

Chemische und strukturelle Untersuchung des Alterungsverhaltens von kommerziellen Dreivegekatalysatoren



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

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

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Hanna Christine Hahn

aus Marburg

Referent:	Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Fueß
Korreferent:	Prof. Dr. W. Ensinger
Tag der Einreichung:	04. März 2013
Tag der mündlichen Prüfung:	29. Mai 2013

Darmstadt 2013

D17

In Wahrheit heißt etwas wollen,
ein Experiment machen,
um zu erfahren, was wir können.

Friedrich Wilhelm Nietzsche (1844 – 1900)

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. *H. Fieß* im Fachgebiet Strukturforschung des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt vom 01. Januar 2006 bis 31. Mai 2010 angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Fueß* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seinem entgegengebrachtem Vertrauen sowie dem steten Interesse an dieser Arbeit und ihrem Fortgang. Besonders möchte ich mich für seinen Rückhalt und die finanzielle Unterstützung in der späten Phase dieser Arbeit bedanken.

Bei Herrn *Prof. Dr. W. Ensinger* möchte ich mich für die freundliche Bereitschaft bedanken, das Koreferat dieser Arbeit zu übernehmen.

Ohne die finanzielle Unterstützung des Industriepartners *General Motors Powertrain – Germany GmbH* wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Mein Dank gebührt Herrn *Dr. C. Heinrich* und Herrn *P. Nowacki*, sowie den Mitarbeitern der Abteilung Katalysatoralterung bei *GMPT* für die freundliche Aufnahme in der Gruppe und der Möglichkeit die Katalysatoralterungen und Performancetests unter industriellen Bedingungen durchführen zu können. Ich habe in dieser Zeit viel lernen dürfen. Speziell gebührt mein Dank Herrn *Dr. O. Will* für die Durchsicht dieser Arbeit.

Für die Möglichkeit das ESEM seiner Arbeitsgruppe zu nutzen, danke ich Herrn *Prof. Dr. S. Weinbruch*; Herrn *Prof. Dr. H. Hahn* danke ich für die Möglichkeit an dem Sorptionsautomaten die BET-Messungen durchzuführen; Herrn *Prof. Dr. R. Ferreira Mählmann* danke ich für die Messzeit an der RFA.

Herrn *Prof. Dr. O. Deutschmann* (TH Karlsruhe) und insbesondere Herrn *Dr. Willi Boll* danke ich für die Durchführung der Tests zum Anspringverhalten und der Sauerstoffspeicherfähigkeit.

Frau *Ulrike Kunz* gilt ein großer Dank für die Einweisungen und Hilfestellungen bei der Durchführung von REM- und TEM-Experimenten und der Probenpräparation.

Herrn *Jean-Christophe Jaud* danke ich für die Unterstützung bei allen Problemen mit dem Röntgendiffraktometer und den wichtigen Diskussionen rund um die Auswertung der Diffraktogramme.

Bei Frau *Prof. Dr. Christina Roth* möchte ich mich für Überlassung von XAS-Messzeit in Hamburg bedanken und für die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse.

Herrn *Andreas Hönl*, Herrn *Heinz Mohren*, Herrn *Michael Weber* sowie allen Mitarbeitern der Werkstatt Materialwissenschaft danke ich für ihre schnelle, unkomplizierte und gute Arbeit. Posthum bedanke ich mich bei Herrn *Korzer*.

Ich möchte mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Fachgebietes Strukturforschung und des Fachgebietes Erneuerbare Energien für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima, die fruchtbaren Diskussionen und großen aber auch kleinen Hilfestellungen bedanken. Für die Korrektur des Manuskripts dieser Arbeit und vielen anregenden Diskussionen möchte ich Herrn *Dr. Christian Schmitt* herzlich danken.

Ebenso möchte ich mich bei *meinen Eltern* bedanken, die mir mein Studium ermöglicht haben und stets hinter mir standen und stehen. Über diesen Rückhalt bin ich sehr dankbar!

Meinem Freund *Volker* danke ich aus ganzem Herzen sehr für seine Hartnäckigkeit und für sein durchaus strapaziertes Verständnis. Seine Unterstützung und Motivation tragen einen wichtigen Anteil daran, dass diese Arbeit in dieser Form vorliegt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen vorgestellt:

Veröffentlichungen:

07/2009 H.C. Hahn, P. Nowacki, H. Fuess, Influence of Ageing Conditions on the Performance and Structure of Commercial Three-Way Catalysts, *Topics in Catalysis* **2009**, 52, 2019.

Posterbeiträge:

04/2009 H.C. Hahn, P. Nowacki, H. Fuess, Influence of ageing conditions on the performance and structure of commercial three-way catalysts, *8th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control*, Brüssel.

09/2008 H.C. Hahn, C. Heinrich, H. Fuess, Influence of ageing conditions on the structure of commercial three-way catalysts, *5th International Conference on Environmental Catalysis*, Belfast.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung	3
3	Stand der Technik	4
3.1	Aufbau eines Dreiwegekatalysators	4
3.2	New European Driving Cycle (NEDC-Zyklus).....	7
3.3	Ansprungsverhalten.....	8
3.4	Sauerstoffspeicherfähigkeit	9
3.5	Mögliche Katalysatorschädigungen	10
3.5.1	Thermische Desaktivierung	10
3.5.2	Chemische Vergiftung	11
3.5.3	Mechanische Desaktivierung.....	12
3.6	Desaktivierung von Dreiwegekatalysatoren	12
3.6.1	Cer/Zirkon-Oxide und deren Desaktivierung in kommerziellen Dreiwegekatalysatoren	12
3.6.2	Aluminiumoxid und dessen Desaktivierung in kommerziellen Dreiwegekatalysatoren	15
3.6.3	Edelmetalle und deren Desaktivierung in kommerziellen Dreiwegekatalysatoren	18
4	Experimenteller Teil	21
4.1	Katalysatoren.....	21
4.2	Alterung und Performancetests	21
4.2.1	Alterung und Probennahme der untersuchten Dreiwegekatalysatoren	21
4.2.2	Aufbau des Synthesegasprüfstands und Versuchsdurchführung zur Bestimmung des Ansprungsverhaltens	23
4.2.3	Aufbau des Synthesegasprüfstands und Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit	25
4.3	Probenpräparation und Methoden der Probencharakterisierung	27
4.3.1	Röntgenbeugung (XRD)	27
4.3.2	Stickstoffsorption (BET).....	28
4.3.3	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	28
4.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	28
4.3.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	29
4.3.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	29

5	Ergebnisse und Diskussion	31
5.1	Performancetestergebnisse der gealterten Dreiwegekatalysatoren	31
5.1.1	NEDC-Testergebnisse.....	31
5.1.2	Bestimmung des Anspringverhaltens	34
5.1.3	Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit (OSC)	36
5.1.4	Zusammenfassung der Performancetestergebnisse	38
5.2	Strukturelle Untersuchungen zum Alterungsverhalten	41
5.2.1	Stickstoffsorptionsergebnisse und deren Diskussion.....	41
5.2.2	Elektronenmikroskopische Ergebnisse zur Sinterung des Edelmetalls und deren Diskussion.....	44
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion der Röntgenbeugungsexperimente	56
5.2.4	Bestimmung der Vergiftungselemente.....	68
5.2.5	Zusammenfassung der strukturellen Untersuchungen	73
6	Zusammenfassung und Ausblick	75
7	Anhang.....	79
8	Literatur und Anmerkungen	81

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1:	Dreiwegekatalysator im Metallgehäuse der EURO IV Serienentwicklung für Saugmotoren der Firma <i>Adam Opel AG</i> mit einem Hubraum von 1.4 l. Aufsicht auf ein Keramiksubstrat eines Dreiwegekatalysators mit Lagermatte und Metallgehäuse.	5
Abbildung 3.2:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme auf den Querschnitt eines Kanals aus einem Dreiwegekatalysator.	5
Abbildung 3.3:	Geschwindigkeitsprofil des NEDC-Zyklus.	7
Abbildung 3.4:	Schematische Abbildung einer light-off Kurve eines Dreiwegekatalysators.	8
Abbildung 3.5:	Wirkungsgrad eines Dreiwegekatalysators in Abhängigkeit des Luft-/Kraftstoffverhältnisses.	9
Abbildung 3.6:	Phasendiagramm des ZrO_2 - CeO_2 Systems.	13
Abbildung 3.7:	Übersicht der thermisch induzierten Phasenumwandlungen von Aluminiumoxiden ausgehend von Aluminiumhydroxid.	16
Abbildung 4.1:	Skizze der Probennahme für die Untersuchung zur Sauerstoffspeicherfähigkeit und des Ansprungsverhaltens, sowie der strukturellen Untersuchungen.	22
Abbildung 4.2:	Skizze des Syntheseprüfstands zur Untersuchung des Umsatzverhaltens.	24
Abbildung 4.3:	Skizze des Syntheseprüfstands zur Untersuchung der Sauerstoffspeicherfähigkeit.	26
Abbildung 5.1:	NEDC-Ergebnisse der 940°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz.	32
Abbildung 5.2:	NEDC-Ergebnisse der 990°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz und straßengealterten Katalysator DVS.	33
Abbildung 5.3:	NEDC-Ergebnisse der 1020°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz und straßengealterten Katalysator DVS.	34
Abbildung 5.4:	Unter stöchiometrischen Abgasbedingungen am Syntheseprüfstand ermittelten LO-Temperaturen der 990°C-Prüfstandsalterung im Vergleich mit Referenz und DVS.	35
Abbildung 5.5:	Unter stöchiometrischen Abgasbedingungen am Syntheseprüfstand ermittelten LO-Temperaturen der 1020°C-Prüfstandsalterung im Vergleich mit Referenz und DVS.	36
Abbildung 5.6:	Ergebnisse der OSC-Untersuchungen für die 990°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur Referenz und DVS.	37

Abbildung 5.7:	Ergebnisse der OSC-Untersuchungen für die 1020°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur Referenz und DVS.	38
Abbildung 5.8:	Ergebnisse der BET-Oberfläche über den Abstand zum Gaseinlass für die 150 h und 300 h bei 990°C prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zu einem fabrikneuen Katalysator und der vorkonditionierten Referenz.	42
Abbildung 5.9:	Ergebnisse der BET-Oberfläche über den Abstand zum Gaseinlass für die 150 h, 250 h und 300 h bei 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz.	43
Abbildung 5.10:	Ergebnisse der BET-Oberfläche über den Abstand zum Gaseinlass für den 300 h bei 990°C prüfstandsgealterten Katalysator im Vergleich zum 100000 km straßengealterten Katalysator DVS.	44
Abbildung 5.11:	TEM-Abbildung eines Palladiumpartikels des 300 h bei 990°C prüfstandgealterten Katalysators.	45
Abbildung 5.12:	Definition von Partikeldurchmessern nach <i>Matyi</i> et al.	46
Abbildung 5.13:	Rechtsschiefe Partikelgrößenverteilung mit a: Modus, b: Median und c: arithmetisches Mittel.	47
Abbildung 5.14:	Partikelgrößenverteilung der vorkonditionierten Referenz, des straßengealterten Katalysators DVS und der bei 990°C und 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren.	48
Abbildung 5.15:	Palladiumpartikelgrößenverteilung für den Katalysatoreintritt (Probenstelle A).	50
Abbildung 5.16:	Palladiumpartikelgrößenverteilung für den 300 h 1020°C prüfstandsgealterten Katalysator für die Probenstellen A, D und F.	51
Abbildung 5.17:	Palladiumpartikelgrößenverteilung für den straßengealterten Katalysator für die Probenstellen A, D und F.	52
Abbildung 5.18:	Korrelation des mittleren Palladiumpartikeldurchmessers mit den LO-Temperaturen für die HC- und CO-Konvertierung.	53
Abbildung 5.19:	Röntgenabsorptionsspektren und fouriertransformierte Wellenfunktionen des Modellkatalysators (2 Gew.-% Pd/ γ -Al ₂ O ₃) im Vergleich zu einer Palladium-Folie an der Palladium K-Kante.	54
Abbildung 5.20:	Röntgenabsorptionsspektren für den Katalysatoreintritt der vorkonditionierten Referenz, des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators und des straßengealterten Katalysators DVS im Vergleich zu einer Palladium-Folie und eines Modellkatalysators mit einer Beladung von 2 Gew.-% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ an der Palladium K-Kante.	55

Abbildung 5.21:	Röntgenpulverdiffraktogramme und Rietveldverfeinerungen der vorkonditionierten Referenz.	57
Abbildung 5.22:	Röntgenpulverdiffraktogramme und Rietveldverfeinerungen des straßengealterten Katalysators DVS.	57
Abbildung 5.23:	Röntgenpulverdiffraktogramme und Rietveldverfeinerungen des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators.	58
Abbildung 5.24:	Röntgenpulverdiffraktogramme und Rietveldverfeinerungen des 300 h 1020°C prüfstandsgealterten Katalysators.	58
Abbildung 5.25:	Röntgenpulverdiffraktogramme der prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz.	61
Abbildung 5.26:	Röntgenpulverdiffraktogramme des 990°C prüfstandsgealterten Katalysators und des straßengealterten Katalysators DVS im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz.	63
Abbildung 5.27:	Röntgenpulverdiffraktogramme der vorkonditionierten Referenz von A nach F in Strömungsrichtung.	65
Abbildung 5.28:	Röntgenpulverdiffraktogramme des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators von A nach F in Strömungsrichtung.	66
Abbildung 5.29:	Röntgenpulverdiffraktogramme des 300 h 1020°C prüfstandsgealterten Katalysators von A nach F in Strömungsrichtung.	67
Abbildung 5.30:	Röntgenpulverdiffraktogramme des straßengealterten Katalysators DVS von A nach F in Strömungsrichtung.	67
Abbildung 5.31:	RFA-Ergebnisse des normierten Phosphor-Gewichtsanteils über den Abstand zum Gaseinlass für die 300 h bei 990°C und 300 h bei 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz und dem 100000 km straßengealterten Katalysator DVS.	69
Abbildung 5.32:	RFA-Ergebnisse des normierten Zink-Gewichtsanteils über den Abstand zum Gaseinlass für die 300 h bei 990°C und 300 h bei 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz und dem 100000 km straßengealterten Katalysator DVS.	71
Abbildung 5.33:	RFA-Ergebnisse des normierten Calcium-Gewichtsanteils über den Abstand zum Gaseinlass für die 300 h bei 990°C und 300 h bei 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz und dem 100000 km straßengealterten Katalysator DVS.	72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Europäische Emissionsgrenzwerte für PKW mit Ottomotor.	1
Tabelle 4.1:	Übersicht der am Syntheseprüfstand bezüglich Ansprungsverhalten und Sauerstoffspeicherfähigkeit untersuchten Katalysatorbohrkerne.	23
Tabelle 4.2:	Stöchiometrische Gaszusammensetzung zur Bestimmung des Umsatzverhaltens im Syntheseprüfstand.	24
Tabelle 5.1:	Arithmetische Mittelwerte \bar{d} und Mediane \tilde{x} der vorkonditionierten Referenz, des straßengealterten Katalysators DVS und der bei 990°C und 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren.	49

Abkürzungen und Akronyme

$\chi(k)$	EXAFS-Funktion
λ	Luft-/Kraftstoffverhältnis
c	kubisch
c/a-Verhältnis	Verhältnis der Gitterkonstanten c zur Gitterkonstanten a
cpSi	Zellen pro Quadratinch (cells per square inch)
m	monoklin
t	tetragonal
BET	Stickstoffsorptionsmethode nach <i>Brunauer, Emmett und Teller</i>
CO	Kohlenmonoxid
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DRIFTS	diffuser Reflektionsinfrarotspektroskopie
DVS	100000 km straßengealterter Katalysator
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EURO	europäische Abgasnorm
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse der kantenfernen Feinstruktur des Spektrums (extended X-ray absorption fine structure)
<i>GMPT</i>	<i>General Motors Powertrain – Germany GmbH</i>
HC	unverbrannte Kohlenwasserstoffe
Kat	Katalysator
LO	light-off Temperatur
MS	Massenspektrometrie
NEDC	europäischer Fahrzyklus (New European Drive Cycle)
NMHC	Kohlenwasserstoffgemisch außer Methan (non-methane hydrocarbons)
NO _x	Stickoxide
OSC	Sauerstoffspeicherfähigkeit (oxygen storage capacity)
PKW	Personenkraftwagen
PM	Partikelmasse
Referenz	2000 km auf der Straße vorkonditionierter Katalysator
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1 Einleitung

1970 traten in der Europäischen Gemeinschaft die ersten einheitlichen Abgasvorschriften für den automobilen Straßenverkehr in Kraft. Inhalt dieser Normen war die Begrenzung von Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC). Sieben Jahre später wurde zusätzlich eine Begrenzung für Stickoxide (NO_x) im Abgas eingeführt. Mit Gründung der Europäischen Union 1992 wurden zu den sogenannten Euro-Normen, die Einteilung der Fahrzeuge in Schadstoffklassen und für jede Klasse Emissionsgrenzwerte für umweltbelastende Bestandteile im Abgas festgelegt. Seit Einführung der EURO V-Norm im Jahr 2011 für den Verkauf von neuen Fahrzeugtypen (für die Typzulassung bereits im Jahr 2009), existiert zusätzlich zu oben genannten Schadkomponenten ein Grenzwert für Partikel (PM) und für Kohlenwasserstoffgemische außer Methan (NMHC – non-methane hydrocarbons). Dies stellte eine drastische Verschärfung der Emissionsgrenzwerte dar. In Tabelle 1.1 sind die Emissionsgrenzwerte für PKW mit Benzinmotor der unterschiedlichen EURO-Normen aufgezeigt. Die Grenzwerte werden in Gramm Schadkomponente pro gefahrenen Kilometer eines standardisierten Testzyklus, dem NEDC (New European Drive Cycle) angegeben. Dieser wird in Kapitel 3 näher erläutert.

