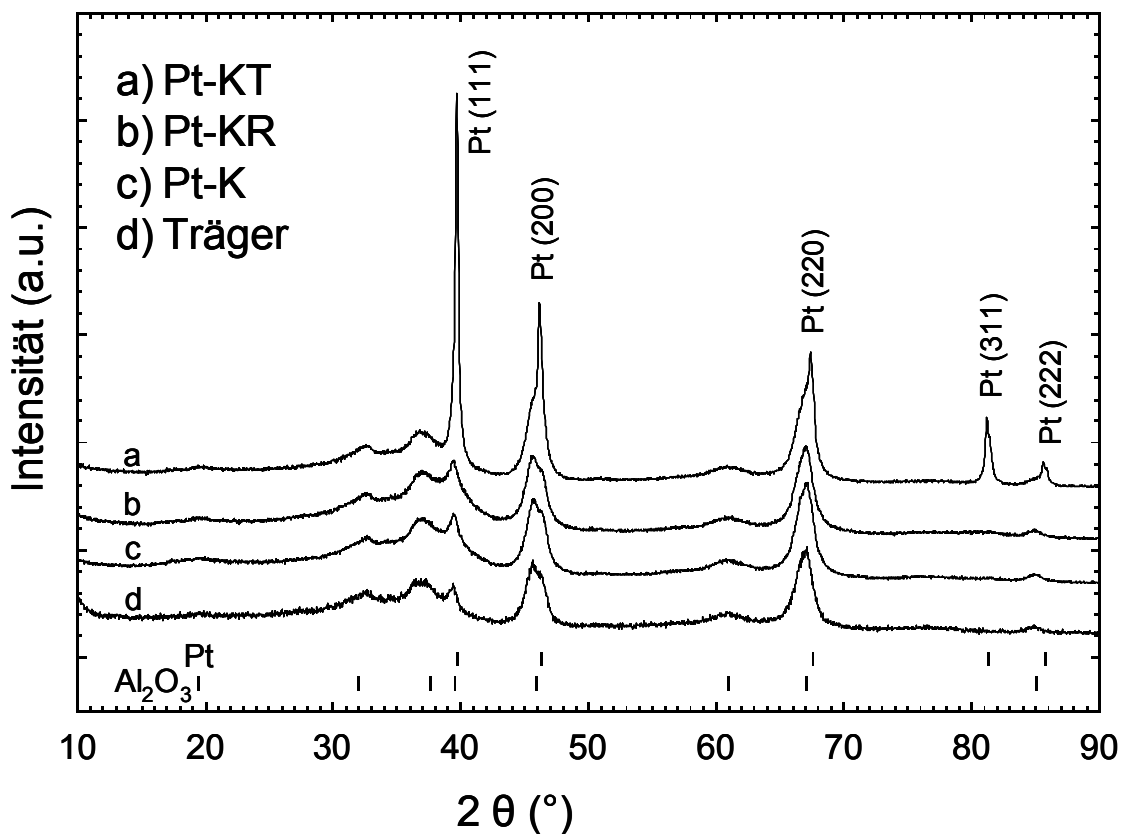


Abb. 31: Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlich behandelte monometallische Pt-Katalysatoren.

Aufgrund der sehr hohen spezifischen Oberfläche von Pt in den Proben Pt-K und Pt-KR ist der vermutlich an der Oberfläche adsorbierte Sauerstoff in den Fourier-transformierten Spektren dieser Proben sehr deutlich zu sehen. Vergleicht man diese

beiden Proben miteinander, so bewirkt die Reduktion bei 500°C in der Probe Pt-KR bereits eine feststellbare Zunahme der Kristallitgröße und somit auch eine Abnahme der spezifischen Oberfläche. Der Verlust der Pt-Dispersion wird auch durch die starke Abnahme der White-Line-Intensität im Absorptionsspektrum der reduzierten Probe (Abb. 32 a) deutlich sichtbar.

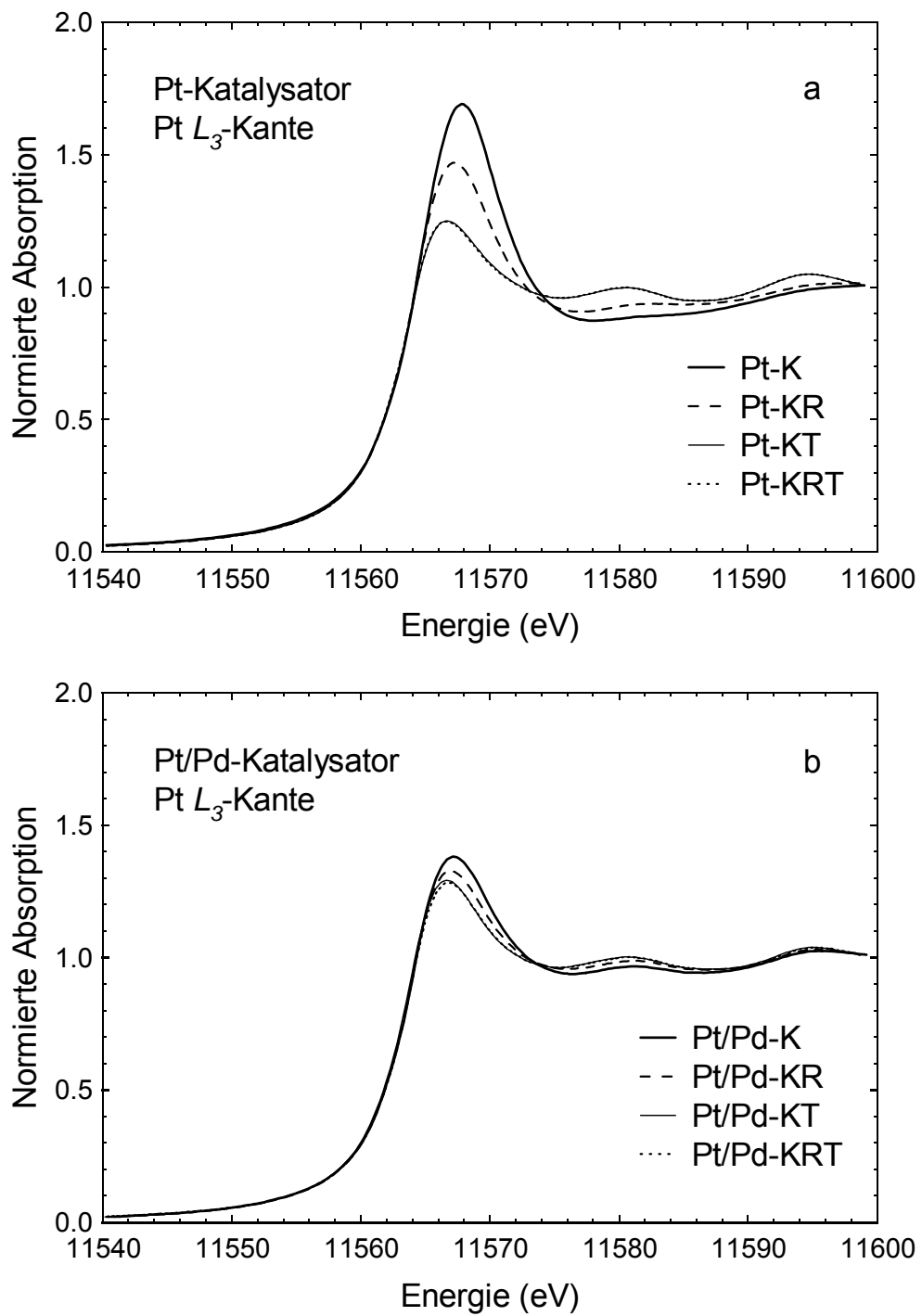


Abb. 32: Vergleichende Darstellung der normierten XANES-Spektren von monometallischen (a) Pt- und bimetallicen (b) Pt/Pd-Katalysatoren an der Pt L_3 -Kante.

Noch deutlicher ausgeprägt ist dieser Effekt nach der thermischen Alterung (Pt-KT und Pt-KRT in Abb. 32 a), wonach die mittlere Größe der Pt-Kristallite nach Stokes und Wilson etwa 30 nm erreicht (Tabelle 9). Das Diffraktogramm des thermisch gealterten Katalysators Pt-KT (Abb. 31 a) zeigt sehr scharfe und deutlich ausgeprägte Pt-Reflexe. Folglich erscheint in den Fouriertransformierten der gealterten Proben Pt-KT und Pt-KRT keine Sauerstoffkoordination, sondern nur die Koordinationsschalen des metallischen Pt. Der Verlauf der Fouriertransformierten in diesen Proben entspricht weitgehend dem von Bulk-Pt, wie aus dem Vergleich mit der radialen Strukturfunktion einer Pt-Folie hervorgeht (Abb. 30, Pt-Folie).

Die mittels EXAFS aus der Koordinationszahl der ersten Nachbarn ermittelten Teilchengrößen unterschiedlich behandelter monometallischer Pt-Katalysatoren sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12: Mittels EXAFS ermittelte Teilchengrößen für unterschiedlich behandelte monometallische Pt-Katalysatoren.

Probe	Koordinationszahl $N_{\text{Pt-Pt}}$	mittlere Clustergröße D (nm)
Pt-K	3.3 ± 0.3	0.5 ± 0.03
Pt-KR	4.3 ± 0.4	0.6 ± 0.04
Pt-KT	11.8 ± 0.3	>11.2
Pt-KRT	11.9 ± 0.3	>12.8

Wie in Kap 3.6.3 beschrieben, werden mit XAS auch Pt-Atome in sehr kleinen Clustern erfaßt, die aufgrund der zu kleinen kohärenten Bereiche mittels Röntgenbeugung oder, bedingt durch schwachen Kontrast zum Trägeroxid, im TEM nicht erfaßt werden. Sowohl im frischen (nur kalziniert) als auch im reduzierten Katalysator werden EXAFS-Teilchengrößen unter 1 nm ermittelt. Nach der thermischen Alterung wird ein drastischer Rückgang der Dispersion beobachtet. Die Koordinationszahl der gealterten Proben liegt sehr nahe am theoretischen Wert von 12. Da der Teilchenradius von der Koordinationszahl N nicht linear abhängt und in der Nähe von $N = 12$ asymptotisch

ansteigt (Abb. 12), ist eine quantitative Angabe für Systeme mit hoher Koordinationszahl mit einem sehr großen Fehler behaftet und somit problematisch. Für die gealterten Katalysatoren Pt-KT mit $N_{\text{Pt-Pt}} = 11.8$ und Pt-KRT mit $N_{\text{Pt-Pt}} = 11.9$ wurde daher ein Mindestmaß für die Teilchengröße angegeben, das sich aus der unteren Abweichung von der Koordinationszahl berechnen läßt.

4.3.4 Bimetallischer Pt/Pd-Katalysator, Pt L_3 -Kante

Die Form der Fouriertransformierten im legierten Katalysator (Abb. 33) unterscheidet sich signifikant von den FT der monometallischen Pt-Katalysatoren. Die Anwesenheit von Pd als zusätzlichem Rückstreuer verursacht einen starken Anstieg in der Intensität des ersten Maximums der metallischen Koordinationsschale und eine leichte Verschiebung des Hauptmaximums zu höheren R-Werten. Dieser Effekt ist auf die bereits in Kap. 4.3.2 erwähnte Phaseninterferenz zurückzuführen. Die Intensität des ersten Maximums in der FT der reduzierten Probe Pt/Pd-KR ist höher als die der kalzinierten (Pt/Pd-K). Dafür wird im Falle der kalzinierten Probe eine Oxidkoordination unterhalb $R = 2 \text{ \AA}$ beobachtet. In der reduzierten sowie in den thermisch gealterten Proben (Pt/Pd-KT, Pt/Pd-KRT) ist die oxidische Koordination nur andeutungsweise erkennbar. Daraus kann geschlossen werden, daß Pt in diesen Proben nahezu ausschließlich von Pt und Pd umgeben ist. Bei den Pt-O Bindungen kann es sich um den an der Oberfläche der Metallcluster adsorbierten Sauerstoff handeln.