Tabelle 1.1: Europäische Emissionsgrenzwerte in g · km⁻¹ für PKW mit Ottomotor.^[1]

	Euro I	Euro II	Euro III	Euro IV	Euro V	Euro VI
Erstzulassung	1993	1997	2001	2006	2011	2015
HC			0.20	0.10	0.10	0.10
NMHC					0.068	0.068
NO _x			0.15	0.08	0.06	0.06
HC + NO _x	1.13	0.50				
CO	3.16	2.20	2.30	1.00	1.00	1.00
PM ^a					0.005	0.005

a: mit Direkteinspritzung

Die Einhaltung der Grenzwerte stellt die Automobilindustrie vor eine große Herausforderung: Allein motorseitige Optimierungen wie Direkteinspritzung des Kraftstoffes, Abgasrückführungen oder die Optimierungen der Verbrennungsprozesse reichen nicht aus, um die Grenzwerte einhalten zu können. Dies macht eine katalytische Nachbehandlung des Abgases zwingend notwendig. Die Automobilindustrie muss zudem eine Dauerhaltbarkeit des Katalysators über die gesetzlich vorgegebene Fahrstrecke (80000 km bzw. mit EURO V 160000 km) gewährleisten! Die Alterung eines Katalysators, somit auch seine Aktivität und Lebensdauer, sind unter anderem von Typ und Beschichtung des Katalysators, der Positionierung im Fahrzeug, dem Fahrstil des Fahrers, Motorlauf und der Abgaszusammensetzung abhängig.^[2]

Zur Gewährleistung der Abgasgrenzwerte über mindestens die gesetzlich vorgeschriebene Fahrstrecke werden bei *General Motors Powertrain – Germany GmbH (GMPT)*, aber auch bei anderen Automobilherstellern, neben der realen Straßenalterung ebenso künstliche Alterungen der Katalysatoren am Motorenprüfstand durchgeführt. Der Vorteil der Straßenalterung liegt in einem realitätsnahen Abbild des Fahrverhaltens, doch ist sie sehr zeit- und kostenintensiv. Aus diesem Grund wird das reale Fahrverhalten der Straße an einem Motorprüfstand über die Motorsteuerung abgebildet. Zur Verkürzung der Alterungsdauer und Reduktion der Kosten wird bei *GMPT* ein Fahrzyklus, der sowohl Hochtemperaturanteile unter stöchiometrischen Abgasbedingungen als auch Phasen, in denen der Katalysator einem höheren Sauerstoffanteil ausgesetzt ist, eingesetzt. Die Motorprüfstandsalterung bei *GMPT* basiert sehr stark vereinfacht auf den Annahmen, dass die Schädigung des Katalysators linear mit der Alterungsdauer und exponentiell mit der Alterungstemperatur zunimmt. Um einen gealterten Modellkatalysator herzustellen, der eine Dauerhaltbarkeit von 160000 km zeigt, wäre es aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wünschenswert, in Relation zu den genannten Annahmen diesen Katalysator allein mit einer Erhöhung der Alterungstemperatur zu erzeugen und somit die Alterungsdauer und die Kosten für die Alterung zu verringern. Die Frage, die sich nun primär stellt, ist, ob die Aktivität des hochtemperaturprüfstandsgealterten Katalysators analog der eines straßengealterten Katalysators ist und ob die Desaktivierungsmechanismen bei beiden Alterungsverfahren gleich ablaufen.

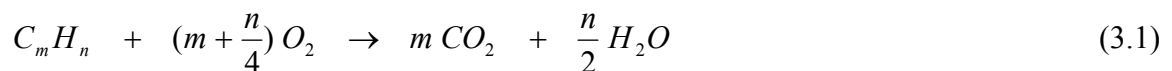
Diese Arbeit soll einen Beitrag zur Aufklärung der Struktur-/ Aktivitätsbeziehung gealterter kommerzieller Dreiwegekatalysatoren leisten.

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das bei *General Motors Powertrain – Germany GmbH* bestehende Alterungsverfahren zur künstlichen Alterung kommerzieller Dreiwegekatalysatoren zu validieren, indem auf makro- und mikroskopischer Ebene straßen- und prüfstandsgealterte Katalysatoren verglichen werden. Hierfür werden kommerziell erhältliche Dreiwegekatalysatoren der gleichen Charge unter Variation von Alterungsdauer und -temperatur am Motorprüfstand unter Verwendung von realem Abgas gealtert und deren Einflüsse unter anderem auf die Aktivität, Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung der Katalysatoren untersucht. Zudem wird auch das Alterungsverfahren selbst validiert, indem neben den prüfstandsgealterten Katalysatoren ebenso ein 100000 km real auf der Straße betriebener Katalysator bezüglich seiner Konvertierung an unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickoxiden untersucht und mit den prüfstandsgealterten Systemen verglichen wird.

3 Stand der Technik

Dreiwegekatalysatoren sind in der Lage unverbrannte Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser (Gleichung 3.1) und zudem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid (Gleichung 3.2) zu oxidieren, des Weiteren Stickoxide zu Stickstoff zu reduzieren (Gleichung 3.3).^[3-5] Diese unter bestimmten Abgaszusammensetzungen simultan ablaufenden drei Hauptreaktionen gaben dem Dreiwegekatalysator seinen Namen.



3.1 Aufbau eines Dreiwegekatalysators

Ein Katalysator im Ottomotorbereich besteht im Wesentlichen aus einem Metallgehäuse, einer Lagermatte und dem eigentlichen Dreiwegekatalysator (siehe Abbildung 3.1). Der meist keramische Träger des aktiven Katalysatormaterials ist ein Wabenkörper aus extrudiertem Cordierit ($2 MgO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2$) und sorgt durch die durchgängige Kanalstruktur mit quadratischen, dreieckigen oder sechseckigen Kanälen für eine große geometrische Oberfläche.^[4] Die Zelldichte der Wabenkörper liegt für keramische Substrate zwischen 400 und 900 cpsi (cells per square inch).^[6]

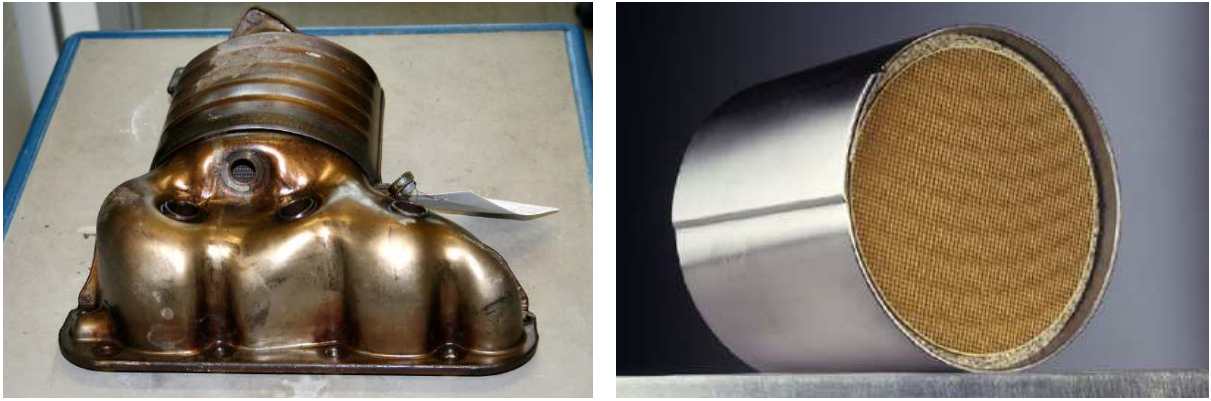


Abbildung 3.1: Dreieckskatalysator im Metallgehäuse der EURO IV Serienentwicklung für Saugmotoren der Firma *Adam Opel AG* mit einem Hubraum von 1.4 l (links). Aufsicht auf ein Keramiksubstrat eines Dreieckskatalysators mit Lagermatte und Metallgehäuse (rechts aus ^[3]).

Abbildung 3.2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines horizontalen Schnittes durch einen Kanal eines Dreieckskatalysators. Gut erkennbar in dieser Aufnahme sind die quadratischen Wände (1) des Kanals als dunkle großporige Bereiche.

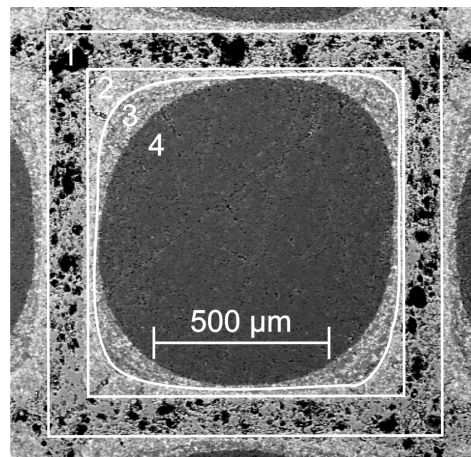


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme auf den Querschnitt eines Kanals aus einem Dreieckskatalysator: 1: Cordieritträger, 2: trägernahe Washcoatschicht, 3: gasnahe Washcoatschicht, 4: freier Strömungskanal für das Abgas.

Das Keramiksubstrat (1) wird mit dem sogenannten Washcoat beschichtet (siehe helle Bereiche 2 und 3 in Abbildung 3.2). Der Washcoat besteht vornehmlich aus Aluminiumoxid mit der Kristallstruktur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches zusätzlich zur großen geometrischen Oberfläche des Cordieritkanals für eine hohe spezifische Oberfläche sorgt. Um unter hydrothermalen Betriebsbedingungen des Motors und Temperaturen über 1000°C ein Sintern des

Aluminiumoxides zu vermeiden, wird dieses durch Zusatz verschiedener Oxide (z.B. Lanthan, Barium, Strontium, Cer, Zirkon) stabilisiert.^[7-11] Neben der Stabilisierung des Aluminiumoxides besitzen Cer und Zirkon als Mischoxide aber eine weitaus wichtigere Funktion im Dreiwegekatalysator: Das Mischoxid dient als Sauerstoffspeicher-Komponente bei mageren (sauerstoffreichen) Abgasbedingungen. Zirkonoxid erhöht hierbei zum einen die thermische Stabilität des Cer/Zirkon-Oxids, aber auch die Sauerstoffspeicherfähigkeit und die spezifische Oberfläche nach *Brunauer, Emmett und Teller* (BET).^[12]

Neben Aluminiumoxid und Sauerstoffspeichermaterial stellen die Edelmetalle Palladium, Platin und Rhodium im Washcoat die katalytisch aktiven Komponenten dar. Hierbei katalysieren Palladium und Platin die Umsetzung unverbrannter Kohlenwasserstoffe, sowie von Kohlenmonoxid zu CO₂ (Gleichung 3.1 und 3.2). Aufgrund des deutlich niedrigeren Palladiumpreises gegenüber Platin^[13] wird derzeit vornehmlich Palladium als Oxidationskatalysator eingesetzt. Im fetten (sauerstoffarmen) Abgas reduziert Rhodium Stickoxide zu Distickstoff (Gleichung 3.3). Meist werden beide Edelmetalle in getrennten Washcoatschichten auf die Kanalwand aufgebracht (siehe Abbildung 3.2, Bereich 2 und 3) um Legierungsbildung der Edelmetalle zu vermeiden bzw. gezielt die Fixierung der Edelmetalle auf definierte Trägeroxide zu steuern.^[6] Palladium wird in der trägernahen Schicht aufgebracht (2), um dieses vor chemischer Vergiftung durch z.B. Schwefel zu schützen. Das Aufbringen von Rhodium in der gasnahen Schicht (3) hat zudem den Vorteil, dass neben dem Reaktionsweg nach Gleichung 3.3 hohe Konzentrationen an Kohlenmonoxid zur Umsetzung der Stickoxide zur Verfügung stehen (siehe Gleichung 3.4). Der Edelmetallanteil bei Dreiwegekatalysatoren liegt bei etwa 0.1 bis 0.2 % bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators.^[14]



Für spezielle Anwendungen wird aber ebenso ein gerollter Metallwabenkörper aus glatter und gewellter Metallfolie verwendet. Obwohl Metallträger nominelle Vorteile aufgrund der großen Anströmfläche, der hohen Wärmeleitfähigkeit und der geringen Wärmekapazität im Vergleich zu Keramiksubstraten zeigen, werden meist aufgrund der Wirtschaftlichkeit Keramiksubstrate verbaut.^[11]

3.2 New European Driving Cycle (NEDC-Zyklus)

Als Grundlage zur Bestimmung der Aktivität von Autoabgaskatalysatoren dient der sogenannte NEDC-Zyklus. Dieser, nach europäischer Gesetzgebung standardisierte Test, soll das durchschnittliche Fahrverhalten eines Fahrzeuges in Europa abbilden und zur Ermittlung des Kraftstoffverbrauches und der Abgasemissionen dienen.^[1] Über eine vorgeschriebene Dauer von 1180 s werden die Schadstoffemissionen der Testfahrzeuge direkt ab Kaltstart am Rollenprüfstand in Abhängigkeit von der Fahrgeschwindigkeit erfasst. Der NEDC-Zyklus besteht aus zwei Teilen (Fahrprofil siehe Abbildung 3.3), einem innerstädtischen mit einer maximalen Geschwindigkeit von $50 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ (dunkelgrau) und einem außerstädtischen Teil mit einer Maximalgeschwindigkeit von $120 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ (hellgrau). Die gesamte Testlänge des Zyklus beträgt 11.007 km bei einer mittlere Zyklusgeschwindigkeit von $33.6 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$. Im innerstädtischen Teil (dunkelgrau) wird der sogenannte Stadtzyklus (rot) vier Mal wiederholt (Dauer etwa 780 s), hierdurch erfolgt für den deutschen Automobilverkehr eine deutlich geringere Gewichtung der Fahranteile bei hohen Geschwindigkeiten. Der Überlandzyklus dauert nur 400 s an.

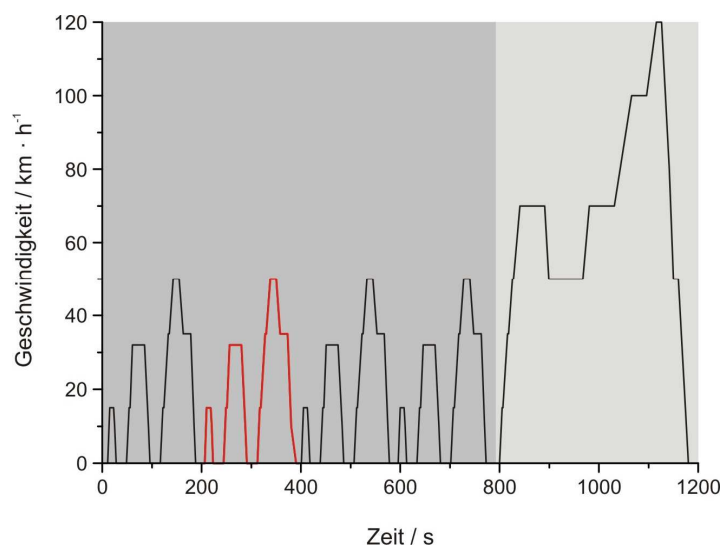


Abbildung 3.3: Geschwindigkeitsprofil des NEDC-Zyklus (dunkelgrau: innerstädtischer Testanteil, rot: Stadtzyklus, hellgrau: außerstädtischer Testanteil).

3.3 Anspringverhalten

Im NEDC-Zyklus werden Emissionen direkt ab Kaltstart vermessen (siehe Kapitel 3.2). Um eine möglichst hohe Reduktion der Schadstoffemissionen zu erreichen, ist für die katalytische Umsetzung der Schadkomponenten eine Mindesttemperatur notwendig. Unterhalb dieser Temperatur findet die Konvertierung von Schadstoffen nur mit kleinen (unzureichenden) Konvertierungsraten statt.^[6] Wie für jede irreversible Reaktion hat auch die Umsatz-Temperaturkurve dieser Schadstoffe, auch Light-off Kurve genannt, einen sigmoidalen Verlauf.^[15] In Abbildung 3.4 ist der Umsatz einer Schadkomponente eines Dreiwegekatalysators über die Temperatur skizziert. In der Autoabgaskatalyse wird die Anspringtemperatur (light-off Temperatur) des Katalysators als diejenige Temperatur bezeichnet, bei der 50 % der Schadkomponente umgesetzt werden (roter Punkt in Abbildung 3.4). Im otto-motorischen Betrieb liegt diese Temperatur je nach Komponente bei etwa 250°C. Mit der Lebensdauer des Katalysators steigt die light-off Temperatur (LO-Temperatur) an und ist somit ein Maß für den Grad der Desaktivierung des Katalysators.

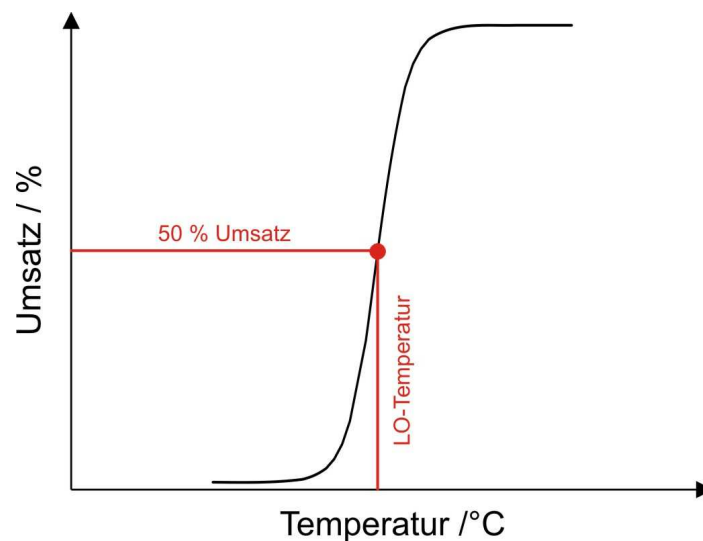


Abbildung 3.4: Schematische Abbildung einer light-off Kurve eines Dreiwegekatalysators. Gekennzeichnet ist die in der vorliegenden Arbeit verwendete Definition der light-off Temperatur (roter Punkt).

3.4 Sauerstoffspeicherfähigkeit

Wie aus dem Gleichungsschema in Kapitel 3 ersichtlich, laufen Oxidation und Reduktion am Dreiwegekatalysator parallel ab, womit der optimale Wirkungsgrad eines Dreiwegekatalysators nur in einem engen Verhältnis zwischen Luft und Kraftstoff (etwa 14,6 : 1) zu erreichen ist, dem sogenannten λ -Fenster (grauer Bereich in Abbildung 3.5). Die dynamische Regelung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses erfolgt mit Hilfe einer Lambdasonde, die kontinuierlich die Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom misst. Über diesen Messwert wird ein stöchiometrisches Luft-/Kraftstoffverhältnis nachgeregelt.

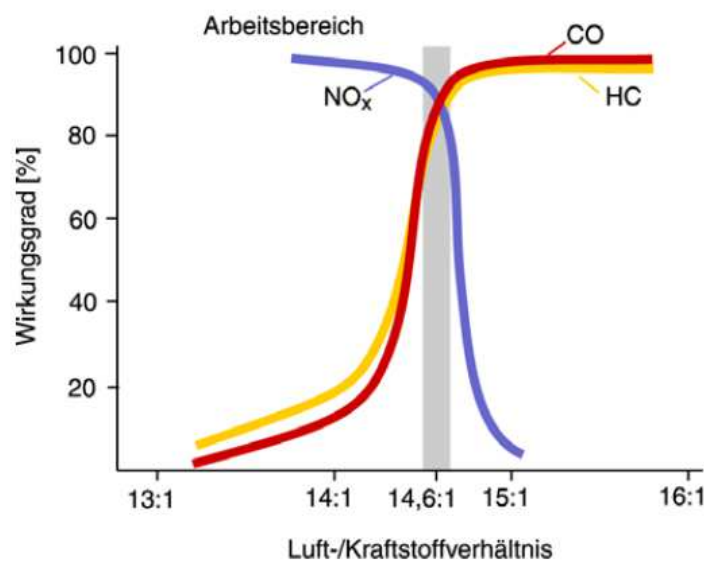


Abbildung 3.5: Wirkungsgrad eines Dreiwegekatalysators in Abhängigkeit des Luft-/Kraftstoffverhältnisses.^[16]

Die motorische Nachregelung erfolgt auf einer Zeitskala von einer Sekunde. Damit der optimale Wirkungsgrad des Katalysators dennoch zu jeder Fahrsituation erreicht werden kann, wird wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ein Sauerstoffspeicher im Dreiwegekatalysator eingesetzt. Der Sauerstoffspeicher verhindert Durchbrüche von Kohlenstoffmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen bei fetter (sauerstoffarmen) Abgaszusammensetzung, sowie von NO_x unter mageren (sauerstoffreichen) Abgasbedingungen. Die reversible Auf- und Abgabe von Sauerstoff durch den Speicher erfolgt unterhalb einer Sekunde und steigert aufgrund des dann optimalen Sauerstoff-/Kraftstoffverhältnisses die Effektivität des Katalysators.

3.5 Mögliche Katalysatorschädigungen

Neben der Aktivität und Selektivität spielt die Lebensdauer eines Katalysators eine große Rolle. Laut europäischer Gesetzgebung muss ein Fahrzeug nach einer Fahrstrecke von 160000 km die vorgeschriebenen Abgasgrenzwerte (EURO V/VI) einhalten können.^[1] Allgemein kann eine Einteilung der Katalysator-Desaktivierung in drei Gruppen erfolgen. Hierbei unterscheidet man zwischen thermischer und chemischer Desaktivierung sowie mechanischen Schädigungen, die die Aktivität und Lebensdauer verkürzen.^[17] In den folgenden Kapiteln 3.5.1 bis 3.5.3 soll nun allgemein auf die einzelnen Desaktivierungsprozesse von Autoabgaskatalysatoren eingegangen werden und im nachfolgenden Kapitel 3.6 diese Prozesse am Dreiwegekatalysator näher erläutert werden.

3.5.1 Thermische Desaktivierung

Eine thermische Desaktivierung eines Dreiwegekatalysators, hervorgerufen durch hohe Abgastemperaturen, kann allein durch den normalen Betrieb erfolgen. Die Abgastemperaturen am Katalysatoreintritt sind abhängig von z.B. dem Verbrennungsverfahren und dem Betriebspunkt (Last und Drehzahl des Motors). Im Ottomotor betragen die Abgastemperaturen im Leerlauf etwa 350°C bis 550°C, bei Volllast etwa 800°C bis 1000°C.^[18] In speziellen Fällen kann die Abgastemperatur sogar bis 1050°C betragen.^[19] Im NEDC-Zyklus werden aufgrund der niedrigen Geschwindigkeiten (vergleiche Kapitel 3.2) nur Temperaturen am Katalysatoreintritt bis etwa 800°C erreicht.^[6]

Die Ursachen der thermischen Desaktivierung von Dreiwegekatalysatoren können unter anderem durch eine Abnahme der aktiven Oberfläche aufgrund von Kristallwachstum der katalytisch aktiven Komponenten oder durch thermisch induzierte Wechselwirkungen dieser mit dem Trägeroxid bedingt sein. Des Weiteren führen hohe Temperaturen zur Reduktion der Trägeroxidoberfläche aufgrund von Porendegradation oder Phasenumwandlung der Oxide zu inaktiven Phasen.^[17, 20]

Die Sinterung des Trägeroxides Al_2O_3 führt zur Reduktion der Porenoberfläche und somit zum Verlust an spezifischer Oberfläche.^[21] Dies kann zu Limitierung der Gasströmung und somit der Katalyse führen. Weiterhin tritt mit steigender Temperatur eine Phasentransformation von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ über $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf, welche mit einem deutlichen Verminderung der spezifischen Oberfläche von etwa $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf weniger als $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ einher geht.^[22]

Der Agglomerationsmechanismus von katalytisch aktiven, hochdispers verteilten Edelmetallen, wie Palladium und Platin, auf dem Trägeroxid kann generell durch Kristallmigration, atomare Migration und/ oder Gasphasentransport erfolgen. Letzterer tritt aber nur bei sehr hohen Temperaturen auf.^[17]

Wechselwirkungen zwischen der katalytisch aktiven Komponente und den Oxiden im Washcoat können zur Bildung von katalytisch inaktiven oder wenig aktiven Reaktionsprodukten führen und somit zu einer Desaktivierung des Katalysators beitragen. Beispielsweise das für die Stickoxidreduktion eingesetzte Edelmetall Rhodium oxidiert an Luft und reagiert bei hohen Temperaturen zu Aluminium-Rhodat^[23] oder auch Cer-Rhodat und steht somit nicht mehr für die Katalyse zur Verfügung.^[24] Um diese Metall-Träger-Wechselwirkungen zu verhindern, wird Rhodium getrennt vom Al₂O₃-Trägeroxid eingebracht bzw. Ceroxide mit Zirkon stabilisiert.

3.5.2 Chemische Vergiftung

Von chemischer Vergiftung eines Katalysators spricht man, wenn Verunreinigungen im Gasstrom den Katalysator durch starke Adsorption deaktivieren bzw. mit Komponenten des Washcoats eine Reaktion eingehen. Somit kann die gewünschte Reaktion aufgrund z.B. einer irreversiblen Chemisorption oder Reaktion mit Vergiftungselementen, nicht mehr stattfinden.^[20] Die in der Autoabgaskatalyse relevanten Verunreinigungen (wie z.B. Phosphor, Schwefel, Chlor, Kalium, Calcium, Zink oder Eisen) können im Abgasstrom sowohl aus dem Kraftstoff, den Schmierstoffen als auch durch Abrieb im Motorraum stammen. Zinkdialkyldithiophosphat (ZDDP) beispielsweise, ein Verschleiß- und Korrosionsschutzadditiv im Motoröl, führt beim Verbrennen zur Vergiftung des Katalysators. Phosphor kann einerseits mit Bestandteilen des Washcoats reagieren oder bei Reaktion mit anderen Öladditivkomponenten zu Ablagerungen auf der Oberfläche führen.^[25, 26] Hierdurch wird unter anderem das Anspringverhalten des Katalysators beeinträchtigt und die Sauerstoffspeicherkapazität durch Bildung von CePO₄ herabgesetzt.^[27]

3.5.3 Mechanische Desaktivierung

Hohe Volumenströme und schnelle Temperaturwechsel können irreversible Schädigungen des Katalysators auslösen.^[17, 20] Einerseits kann es z.B. zu Erosion des Washcoates kommen, andererseits aber auch zum Ausblasen von Fasern der Lagermatte, die den monolithischen Katalysator umhüllt, so dass ein Schutz des Monolithen vor Erschütterungen nicht mehr gewährleistet ist und dieser mechanisch zerstört wird.

3.6 Desaktivierung von Dreiwegekatalysatoren

In den folgenden Kapiteln wird detailliert das Desaktivierungsverhalten von Matrixbestandteilen kommerzieller Dreiwegekatalysatoren beschrieben werden. Hierbei wird in Kapitel 3.6.1 auf das Sauerstoffspeichermaterial Cer/Zirkon-Oxid eingegangen, in Kapitel 3.6.2 das Washcoatbasismaterial Al_2O_3 näher beleuchtet und in Kapitel 3.6.3 die Desaktivierung des Edelmetalls als aktives Katalysatormaterial im Dreiwegekatalysator diskutiert.

3.6.1 Cer/Zirkon-Oxide und deren Desaktivierung in kommerziellen Dreiwegekatalysatoren

Als Sauerstoffspeichermaterial werden in kommerziellen Dreiwegekatalysatoren Mischoxide aus Cer stabilisiert mit Zirkon eingesetzt. Abhängig von der Temperatur und dem Verhältnis der genannten Elemente kristallisieren feste Mischoxidphasen in monokliner, tetragonaler oder kubischer Struktur (siehe Abbildung 3.6). Unterhalb von 1000°C werden die folgenden thermodynamisch stabilen Phasen beschrieben: Einerseits eine cerreiche kubische ($Fm-3m$) Phase mit einem Cer-Anteil von größer 80 mol% und zirkonreiche monokline und/oder tetragonale Phasen ($P2_1/c$ bzw. $P4_2/nmc$) mit einem molaren Cer-Anteil kleiner 20 %.^[28, 29] Für Mischoxide mit einem molaren Cer-Gehalt zwischen 20 und 80 % wurden von *Yashima* et al. die zusätzliche Existenz dreier tetragonalen Phasen t , t' und t'' (alle $P4_2/nmc$ mit unterschiedlicher Verzerrung; $c/a = 1.02, 1.001 - 1.02$ und 1) vorgeschlagen.^[28, 30] Je nach Temperatur sind t' und t'' metastabil. Weiterführende Arbeiten von *Si* et al.^[31] und *Wu* et al.^[32] konnten zeigen, dass t'' bei einem c/a -Verhältnis von eins keine tetragonale Zelle, aber eine Verschiebung im Sauerstoffionengitter, aufweist.

Gerade die strukturelle Aufklärung dieser Phasen bereitet Schwierigkeiten, da eine Homogenität der festen Lösungen nicht gegeben ist^[33] und je nach Präparationsmethode unterschiedliche Phasen auftreten können^[34, 35] bzw. der Anteil der koexistierenden Phasen variieren kann. Zusammenfassend können somit in Abhängigkeit des Cer-Gehaltes fünf Modifikationen (eine monokline, drei tetragonale und eine kubische Phase) im Cer/Zirkon/Sauerstoff-System auftreten.^[36] Die Phasenübergänge kubisch zu tetragonal bei Temperaturen oberhalb 400°C in Luft als auch der tetragonalen Phasen untereinander verlaufen reversibel.^[37]

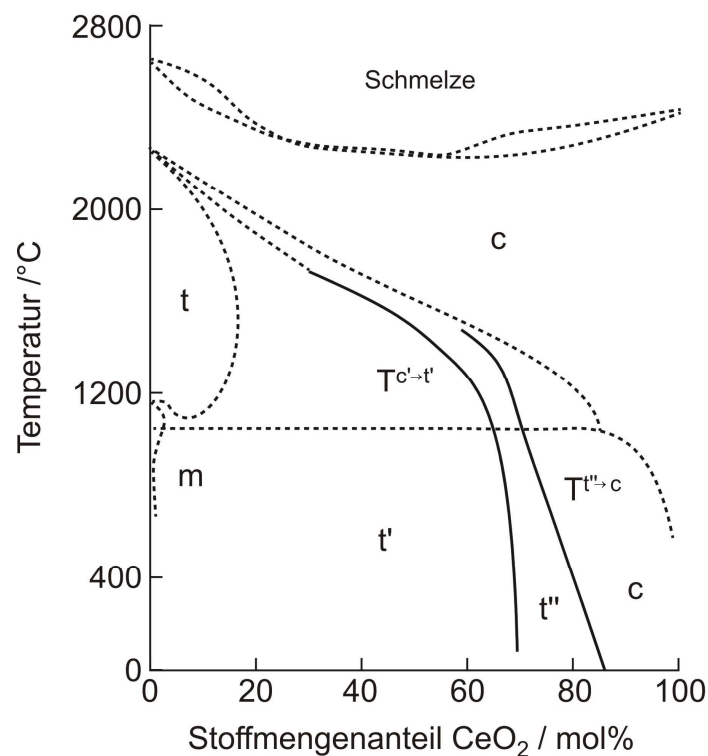


Abbildung 3.6: Phasendiagramm des $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ Systems nach ^[28]. c: kubische Phase; t, t', t'': tetragonale Phase, m: monokline Phase, T: Übergangsbereich. Nach ^[28] stellen die durchgehenden Linien die metastabilen Phasengrenzen dar. Die gepunkteten Linien repräsentieren die stabilen Phasengrenzen nach Tani et al.^[38]

Eine zerstörungsfreie Standardmethode zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse an polykristallinen Materialien ist die Röntgenbeugung. Mit dieser Methode kann unter anderem Umwandlungen oder auch die Neubildung kristalliner Phasen detektiert und verfolgt werden. Typisch für Kristallite z.B. von Cer/Zirkon-Oxiden im Nanometerbereich sind breite Reflexe in der Röntgenbeugung, die aber während der Alterung aufgrund von Kristallitwachstum eine signifikante Verschmälerung aufweisen.^[39] Weiterhin wird eine große

Asymmetrie der Reflexe von Cer/Zirkon-Oxiden im Röntgendiffraktogramm festgestellt, welche den metastabilen Intermediaten mit unterschiedlichem Kationenverhältnis geschuldet ist.^[39] Für die katalytische Anwendung des Materials machten *Kašpar* et al. folgende Rückschlüsse bezüglich des Cer/Zirkon-Verhältnisses und des Sinterungsverhaltens:^[33] Für Anwendungen im geringen bis mittleren Temperaturbereich (< 1000°C) seien aufgrund der großen BET-Oberfläche und schnellen Phasenseparation cerreiche Mischoxide zu bevorzugen. Wenn Anwendungen höhere Temperaturbereiche erfordern, ist die tetragonale zirkonreiche Phase ein guter Kompromiss zwischen intrinsischer thermodynamischer Stabilität gekoppelt mit geringer Sinterungsgeschwindigkeit durch den hohen Zirkon-Anteil, auch wenn die Redox-Eigenschaften der zirkonreichen Phase aufgrund des geringen Cer-Gehaltes limitiert sind. *Zhao* et al. vermuten hingegen, dass aufgrund von Sinterung und Segregation der Sauerstoffspeicherkomponente in cer- und zirkonreiche Phase eine Abnahme der Sauerstoffspeicherfähigkeit resultiert.^[35]

Verschiedene Arbeitsgruppen zeigen, dass die Entmischung sowohl für die Oberfläche des Materials als auch für das Bulk-Material unterschiedlich ausfallen kann:

Bozo et al. fanden heraus, dass bei Alterungstemperaturen von 1200°C unter hydrothermalen Bedingungen sich auf der Oberfläche eine tetragonale zirkonreiche und im Kern der betrachteten Partikel eine cerreiche kubische Phase bildeten.^[39] Andere Gruppen hingegen fanden Cer-Anreicherungen an der Oberfläche der festen Lösungen^[40] und dies sowohl für zirkonreiche^[41] als auch für cerreiche^[42] Ausgangsmaterialien der Untersuchungen. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersuchten *Grau-Crespo* und Mitarbeiter 2011 die Phasenseparation von festen Cer/Zirkon-Lösungen.^[43] Sie schlagen als Ergebnis ihrer Rechnungen eine maximale Gleichgewichtslöslichkeit von 2 % Zirkon in CeO₂ bei 1100°C vor, so dass während des Betriebes eines Dreiwegekatalysators unter hohen Temperaturen Phasenseparationen erwartet werden müssen (Für Abgastemperaturen am Katalysatoreintritt vergleiche Kapitel 3.5.1). Sie konnten zeigen, dass eine Segregation von Zirkon in der festen Lösung stattfindet, einhergehend mit einer Cer-Anreicherung an der Oberfläche, die stark mit der thermischen Behandlung der untersuchten Proben zusammenhängt. Sie erklären ihr Modell mit dem stärker kovalenten Charakter der Zirkon/Sauerstoff-Bindung gegenüber der Cer/Sauerstoff-Bindung.