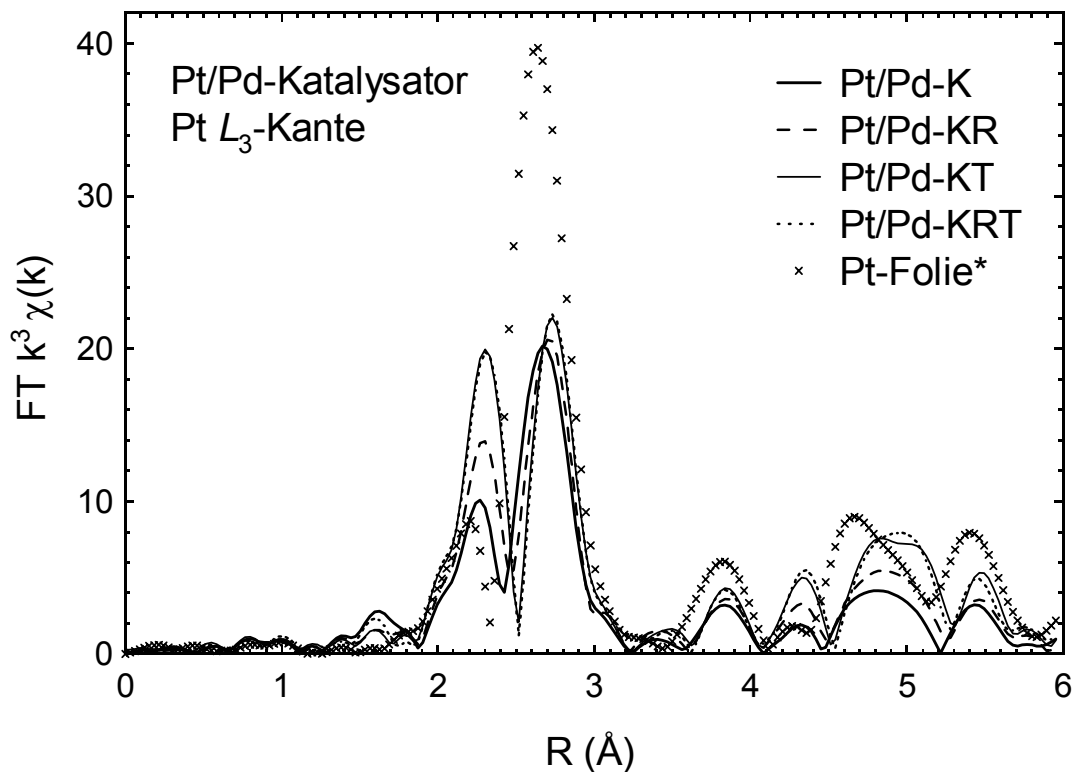


Abb. 33: Fouriertransformierte EXAFS-Spektren unterschiedlich behandelter bimettallischer Pt/Pd-Katalysatoren an der Pt L_3 -Kante. *Gemessen bei Raumtemperatur.

Die mittels EXAFS aus den Koordinationszahlen ermittelten mittleren Teilchengrößen bimettallischer Pt/Pd-Katalysatoren sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Koordinationszahl N wurde als die Summe von $N_{\text{Pt-Pd}}$ und $N_{\text{Pt-Pd}}$ an der Pt L_3 -Kante ermittelt. Die mittlere Größe metallischer Cluster nach der Kalzinierung und der Reduktion im legierten System beträgt jeweils 1.1 bzw. 1.6 nm und ist damit deutlich größer als im monometallischen Pt-Katalysator mit 0.5 bzw. 0.6 nm (vergl. Tabelle 12). Diese Tendenz gilt jedoch nicht für gealterte Katalysatoren. Während im gealterten monometallischen Pt-Katalysator die Koordinationszahl sehr nahe an 12 heranreicht und die Teilchengröße mindestens 11 nm beträgt, stellt ein gealterter legierter Katalysator immer noch ein hochdisperses System mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 2 nm dar.

Tabelle 13: Mittels EXAFS ermittelten Teilchengrößen für unterschiedlich behandelte bimetallische Pt/Pd-Katalysatoren.

Probe	$N_{\text{Pt-Me}}$ (Me = Pt, Pd)	D (nm)
Pt/Pd-K	7.4 ± 1.1	1.1 ± 0.3
Pt/Pd-KR	8.9 ± 1.2	$1.6 +1.0/-0.5$
Pt/Pd-KT	9.4 ± 0.9	$1.9 +1.0/-0.5$

In folgenden Unterkapiteln wird genauer auf die Unterschiede der einzelnen Behandlungsschritte im bimetallischen Pt/Pd-Katalysator eingegangen und die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der EXAFS-Daten werden im Detail diskutiert.

4.3.5 Reduzierter Katalysator (Pt/Pd-KR)

Tabelle 9 enthält Koordinationszahlen und Abstände der ersten Koordinationsschale des reduzierten Pt/Pd-Katalysators. Man beachte, daß die Pt-Pt and Pt-Pd Signale (Pt L_3 -Kante) im R -Raum sehr gut separiert sind. Daraus resultiert eine sehr schwache Korrelation der Anpassungsparameter und daher auch ein verhältnismäßig kleiner Fehler. Im Vergleich dazu sind die Pd-Pt and Pd-Pd Signale (Pd K -Kante) stärker korreliert, woraus ein größerer Fehler der Anpassungsparameter resultiert. Die Auswertung an der Pt L_3 -Kante ergibt, daß im Mittel jedes Pt-Atom von 4.9 ± 0.6 Pt Atomen und von 4.0 ± 0.6 Pd Atomen umgeben ist. Zu einem annähernd gleichen Ergebnis kommt man auch durch die Auswertung der Spektren an der Pd K -Kante. Damit wird die Bildung von statistischen Mischkristallen in bimetallischen Pt/Pd-Nanoclustern bestätigt. Die Untersuchungen der Teilchenmorphologie im TEM ergaben, daß die meisten Kristallite eine sphärische Geometrie aufweisen und einen Durchmesser kleiner 2.5 nm. Diese kleineren Kristallite sind jedoch aufgrund ihres nur schwachen Kontrasts zum Trägeroxid selbst bei hoher Vergrößerung im TEM nur schwer zu erkennen (Abb. 34). Daneben treten in allen untersuchten Pt/Pd-Katalysatorproben auch Kristallite auf, deren Größe

einige 10 nm erreicht (Abb. 35 a). Diese letzteren tragen wesentlich zur integralen Intensität der metallischen Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen bei. Abb. 35 b zeigt ein hochaufgelöstes TEM-Bild des reduzierten Katalysators Pt/Pd-KR. Die äußere Morphologie der Teilchen größer 15 nm spiegelt häufig die Kristallsymmetrie der kfz-Einkristalle wider.

Tabelle 14: Aus EXAFS-Daten ermittelte Strukturparameter des reduzierten Pt/Pd-Katalysators (Pt/Pd-R).

Kante	Absorber	Rückstreuer	N	d (Å)	σ^2 (10^{-3} Å²)
Pt L_3	Pt	Pt	4.9 ±0.6	2.77 ±0.01	3.4 ±0.5
Pt L_3	Pt	Pd	4.0 ±0.6	2.77 ±0.01	6.0 ±1.0
Pd K	Pd	Pt	5.0 ±2.2	2.72 ±0.02	3.2 ±1.8
Pd K	Pd	Pd	5.8 ±1.1	2.74 ±0.04	1.6 ±0.8

N: mittlere Koordinationszahl der Nachbarn (erste Koordinationsschale) im Abstand d.

σ^2 : Debye-Waller Faktor.

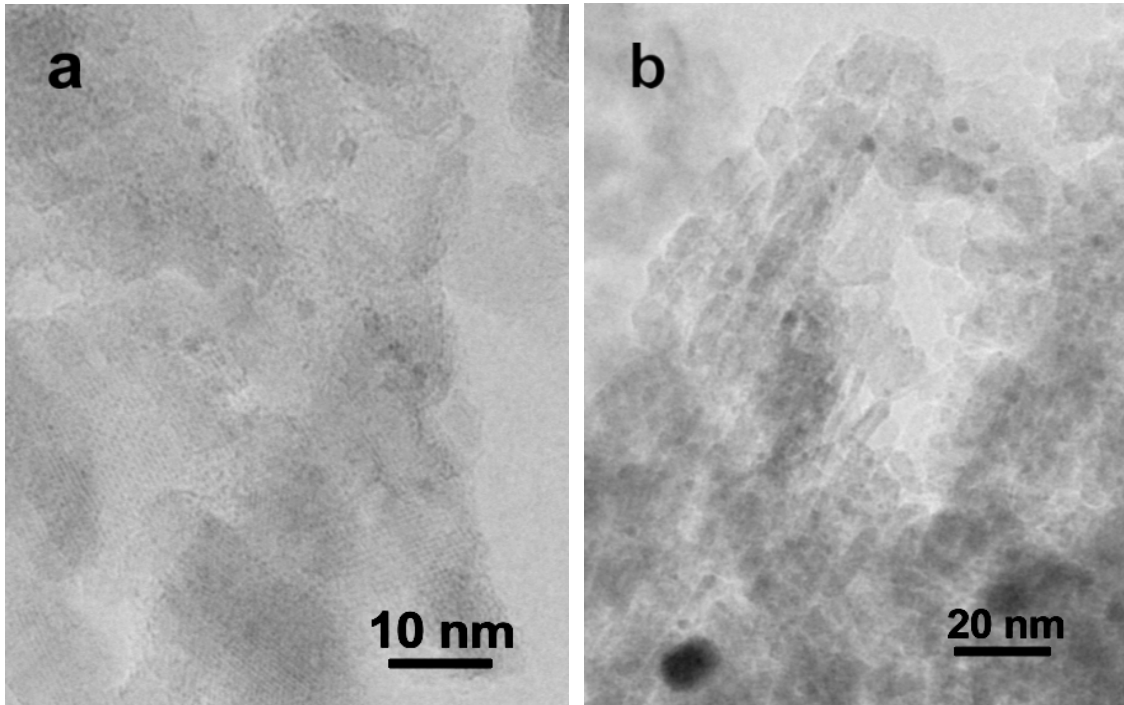


Abb. 34: TEM Bilder eines reduzierten bimetallicen Katalysators Pt/Pd-KR. (a) Die meisten Kristallite weisen eine sphärische Geometrie auf und haben einen Durchmesser kleiner 2.5 nm. Diese kleineren Kristallite (dunkle Punkte) sind jedoch aufgrund ihres nur schwachen Kontrasts zum Trägeroxid selbst bei hoher Vergrößerung im TEM nur schwer zu erkennen. (b) Dieses Bild zeigt die Edelmetallcluster, die auf stäbchenförmigen Kristalliten des Trägeroxids dispergiert sind.

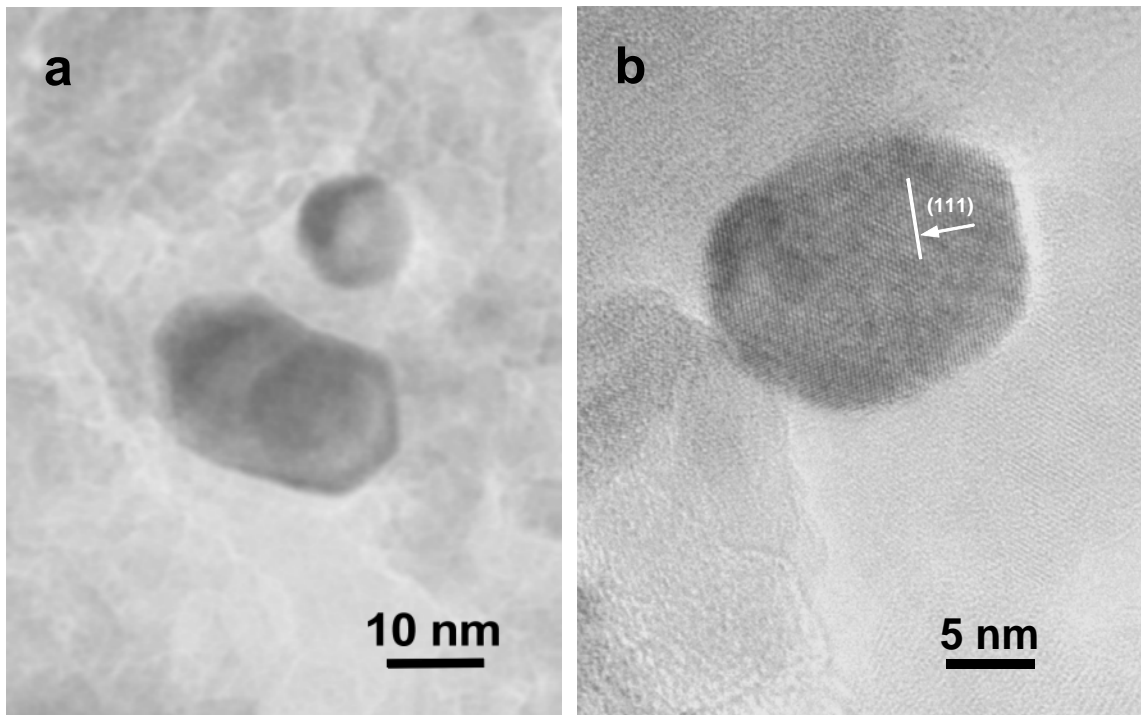


Abb. 35: TEM Aufnahmen eines reduzierten bimetallicen Katalysators Pt/Pd-KR. Vereinzelt treten Kristallite auf, deren Größe einige 10 nm erreicht (a). Diese größeren Kristallite tragen wesentlich zur integralen Intensität der Metallreflexe in den Röntgendiffraktogrammen bei. (b) Hocho aufgelöstes TEM Bild eines Edelmetallpartikels; Größere Teilchen (>15 nm) sind sehr häufig an ihrer äußeren Morphologie als Einkristalle zu erkennen.