Wie in Kapitel 3.5.2 bereits beschrieben kann durch eingebrachte Komponenten, z.B. aus dem Motorenöl, den Benzinadditiven oder durch Korrosionsprodukte des Motorraums, eine Vergiftung des Katalysators hervorgerufen werden.^[26] Es wird vermutet, dass durch den Eintrag von Phosphor und die Bildung von CePO_4 das Cer(III)/Cer(IV)-Redoxpaar blockiert wird und der schnelle Wechsel je nach Stöchiometrie des Abgases von Cer(III) zu Cer(IV) nicht mehr möglich ist.^[27, 44-46] *Christou* et al. konnten anhand von XRD- und XPS-Techniken zeigen, dass Phosphat in die ersten Monolagen von mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ imprägnierten und im Sauerstoffstrom calciniertem $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ eindringt und CePO_4 bildet.^[26] Vorangegangene Arbeiten von *Xu* et al. zeigen, dass CePO_4 sich bei hohen Temperaturen bis 900°C oxidationsstabil gegenüber Luft verhält.^[45, 47] Anhand von Isotopenaustauschexperimenten schlussfolgerten *Christou* und Mitarbeiter, dass PO_3^{4-} im Material selbst die Kinetik der Sauerstoffdiffusion beeinflusst, einerseits durch Blockieren des Redoxpaares, andererseits aufgrund signifikanten Anstieges der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion im Material. Ebenso zeigte imprägniertes Cer/Zirkon-Oxid mit Calcium- oder Zinknitraten in Gegenwart von Phosphor, sowie mit Phosphor allein, eine deutliche Beeinflussung der Sauerstoffspeicherfähigkeit gegenüber dem Ausgangsmaterial. Eine Abnahme von bis zu 70 % wurde detektiert. Bei einer Imprägnierung mit Phosphor und Calcium wurde das Eindringen von Phosphor in das Material durch die Bildung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ an der Oberfläche reduziert. Zink hingegen bildet ZnO an der Oberfläche und verhindert somit nicht die CePO_4 -Bildung im Material. Beide Vergiftungen gehen durch Blockieren der Oberfläche und mit einer Abnahme der BET-Oberfläche einher.^[26]

3.6.2 Aluminiumoxid und dessen Desaktivierung in kommerziellen Dreiwegekatalysatoren

Trotz der industriell sehr breiten Bedeutung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, z.B. als Trägermaterial für Autoabgas- (siehe Kapitel 3.1) oder industrielle Katalysatoren zur Produktion von Bulk- und Feinchemikalien,^[48, 49] gibt es immer noch Unklarheiten über die definierte Struktur, den Bildungsmechanismus und sogar der Stöchiometrie von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.^[50-53] Eine Übersicht der komplexen thermisch induzierten Umwandlungen von Aluminiumoxidphasen ist in Abbildung 3.7 aufgeführt.

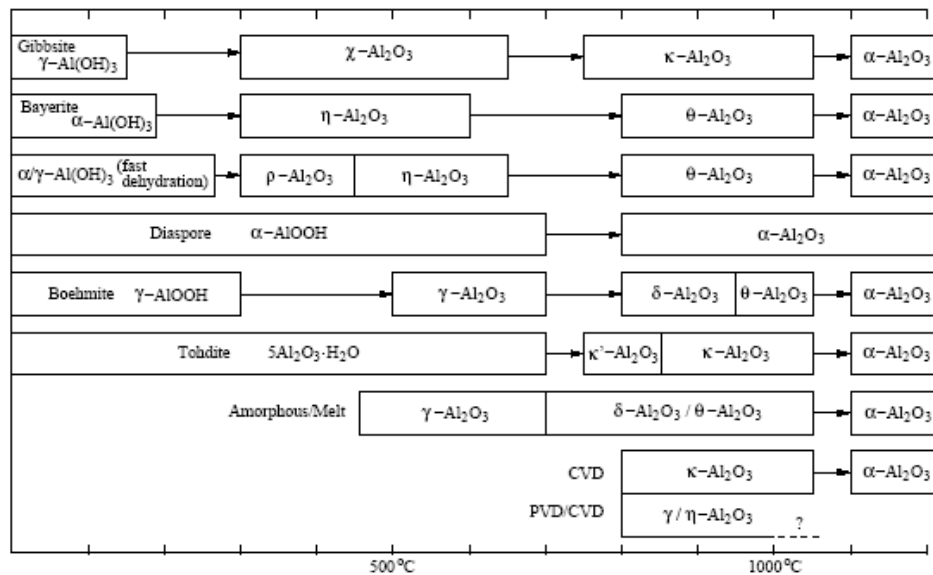


Abbildung 3.7: Übersicht der thermisch induzierten Phasenumwandlungen von Aluminiumoxiden ausgehend von Aluminiumhydroxid. (Abbildung übernommen aus^[54] nach [55, 56])

Es wird ersichtlich, dass die Strukturen der einzelnen Aluminiumoxidphasen von Art und Struktur der Ausgangssubstanz und den Prozessparametern der Umwandlung, insbesondere der Temperatur, abhängen.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird generell als kubischer Spinell des Typs AB_2O_4 ($Fd\text{-}3m$) beschrieben.^[53, 57-59] In der kubischen Spinellstruktur bilden die Sauerstoffionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter, in dem die Kationen A und B die Tetraeder- (T_d bzw. $8a$) und Oktaederlücken (O_h bzw. $16d$) besetzen. Unbesetzt sind die Tetraederlücken $8b$ und $48f$ und Oktaederlücken $16c$ im Sauerstoffteilgitter.^[57] Das Kationen zu Anionenverhältnis in der Spinellstruktur beträgt $3 : 4$, so dass für Aluminiumoxid mit einem Kationen zu Anionenverhältnis von $2 : 3$ in der Spinellstruktur weitere Leerstellendefekte im Kationengitter entstehen, die entweder eine tetraedrische oder oktaedrische Umgebung aufweisen. Man spricht somit von einem Defektspinell. In einem idealen Spinell sind 33.3% der Kationenplätze tetraedrisch und 66.7% oktaedrisch koordiniert. In einem Aluminiumoxid Defektspinell kann der Anteil von an T_d - und O_h -Kationen theoretisch zwischen 25% T_d - und 75% O_h -Plätzen (alle T_d -Leerstellen sind besetzt) und 37.5% T_d - und 62.5% O_h -Plätzen (alle O_h -Leerstellen sind besetzt) differieren.^[57]

Ebenfalls wird von einer tetragonalen Aufstellung für die Struktur von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ berichtet.^[51, 58, 60-62] Die Raumgruppe $I4_1/amd$, eine Untergruppe von $Fd\text{-}3m$, wird hierbei zur Beschreibung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ herangezogen: Die $4a$ - entspricht hierbei der $8a$ -Lage für die

Raumgruppe $Fd-3m$, und die $8d$ - der $16d$ -Lage. Kationenleerstellen mit oktaedrischer Umgebung sind $8c$ - und tetraedrischer Umgebung $4b$ -, $8e$ - und $16g$ -Lagen.^[60] Einige Studien gehen sogar davon aus, dass γ - Al_2O_3 aus zwei Phasen, einer kubischen und einer tetragonalen Phase, besteht.^[63-65]

2011 veröffentlichen *Ferreira et al.* einen Vergleich zwischen zwei γ - Al_2O_3 Strukturmodellen mittels DFT-Rechnungen.^[53] Als Ergebnis ihrer Studie fanden die Autoren heraus, dass im berechneten Temperaturbereich zwischen 0 K und 1000 K mit einem sehr kleinen Unterschied von $4.55 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ die thermodynamisch stabilere Kristallformation zur Beschreibung von γ - Al_2O_3 die Spinellstruktur sei. Diese Veröffentlichung zeigt, dass die Struktur von γ - Al_2O_3 derzeit immer noch Bestandteil aktueller Forschungen ist und kontrovers diskutiert wird.

Die thermodynamisch stabile Aluminiumoxidphase ist das rhomboedrische α - Al_2O_3 .^[61] Je nach Ausgangsverbindung setzt die Umwandlung zum α - Al_2O_3 bereits ab 800°C ein (siehe Abbildung 3.7). Laut ^[66-69] findet die Bildung der unporösen Aluminiumoxidphase erst ab 900°C bis 1000°C statt. Dies sind aber beides Temperaturbereiche, die die Betriebsbedingungen von Dreiwegekatalysatoren abdecken (vergleiche Kapitel 3.5.1).^[6] Die irreversible Phasenumwandlung hat einen drastischen Verlust von aktiver Oberfläche bzw. Reduktion des Porenvolumens zur Folge,^[70] diese Sinterung kann auch zu einem Einschluss von Aktivkomponenten führen, die nicht mehr für die eigentliche Katalyse zur Verfügung stehen. Die Stabilität des Aluminiumoxides kann durch Seltenerdoxide (z.B. Cer^[71] oder Lanthan^[6, 14]) aber auch durch Erdalkalimetalle (z.B. Barium^[72]) oder Siliziumdioxid verbessert werden.^[14] Bariumoxid wird ebenso als NO_x -Speichermaterial in Autoabgaskatalysatoren zugesetzt,^[73, 74] aber auch um Phasenumwandlungen des Supportmaterials Al_2O_3 zu reduzieren.^[72, 75, 76]

Neben der Phasentransformation kann es während des Betriebes von Dreiwegekatalysatoren auch zu thermisch induzierten Reaktionen des Aluminiumoxides mit Washcoatbestandteilen kommen: Betriebstemperaturen um 1000°C können zur Bildung von Aluminaten z.B. CeAlO_3 ^[77, 78] oder RhAlO_3 ^[23] führen. Teilweise wird die Reaktion des Aluminiumoxids zum CeAlO_3 als Inhibierung der α - Al_2O_3 -Bildung angesehen, so dass ein Einbruch in der aktiven Oberfläche reduziert wird.^[77]

3.6.3 Edelmetalle und deren Desaktivierung in kommerziellen Dreiwegekatalysatoren

Die Agglomeration und zusätzliche Sinterung des Edelmetalls aufgrund thermischer Belastung wird in der Literatur als gravierender Effekt für die Desaktivierung von Dreiwegekatalysatoren angesehen.^[11, 14, 79, 80] Aufgrund der Größenzunahme der Metallpartikel durch Agglomeration und zusätzlicher Sinterung verliert der Katalysator Aktivzentren, die nicht mehr zur Umsetzung von Schadstoffen zur Verfügung stehen. *Rohé* und *Pitchon* untersuchten das Sinterungsverhalten von Co-imprägnierten bimetallic Platin- und Rhodiumkatalysatoren auf Aluminiumoxid in vierstündigen hydrothermalen bzw. zyklischen Alterungen, in der zwischen magerem und fettem Betriebszustand gewechselt wurde.^[81] Die ungealterten Systeme zeigten eine durchschnittliche Partikelgröße von 16 Å mit einem maximalen Durchmesser von 45 Å.^[82] Für das zyklisch gealterte System stellten die Autoren eine Partikelgröße von durchschnittlich 19 Å fest. Das thermisch gealterte System hingegen zeigte zwei Arten von Partikeln, kleine mit einem Durchmesser unter 40 Å und größere mit einem Durchmesser zwischen 150 und 400 Å. XRD-Untersuchungen an letztgenannten Partikeln ergaben, dass diese immer Platin enthielten. Aus ihren weitergehenden Studien mittels TPD-, TPR- und IR-Untersuchungen entwickelten die Autoren ein Modell der Alterung:^[81] Durch die hydrothermale Alterung postulieren sie eine Wanderung des oxidierten Rhodiums in den Support, z.B. als Rh_2O_3 oder RhAlO_3 .^[23, 83] siehe auch ^[84] In Einklang mit *Huizinga et al.*^[85] schlagen sie in ihrer Modellvorstellung eine Platinoxidschicht um die Platinpartikel vor. Durch die zyklische Alterung konnte nur eine geringe Agglomeration festgestellt werden, die Autoren vermuten eine Reorganisation der Metallpartikel, möglicherweise unter Bildung einer Metalllegierung, an der Oberfläche.^[81]

2005 untersuchten *Morlang et al.* die Struktur und das Katalyseverhalten von bimetallic Platin/Palladium-Oxidationskatalysatoren imprägniert auf Aluminiumoxidträger.^[86] Nach Kalzinierung und thermaler Alterung lag Palladium sowohl oxidiert als auch in metallischer Form vor. Ein Reduktionszyklus führte zur Bildung von Palladium(0)-Spezies und zufällig gebildeten legierten bimetallic Kristallen aus Palladium und Platin. Nach einer hydrothermalen Alterung unter oxidierenden Bedingungen bei 750°C für 16 h wurde Legierungsbildung und Palladium(II)oxid gefunden. Letzteres war isoliert auf dem Trägeroxid lokalisiert oder lag als Kristall an der Oberfläche der bimetallic Partikel vor. Nach thermischer Alterung der Katalysatoren konnte mittels EXAFS-, XRD- und TEM-Untersuchungen eine Entmischung des bimetallic Systems festgestellt werden: Palladium reicherte sich in der äußeren Schale an, Platin im Kern.^[14] Gegenüber den monometallic

Systemen zeigte das bimetallische signifikante Stabilisierung gegenüber Sinterung und ebenso eine größere Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenmonoxid und Propen. Des Weiteren konnten *Morlang et al.* sowohl bei den monometallischen als auch bei den bimetallischen Systemen einen Bezug zwischen dem Edelmetallpartikeldurchmessern und der light-off Temperatur für Propen und Kohlenmonoxid herstellen.^[86]

2011 veröffentlichten *Iglesias-Juez et al.* eine Studie, in der sie mit Hilfe einer Kombination aus zeitaufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), Röntgenbeugung (XRD), diffuser Reflektionsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) und Massenspektrometrie (MS) die CO-Umsetzung an monometallischen Palladiumnanopartikeln auf Aluminiumoxid unter realitätsnahen Emissionen untersuchten.^[87] In dieser Studie zeigen die Autoren, dass die Größe der Palladiumpartikel einen deutlichen Einfluss auf die CO-Umsetzung besitzt. Als aktiv für die Umsetzung von CO detektierten *Iglesias-Juez* sowohl metallische als auch Palladium(I)-Spezies an der Oberfläche der Partikel. Bei Partikeln mit einem Durchmesser um 3 nm detektierten sie die Palladiumoxidschicht als aktive Spezies, oberhalb dieser Partikelgröße wurden exklusiv Palladium(0)-Spezies an der Oberfläche der Nanopartikel als aktive Spezies identifiziert.