4.3.6 Kalzinierter Katalysator (Pt/Pd-K)

In Tabelle 15 sind die Koordinationszahlen und Abstände der ersten Koordination für die kalzinierte Probe (Pt/Pd-K) zusammengefaßt. Die Auswertung an der Pt L_3 -Kante zeigt, daß hier ein Pt-Atom von 4.7 ± 0.5 Pt Atomen und von 3.1 ± 0.4 O-Atomen umgeben ist. Die Anzahl der um Pt koordinierten Pd Atome beträgt 2.7 ± 0.6 . An der Pd K -Kante ist ein Pd-Atom im Mittel von 2.6 ± 1.3 Pt-Atomen und 4.8 ± 0.8 Pd-Atomen umgeben. In der oxidischen Phase ist Pd zweifach von Sauerstoff koordiniert (theoretisch: $N_{\text{Pd-O}} = 4$). Dieses Ergebnis zeigt erneut, daß Pt und Pd im untersuchten Katalysator bereits nach der Kalzinierung eine Tendenz zur Legierungsbildung aufweisen. Während

ein Teil des Pd mit Pt in Lösung geht, liegt das restliche Pd oxidiert vor.

Tabelle 15: Aus EXAFS-Daten ermittelte Strukturparameter des kalzinierten Katalysators Pt/Pd-K.

Kante	Absorber	Rückstreuer	N	d (Å)	σ^2 (10^{-3} Å^2)
Pt L_3	Pt	Pt	4.7 ± 0.5	2.77 ± 0.01	3.6 ± 0.4
Pt L_3	Pt	Pd	2.7 ± 0.6	2.76 ± 0.01	6.5 ± 1.6
Pt L_3	Pt	O	3.1 ± 0.4	1.97 ± 0.11	3 ± 1.7
Pd K	Pd	Pt	2.6 ± 1.3	2.75 ± 0.13	3.7 ± 2.1
Pd K	Pd	Pd	4.8 ± 0.8	2.75 ± 0.01	2.8 ± 0.8
Pd K	Pd	O	1.8 ± 0.7	2.02 ± 0.06	4.1 ± 5.6

N: mittlere Koordinationszahl der Nachbarn (erste Koordinationsschale) im Abstand d.

σ^2 : Debye-Waller Faktor.

Diese Daten können wie folgt interpretiert werden: Pt und Pd bilden bimetallische Cluster. Da nun ein Teil des Pd zu PdO oxidiert, steht es nicht mehr für eine Legierungsbildung zur Verfügung. Deswegen ist die Koordinationszahl $N_{\text{Pt-Pd}}$ im Verhältnis zu $N_{\text{Pt-Pt}}$ deutlich niedriger als es dem Mischungsverhältnis von Pt/Pd entspricht. Das Massenverhältnis Pt/Pd = 2:1 entspricht im Falle von Pt und Pd einem Atomzahlverhältnis von etwa 1:1. Beide Metalle sind sowohl im Inneren als auch an der Oberfläche der metallischen Clustern verteilt, da neben Pd-O auch ein hoher Anteil von Pt-O Bindungen festgestellt wird. Daraus resultiert auch eine relativ hohe Pt-Dispersion. Zugleich wird eine hohe katalytische Wirksamkeit bei der Oxidation von Kohlenmonoxid und Propen beobachtet (s. Tabelle 17).

Es konnte somit gezeigt werden, daß Pt und Pd in nanoskaligen Clustern eine sehr ausgeprägte Tendenz zur Legierungsbildung zeigen. Die Beobachtung, daß an der Pd K -Kante ein Pd-Atom im Mittel von 2.6 ± 1.3 Pt-Atomen und 4.8 ± 0.8 Pd-Atomen umgeben ist, kann darüber hinaus als Indiz für eine präferentielle Anreicherung von Pt im Kern der bimetallischen Cluster interpretiert werden; wobei die Pd-Konzentration nach

außen hin zunimmt. Allerdings spricht der Nachweis von Pt-O-Bindungen, welche auf den an der Oberfläche chemisorbierten Sauerstoff oder eine sehr dünne Oxidhaut zurückgeführt werden können, dafür, daß an der Oberfläche der Edelmetallcluster neben Pd auch Pt anwesend ist.

Bei der strukturellen Charakterisierung bimetallischer Systeme ist die Segregation einer bestimmten Legierungskomponente an der Oberfläche eine häufig diskutierte Frage. Theoretischen Berechnungen von Rousset *et al.* [43] sagen beispielsweise für das System Pt/Pd bei einem Pt/Pd Atomzahlverhältnis von 1:1 eine Anreicherung des Pd in der ersten Monolage voraus. Danach beträgt die Konzentration von Pd bei einer Temperatur von 800K ca. 80% für die (111)-Ebene und ca. 95% für die (100)-Ebene. Bereits in der dritten Monolage wird aber die Bulk-Konzentration der Legierung erreicht.

Über die Konzentration von Pt/Pd an der Oberfläche der Edelmetallcluster können im untersuchten System keine genauen quantitativen Angaben gemacht werden, da es sich dabei nicht um ein Modellsystem, sondern um einen Realkatalysator handelt, welcher dadurch charakterisiert ist, daß die Konzentration von Edelmetallen von Cluster zu Cluster variieren kann. Zudem geht aus TEM-Untersuchungen hervor, daß die Teilchen selbst keinesfalls monodispers, sondern größenverteilt vorliegen (vergl. Abb. 36). Zusätzlich treten neben metallischem Pt und Pd auch oxidische Spezies und Wechselwirkungen der Partikel mit dem Substrat auf.

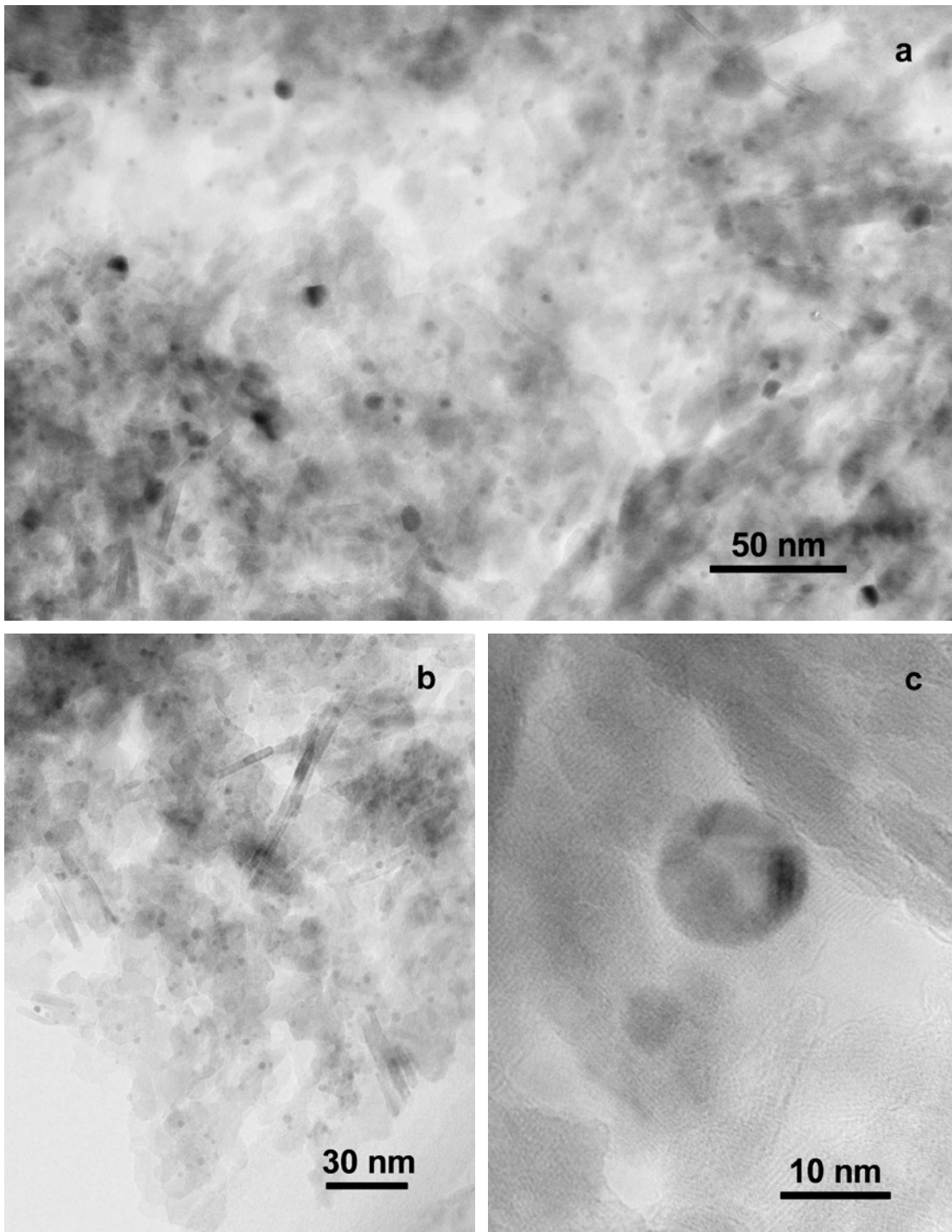


Abb. 36: TEM-Aufnahmen eines kalzinierten bimetallicen Pt/Pd-Katalysators Pt/Pd-K. Die meisten edelmetallhaltigen Partikel weisen eine sphärische Geometrie auf und haben einen Durchmesser von wenigen Nanometern. Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 4 nm sind aufgrund ihres schwachen Kontrastes zum Trägeroxid nur schwer zu erkennen.

In Abb. 37 ist das mittels EDX im TEM ermittelte Pt/Pd-Massenverhältnis in der kalzinierten Probe (Pt/Pd-K) graphisch dargestellt. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß das Pt/Pd-Massenverhältnis in einzelnen Edelmetallclustern von dem durch die Koimprägnierung vorgegebenen Wert deutlich abweichen kann. Trotz dieser Tatsache wird in den meisten Partikeln sowohl Pt als auch Pd gefunden. Die Tendenz beider Metalle, miteinander eine Legierung zu bilden, wird somit bereits in diesem frühen Präparationsstadium deutlich.

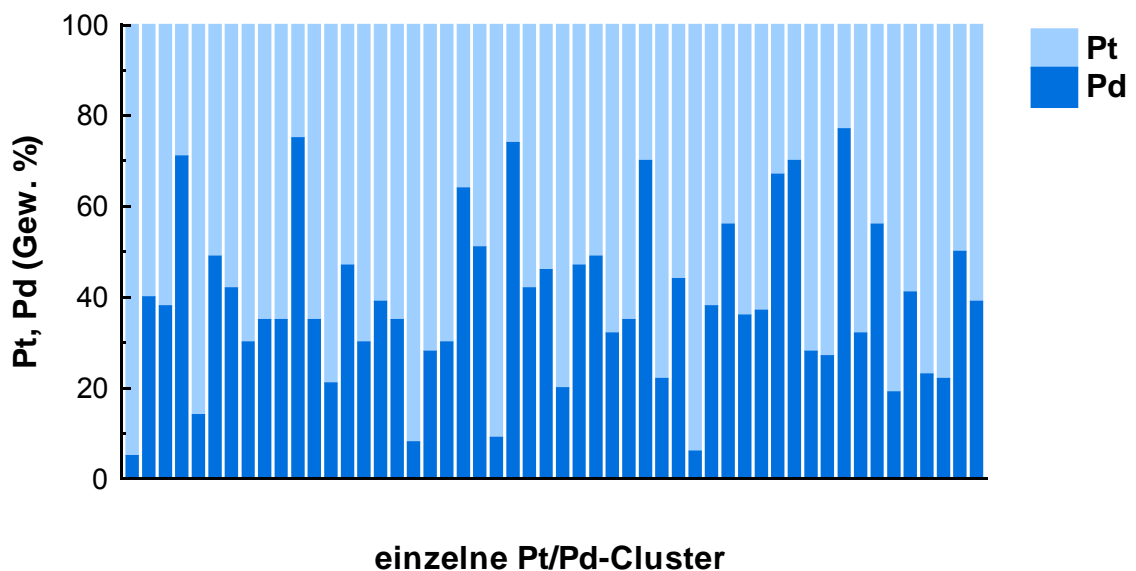


Abb. 37: Pt/Pd-Massenverhältnis in den Edelmetallclustern eines kalzinierten Pt/Pd-Katalysators (Pt/Pd-K).

4.3.7 Thermisch gealterter Katalysator (Pt/Pd-KT)

Abb. 38 und 39 zeigen die EXAFS-Funktion des thermisch gealterten bimetallicen Pt/Pd Katalysators Pt/Pd-KT (a), die zugehörige Fouriertransformierte mit Imaginärteil und Amplitude (b) sowie die Anpassung des Strukturmodells an die rücktransformierte EXAFS-Funktion im Bereich der Pt L_3 - bzw. Pd K -Kante. Tabelle 16 faßt Koordinationszahlen und Abstände der ersten Koordination der thermisch gealterten Probe Pt/Pd-KT zusammen. An der Pt L_3 -Kante ist ein Pt-Atom im Mittel von 5.8 ± 0.5 Pt-Atomen und 3.6 ± 0.4 Pd-Atomen umgeben. An der Pd K -Kante ist ein Pd-Atom von 2.7 ± 1.3 Pt-Atomen und 4.7 ± 1.0 Pd-Atomen umgeben. In der oxidischen Phase ist Pd zweifach von Sauerstoff koordiniert.

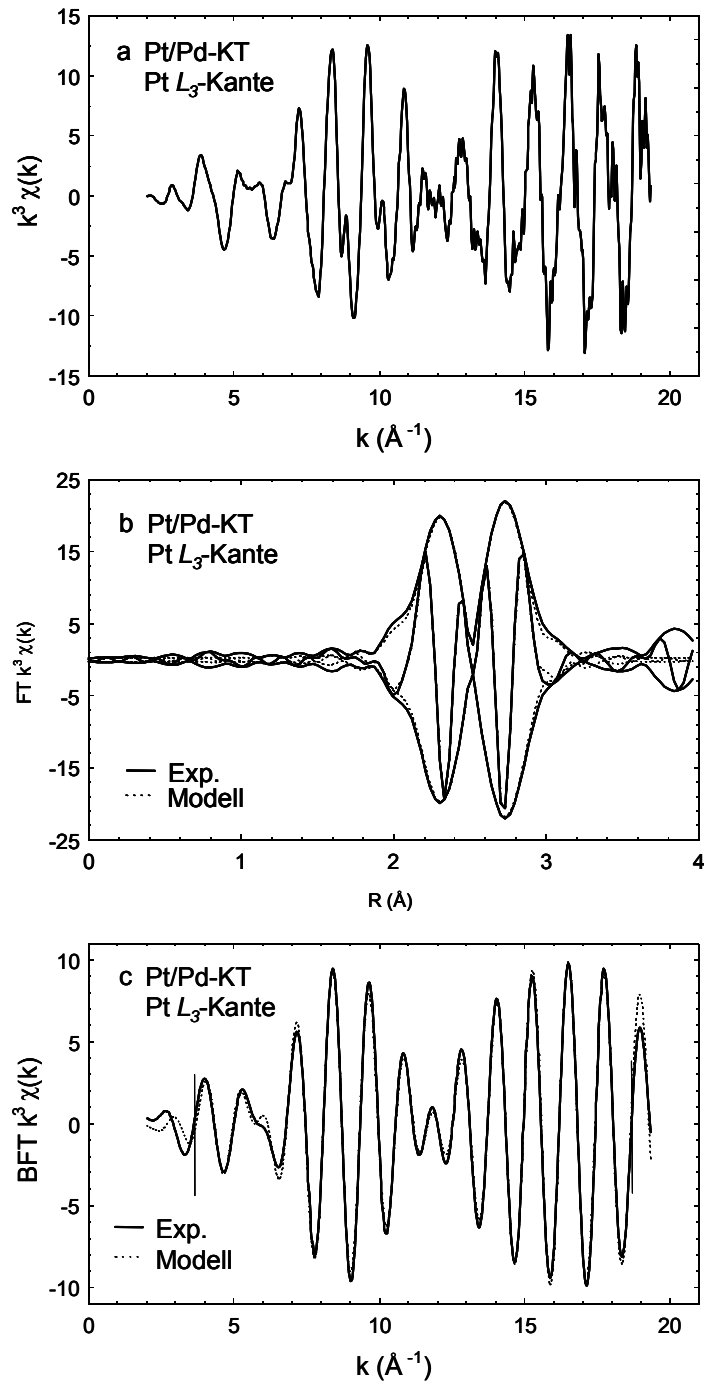


Abb. 38: (a) EXAFS-Funktion des kalzinierten und anschließend thermisch gealterten bimetallicen Katalysators Pt/Pd-KT an der Pt L_3 -Kante, k^3 -gewichtet. (b) Radiale Strukturfunktion mit Imaginärteil. (c) Gefilterte EXAFS-Funktion (durchgezogene Linie) und eine Modellrechnung (gestrichelte Linie), erhalten durch die Anpassung im k -Raum im Intervall $3.5 < k < 16.5 \text{ \AA}^{-1}$ (vertikale Markierung). Die Fourierfilterung erfolgte im Intervall $1.74 < R < 3.28 \text{ \AA}$.

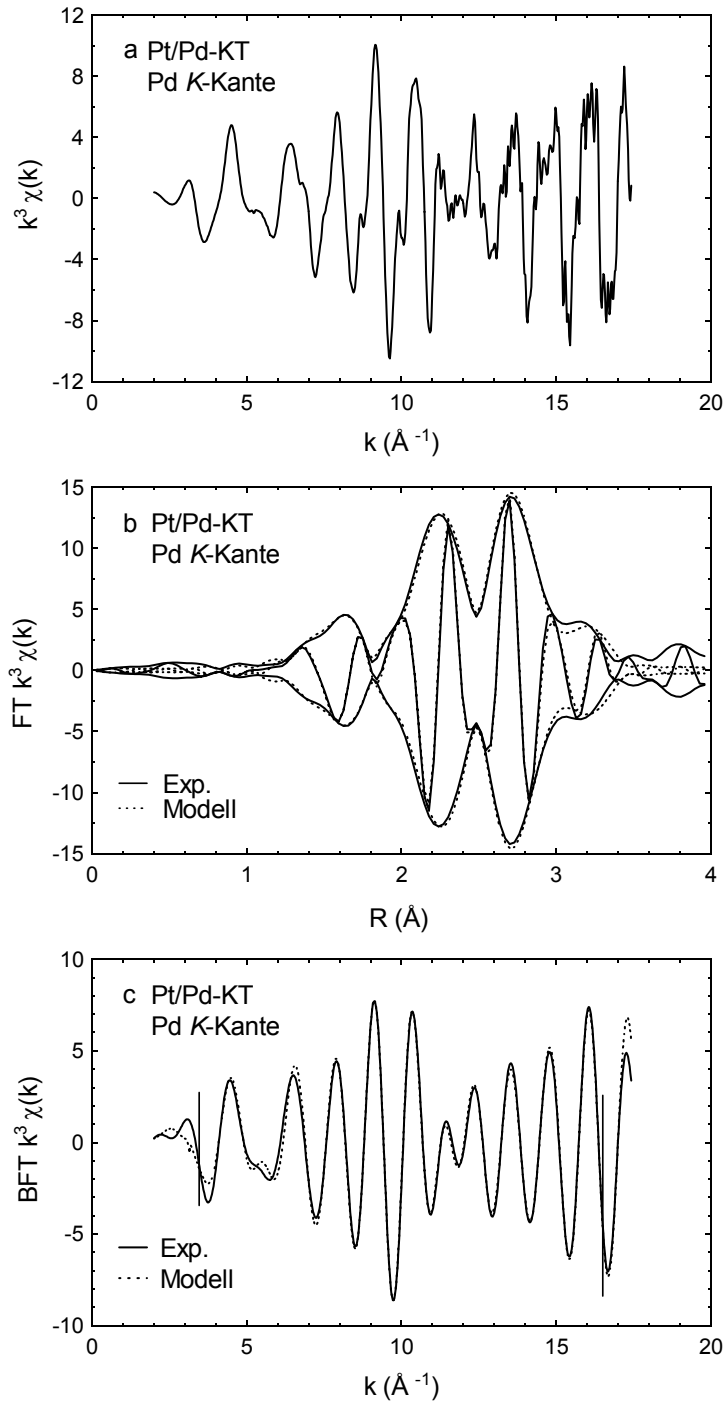


Abb. 39: (a) EXAFS-Funktion des bimetallicen Katalysators Pt/Pd-KT an der Pd K-Kante, k^3 -gewichtet. (b) Radiale Strukturfunktion mit Imaginärteil. (c) Gefilterte EXAFS-Funktion (durchgezogene Linie) zusammen mit einer Modellrechnung (gestrichelte Linie), erhalten durch die Anpassung im k -Raum im Intervall $3.5 < k < 16.5 \text{ \AA}^{-1}$ (vertikale Markierung). Die Fourierfilterung erfolgte im Intervall $1.2 < R < 3.4 \text{ \AA}$.

Tabelle 16: Aus EXAFS-Daten ermittelte Strukturparameter des thermisch gealterten Katalysators Pt/Pd-KT.

Kante	Absorber	Rückstreuer	N	d (Å)	σ^2 (10^{-3} Å²)
Pt L_3	Pt	Pt	5.8 ±0.5	2.76 ±0.01	3.2 ±0.3
Pt L_3	Pt	Pd	3.6 ±0.4	2.76 ±0.01	3.2 ±0.5
Pd K	Pd	Pt	2.7 ±1.1	2.76 ±0.02	2.4 ±1.4
Pd K	Pd	Pd	4.7 ±1.0	2.74 ±0.01	4.0 ±1.1
Pd K	Pd	O	1.8 ±0.6	2.02 ±0.05	3.4 ±5.1

N: mittlere Koordinationszahl der Nachbarn (erste Kordinationschale) im Abstand d.

σ^2 : Debye-Waller Faktor.

Ausgehend von diesen Daten können zwei verschiedene Modelle für den Aufbau der Cluster im thermisch gealterten Katalysator vorgeschlagen werden. Nach dem ersten Modell bestehen die Cluster aus einem metallischen Pt/Pd-Kern, wobei dieser nach außen hin palladiumreicher wird. Die äußerste Schale des Clusters bildet PdO. Dieses Modell erklärt die beobachtete höhere Stabilität der EM-Dispersion im legierten Katalysator gegen thermische Alterung im Vergleich zum monometallischen Pt-Katalysator. Durch die Anreicherung von Pt im Inneren des Kerns und PdO als dessen äußerer Schale wird die Diffusion von Pt unterdrückt und bewirkt somit sowohl eine thermodynamische als auch eine kinetische Stabilisierung der Teilchengröße. Dieses zunächst favorisierte Kern-Schale-Modell hat sich jedoch nach einer kritischen Beurteilung und dem Vergleich mit Befunden anderer experimenteller Methoden wie TEM, XRD bzw. Ergebnissen der Modellgastests in dieser Form nicht als tragfähig erwiesen. Insbesondere konnte die Bildung einer Außenhaut aus PdO um einen metallischen Kern mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie nicht nachgewiesen werden. Für eine Verteilung von PdO im thermisch gealterten Katalysator verbleibt daher die Möglichkeit, daß es sich beim PdO um einzelne Kristallite handelt, die an der Oberfläche der Pt/Pd-Cluster anwachsen oder beispielsweise auch als isolierte Kristallite auf dem Substrat vorliegen.

Diese Schlußfolgerung ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen der TEM-

Untersuchungen von Chen und Schmidt [42] an 2 bis 20 nm großen Pt/Pd-Nanokristalliten auf einem dünnen Film aus amorphem SiO₂. Für den untersuchten Modellkatalysator wurde PdO sowohl an der Oberfläche der Metallkristallite aufgewachsen als auch isoliert auf dem Substrat vorliegend gefunden.

4.4 Modellgastests und Korrelation mit der Teilchengröße

Die Ergebnisse der Modellgasmessungen für bimetallische Katalysatorproben sind in Abb. 40 – 43 dargestellt. Tabelle 17 faßt die daraus ermittelten Light-Off-Temperaturen (T_{50}) für CO und HC (Propen) zusammen.

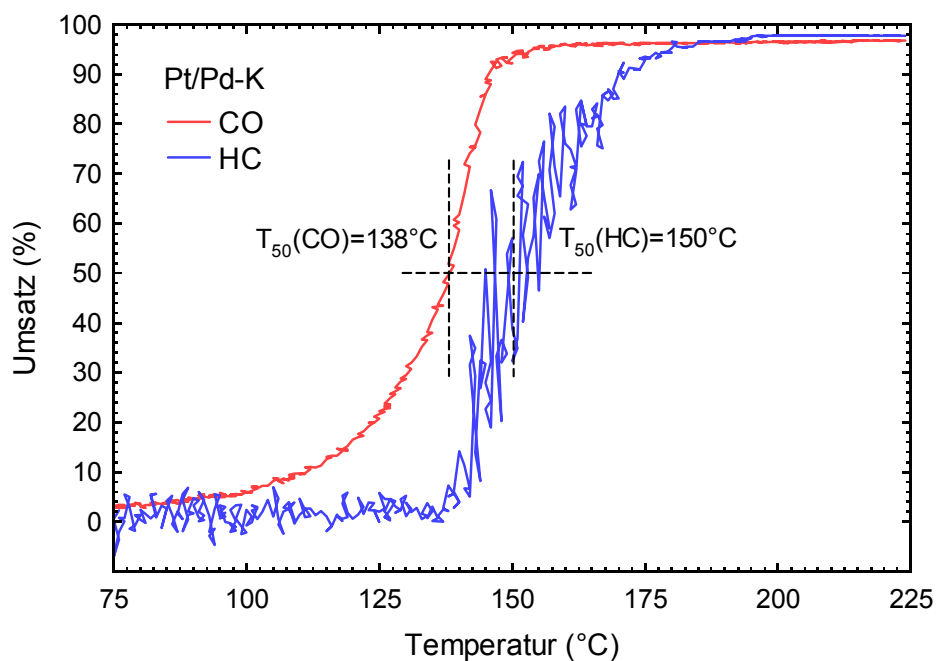


Abb. 40: CO- und HC-Anspringtest für einen kalzinierten Katalysator Pt/Pd-K.