In der Dreiwegekatalyse sind eine ganze Reihe von Edelmetallkombinationen bekannt. Diese Entwicklung wurde maßgeblich durch die Preisentwicklung der Edelmetalle bestimmt.^[6]

Mit Beginn dieser Arbeit veröffentlichte *Hangas et al.* nach der vorliegenden Literaturlage erstmals eine elektronenmikroskopische Studie zum Agglomerierungsverhalten von Edelmetallen an zwei kommerziellen doppelschichtigen Platin/ Rhodium-Dreiwegekatalysatoren.^[88] Die Autoren untersuchten an prüfstandsgealterten Systemen (120 h bei etwa 1050°C, entspricht laut den Autoren einer 100000 Meilen Straßenalterung) die Agglomeration und Legierungsbildung der Edelmetalle. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse konnte durch die thermische Belastung der Prüfstandsalterung eine Wanderung der Edelmetalle über die Grenzschicht der Washcoatlagen hinweg und eine Legierungsbildung festgestellt werden. Trotz gleicher Alterungsprozedur und Edelmetallbeladungen konnten nur bei einem Katalysatorsystem eine Korrelation zwischen wachsender Partikelgröße und abnehmenden Rhodiumgehalt und somit keine einheitliche Partikelgrößenverteilung der Edelmetalle auf den beiden Katalysatoren gefunden werden.

Nach *Hu et al.*^[89] ist dies nicht durch den geringeren Dampfdruck von Rhodiumoxid gegenüber Platinoxid allein zu erklären, da die Edelmetallbeladungen der beiden Formulierungen in den Arbeiten von *Hangas et al.* identisch waren, sondern muss durch Bestandteile des Washcoats hervorgerufen worden sein. Des Weiteren zeigten beide Systeme unterschiedliche Partikelgrößen: Das starke Agglomerationsverhalten führen die Autoren auf Cer und Zirkon in der Platin-haltigen Washcoatschicht zurück, da die Sauerstoffspeicherkomponenten nach *Polvinen et al.*^[90] das Wachstum der Edelmetallpartikel begünstigen.

Winkler et al. untersuchte 2010 die chemische und thermische Alterung eines 35000 km im realen Fahrbetrieb gealterten Vor-/Unterflurkatalysatorsystems im Vergleich zu einem ungealterten Katalysatorsystem.^[80] Nach dieser vergleichbar kurzen Alterungsdauer (vergleiche Kapitel 1) konnten die Autoren eine drastische Abnahme der BET-Oberfläche am mittigen Katalysatoreintritt des Vorkatalysators von $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ feststellen. Ebenfalls detektierten sie eine Zunahme der Palladium-Partikelgröße um zwei Größenordnungen im Vergleich zum nicht gealterten System – die Durchmesser der sphärischen Cluster betragen dabei mehrere hundert Nanometer. Diese Befunde führten die Autoren auf eine starke thermische Belastung zurück.

Zotin et al. untersuchten bereits ein Jahr zuvor den Einfluss der Temperatur auf die Desaktivierung kommerzieller Palladium/Rhodium-Katalysatoren.^[2] Sie detektierten mittels REM-EDX deutliche Agglomeration des aktiven Edelmetalls Palladium, unter oxidierenden Bedingungen sogar eine Größe von bis zu $1 \mu\text{m}$, unter stöchiometrischen Abgasbedingungen zeigten sich deutlich kleinere Partikel. Eine Größenangabe hierzu wurde nicht gemacht. Zusammenfassend halten die Autoren fest, dass die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf das Desaktivierungsverhalten von Palladium/Rhodium-Katalysatoren besitzt, aber kommerzielle Katalysatoren durchaus in der Lage sind trotz drastischer Alterung Temperaturoszillationen standzuhalten, für die diese konstruiert wurden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Katalysatoren

Die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren stammen aus der EURO IV Serienentwicklung für Saugmotoren der Firma *Adam Opel AG* mit einem Hubraum von 1.4 l. Hierbei handelt es sich um monolithische Cordierit-Substrate mit quadratischen Kanälen, die mit einer doppelten Washcoatschicht beschichtet wurden (siehe Abbildung 3.2, Seite 5). Alle Katalysatoren besitzen eine nominale Beladung von $30 \text{ g} \cdot \text{ft}^{-3}$ der Edelmetalle Palladium und Rhodium mit einem Palladium zu Rhodiumverhältnis von 2 zu 1. Alle Katalysatoren stammen aus der gleichen Produktionscharge um eine Vergleichbarkeit der Katalysatoren zu gewährleisten. Für diese Arbeit wurde von *General Motors Powertrain – Germany GmbH (GMPT)* ein 100000 km straßengealterter Katalysator (im Folgenden als DVS bezeichnet) zur Verfügung gestellt. Dieser stammt aus einer vorherigen Produktionscharge, besitzt aber die gleiche Washcoatzusammensetzung und die identische Edelmetallbeladung wie alle in dieser Arbeit beschriebenen Systeme. Alle gealterten Systeme werden mit einer vorkonditionierten Referenz verglichen, diese wurde für 2000 km im Fahrzeug konditioniert.

4.2 Alterung und Performancetests

4.2.1 Alterung und Probennahme der untersuchten Dreiwegekatalysatoren

Die Prüfstandsalterung erfolgte bei *General Motors Powertrain – Germany GmbH* an einem Motorenprüfstand mit einem modifizierten Opel V6-Serienmotor. Hierbei wurde nach einer von *GMPT* speziell entwickelten Fahrprozedur gealtert. Der Fahrzyklus enthielt sowohl Hochtemperaturanteile unter stöchiometrischen Abgasbedingungen als auch Phasen, in denen der Katalysator einem höheren Anteil Sauerstoff ausgesetzt wurde. Es wurden drei

Alterungen bei einer Alterungstemperatur von $940^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, $990^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ und $1020^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ unter Variation der Alterungsdauer durchgeführt. Die Dauer variierte zwischen 50 und 300 h in 50 h-Intervallen. Um die Reproduzierbarkeit der Alterung zu prüfen, wurde eine Parallelalterung über 300 h von drei identischen Katalysatoren bei 990°C durchgeführt. Die Straßentalterung wurde in einem handgeschalteten Fahrzeug mit dem Baustand des Modelljahres 06 durchgeführt. Die Fahrstrecke beträgt 100000 km.

Die Performance der gealterten Katalysatoren wurde ebenfalls bei *GMPT* anhand des in Kapitel 3.2 beschriebenen NEDC-Zyklus untersucht. Um eine Vergleichbarkeit der Abgasuntersuchungen zu gewährleisten, wurden die Untersuchungen in ein und demselben Versuchsfahrzeug auf einem Rollenprüfstand durchgeführt.

Die Messung des Anspringverhaltens und der Sauerstoffspeicherfähigkeit der gealterten Katalysatoren wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. *O. Deutschmann*, TH Karlsruhe, an zwei Synthesegasprüfständen durchgeführt. Hierzu wurden mittig aus dem Substrat herausgedrehte Bohrkern von 2.54 cm Durchmesser und einer Länge von 2.5 cm verwendet (Übersicht zur Probennahme siehe Abbildung 4.1).

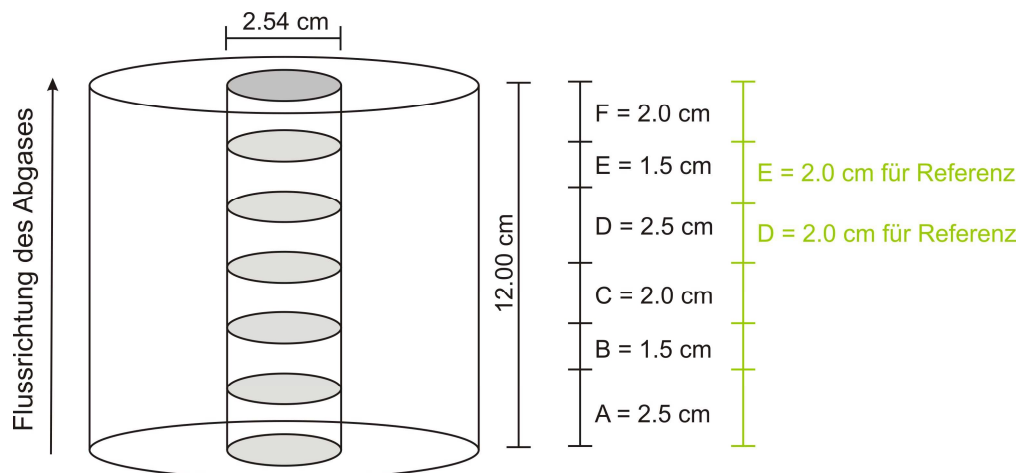


Abbildung 4.1: Skizze der Probennahme für die Untersuchung zur Sauerstoffspeicherfähigkeit und des Anspringverhaltens, sowie der strukturellen Untersuchungen. Die Höhe der Segmente D und E unterscheidet sich bei der vorkonditionierten Referenz (grün) im Gegensatz zu allen anderen im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren.

Die untersuchten Proben sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Es wurden jeweils ein Bohrkern des mittigen Katalysatoreintritts (Probenstelle A) und ein Bohrkern mittig nach der Hälfte der Katalysatorlänge (Probenstelle D) verwendet.

Tabelle 4.1: Übersicht der am Synthesepfstand bezüglich Anspringverhalten und Sauerstoffspeicherfähigkeit untersuchten Katalysatorbohrkerne.

Katalysator		Eintritt (A)	Mitte (D)
Referenz		x	
150 h	990°C	x	x
300 h	990°C	x	x
150 h	1020°C	x	x
250 h	1020°C	x	x
300 h	1020°C	x	x
DVS		x	x

In den folgenden Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 sollen der Aufbau und die Versuchsdurchführung zu den Messungen des Anspringverhaltens bzw. der LO-Temperatur und der Sauerstoffspeicherfähigkeit näher erläutert werden.

4.2.2 Aufbau des Synthesegaspfstands und Versuchsdurchführung zur Bestimmung des Anspringverhaltens

Der Synthesegaspfstand besteht aus einer Gasdosiereinheit, in der die verwendeten Gase zu einem synthetischen Abgas dosiert und gemischt werden, dem beheizten Reaktor, in dem der Bohrkern des Dreiwegekatalysators eingebracht wird, und der Analytikeinheit, mit der die Detektion der Edukte und Reaktionsprodukte erfolgt.

In der Gasdosiereinheit für die Umsatzbestimmung, aus der das Anspringverhalten bzw. die LO-Temperatur ermittelt wird, werden die benötigten Gase mittels thermischer Massendurchflussregler der Firma *MKS* in einen Stickstoffträgergasstrom dosiert (siehe Abbildung 4.2). Die Gaszusammensetzung zur Bestimmung des Umsatz- bzw. Anspringverhaltens ist in Tabelle 4.2 aufgeführt. Der Gasstrom entspricht einer Raumgeschwindigkeit (Quotient aus dem Volumen des durchfließenden Gases pro Zeiteinheit und dem Katalysatorvolumen) von 50000 h^{-1} .

Tabelle 4.2: Stöchiometrische Gaszusammensetzung zur Bestimmung des Umsatzverhaltens im Synthesepfand.

Gas	O ₂ / Vol-%	CO / Vol-%	CO ₂ / Vol-%	NO _x / ppm	C ₃ H ₆ / ppm	H ₂ O / Vol-%	N ₂
Volumenanteil	0.36	0.5	10	1000	500	10	Rest

Die Bereitstellung des benötigten Wasserdampfes erfolgt über einen selbstentwickelten Wasserverdampfer des Arbeitskreises *Deutschmann*. In diesem wird Wasser mit Hilfe eines Massendurchflussreglers für Flüssigkeiten der Firma *Bronkhorst* bei 180°C durch eine Düse in den Inertgasstrom dosiert und somit in die Gasphase überführt. Alle Rohrleitungen der Dosiereinheit werden auf 150°C beheizt, um eine Kondensation des Wasserdampfes in den Rohrleitungen zu vermeiden.

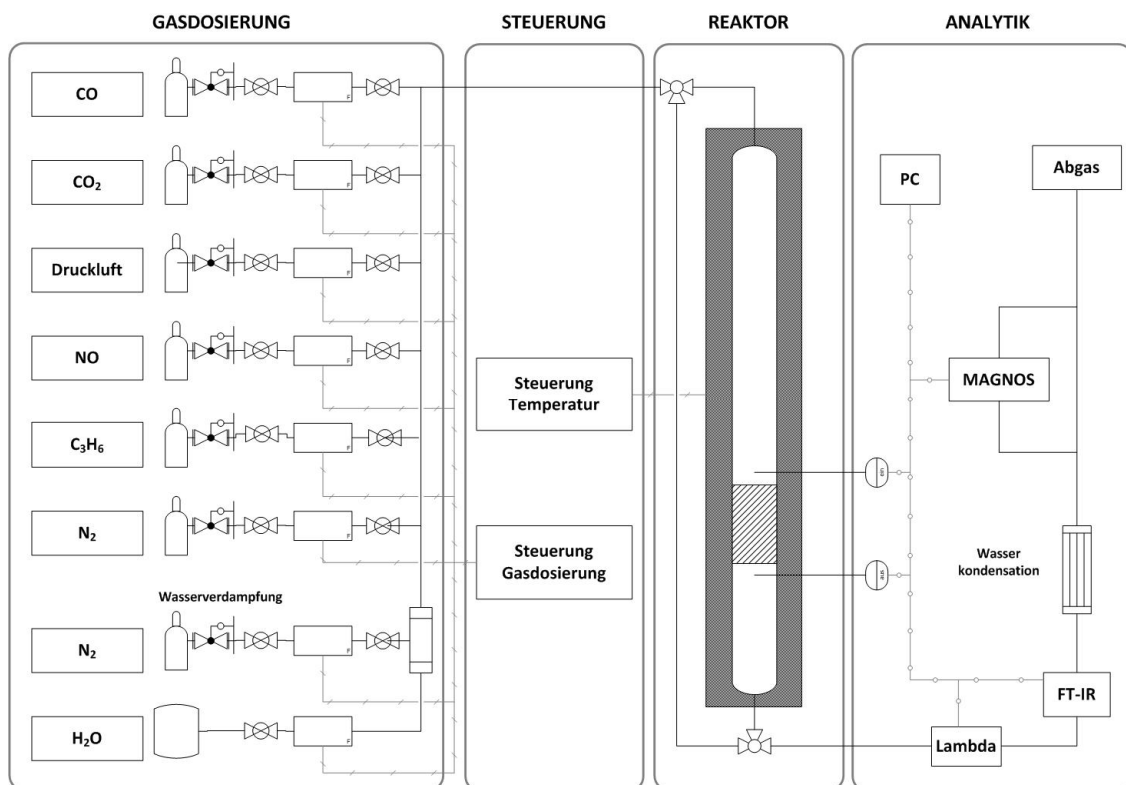


Abbildung 4.2: Skizze des Synthesepfands zur Untersuchung des Umsatzverhaltens.

Der Reaktor besteht aus einem Quarzglasrohr mit 27 mm Innendurchmesser und einer Gesamtlänge von 800 mm. Die Katalysatorbohrkerne werden mit Quarzglaswolle im Reaktor fixiert. Die Heizung des Reaktors erfolgt durch einen Klappofen der Firma *Gero*, in den das

Rohr eingebettet ist. Über zwei Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelemente (K-Typ) vor und nach der Katalysatorprobe, die 2 mm axial vor bzw. hinter dem Bohrkern axial zentriert im Reaktorrohr angebracht werden, wird die Gastemperatur ausgelesen. Eine Bypassleitung erlaubt die direkte Analyse des Gasgemisches ohne Durchfluss des Reaktors.

Die Hauptkomponente der Analytikeinheit stellt ein FT-IR-Spektrometer Multigas 2030 der Firma *MKS* zur Analyse der Komponenten CO, CO₂, NO_x, C₃H₆ und H₂O dar. Das Volumen der verwendeten Gaszelle beträgt 200 ml. Die Gaszelle wird bei 150°C betrieben und kann mit Hilfe eines Druckaufnehmers kleinste Abweichungen zum Referenzdruck der hinterlegten Kalibrierung der Gaskomponenten korrigieren. Sauerstoff wird durch das paramagnetische Messgerät *Magnox 16* der Firma *Hartmann & Braun* detektiert. Eine gerätebedingte Temperierung dieser Messzelle auf nur 65°C macht eine vorherige Kondensation des Wasserdampfs der Gasmischung durch einen vorgeschalteten Kryostaten notwendig. Die Kontrolle der Sauerstoffstöchiometrie der Gasmischung erfolgt durch eine Breitbandlambda-sonde *LSU 4.9* der Firma *Bosch*, welche mit einem Lambdameter *LA4* der Firma *Etas* ausgelesen wird. Die Sonde ist direkt vor dem FT-IR-Spektrometer positioniert. Die Steuerung des Synthesegasprüfstandes und Aufzeichnung der Messdaten erfolgt über eine selbstprogrammierte Software (*Labview 7.1*) des Arbeitskreises *Deutschmann*.

Der Versuchsablauf gliedert sich in zwei Phasen: eine Vorkonditionierung und die nachfolgende Bestimmung des Umsatzes über eine Temperaturrampe. Zur Gewährleistung gleicher Ausgangsbedingungen wird der entsprechende Bohrkern mit stöchiometrischer Gaszusammensetzung für 30 Minuten bei 400°C konditioniert. Nach Abkühlen auf 150°C in Inertgas wird bei der entsprechenden Gaszusammensetzung (siehe Tabelle 4.2) eine Temperaturrampe bis 600°C mit einer Steigung von 5 K · min⁻¹ gefahren und die Konzentrationen der Produkte aufgezeichnet.

4.2.3 Aufbau des Synthesegasprüfstandes und Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit

Der Aufbau des Syntheseprüfstandes zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit ist in analoger Weise zu dem zur Bestimmung des Umsatzverhaltens aufgebaut (siehe Abbildung 4.3): In der Gasdosiereinheit werden Sauerstoff und Wasserstoff über thermische Massendurchflussregler der Firma *Bronkhorst* in den Stickstoffträgergasstrom dosiert. Die eingebaute

Ventilsteuerung (V1-V4) ermöglicht eine kontrollierte unabhängige Zudosierung von Sauerstoff bzw. Wasserstoff. Weiterhin ermöglicht diese Anordnung einen schnellen und nahezu pulsreifen Wechsel zweier Gaszusammensetzungen. Auf 150°C beheizte Rohrleitungen verhindern, dass Wasserdampf, welcher als Produkt entsteht, an diesen kondensieren kann. Der Reaktor ist in analoger Weise wie derjenige zur Umsatzbestimmung aufgebaut.

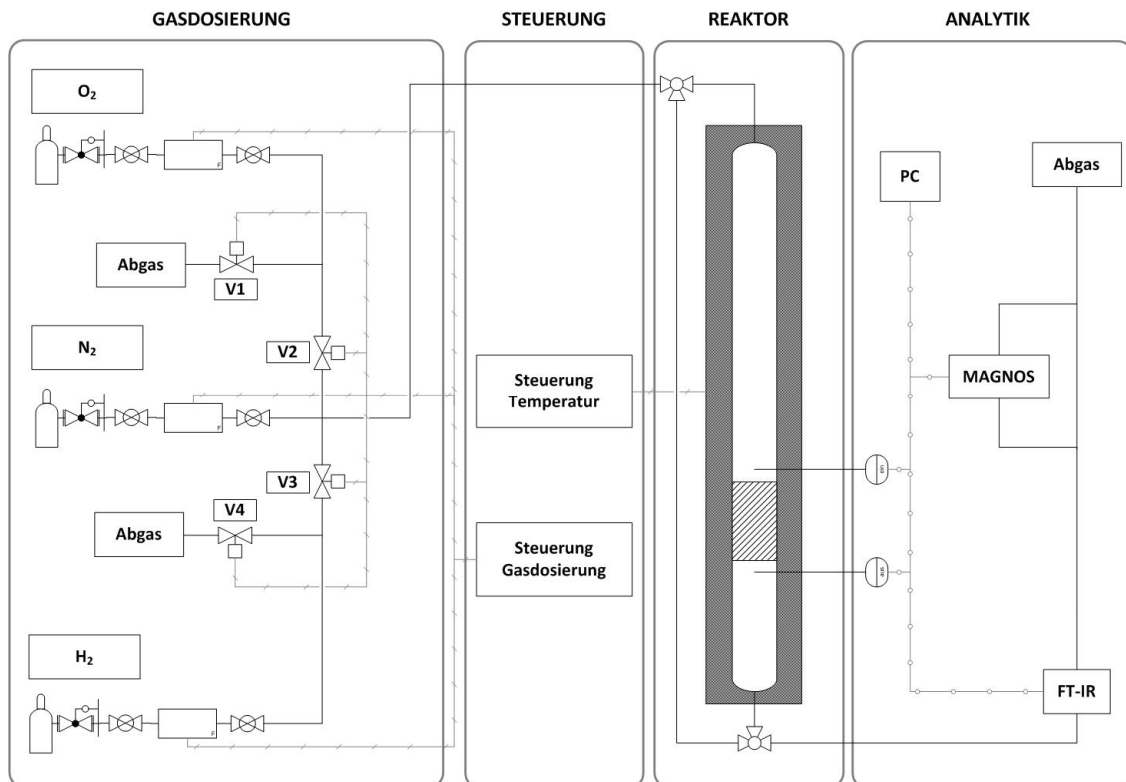


Abbildung 4.3: Skizze des Synthesepfandes zur Untersuchung der Sauerstoffspeicherfähigkeit.

Die Analytikeinheit besteht aus oben erwähntem FT-IR-Spektrometer Multigas 2030 und dem paramagnetischen Messgerät Magnos 16 für den infrarotinaktiven Sauerstoff. Im Gegensatz zum Aufbau zur Umsatzbestimmung kann bei der Sauerstoffspeicherfähigkeitsbestimmung auf eine Kondensation von Wasserdampf, das Produkt der Reaktion, verzichtet werden, da nur kurzzeitig Konzentrationen bis 2 Vol-% auftreten. Die Steuerung der Anlage und Aufzeichnungen der Messdaten erfolgt mit Hilfe der Software Labview 7.1 durch selbstprogrammierte Pakete des Arbeitskreises *Deutschmann*.

Zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit wird in Abhängigkeit der Temperatur die thermodynamisch mögliche Entleerung des vollständig oxidierten Sauerstoffspeichers mit Hilfe von Wasserstoff detektiert und anhand des Reaktionsproduktes Wasser quantifiziert. Die Bestimmung erfolgt bei vier Temperaturen zwischen 400°C und 600°C in Schritten von 50°C und einer Raumgeschwindigkeit von 25000 h⁻¹ (vergleiche Seite 23). Um mögliche Auswirkungen zuvor adsorbierten Wassers auszuschließen, wird der Bohrkern im Stickstoffstrom bei 600°C so lang gehalten, bis kein Wasseraustritt mehr detektiert werden kann. Die Oxidation erfolgt bei 500°C in Luft für 30 Minuten, nach einer Spülphase von 10 Minuten wird der Bohrkern mit 2 Vol-% Wasserstoff in Stickstoff bei gewünschter Messtemperatur innerhalb von 30 Minuten entleert. Die Quantifizierung der Sauerstoffspeicherfähigkeit erfolgt durch die Integration des Wassergehaltes über der Zeit.

4.3 Probenpräparation und Methoden der Probencharakterisierung

In den folgenden Kapiteln 4.3.1 bis 4.3.6 werden die strukturellen Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung des Alterungsverhaltens der in Kapitel 4.1 beschriebenen Katalysatoren dargestellt. Nach den Performancetests wurden alle Katalysatorproben 24 h bei 550°C an Luft thermisch vorbehandelt um gleiche Ausgangsbedingungen für die Probencharakterisierung zu gewährleisten.

4.3.1 Röntgenbeugung (XRD)

Die Messungen der Röntgenbeugung (XRD) wurden an einem STOE STADI P Diffraktometer im Transmissionsmodus unter Verwendung einer Mo K α Anode durchgeführt (Schrittweite 0.02°, 2 θ -Bereich 4 – 55°). Für die Probenpräparation wurde der Washcoat vom Cordierit-Träger vorsichtig abgekratzt und noch enthaltene Trägerreste händisch herausgelesen. Die homogenisierte Probe wurde in einer dünnen gleichmäßigen Schicht auf Acetatfolie aufgeklebt. Als Kleber diente eine Lösung aus Kollodium in Isoamylacetat. Die Auswertung der Diffraktogramme wurden mit der Software FullProf^[91] durchgeführt.

4.3.2 Stickstoffsorption (BET)

Die spezifische Oberfläche mittels Stickstoffadsorption bei 77 K wurde mit Hilfe eines Sorptionsautomaten Autosob[®]-3B der Firma *Quantachrome* (Arbeitskreis Prof. *H. Hahn*, TU Darmstadt) bestimmt. Für die Messungen der spezifischen Oberfläche nach *Brunauer, Emmett* und *Teller* (BET) wurden die gemörserten Bohrkern aus der Mitte der Katalysatoren 24 h bei 120°C vorgetrocknet. Es wurden 0.8 - 1.2 g des Vollkatalysators eingewogen und zur Entfernung von adsorbiertem Wasser 24 h unter Vakuum bis zu einem Enddruck von 0.14 mbar ausgeheizt. Im Partialdruckbereich p/p_0 zwischen 0.05 und 0.35 wurde nach BET die spezifische Oberfläche mit dem entsprechenden Softwarepaket der Firma *Quantachrome* ermittelt. Die Reproduzierbarkeit der BET-Bestimmung wurde durch Wiederholungsmessungen geprüft. Die Abweichung der einzelnen Messungen betrug zwischen 1 und $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und sind somit gut reproduzierbar.

4.3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Für die Messung der halbquantitativen Elementverteilung mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird gemörserter, 24 h bei 120°C vorgetrocknete Vollkatalysator eingesetzt. Die Analyse erfolgt am S8 TIGER der Firma *Bruker* (Arbeitskreis Prof. *R. Ferreira Mählmann*, TU Darmstadt) mit der Methode Quant-ExpressTM. Die Reproduzierbarkeit der Messung wurde anhand einer Doppelmessung einer Probe bestimmt. Die absolute Abweichung zweier Messungen liegt für die Vergiftungselemente Phosphor, Schwefel, Chlor, Kalium, Calcium und Zink bei 0.05 Gew.-% und ist somit gut reproduzierbar.

4.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Übersichtsaufnahmen der Katalysatorschnitte wurden Schliffproben angefertigt. Die Präparation der Schliffproben erfolgte durch Einbettung in Araldite 502. Hierzu wurde der Harz vor dem Härten mit, unter Molekularsieb (Porenweite 3 Å) getrocknetem, Aceton im Verhältnis 1 : 1 verdünnt und unter Vakuum in die Probe infiltriert. Nach Verdampfen des Acetons für 12 h wurde die mit Harz infiltrierte Probe bis zu 24 h bei 60°C ausgehärtet. Die eingebetteten Proben wurden mit SiC-Schleifpapier poliert, in Leitsilber auf den Probenhalter befestigt und Kohlenstoff aufgedampft, um Aufladungseffekte zu minimieren.

Zusätzlich wurden Ultramikrotom-Schnitte angefertigt. Hierzu wurde ein etwa 1.5 cm langes Stück einer Kanalecke mit Araldite 502 im Vakuum infiltriert und für bis zu 24 h bei 60°C ausgehärtet. Nach dem Schneiden im Ultramikrotom mit einer Diamantklinge erfolgte eine direkte Überführung der Schnitte auf ein Kupfernetz für rasterelektronenmikroskopische und transmissionselektronische Untersuchungen. Die Schnittdicke betrug etwa 100 nm.

Die Untersuchung der Schliffproben erfolgte an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) DSM 962 der Firma *ZEISS* und die Untersuchung der Ultramikroton-Schnitte an einem ESEM (environmental scanning electron microscope) der Firma *FEI*, Quanta 200 FEG (Arbeitskreis Prof. *S. Weinbruch*, TU Darmstadt), welches aber ausschließlich im Hochvakuum betrieben wurde. Beide Geräte verfügen über einen energiedispersiven Röntgendetektor (EDX-Detektor).

4.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Detailaufnahmen der Edelmetallpartikel wurden anhand der bereits rasterelektronenmikroskopisch untersuchten Ultradünnschnitten angefertigt (Probenpräparation siehe Kapitel 4.3.4). Die Untersuchungen erfolgten an einem *Philips* CM 200 Transmissionselektronenmikroskop (TEM), welches bis zu einer maximalen Arbeitsspannung von 200 kV betrieben werden kann. Eine LaB₆-Kathode dient bei diesem Gerät als Elektronenquelle und es ist mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX-Detektor) ausgestattet, der die Bestimmung der Elementzusammensetzung der Probenstelle ermöglicht.

4.3.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Der Katalysatoreintritt (Probenstelle A, vergleiche Abbildung 4.1, Seite 5) der vorkonditionierten Referenz, des straßengealterten und des äquivalent zu 100000 km prüfstandsgealterten Katalysators wurde mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (x-ray absorption spectroscopy: XAS) untersucht. Diese Messungen fanden in Transmissionsgeometrie bei Raumtemperatur am Messplatz X1 des Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) am Protonenspeicherring DORIS III des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY), Forschungszentrum der Helmholtz-Gesellschaft, in Hamburg statt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software WinXAS[®] unter Glättung der Spektren mittels Fouriertransformation in zehn Iterationsschritten.^[92] Der gemörserte Vollkatalysator wurde hierzu mit Polyethylen als Binde- und Verdünnungsmittel verrieben und in einer Pressmatrize (Ø 12 mm) zu einem Pellet verpresst. Die Absorptionsspektren wurden energiekalibriert an

der Palladium *K*-Kante ($E_0 = 24.350$ keV) in einem Energiebereich von 24.100 eV bis 25.350 eV aufgenommen. Aufgrund der sehr geringen Edelmetallbeladung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatorproben (vergleiche Kapitel 3.1, Seite 4) wurden als Vergleichssysteme einerseits eine Pd(0)-Folie, andererseits ein Modellkatalysator mit einer Beladung von 2 Gew.-% Pd/ γ -Al₂O₃ eingesetzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zuerst die in dieser Arbeit ermittelten Performancetestergebnisse der kommerziellen straßen- und prüfstandsgealterten Dreiwegekatalysatoren vorgestellt und diese unter Einbezug der strukturellen Untersuchungen zum Alterungsverhalten diskutiert.

5.1 Performancetestergebnisse der gealterten Dreiwegekatalysatoren

5.1.1 NEDC-Testergebnisse

Die Performance der prüfstandsgealterten Katalysatoren wurde am Rollenprüfstand der *Adam Opel AG* nach dem NEDC getestet (vergleiche mit Kapitel 3.2 und 4.2). In Abbildung 5.1 sind die NEDC-Ergebnisse der 940°C-Prüfstandsalterung über die Fahrstrecke aufgetragen. Um alle drei Schadstoffkomponenten HC, CO und NO_x aufgrund ihrer unterschiedlichen Konzentrationen in einem Diagramm darstellen zu können, werden im Folgenden die CO-Emissionen der NEDC-Testergebnisse um den Faktor 10 reduziert in den Abbildungen dargestellt. Zum Vergleich wurde in Abbildung 5.1 die 2000 km auf der Straße vorkonditionierte Referenz (grün) bei einer Alterungsdauer von 0 h aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass über eine Dauer von 300 h nur minimale Änderungen der Performance bezüglich der Abgaskomponenten HC und CO und keine Änderung der Performance bezüglich NO_x im Rahmen der Fehlergenauigkeit auftreten. Die EURO IV-Abgasgrenzwerte (siehe Beschreibung Abbildung 5.1) werden deutlich unterschritten (vergleiche Tabelle 1.1, Seite 1).

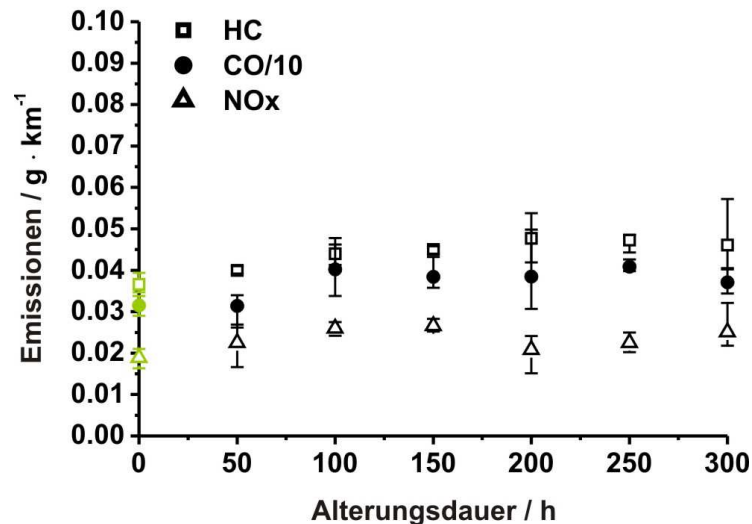


Abbildung 5.1: NEDC-Ergebnisse der 940°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz (grün). Zur besseren Übersicht wurden die CO-Emissionen durch einen Faktor 10 dividiert (CO/10) dargestellt. EURO IV-Abgasgrenzwerte: HC = 0.1 g · km⁻¹; CO = 1.0 g · km⁻¹; NOx = 0.08 g · km⁻¹.

Die Katalysatoren, die bei einer Alterungstemperatur von 990°C gealtert wurden, zeigen eine Verschlechterung der HC-Emissionen. Diese Verschlechterung lässt sich durch eine Gerade beschreiben (siehe Abbildung 5.2). Die CO-Emissionen zeigen eine absolute Verschlechterung gegenüber der Referenz um 67 % auf etwa 50 % des EURO IV-Grenzwertes (vergleiche Tabelle 1.1, Seite 1). Analog zur Niedrigtemperaturalterung bei 940°C tritt bei 990°C Alterungstemperatur keine signifikante Verschlechterung der NO_x-Emissionen über die Alterungsdauer auf. Eine berechnete Alterungsdauer, die einer 100000 km Straßenalterung entspricht, liegt im Bereich von 300 h für eine Temperatur von 990°C oder 220 h bei einer Temperatur von 1020°C.^[93] In Abbildung 5.2 werden die NEDC-Ergebnisse des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators (orange) dem 100000 km straßengealterten Katalysator DVS (violett) gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der Testergebnisse bestärken die Annahmen der künstlichen Motorprüfstandsalterung von *GMPT* (vergleiche Kapitel 1).