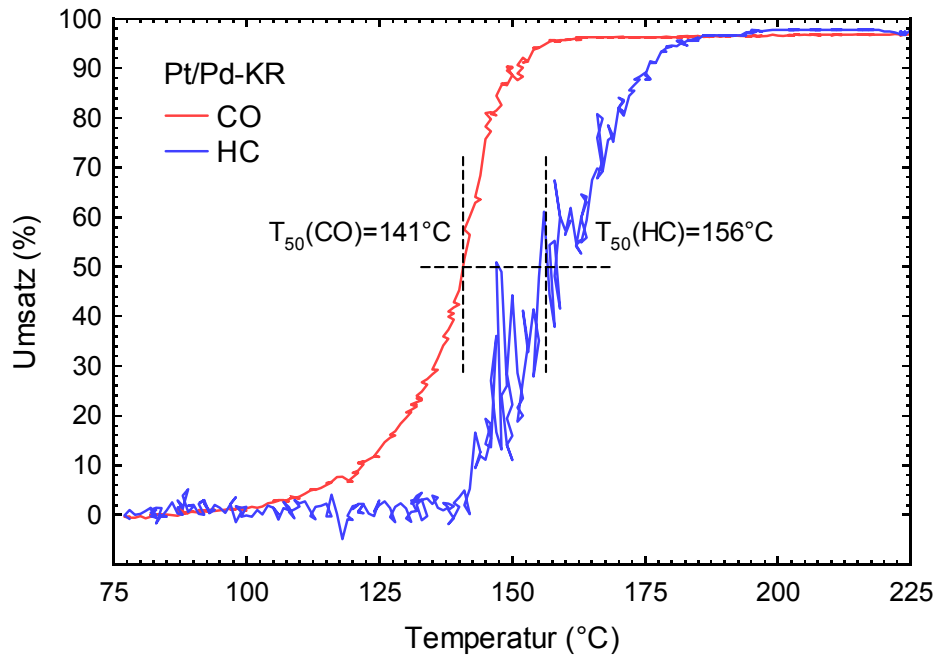


Abb. 41: CO- und HC-Anspringtest für einen reduzierten Katalysator Pt/Pd-KR.

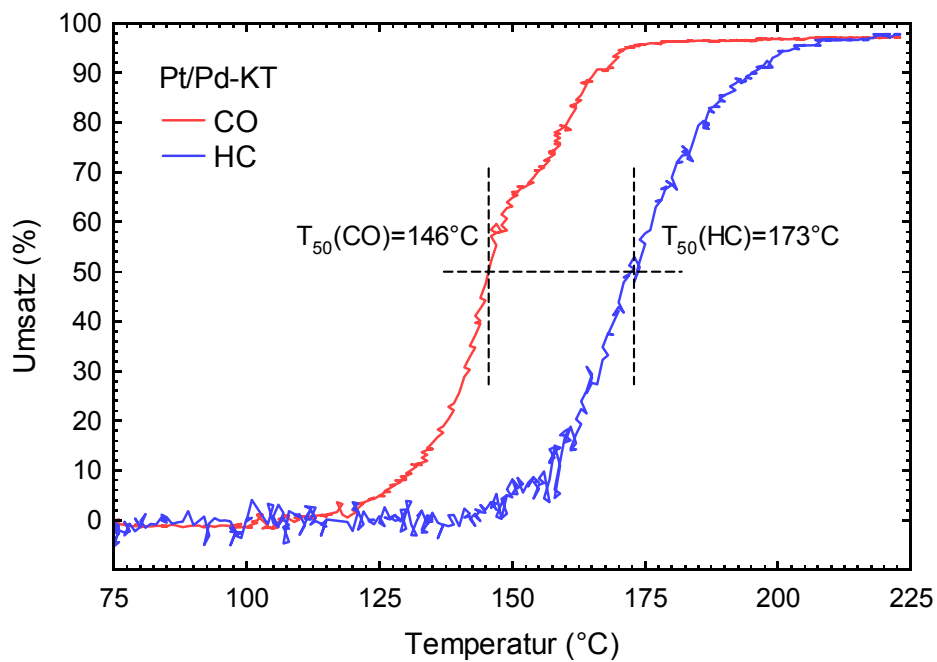


Abb. 42: CO- und HC-Anspringtest für einen kalzinierten und anschließend gealterten Katalysator Pt/Pd-KT.

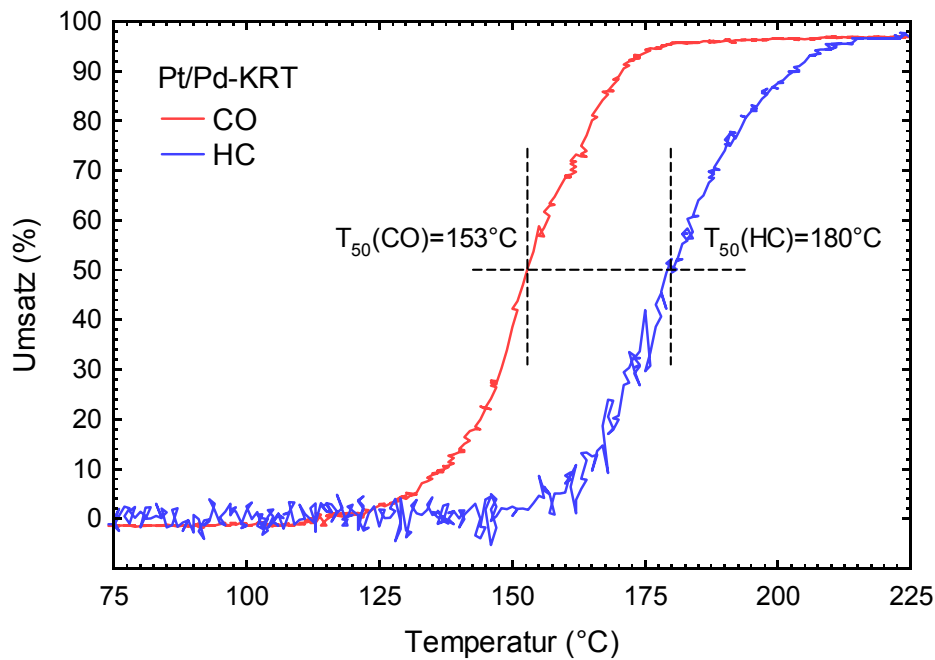


Abb. 43: CO- und HC-Anspringtest für einen kalzinierten, reduzierten und gealterten Katalysator Pt/Pd-KTR.

Beim frisch präparierten bimetallic Katalysator (Pt/Pd-K) werden vergleichsweise niedrige CO- und Propen-Light-Off-Temperaturen gemessen. Die Wirksamkeit dieses Katalysators ist vergleichbar mit der von monometallic Pt-Katalysatoren [48, 82]. Des weiteren ist festzustellen, daß eine Behandlung des Pt/Pd-Katalysators in reduzierender Atmosphäre keine Steigerung der Aktivität bewirkt, wie es für monometallic Pt-Katalysatoren der Fall ist [83, 82]. Die thermische Alterung führt zu einem nur leichten Anstieg der CO-Light-Off-Temperatur von ca. 8-15 K. Beim Umsatz von Propen ist dieser Effekt etwas deutlicher ausgeprägt. Im Vergleich dazu beträgt die Propen-Anspringtemperatur für gealterte monometallic Pt-Katalysatoren häufig über 200°C. Dabei sind aber insbesondere für Dieselanwendungen, bedingt durch eine niedrigere Temperatur des Motorabgases, niedrigere Anspringtemperaturen erwünscht.

Tabelle 17: Ergebnisse der Modellgasmessungen für kalzinierte (Pt/Pd-K), reduzierte (Pt/Pd-KR) und gealterte Katalysatoren (Pt/Pd-KT, Pt/Pd-KRT).

Probe	CO-Light-Off-Temperatur (°C)	Propen-Light-Off-Temperatur (°C)
Pt/Pd-K	138 ±2	150 ±5
Pt/Pd-KR	140 ±2	156 ±5
Pt/Pd-KT	146 ±2	173 ±3
Pt/Pd-KRT	153 ±2	180 ±3

Eine gängige Erklärung für den Anstieg der katalytischen Aktivität von kalzinierten Edelmetallkatalysatoren durch die Konditionierung (thermische Behandlung in reduzierender Atmosphäre) ist die Erhöhung des metallischen Anteils der katalytisch aktiven Komponente gegenüber dem oxidischen Anteil. Auch für monometallische Pt-Katalysatoren, die aus dem gleichen Precursor (PtR) wie in vorliegender Untersuchung hergestellt wurden, wird nach der Reduktion ein Anstieg der katalytischen Aktivität gegenüber einem Pt-Katalysator im frischen Zustand festgestellt [48, 83]. An dieser Stelle ist jedoch eine sehr differenzierte Betrachtung des strukturellen Aufbaus eines Katalysators zur Erklärung der Veränderung der katalytischen Aktivität erforderlich.

Aus den Ergebnissen der EXAFS-Untersuchung (Abb. 30, Kap. 4.3.3) geht eindeutig hervor, daß im untersuchten Pt-Katalysator bereits nach der Kalzinierung metallische Pt-Cluster gebildet werden. Die letzteren sind von chemisorbiertem Sauerstoff umgeben. Eine reduzierende Behandlung (2 h bei 500°C) bewirkt lediglich eine geringfügige Zunahme der mittleren Teilchengröße (vergl. Kap. 4.3.3). Die Pt-O-Bindungen des chemisorbierten Sauerstoffs werden mit EXAFS auch nach der Reduktion detektiert. Das liegt daran, daß die Proben nach der Reduktion der Umgebungsluft ausgesetzt wurden, wobei Pt nachweislich eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoff hat [81].

Auf der anderen Seite gibt es Studien, die belegen, daß eine geringfügige Zunahme der Teilchengröße nicht zwingenderweise zur Verschlechterung der katalytischen Aktivität führt, sondern auch mit einer Verbesserung der katalytischen Aktivität einhergehen kann [84]. Dies kann damit erklärt werden, daß je nach chemischer Reaktion ein be-

stimmter sterischer Bedarf erforderlich ist, d. h. die EM-Cluster müssen eine bestimmte Größe aufweisen, um eine Reaktion effektiv zu katalysieren. Erst ab einer weiteren Zunahme der Teilchengröße über diesen kritischen Wert hinaus wird eine Minderung der katalytischen Aktivität durch den Einbruch der Dispersion beobachtet.

Im Gegensatz zu monometallischen Pt-Katalysatoren [48, 83] bewirkt eine Nachbehandlung des kalzinierten Pt/Pd-Katalysators in reduzierender Atmosphäre keine Verbesserung der katalytischen Aktivität. Wie aus Tabelle 13 ersichtlich wird, ist die mittels EXAFS ermittelte Clustergröße der bimetallichen Pt/Pd-Katalysatoren bereits im kalzinierten Zustand deutlich höher (1.1 nm) als beim monometallischen Pt-Katalysator (0.5 nm). Auch im bimetallichen Katalysator wird nach der Reduktion (2 h bei 500°C) ein zwar geringer, jedoch nachweislicher Verlust der Pt/Pd-Dispersion festgestellt (1.6 nm). Man stellt ferner fest, daß die Reduktion im bimetallichen Katalysator keine Verbesserung sondern eher eine leichte Abnahme der katalytischen Aktivität bewirkt (vergl. Tabelle 17). Es kann daher behauptet werden, daß bei diesen deutlich größeren Teilchen die katalytische Aktivität der Edelmetallkomponente nicht etwa durch sterische Effekte, sondern über die spezifische Oberfläche kontrolliert wird. Folglich nimmt in diesem Fall die Aktivität des Katalysators mit sinkender Dispersion ab.

Des weiteren wird aus dem Anspringtest deutlich, daß ein gealterter Katalysator, welcher zuvor reduziert wurde, etwas höhere Anspringtemperaturen aufweist als ein solcher, der vor der Alterung nicht reduziert wurde.

Die Aussage, daß ein Pt/Pd-Katalysator nach der Kalzinierung zuerst reduziert werden muß, um eine höhere katalytische Oxidationsaktivität zu erreichen, hat somit keine Gültigkeit. Diese Feststellung mag für Systeme aus solchen Precursoren gelten, in welchen nach der Kalzinierung keine Edelmetallcluster, sondern Metalloxide oder Metallchloride gebildet werden (z.B. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$). Im untersuchten System kommt es aber bereits bei der Kalzinierung zur Bildung von metallischen Clustern. Eine reduzierende Nachbehandlung dieses Katalysators erweist sich daher eher als nachteilig.

Eine hydrothermale Ofenalterung in oxidierender Atmosphäre (16 h bei 750°C) bewirkt in einem monometallischen Pt-Katalysator einen drastischen Verlust der Pt-Dispersion durch Teilchenwachstum (mittl. Clustergröße > 11 nm, EXAFS). Dieser Verlust der Dispersion äußert sich in einer starken Herabsetzung der katalytischen Aktivität: Die CO-Light-Off-Temperatur steigt nicht selten auf über 200°C, die HC-Light-Off-Temperatur kann bis auf 250°C ansteigen [82].