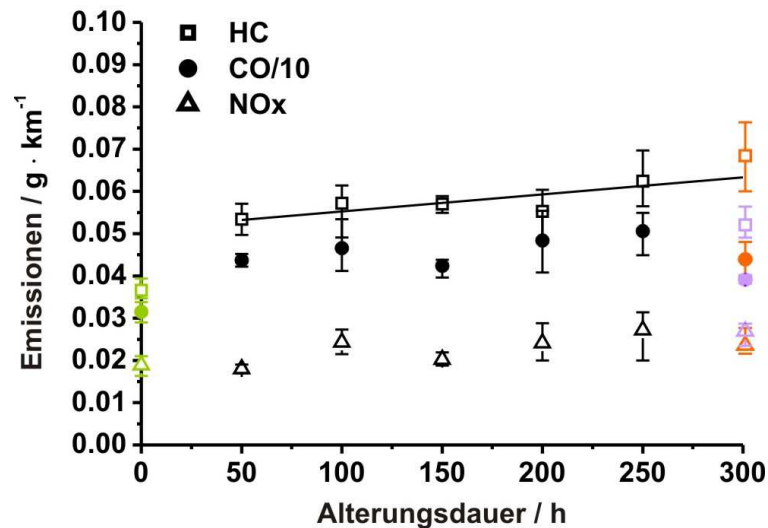


Abbildung 5.2: NEDC-Ergebnisse der 990°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz (grün) und straßengealterten Katalysator DVS (violett); linearer Fit der HC-Emissionen: $y = 4.02 \cdot 10^{-5} x + 0.05$, $R = 0.81$. Zur besseren Übersicht wurden die CO-Emissionen durch einen Faktor 10 dividiert (CO/10) und der 300 h 990°C gealterter Katalysator in orange dargestellt. EURO IV-Abgasgrenzwerte: HC = $0.1 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$; CO = $1.0 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$; NOx = $0.08 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$.

Erst ab einer Alterungstemperatur von 1020°C kann eine deutliche Verschlechterung der Abgasmessergebnisse verzeichnet werden. Mathematisch kann der HC- und CO-Emissionsanstieg durch Geradengleichungen beschrieben werden (siehe Abbildung 5.3). Absolut tritt für den 300 h gealterten Katalysator (braun) eine Zunahme der unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Vergleich zur Referenz (grün) von 37 % auf 83 % bezüglich des EURO IV-Limits auf. Für Kohlenmonoxid erhöhen sich die Emissionen um 23 %-Punkte auf 55 % des Grenzwertes. Die NO_x-Emissionen steigen moderat von 24 % auf 38 % des Grenzwertes. In Abbildung 5.3 sind wiederum die Messergebnisse des straßengealterten Katalysators, diesmal aufgrund der erhöhten Alterungstemperatur mit einer rechnerischen Alterungsdauer von ungefähr 200 h in violett aufgetragen (vergleiche vorhergehenden Abschnitt und Literatur^[93]). Deutlich erkennbar stimmen die Abgastestergebnisse der Prüfstandsalterung bezüglich der NO_x-Emissionen gut mit der 100000 km Straßenalterung (violett) überein, HC- und CO-Emissionen von DVS werden durch eine 200 h Prüfstandsalterung überhöht abgebildet und somit entspricht DVS eher einer Alterungsdauer von 150 h bei einer Temperatur von 1020°C.

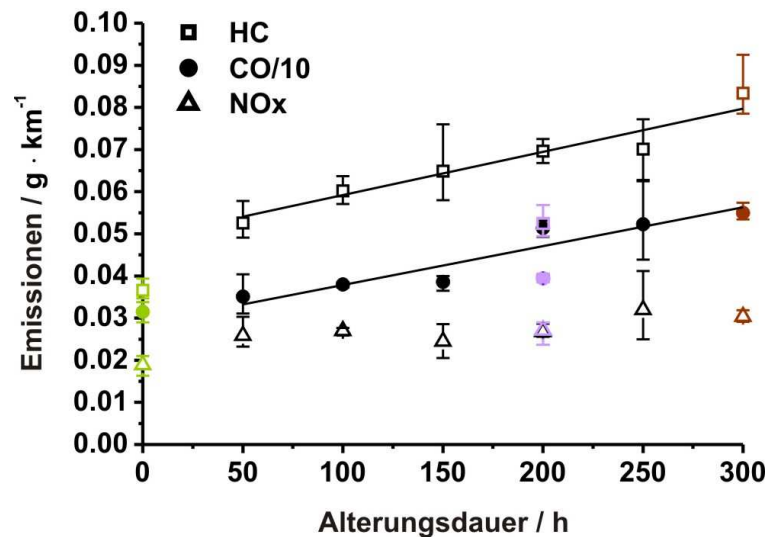


Abbildung 5.3: NEDC-Ergebnisse der 1020°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz (grün) und straßengealterten Katalysator DVS (violett); linearer Fit der HC-Emissionen $y = 1.03 \cdot 10^{-4} x + 0.05$, $R = 0.97$, linearer Fit der CO/10-Emissionen $y = 9.22 \cdot 10^{-5} x + 0.03$, $R = 0.93$. Zur besseren Übersicht wurden die CO-Emissionen durch einen Faktor 10 dividiert (CO/10) und der 300 h 1020°C gealterter Katalysator in braun dargestellt. EURO IV-Abgasgrenzwerte: HC = $0.1 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$; CO = $1.0 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$; NOx = $0.08 \text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$.

5.1.2 Bestimmung des Anspringverhaltens

Das Anspringverhalten gibt die Konvertierung der Schadkomponenten bezüglich der Abgastemperatur wieder. Als light-off Temperatur (LO-Temperatur) oder Anspringtemperatur wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei der 50 % Konvertierung einer Schadkomponente erreicht wird. Auf die Ergebnisse der LO-Untersuchungen mit den in Kapitel 4.2 beschriebenen Testverfahren soll im Folgenden eingegangen werden.

Bei stöchiometrischen Abgasbedingungen kann aufgrund der hohen Konvertierungsrate für alle drei Schadkomponenten der 990°C-Alterung die LO-Temperatur bestimmt werden (siehe Abbildung 5.4), d.h. der Umsatz aller drei Schadkomponenten lag bei allen Katalysatoren oberhalb von 50 %. Für alle drei Emissionen weist die Katalysatormitte für den 150 h gealterten Katalysator eine höhere Anspringtemperatur und somit eine größere thermische Belastung als für den Katalysatoreintritt auf. Beispielsweise liegt die LO-Temperatur für die HC-Emissionen in der Mitte 24 K höher als am Katalysatoreintritt, der eine LO-Temperatur von 334°C aufweist. Bei einer doppelt so langen Alterungsdauer von 300 h dreht sich dieses Verhalten um und der Katalysatoreintritt besitzt bezüglich der Mitte eine z.B. für HC 33°C höhere Anspringtemperatur. Der straßengealterte Katalysator DVS zeigt ein ähnliches Verhalten wie der 150 h gealterte Katalysator, nur mit einer für HC um etwa 15°C niedrigeren

LO-Temperatur. Die LO-Temperaturen für CO der einzelnen Bohrkerne unterscheiden sich nicht stark von den ermittelten LO-Temperaturen für HC, letztere liegen nur etwa 10°C bis 25°C oberhalb derjenigen für CO. Die NO_x-Performance von DVS und des 150 h gealterten Katalysators stimmen bezüglich der Katalysatormitte überein, am Eintritt liegt DVS 10°C höher. Auffällig ist auch, dass das 100000 km prüfstandgealterte Äquivalent in der Mitte und DVS am Eintritt eine identische LO-Temperatur von 322°C besitzen.

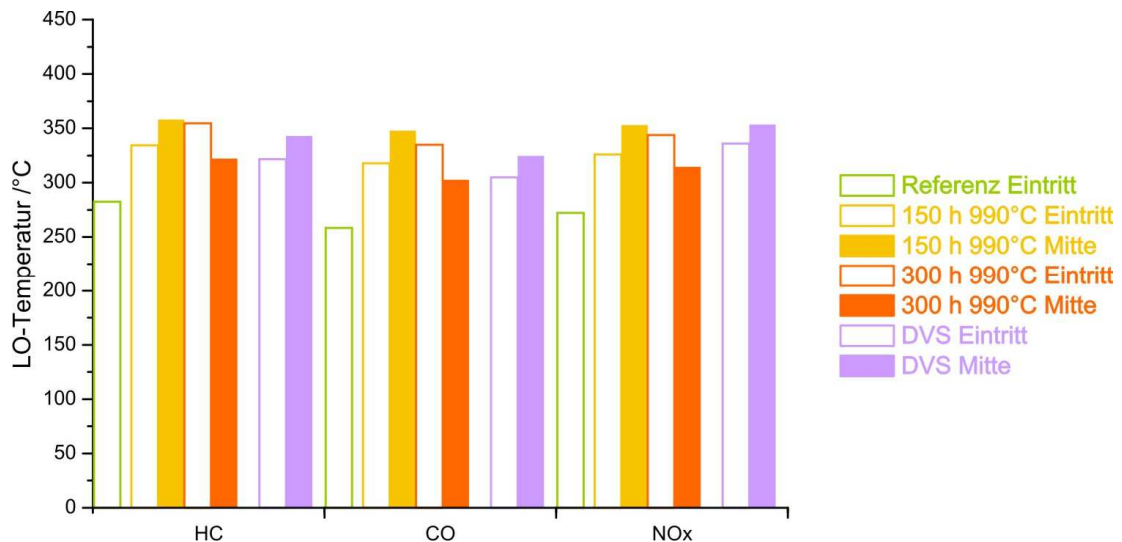


Abbildung 5.4: Unter stöchiometrischen Abgasbedingungen am Synthesepfstand ermittelten LO-Temperaturen der 990°C-Pfstandsalterung im Vergleich mit Referenz (grün) und DVS (violett).

Nach 1020°C-Alterung unter stöchiometrischen Abgasbedingungen steigt, wie man vermuten würde, die LO-Temperatur für HC, CO und NO_x mit steigender Alterungsdauer an (siehe Abbildung 5.5). Die Proben mit einer Alterungsdauer von 150 h und 250 h unterscheiden sich für alle drei Schadstoffkomponenten nicht stark voneinander, die LO-Temperatur bezüglich CO ist etwa 10°C kleiner als diejenige für HC oder NO_x an der identischen Probenstelle. Im Gegensatz zur vorher diskutierten 990°C-Alterung ist bei der Hochtemperaturalterung bei allen drei Schadstoffkomponenten der Trend zu sehen, dass die LO-Temperatur am Katalysatoreintritt kleiner ist als in der Katalysatormitte. Aufgrund der höheren thermischen Belastungen resultieren im Gegensatz zur 990°C-Alterung deutlich höhere LO-Temperaturen für alle Komponenten: Betrachtet man exemplarisch den Eintritt für 300 h so liegt bei der 1020°C-Alterung die LO-Temperatur für HC bei 397°C und somit 42°C höher als bei der 990°C-Alterung. Am deutlichsten ist die thermische Schädigung aber an der 300 h gealterten Katalysatormitte der 1020°C-Alterung zu erkennen: Hier betragen die LO-

Temperaturen für HC 410°C, für CO 424°C und für NO_x sogar 446°C und liegen somit über 100°C oberhalb der LO-Temperaturen an der gleichen Probenstelle für die 990°C-Alterung (HC 322°C, CO 303°C und NO_x 315°C).

Im Gegensatz zu den in Kapitel 5.1.1 diskutierten NEDC-Ergebnissen bildet die 1020°C-Prüfstandsalterung die LO-Testergebnisse von DVS überhöht ab, dafür wird aber der Ort der thermischen Schädigung (Eintritt stärker thermisch geschädigt als Katalysatormitte) erwartungsgemäß und im Gegensatz zum 300 h 990°C gealterten Katalysator für alle Laufzeiten analog dem DVS-Katalysator ermittelt. Für das Ansprungsverhalten von HC und CO wird bei der 150 h 1020°C-Prüfstandsalterung eine um 30°C höhere LO-Temperatur sowohl für den Eintritt (Stelle A) als auch für die Mitte (Stelle D) ermittelt. Das Ansprungsverhalten bezüglich der NO_x-Emissionen wird hingegen gut abgebildet, hier beträgt der Unterschied zwischen Prüfstand- und DVS-Straßenalterung nur 10°C.

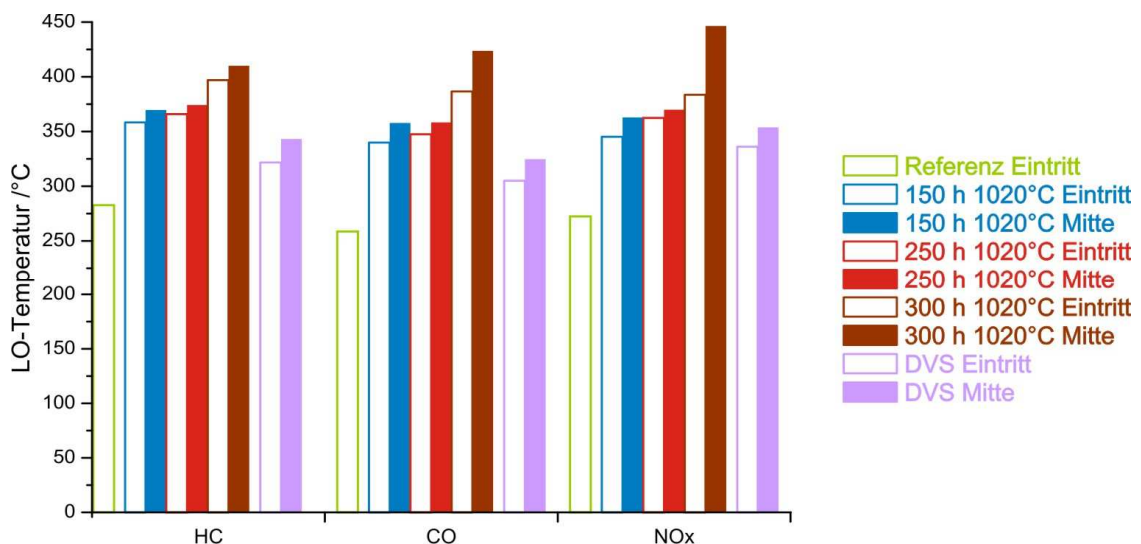


Abbildung 5.5: Unter stöchiometrischen Abgasbedingungen am Synthesepfand ermittelten LO-Temperaturen der 1020°C-Prüfstandsalterung im Vergleich mit Referenz (grün) und DVS (violett).

5.1.3 Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit (OSC)

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wird zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit (oxygen storage capacity: OSC) an den Bohrkernen die Reduktion eines vollständig oxidierten Bohrkernes mit Hilfe von Wasserstoff durchgeführt. Die Quantifizierung der Speicherkapazität erfolgt durch die Integration des gebildeten Wassers über die Zeit. In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der OSC-Messungen der 990°C-Alterung im Vergleich zur

vorkonditionierten Referenz (grün) und dem straßengealterten Katalysator DVS (violett) aufgezeigt. Mit steigender Messtemperatur nimmt die OSC leicht zu und erreicht bei hohen Temperaturen ein Maximum. Dies ist auf eine Stofftransportlimitierung zurückzuführen. Die Referenz (grün) besitzt unabhängig von der Messtemperatur am Katalysatoreintritt pro Bohrkern eine Einspeicherung von 17 mg bzw. 18 mg Sauerstoff pro Bohrkern (siehe Abbildung 5.6). Nach 150 h bei 990°C (gelb) fällt die Kapazität am Eintritt für eine Messtemperatur von 450°C um 36 % auf 11 mg ab. Nach weiteren 150 h wird für den Eintritt (□ orange) eine Kapazität von 10 mg gemessen. In Einklang mit den LO-Ergebnissen der 150 h 990°C gealterten Probe (gelb), bei der für die Katalysatormitte eine größere LO-Temperatur als für den Katalysatoreintritt ermittelt wurde, wird bezüglich der Speicherkapazität am Eintritt eine höhere OSC als in der Mitte gemessen. Dies zeigt wiederum die höhere thermische Belastung der Katalysatormitte an. Die 300 h gealterte Probe (orange) verhält sich erwartungsgemäß ebenfalls analog den LO-Ergebnissen: Die Katalysatormitte besitzt eine um ein Sechstel größere OSC als der Katalysatoreintritt. Der straßengealterte Katalysator (violett) weist gleiches Verhalten wie die 150 h gealterte Probe (gelb) auf, nur dass bezüglich der Referenz eine sehr geringe Schädigung der Sauerstoffspeicherfähigkeit zu verzeichnen ist. Für 450°C besitzt DVS (violett) eine Sauerstoffspeicherfähigkeit von 13 mg bzw. 14 mg, dies liegt deutlich oberhalb des 100000 km prüfstandsgealterten Äquivalents (orange).