Im Vergleich zum monometallischen Pt-Katalysator zeichnet sich der bimetallische Pt/Pd-Katalysator durch eine deutlich höhere Sinterstabilität gegenüber thermischer Alterung aus. Die mittlere Teilchengröße der Pt/Pd-Kristallite im gealterten Katalysator beträgt nur ca. 2 nm (EXAFS, Tabelle 13). Zugleich zeigt der Pt/Pd-Katalysator im Vergleich zum monometallischen Pt-Katalysator eine signifikante Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit nach der thermischen Alterung. Im untersuchten Pt/Pd-Katalysator wird ein nur sehr geringer Anstieg der CO- und HC-Light-Off-Temperaturen (um 8 K bzw. 23 K) festgestellt. Nach der Ofenalterung beträgt die CO-Light-Off-Temperatur 146°C und die HC-Light-Off-Temperatur 173°C (Pt/Pd-KT).

Bedingt durch eine niedrige Abgastemperatur erfordern moderne Dieselmotoren die Verwendung von Oxidationskatalysatoren mit besonders niedrigen CO- und HC-Anspringtemperaturen. Deshalb erscheint der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte bimetallische Pt/Pd-Katalysator für diese Anwendung als besonders geeignet.

Da es sich bei dieser Arbeit um eine angewandte Forschungsthematik handelt, erscheint es an dieser Stelle angemessen, die erhaltenen Ergebnisse auch im Hinblick auf die gegenwärtige Entwicklung der Edelmetallpreise zu bewerten.

Seit Januar 2001 ist der Preis für Pd, nicht zuletzt aufgrund einer geringen Nachfrage durch die Automobilindustrie, um den Faktor fünf gefallen und ist zurzeit nur bei einem Viertel des Pt-Preises fixiert^{*}. Durch eine partielle Substitution von Pt durch Pd, wie es im bimetallischen Katalysator der Fall ist, könnten erhebliche Kostenersparnisse bei der

^{*} London, 1. Fixierung am 29.12.2003: Pt 820 \$/Unze, Pd 197 \$/Unze

Produktion von Dieseloxydationskatalysatoren erzielt werden.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Legierungsbildung sowie das Oxidations- und Sinterverhalten von Pt und Pd in bimetallicen Dieseloxydationskatalysatoren in Abhängigkeit von der Nachbehandlung untersucht. Zur Charakterisierung wurden Röntgenabsorption (XANES, EXAFS), Röntgenbeugung (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie Energiedispersive Röntgenemissionsanalyse (EDX) im TEM verwendet. Als Vergleichssysteme dienten monometallische Pt- bzw. Pd-Katalysatoren.

Legierungsbildung und Oxidationsverhalten:

Mittels Koimprägnierung eines Si-dotierten γ -Al₂O₃ mit einer wässrigen Lösung einer metallorganischen Verbindung PtR und [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ gelang die Herstellung eines Katalysators mit legierten Pt/Pd-Clustern.

Es konnte gezeigt werden, daß Pt und Pd in nanoskaligen Clustern eine sehr ausgeprägte Tendenz zur Legierungsbildung (statistische Mischung) zeigen. Dies gilt für Proben im kalzinierten, reduzierten und gealterten Zustand. Für den kalzinierten und thermisch gealterten Katalysator (oxidierende Atmosphäre) gibt es Anhaltspunkte für eine präferentielle Anreicherung von Pt im Kern der bimetallicen Cluster, wobei die Pt-Konzentration nach außen hin abnimmt. Im reduzierten Katalysator wird eine homogene Verteilung beider Edelmetalle in den Clustern gefunden.

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen ferner, daß sich das Oxidationsverhalten von Pd in Anwesenheit von Pt von dem des monometallischen Pd-Katalysators deutlich unterscheidet. Im monometallischen Katalysator zeigt Pd nur nach der Reduktion einen metallischen Charakter, oxidiert aber bereits nach der Kalzinierung bzw. nach der Alterung vollständig durch. Im bimetallicen Pt/Pd-Katalysator dagegen wird Pd nach der

Kalzinierung sowohl in metallischer (Pd^0) als auch in oxidiert Form (Pd^{2+}) gefunden. Gleiches gilt für die hydrothermale Ofenalterung unter oxidierender Atmosphäre. Die oxidische Phase wurde eindeutig als tetragonales PdO identifiziert. Nach der Reduktion liegt Pd im bimetalischen Katalysator vollständig metallisch in einem Pt/Pd-Mischkristall vor.

Sinterverhalten und katalytische Aktivität:

Beim frisch präparierten bimetalischen Pt/Pd-Katalysator werden vergleichsweise niedrige CO- und Propen-Light-Off-Temperaturen gemessen (138 bzw. 150 °C). Die Wirksamkeit dieses Katalysators ist somit vergleichbar mit der von monometallischen Pt-Katalysatoren [83].

Im Gegensatz zu monometallischen Pt-Katalysatoren [48, 82, 83] bewirkt eine thermische Nachbehandlung des Pt/Pd-Katalysators in reduzierender Atmosphäre jedoch keine Verbesserung der katalytischen Aktivität. Die mittels EXAFS ermittelte Clustergröße der bimetalischen Pt/Pd-Katalysatoren ist im kalzinierten Zustand deutlich höher (1.1 nm) als beim monometallischen Pt-Katalysator (0.5 nm). Nach der Reduktion (2 h bei 500°C unter Formiergas) wird ein zwar geringer, jedoch nachweisbarer Verlust der Pt/Pd-Dispersion festgestellt (1.6 nm). Die katalytische Aktivität der Edelmetallkomponente nimmt mit sinkender Dispersion ab.

Des Weiteren wird aus dem Anspringtest deutlich, daß ein zuvor reduzierter gealterter Katalysator etwas höhere Anspringtemperaturen aufweist als ein solcher, der vor der Alterung nicht reduziert wurde. Insbesondere für den gealterten Pt/Pd-Katalysator hat die Reduktion vor einer anschließenden thermischen Behandlung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre weder einen signifikanten Einfluß auf die Struktur noch auf die katalytische Aktivität des gealterten Katalysators.

Die Aussage, daß ein Katalysator nach der Kalzinierung zuerst reduziert werden muß, um eine höhere katalytische Wirksamkeit zu erreichen, hat somit keine allgemeine Gültigkeit. Diese Feststellung mag für Systeme aus anderen Precursoren gelten, z.B. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, in welchen nach der Kalzinierung keine Edelmetallcluster, sondern Metalloxide oder Metallchloride gebildet werden.

Im untersuchten System kommt es aber bereits bei der Kalzinierung zur Bildung von metallischen Clustern. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, erweist sich eine reduzierende Nachbehandlung im Fall des untersuchten bimetallicen Katalysators eher als nachteilig.

Eine hydrothermale Ofenalterung in oxidierender Atmosphäre (16 h bei 750°C) bewirkt in einem monometallicen Pt-Katalysator einen drastischen Verlust der Pt-Dispersion durch Teilchenwachstum (mittl. Clustergröße > 11 nm, EXAFS). Dies äußert sich in einer starken Herabsetzung der katalytischen Aktivität: Die CO-Light-Off-Temperatur steigt nicht selten auf über 200°C; die HC-Light-Off-Temperatur kann bis auf 250°C ansteigen [82].

Im Vergleich zum monometallicen Pt-Katalysator zeichnet sich der bimetallic Pt/Pd-Katalysator durch eine deutlich höhere Sinterstabilität gegenüber thermischer Alterung aus. Die mit EXAFS ermittelte mittlere Teilchengröße der Pt/Pd-Cluster im gealterten Katalysator beträgt nur ca. 2 nm. Zugleich zeigt der Pt/Pd-Katalysator im Vergleich zum monometallicen Pt-Katalysator eine signifikante Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit nach der thermischen Alterung. Im untersuchten Pt/Pd-Katalysator wird ein nur sehr geringer Anstieg der CO- und HC-Light-Off-Temperaturen (um 8 K bzw. 23 K) festgestellt. Nach der Ofenalterung beträgt die CO-Light-Off-Temperatur 146°C und die HC-Light-Off-Temperatur 173°C.

Bedingt durch die niedrige Abgastemperatur erfordern moderne Dieselmotoren die Verwendung von Oxidationskatalysatoren mit besonders niedrigen CO- und HC-Anspringtemperaturen. Aufgrund seiner positiven Eigenschaften im Hinblick auf die Sinterstabilität und die katalytische Aktivität erscheint der in dieser Arbeit untersuchte Pt/Pd-Katalysator für diese Anwendungen als besonders geeignet.

Durch eine partielle Substitution von Pt durch Pd, wie es im bimetallicen Katalysator der Fall ist, könnten zusätzlich zu den bereits diskutierten Vorteilen erhebliche Kostenersparnisse bei der Produktion von Dieseloxydationskatalysatoren erzielt werden.

6 Ausblick

Als weitere Ergänzungen zu dieser Studie könnten eine Motoralterung des Pt/Pd-Katalysators und der Test seiner katalytischen Wirksamkeit an einem Motorprüfstand durchgeführt werden. Dadurch können die Eigenschaften dieses im Labormaßstab untersuchten Katalysators unter sehr praxisnahen Bedingungen überprüft werden.

Die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen haben gezeigt, daß in monometallischen Pt-Katalysatoren, die aus dem Precursor PtR hergestellt wurden, bereits nach der Kalzinierung metallische Pt-Cluster gebildet werden, und daß eine reduzierende Behandlung unter Formiergas (2 h bei 500°C) eine geringfügige Zunahme der mittleren Teilchengröße bewirkt. Zugleich ist von diesen Katalysatoren bekannt, daß sie nach der Reduktion eine höhere katalytische Aktivität aufweisen. In weiteren Experimenten kann nun geprüft werden, ob dieser Anstieg der katalytischen Aktivität auf die reduzierende Wirkung von H₂ oder auf die Zunahme der Teilchengröße der Pt-Cluster zurückzuführen ist. Dazu kann ein kalzinierter Pt-Katalysator für den gleichen Zeitraum (2h) bei gleicher Temperatur (500°C) jedoch unter Ausschluß von H₂ und nur unter Stickstoffatmosphäre thermisch behandelt werden. Anschließend soll die Aktivität des unter Stickstoff gealterten Katalysators mit der eines unter Formiergas reduzierten Katalysators verglichen werden. Sollten in beiden Fällen die Auswirkungen auf die Aktivitäten vergleichbar sein, würde dies die Hypothese von einer "optimalen Teilchengröße" der Edelmetallpartikel erhärten.

Eine weitere Fragenstellung hat einen methodischen Charakter. Bei der Präparation eines XAS-Experiments wird die Substanzeinwaage für die Pulverpreßlinge ausgehend von einer bestimmten Gesamtabsorption der Probe ermittelt (vergl. Kap 3.6.1). Geht man den umgekehrten Weg, sollte es möglich sein, aus einem Absorptionsspektrum eines Katalysators seine Edelmetallbeladung zu erhalten. Eine Voraussetzung dafür ist das Wissen über die chemische Zusammensetzung des Substrates. Wie genau eine solche Bestimmung ist, und ob sich dieser Ansatz als eine Methode zur Bestimmung des tatsächlichen Edelmetallgehaltes von geträgerten Katalysatoren eignet, könnte in einer Studie an Katalysatoren mit definierter Edelmetallbeladung überprüft werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Automobile: "Motor unter Mordverdacht", Der Spiegel, 31/2003, Juli 2003, <http://www.spiegel.de/spiegel/0,1518,259057,00.html>.
- [2] "Shell Pkw-Szenarien, Mehr Autos - weniger Verkehr?", Shell Studie, Shell, August 2001.
- [3] "Shell Studie: Mehr Autos - aber Kraftstoffverbrauch und Emissionen sinken", Presseinformation, Shell, September 2001.
- [4] "Grünes Licht für schwefelfreies Benzin und Diesel, Grundlage für neue sparsame und saubere Motoren", Pressemitteilung des BMU, Berlin, März 2001.
- [5] "Schwefelarme Kraftstoffe: Shell leistet Beitrag zum Umweltschutz" Presseinformation, Shell, Oktober 2001.
- [6] "Ab 2003 bietet Shell & DEA Oil umweltfreundlichen Diesel ohne Schwefel an, Rheinland - Raffinerie wird für 60 Millionen Euro umgerüstet ", Presseinformation, Shell, Juli 2002.
- [7] "Dieselfahrzeuge", Informationen des Umweltbundesamtes, Juli 2003, <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/dieselfahrzeuge.htm>.
- [8] Diesel-Partikelfilter: "Saubere Franzosen", SPIEGEL ONLINE, Juli 2003, <http://www.spiegel.de/auto/werkstatt/0,1518,255452,00.html>.
- [9] Diesel-Partikelfilter: "Mercedes und Opel ziehen nach", SPIEGEL ONLINE, August 2003, <http://www.spiegel.de/auto/werkstatt/0,1518,260006,00.html>.
- [10] "2004: Rußfilter für 7er- und 5er-BMW", auto motor und sport, Juli 2003, <http://www.auto-motor-und-sport.de/d/30305>.
- [11] "VW: Rußfilter für alle Diesel", auto motor und sport, August 2003, <http://www.auto-motor-und-sport.de/d/25149>.

- [12] K.-H. Glück, U. Göbel, H. Hahn, J. Höhne, R. Krebs, T. Kreuzer und E. Pott, Die Abgasreinigung der FSI-Motoren von Volkswagen, *MTZ Motorentechnische Zeitschrift*, 6 (2000) 402
- [13] "Pressebericht 2003", Stand: Dezember 2002, Kraftfahrt-Bundesamt, Flensburg, <http://www.kba.de>.
- [14] G. A. Ahrens *et al.*, "Verkehrsbedingte Luft- und Lärmbelastigungen", Umweltbundesamt, Berlin, 1991.
- [15] M. Shelef, R.W. McCabe, "Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?", *Catalysis Today*, 62 (2000) 35.
- [16] R. M. Heck, R. J. Farrauto, "Automobile exhaust catalysts", *Appl. Catal. A: General*, 221 (2001) 443.
- [17] B. I. Bertelsen, *Platinum Metals Rev.*, 45(2) (2001) 50.
- [18] D. Bosteels, R. A. Searles, "Exhaust emission catalyst technologie", *Platinum Metals Rev.*, 46(1) (2002) 27.
- [19] "Frequently asked questions about diesel emissions", <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.html>.
- [20] "Response by AECC to European Commission Consultation on the need to reduce the Sulphur Content of Petrol & Diesel Fuels below 50 parts per million", Association for Emissions Control by Catalyst, July 2000 und dort zitierte Referenzen.
- [21] Y. Takei, T. Vehara, H. Hoshi, S. Sugiyama, M. Okada, "Effects of California Phase 2 Reformulated Gasoline Regulations on Exhaust Emission Reduction: Part 2", SAE 952502, J. Baronik, B. Heller, G. Lach, B. Ramacher, "Impact of Sulphur in Gasoline on Nitrous Oxide and Other Exhaust Gas Components", SAE 2000-01-0857.
- [22] J. E. Johnson, D. B. Kittelson, "Deposition, diffusion and adsorption in the diesel oxidation catalyst", *Appl. Catal. B: Environmental*, 10 (1996) 117.

- [23] "Hintergrundpapier zum Vergleich des Krebsrisikos zwischen Diesel- und Ottomotoremissionen", Pressemitteilung des BMU, Bonn/Berlin, August 1999.
- [24] E. S. Lox, B. H. Engler, "Environmental Catalysis - Mobile Sources" in G. Ertl, H. Knörzinger and J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, WILEY-VCH, Weinheim, 1997.
- [25] http://www.nett.ca/faq_diesel.html.
- [26] F. Pischinger, "Verbrennungsmotoren", Vorlesungsumdruck, RWTH Aachen, 1997.
- [27] J. Gieshoff, "Der Autoabgaskatalysator: Allgemeine Grundlagen" in Autoabgaskatalysatoren, C. Hagelücken (Hrsg.), Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 612 (2001) 3.
- [28] Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- [29] Auto motor und sport, Heft 26, 2002.
- [30] Robert Bosch GmbH, "Sensor zur Überwachung eines NO_x-Katalysators", Patent DE 19635977A1, 13.03.1998.
- [31] W. Müller, W. Strehlau, J. Leyrer, E. Lox, T. Kreuzer, K. Ostgathe, "Neu entwickelte Lean-NO_x-Katalysatoren für magerbetriebene Ottomotoren", 2. Stuttgarter Symposium Kraftfahrwesen und Verbrennungsmotoren, Expert-Verlag, Stuttgart 1997.
- [32] M. Horiuchi, K. Saito, S. Ichihara, "The Effects of Flow-Through Type Oxidation Catalysts on the Particulate Reduction of 1990s Diesel Engines", SAE Paper 900600, 1990.
- [33] K. C. Taylor, J. C. Schlatter, "Selective Reduction of Nitric Oxide over Noble Metals", *J. Catal.*, 63 (1980) 53.
- [34] E. S. Lox, B. H. Engler, E. Koberstein, SAE Technical Papers Series 910841, Warrendale, 1991.

- [35] Y.-K. Lui, J.C. Dettling, "Evolution of Pd/Rh Two Catalyst Technologie", SAE Technical Papers Series 930249, Warrendale, 1991.
- [36] J. Gieshoff, "Der Autoabgaskatalysator: Zusammensetzung, Herstellung und Charakterisierung" in "Autoabgaskatalysatoren", C. Hagelücken (Hrsg.), Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 612 (2001) 40.
- [37] S. T. Gulati, "Thin wall ceramic catalyst supports", SAE Technical Papers 1999-01-0269, 1999.
- [38] S. T. Gulati, "Design considerations for advanced ceramic catalyst supports", SAE Technical Papers 2000-01-0493, 2000.
- [39] J. Schmitt *et al.*, "The impact of high cell density ceramic substrates and wash-coat properties on the catalytic activity of three way catalysts", SAE 1999-01-0272, 1999.
- [40] M. Feger, "Präparation und Charakterisierung von Pd/ γ -Al₂O₃- und Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂-Katalysatoren für die Anwendungen in der Drei-Wege-Katalyse", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [41] M. Moldovan, M.A. Palacios, M.M. Gómez, G. Morisson, S. Rauch, C. McLeod *et al.*, "Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters", *The Science of the Total Environment*, 296 (2002) 199.
- [42] M. Chen, L. D. Schmidt, "Morphology and composition of Pt-Pd alloy crystallites on SiO₂ in reactive atmospheres", *J. Catal.*, 56 (1979) 198.
- [43] J. L. Rousset, J. C. Bertolini, P. Miegge, "Theory of segregation using the equivalent medium approximation and bond-strength modifications at surfaces: Application to fcc Pd-X alloys", *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 4947.
- [44] N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi and K. Asakura, "Structural analysis of polymer-protected Pt/Pd bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 7448.

- [45] M. Harada, K. Asakura, Y. Ueki and N. Toshima, "Structure of Polymer-Protected Palladium/Platinum Bimetallic Clusters at the Oxidized State. Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis", *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9730.
- [46] P. L. Hansen, A. M. Molenbroek, A. V. Ruban, "Alloy Formation and Surface Segregation in Zeolite-Supported Pt-Pd Bimetallic Catalysts", *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 1861.
- [47] N. Matsubayashi, H. Yasuda, M. Imamura and Y. Yoshimura, "EXAFS on Pt-Pd catalyst supported on USY zeolite", *Catalysis Today*, 45 (1998) 375.
- [48] Firmeneigene Daten der Umicore AG & Co. KG, 2000.
- [49] B. E. Warren, "X-ray diffraction, Dover Publications", New York, 1990.
- [50] J. Rodriguez-Carvajal, "Reference guide of the program FullProf, Version 3.5 d", 1998, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.
- [51] D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy, Spectrometry IV", Plenum Press, New York, 1996.
- [52] Voyager Reference Manual, NORAN Instruments, Inc., 1991.
- [53] D. C. Koningsberger, R. Prins, (Eds.), "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", Wiley, New York, 1988.
- [54] D. Schmitt, H. Fuess, H. Klein, U. Neuhausen and E.S. Lox, "Influence of platinum precursors on the activity of diesel oxidation catalysts. An EXAFS study", *Topics in Catalysis*, Vols. 16/17, Nos. 1-4, 2001.
- [55] H. H. C. M. Pinxt, B. F. M. Kuster, D. C. Koningsberger, G. B. Martin, "Online characterization by EXAFS of tin promoted platinum graphite catalysts in the aqueous phase", *Catalysis Today*, 39 (1998) 293.
- [56] H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato and Y. Yoshimura, "Confirmation of sulfur tolerance of bimetallic Pt-Pd supported on highly acidic USY by EXAFS", *Catal. Lett.*, 54 (1998) 23.

- [57] G. H. Via, J. H. Sinfelt and F.W. Lytle, "Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) of dispersed metal catalysts", *J. Chem. Phys.*, 71(2) (1979) 690
- [58] J. H. Sinfelt, G. H. Via and F. W. Lytle, "Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of Ru-Cu clusters", *J. Chem. Phys.*, 72(9) (1980) 4832.
- [59] G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle and J. H. Sinfelt, "Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of Ir-Rh clusters", *J. Chem. Phys.*, 78(5) (1983) 2533.
- [60] G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle and J. H. Sinfelt, "Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of Ag-Cu and Au-Cu clusters", *J. Chem. Phys.*, 83(9) (1985) 4793.
- [61] M. Brown, R. E. Perls and E. A. Stern, "White Line in x-ray absorption", *Phys. Rev. B*, 15(2) (1977) 378.
- [62] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, "New Technique for Investigating Nanocrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure", *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 1204.
- [63] E. A. Stern, "Theory of the extended x-ray-absorption Fine Structure", *Phys. Rev. B*, 10 (1974) 3027.
- [64] B. K. Theo, "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 1986.
- [65] P. A. Lee, J. B. Pendry, "Theory of the extended X-ray-Absorption fine Structure", *Phys. Rev. B*, 11 (1975) 2795.
- [66] K. V. Klementiev, "Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 209-217 (2001).
- [67] K. V. Klementiev, "VIPER for Windows", freeware: [http://www. de-sy.de/~klmn/viper.html](http://www.de-sy.de/~klmn/viper.html).

- [68] D. E. Sayers, B. A. Bunker, "Data Analysis", in D.C. Koningsberger, R. Prins, (Eds.), X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Wiley, New York, 1988, 211.
- [69] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. L. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller, "Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra", *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2995.
- [70] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson, "Real-space multiple scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure", *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7565.
- [71] <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>
- [72] ICDD number: 5-681.
- [73] ICDD number: 4-802.
- [74] M. Borowski, *J. Phys. IV* 7, C2-256 (1997), Proceedings of the International Conference XAFS IX.
- [75] A. Barani, "Darstellung und Charakterisierung von Pt/Pd-Dieseloxydationskatalysatoren", Diplomarbeit, TU Darmstadt, 1999.
- [76] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement", *Acta Cryst.*, 22 (1967) 151.
- [77] H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- [78] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, "Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode", 5. Auflage, Vieweg, 1994.
- [79] A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Anatasova, M. Lyubovsky and L. Pfefferle, "Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd-PdO transformation on alumina supports", *Appl. Catal. A: General*, 198 (2000) 179.

- [80] T. Rades, C. Pak, M. Polisset-Thfoin, R. Ryoo and J. Fraissard, "Characterization of bimetallic NaY-supported Pt-Pd catalyst by EXAFS, TEM and TPR", *Catal. Lett.*, 29 (1994) 91.
- [81] S. D. Jackson, B. M. Glanville, J. Willis, G. D. McLellan, G. Weber, M. B. T. Keegan, R. B. Moyes, S. Simpson, P. B. Wells, R. Whyman, "Supported metal catalysts: preparation, characterisation, and function: 2. carbon monoxide and dioxygen adsorption on platinum catalysts", *J. Catal.*, 139 (1993) 207.
- [82] M. Schlapp, "Darstellung und Charakterisierung von Pt/Rh-Dieseloxydationskatalysatoren", Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1999.
- [83] D. Schmitt, "Präparation und strukturelle Charakterisierung von Oxidationskatalysatoren, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1999".
- [84] B. Tardy, C. Noupa, C. Leclercq, J. C. Bertolini, A. Hoareau, M. Treilleux, J. P. Faure and G. Nihoul, "Catalytic Hydrogenation of 1,3-Butadiene on Pd Particles Evaporated on Carbonaceous Supports: Particle Size Effect", *J. Catal.*, 129 (1991) 1.

8 Abkürzungsverzeichnis

σ^2	Debye-Waller Faktor
$\chi(k)$	EXAFS-Funktion
a	Gitterkonstante
BET	Brunauer-Emmett-Teller
d	Netzebenenabstand
D	Mittlere Teilchengröße
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
E	Energie
EDX	Energie-Dispersive X-ray Spectrometry
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FT	Fourier-Transformation
FTIR	Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IR	Infrarotspektroskopie
k	Wellenzahl
μ	Absorptionskoeffizient
N	mittlere Koordinationszahl der Nachbarn (erste Schale) im Abstand d.
ppm	parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SOF	Soluble Organic Fraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XANES	X-Ray Absorption Near-Edge Structure
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy

Nomenklatur der Katalysatorproben

Probenbezeichnung	Metall	Behandlung
Pt-K	Pt	Kalziniert
Pt-KR	Pt	Kalziniert + Reduziert
Pt-KT	Pt	Kalziniert + Thermisch gealtert
Pt-KRT	Pt	Kalziniert + Reduziert + Thermisch gealtert
Pd-K	Pd	Kalziniert
Pd-KR	Pd	Kalziniert + Reduziert
Pd-KT	Pd	Kalziniert + Thermisch gealtert
Pd-KRT	Pd	Kalziniert + Reduziert + Thermisch gealtert
Pt/Pd-K	Pt/Pd	Kalziniert
Pt/Pd-KR	Pt/Pd	Kalziniert + Reduziert
Pt/Pd-KT	Pt/Pd	Kalziniert + Thermisch gealtert
Pt/Pd-KRT	Pt/Pd	Kalziniert + Reduziert + Thermisch gealtert

9 Anhang

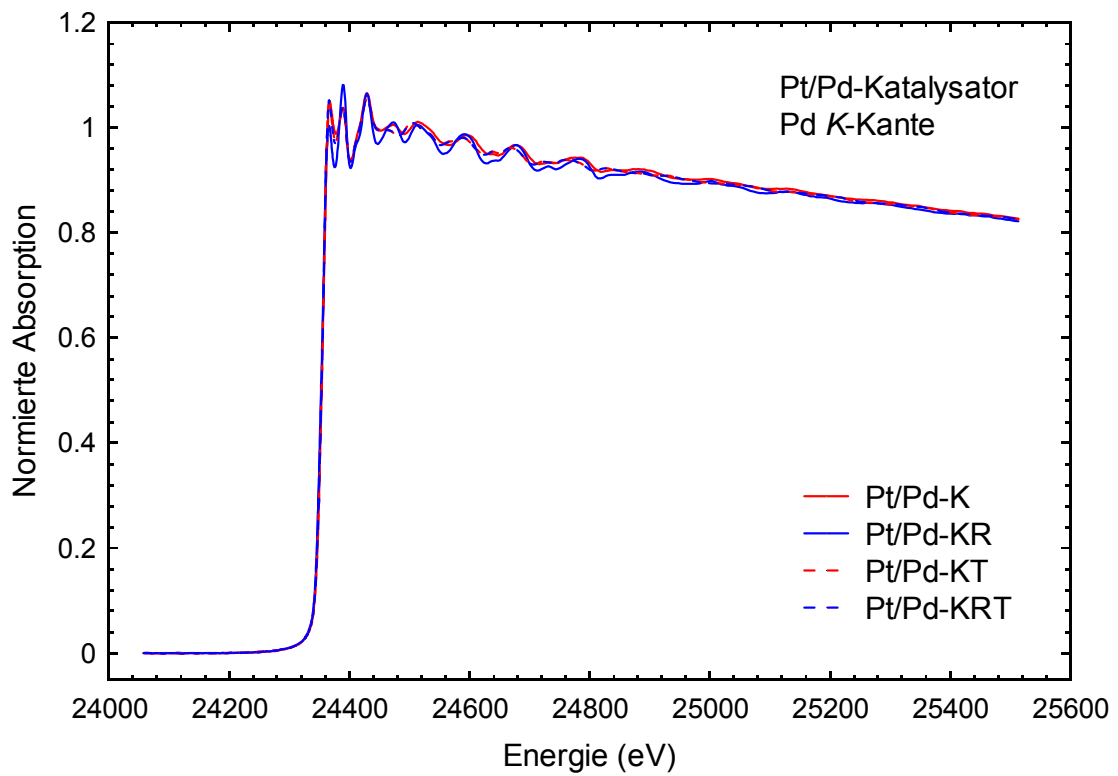


Abb. A: Normierte EXAFS-Spektren der Pt/Pd-Katalysatoren an der Pd K-Kante.

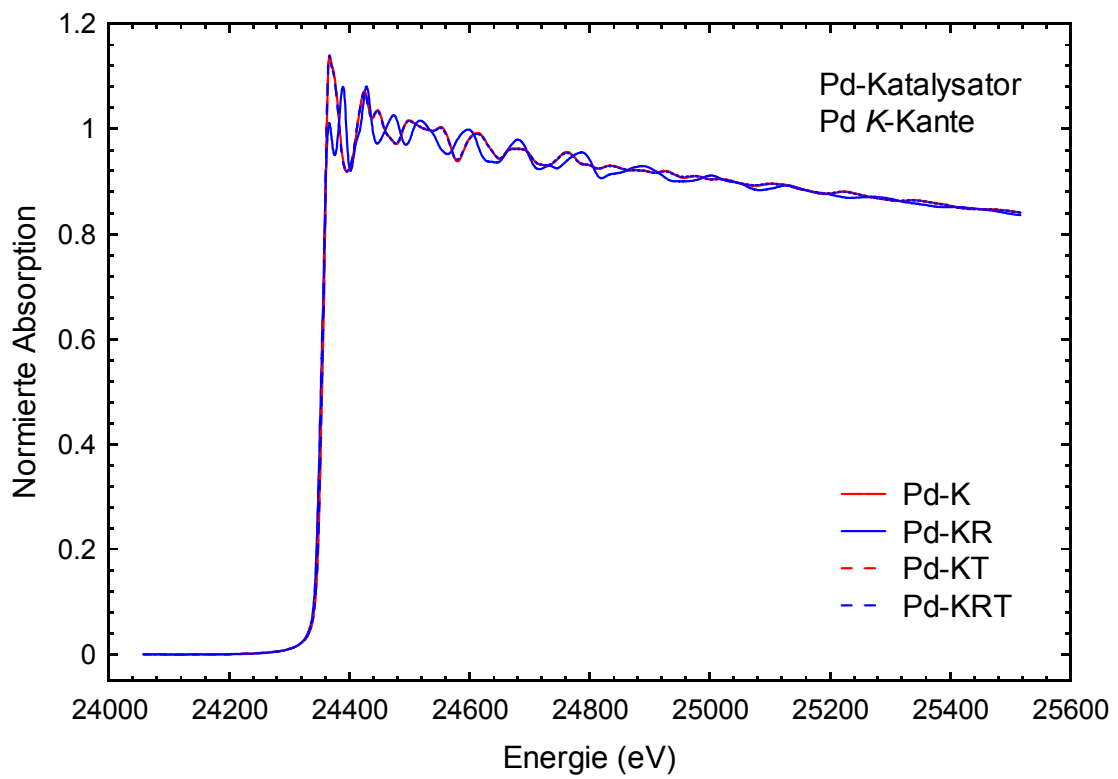


Abb. B: Normierte EXAFS-Spektren der Pd-Katalysatoren an der Pd *K*-Kante.

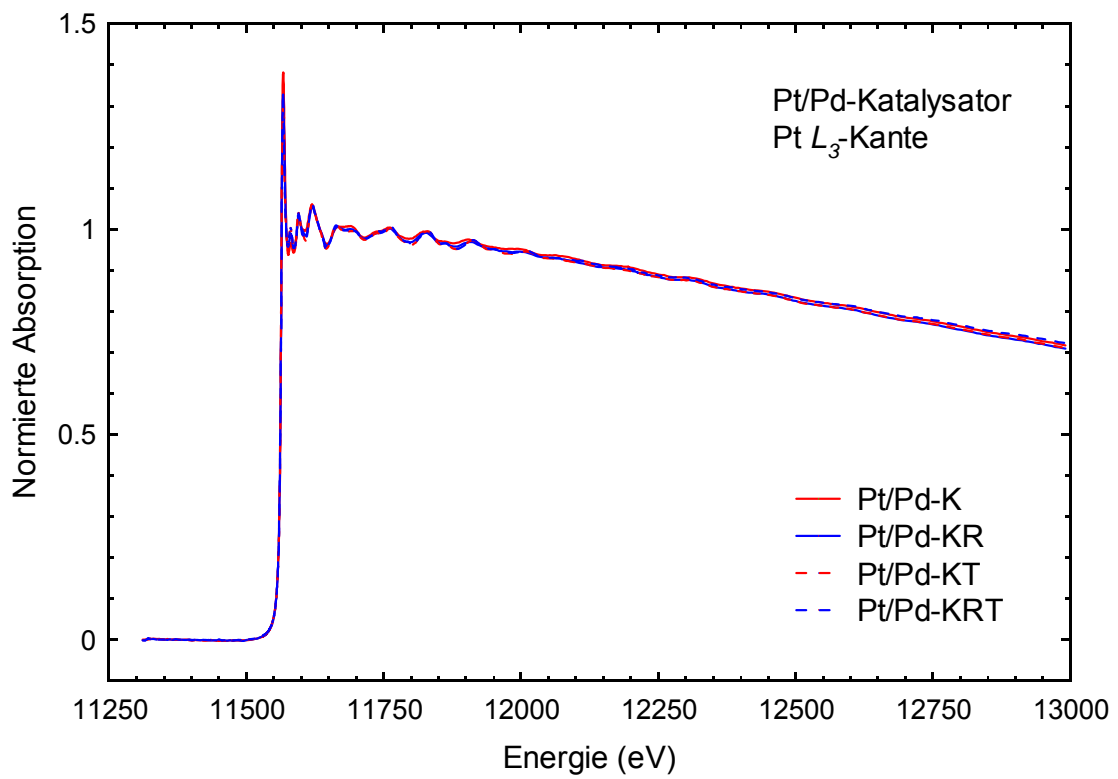


Abb. C: EXAFS-Spektren der Pt/Pd-Katalysatoren an der Pt L_3 -Kante.

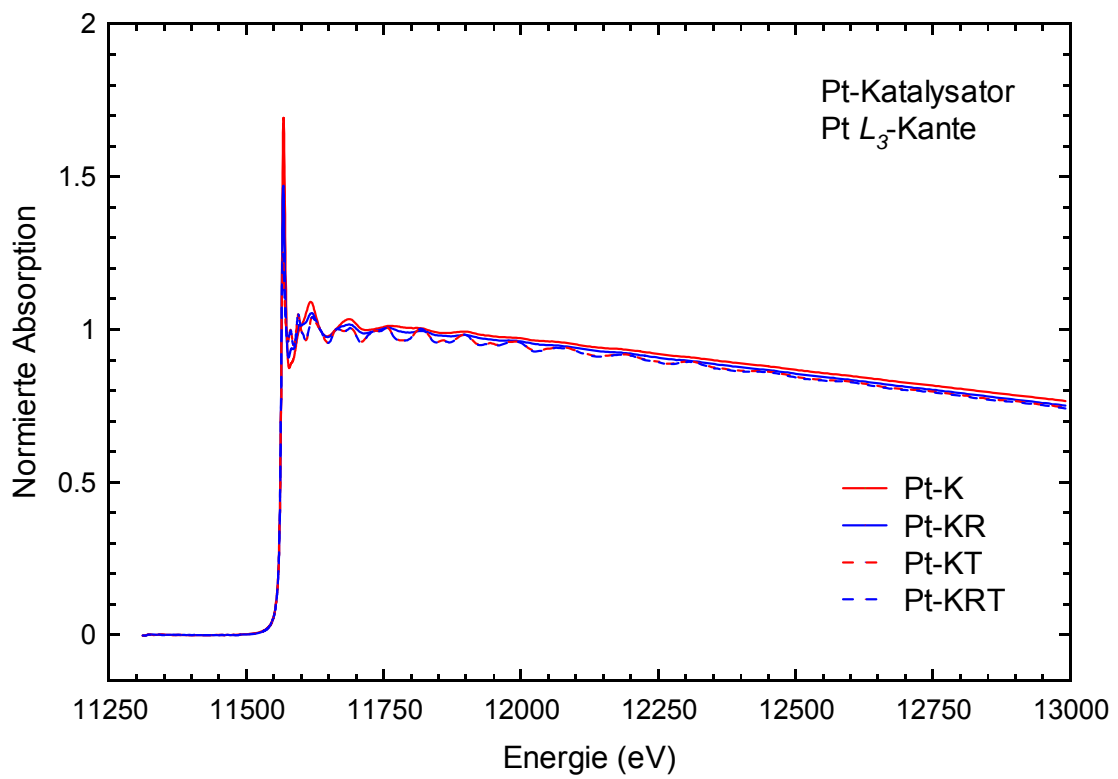


Abb. D: EXAFS-Spektren der Pt-Katalysatoren an der Pt L_3 -Kante.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Alexander Morlang
Familienstand: ledig
Geburtsdatum: 10.04.1973
Geburtsort: Barnaul / Rußland

Schulbildung

1980-1988 Allgemeinbildende Schulen in Barnaul
1988-1990 Heinrich-Böll-Schule in Fürth / Bergstrasse
1990-1994 Lichtenberg-Schule-Darmstadt, Gymnasium
06/1994 Abitur

Zivildienst

1994-1995 Zivildienst im "Altenzentrum an der Rosenhöhe" in Darmstadt

Studium

WS 95/96 Immatrikulation zum Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt
09/1997 Diplom-Vorprüfung
02/1999-04/1999 Industriepraktikum in der Abteilung F&E bei der Firma Schunk Sintermetalltechnik in Heuchelheim
03/2000 Diplom-Hauptprüfung
04/2000-10/2000 Diplomarbeit im Fachgebiet Chemische Analytik am Institut für Materialwissenschaft unter Anleitung von Prof. Dr. H. M. Ortner

Berufserfahrung

seit 12/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Strukturforschung unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. H. Fueß am Institut für Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt
2002-2003 Betreuung des Praktikums IR-Spektroskopie im Hauptstudium
2002-2003 IR-Beauftragter für Dienstleistungen im Rahmen des Kompetenzzentrums Materialcharakterisierung der TU Darmstadt

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die an der Technischen Universität Darmstadt, in der Firma Umicore in Hanau und am HASYLAB zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

So danke ich zunächst Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Fieß für die fachliche Betreuung, Anregungen und richtungsweisende Vorschläge.

Denn Herren Dr. U. Neuhausen und Dr. F.-W. Schütze von der Firma Umicore möchte ich für ihre Anregungen und Diskussionen, die zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Miehe von der Technischen Universität Darmstadt für seine Hilfe bei den TEM-Experimenten sowie Herrn Dr. K. Klementiev vom HASYLAB für die Einführung in die EXAFS-Auswertung.

Ein ganz herzlicher Dank gilt Barbara Zelenka, Christina Roth, Siegfried Peters und Michael Schlapp für ausdauerndes Korrekturlesen und zahlreiche nützliche Hinweise.

Der Firma Umicore in Hanau danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung des Arbeitsmaterials und der Laborräumlichkeiten bei der Synthese- und Nachbehandlung der Katalysatoren.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 22. Januar 2004

Alexander Morlang