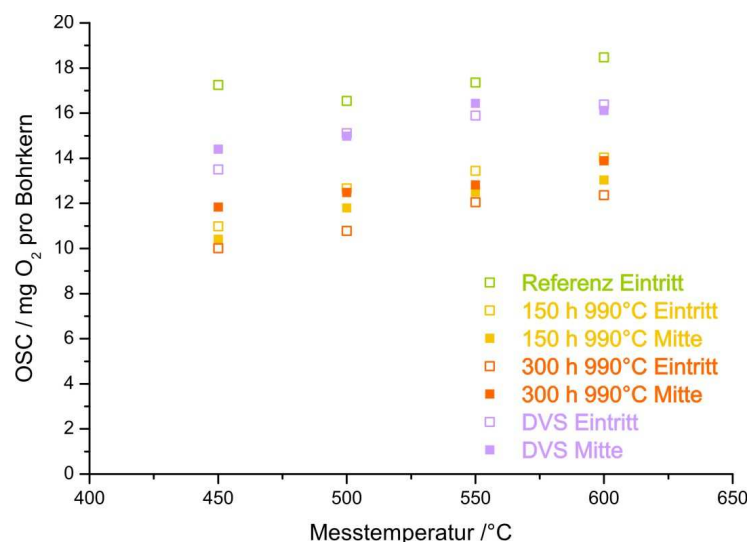


Abbildung 5.6: Ergebnisse der OSC-Untersuchungen für die 990°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur Referenz (grün) und DVS (violett).

Ein Einfluss der Alterungstemperatur macht sich erst ab einer Alterungsdauer von über 150 h bemerkbar (siehe Abbildung 5.7). Der 150 h gealterte Katalysator (gelb bzw. blau) besitzt unabhängig von der Alterungstemperatur identische Einspeicherkapazitäten. Dies gilt sowohl für den Katalysatoreintritt als auch für die Mitte. Mit höherer Alterungsdauer nimmt die OSC ab und der Eintritt zeigt eine niedrigere Speicherfähigkeit als die Mitte des Katalysators. Für die 300 h bei 1020°C gealterte Probe (braun) bei einer Messtemperatur von 450°C besitzt der Eintritt z.B. eine OSC von 7 mg und die Mitte 9 mg.

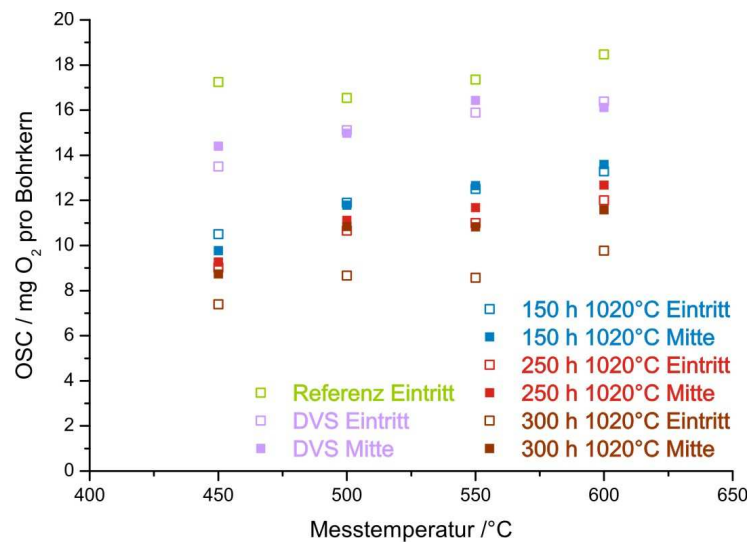


Abbildung 5.7: Ergebnisse der OSC-Untersuchungen für die 1020°C-Prüfstandsalterung im Vergleich zur Referenz (grün) und DVS (violett).

5.1.4 Zusammenfassung der Performancetestergebnisse

Sowohl die Abgastestergebnisse des straßengealterten Katalysators DVS als auch die der prüfstandsgalterten Katalysatoren liegen innerhalb der EURO IV-Norm mit einem deutlichen Abstand zu den gesetzlich festgelegten Grenzwerten. Somit besteht ein Einsparpotential an Edelmetall für die in dieser Arbeit betrachteten Katalysatoren, entwickelt für die EURO IV-Norm. Die gealterten Katalysatoren überschreiten die reinen Abgasgrenzwerte der EURO V- und EURO VI-Norm nicht. Für letztgenannte Grenzwerte werden aber auch Partikelmassen im Abgasstrom reglementiert. Da Bestimmungen der Partikelmasse im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden, muss dies vor einem möglichen Einsatz in Fahrzeugen, die die EURO V- und EURO VI-Norm erfüllen sollen, geprüft werden.

Die Katalysatorentwicklungen für das Modelljahr 2006 könnten, wenn die Partikelgrenzwerte eingehalten werden würden, anhand der Abgastestergebnisse in einem Serienfahrzeug, welches für die EURO VI-Norm ausgelegt ist, eingesetzt werden.

Im untersuchten Zeitfenster und Temperaturbereich der Prüfstandsalterung kann für die Alterung bei 940°C kein Einfluss der Alterungsdauer auf die Testergebnisse verzeichnet werden. Hingegen kann für die Alterungen bei 990°C und 1020°C ein linearer Verlauf der HC-Emissionszunahme mit der Alterungsdauer festgestellt werden. Die CO-Konzentration steigt mit der Alterungsdauer bei der 1020°C-Alterung analog zu den unverbrannten Kohlenwasserstoffen ebenfalls linear an. Die NO_x-Konzentration ist unter den betrachteten Reaktionsbedingungen kaum beeinflusst. Bezüglich der Temperatur kann erwartungsgemäß eine Verschlechterung der Abgastestergebnisse mit steigender Alterungstemperatur verzeichnet werden. Generell spiegeln die Abgastestergebnisse der Prüfstandsalterungen bezüglich der NO_x-Emissionen die Testergebnisse der Straßenalterung wider, HC- und CO-Emissionen der Straßenalterung werden durch die prüfstandsgealterten Katalysatoren aber überhöht abgebildet.

Eine umfangreiche Studie der Performance von 48 straßengealterten Dreiwegekatalysatoren führte *Zhao et al.* durch.^[94] Es zeigte sich im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit bis 200000 km Laufleistung kein Trend der LO-Temperaturen und einen deutlichen Einbruch des NO_x-Umsatz unter stöchiometrischen Abgasbedingungen mit steigender Fahrstrecke. Dies führen die Autoren auf die Rhodium-Aktivität zurück. Rhodium reagiert mit dem Washcoat und bildet Aluminate^[6] oder kann durch Oxidation zum RhO₂ inaktiviert werden.^[95] Anhand der Gegenüberstellung dieser beiden Untersuchungen an kommerziellen Dreiwegekatalysatoren wird deutlich, dass die Einflussfaktoren auf die Desaktivierung vielschichtig sind, so dass das Desaktivierungsergebnis offensichtlich nicht nur einem sondern mehreren Einflussfaktoren (Katalysatorformulierung und –herstellungsprozess, Fahrverhalten, Motorgröße und –typ, Öl- und Kraftstoffadditive, Fahrstrecke) abhängt.^[25]

In der Katalyse allgemein, mithin auch in der Autoabgaskatalyse, spielt die Temperatur eine wichtige Rolle: Generell besitzt eine irreversibel ablaufende Reaktion einen sigmoidalen Umsatz-Temperaturverlauf.^[15] Im Betrieb eines Dreiwegekatalysators gibt es gute Gründe (Temperaturprofil, Emissionsausstoß und Verweilzeit) den light-off (den Punkt bei dem aufgrund der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der

Umsatz durch eine minimale Temperaturerhöhung schlagartig zunimmt^[15]) nahe am Katalysatoreintritt auszulegen, anstatt eine nachgelagerte Umsetzung am Ende des Katalysator vorzusehen.^[96, 97] Ein light-off am Katalysatoreintritt oder in der Mitte des Monolithen führt zu besseren Konvertierungsraten, da aufgrund des Temperaturanstieges die Reaktion beschleunigt wird.^[15]

Zusammenfassend kann für die vorliegende Arbeit festgehalten werden, dass die 990°C-Prüfstandsalterung das LO-Verhalten des DVS-Katalysators bezüglich des Temperaturniveaus gut, aber der Ort des LO ungenügend durch die Prüfstandsalterung abgebildet wird. Hierbei wird davon ausgegangen, dass bei einer niedrigen LO-Temperatur eine nur geringe thermische Schädigung vorlag. Im straßengealterten System DVS tritt in der Mitte eine höhere LO-Temperatur als am Katalysatoreintritt auf, beim prüfstandgealterten Pendant ist ein umgekehrtes Verhalten zu beobachten. Die ermittelten LO-Temperaturen für Katalysatoreintritt und Mitte der 1020°C-Alterung liegen sowohl für die 150 h als auch für die 250 h Alterung oberhalb der gemessenen Temperaturen des DVS-Katalysators.

Im Einklang mit den LO-Ergebnissen bildet die Prüfstandsalterung die Resultate der OSC-Ergebnisse des straßengealterten Katalysators ungenügend ab, die OSC für DVS ist deutlich höher als die für das prüfstandgealterte Pendant. Die ermittelten Sauerstoffspeicherfähigkeiten für die vorkonditionierte Referenz von 17 mg O₂ pro Bohrkern bzw. 110 μmol O₂ · g⁻¹_{Kat} stehen in Einklang mit der Literatur für ungealterte kommerzielle Dreiwegekatalysatoren.^[98] Mit ansteigender Messtemperatur nimmt die ermittelte OSC zu, dies lässt sich durch die temperaturabhängige Zunahme der Sauerstoffdiffusion im Cer/Zirkonoxid erklären.^[98] Die gemessene OSC zwischen Katalysatoreintritt und –mitte weichen nur im geringen Maße voneinander ab, außer bei den prüfstandgealterten Katalysatoren mit einer Alterungsdauer von 300 h. Bei diesen Proben zeigt der Katalysatoreintritt eine geringere OSC als die Katalysatormitte. Für die 990°C-Alterung steht dies im Einklang mit der LO-Temperatur und zeigt erwartungsgemäß eine hohe thermische Schädigung des Katalysatoreintritts.

Im Folgenden soll nun auf die strukturellen Ergebnisse, der in den Performancetests untersuchten Katalysatoren, anhand den in Kapitel 4.3 beschriebener Methoden eingegangen werden.

5.2 Strukturelle Untersuchungen zum Alterungsverhalten

Die strukturellen Untersuchungen wurden jeweils an den 300 h prüfstandsgealterten Katalysatoren mit einer Alterungstemperatur von 990°C bzw. 1020°C im Vergleich mit dem straßengealterten Katalysator DVS durchgeführt. Als Referenz diente der 2000 km straßengealterte Katalysator. Die Probenauswahl der gealterten Systeme stützt sich auf die Ergebnisse der Performancetests, da bei diesen Proben die größte Veränderung bezüglich der Referenz festgestellt wurde (siehe Kapitel 5.1.4). Für die strukturellen Untersuchungen wurden die bereits für die Performancetests verwendeten Bohrkern anhand der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methoden präpariert und charakterisiert (zur Probennahme vergleiche Abbildung 4.1). Besondere Beachtung wurde hierbei dem Katalysatoreintritt (Stelle A) geschenkt, da anhand der Performancetests eine stärker thermische Belastung am Katalysatoreintritt zu erwarten ist.

In Kapitel 3.6 wurde auf die möglichen Ursachen des Desaktivierungsverhalten von Dreiwegekatalysatoren eingegangen, in den folgenden Kapiteln 5.2.1 bis 5.2.4 soll nun anhand der oben beschriebenen gealterten Proben deren thermische Desaktivierung und die chemische Vergiftung dieser mit unterschiedlichen strukturellen Untersuchungsmethoden analysiert und diese mit der vorkonditionierten Referenz verglichen werden. Die thermische Desaktivierung wurde mittels Stickstoffsorption, Elektronenmikroskopie und Röntgenbeugung untersucht; letztere wurde ebenso zur Qualifizierung der chemischen Vergiftungselemente herangezogen. Die Quantifizierung der Vergiftung erfolgt mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse.

5.2.1 Stickstoffsorptionsergebnisse und deren Diskussion

Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, führt eine thermische Desaktivierung zum Verlust spezifischer Oberfläche. Für einen fabrikneuen Katalysator konnte eine spezifische Oberfläche von $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt werden (siehe Abbildung 5.8, schwarz). Schon nach einer Konditionierung im Fahrzeug bei einer Fahrstrecke von 2000 km (grün) kann eine Abnahme der BET-Oberfläche auf $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in der ersten Hälfte des Katalysators bzw. $31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die zweite Hälfte des Katalysators beobachtet werden. Dies ist augenscheinlich ein ungewöhnliches Messergebnis, da eine stärkere thermische Belastung und somit eine geringere spezifische Oberfläche am Katalysatoreintritt zu erwarten ist. Da in den

Performancetests die Mitte der Referenz im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurde, muss anhand der Sorptionsergebnisse geschlossen werden, dass die thermische Belastung eher im hinteren Teil des Katalysators stattgefunden hat.

Im Rahmen der Fehlergenauigkeit tritt für mittlere und hohe Alterungstemperaturen der prüfstandsgealterten Katalysatoren ein konstanter Verlauf der BET-Oberfläche über die Länge des Katalysators auf (vergleiche Kapitel 4.3.2, Seite 28). Für die 990°C-Alterung liegen die spezifischen Oberflächen bei $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für eine Alterungsdauer von 150 h (gelb) und 300 h (orange) (siehe Abbildung 5.8). Dies stellt für den Katalysatoreintritt eine Reduktion der aktiven Oberfläche bezüglich der Referenz um 35 % dar.

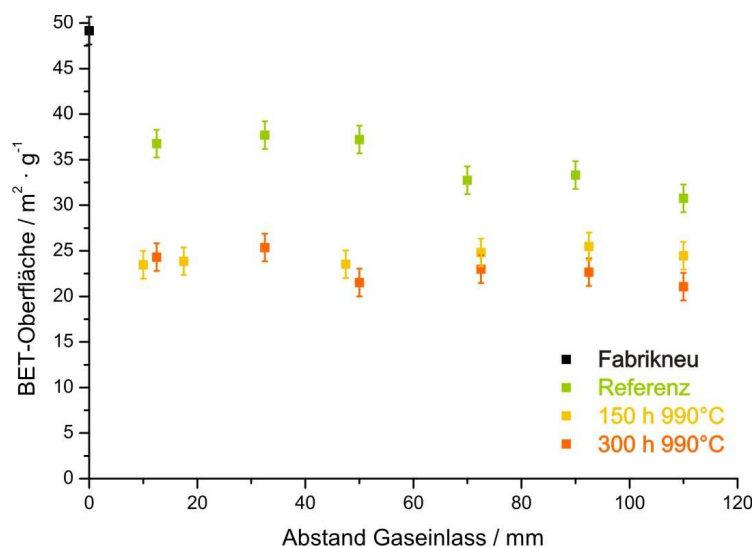


Abbildung 5.8: Ergebnisse der BET-Oberfläche über den Abstand zum Gaseinlass für die 150 h (gelb) und 300 h (orange) bei 990°C prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zu einem fabrikneuen Katalysator (schwarz) und der vorkonditionierten Referenz (grün).

Für die Hochtemperaturalterung ist eine absolute Abnahme von $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ zwischen den Proben mit 150 h (blau) und 300 h (braun) Alterungsdauer zu verzeichnen (siehe Abbildung 5.9). Bezüglich der Referenz (grün) wird durch eine 300 h-Alterung bei 1020°C die spezifische Oberfläche am Katalysatoreintritt sogar um bis zu 50 % reduziert.

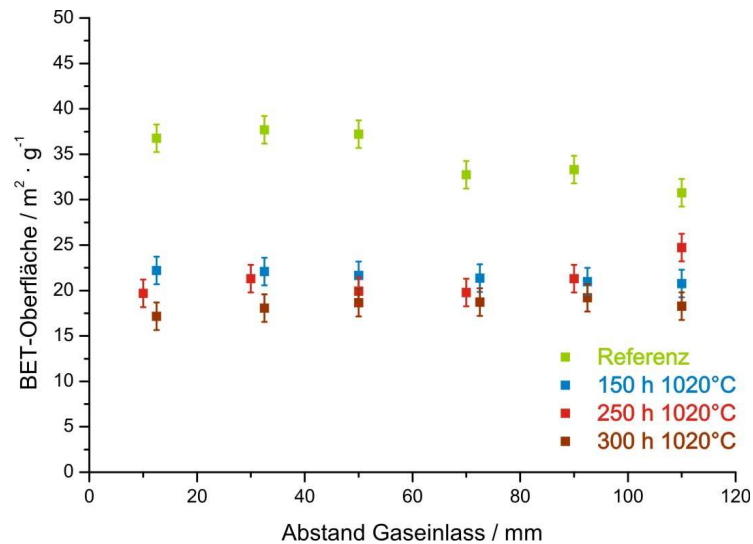


Abbildung 5.9: Ergebnisse der BET-Oberfläche über den Abstand zum Gaseinlass für die 150 h (blau), 250 h (rot) und 300 h (braun) bei 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz (grün).

Die BET-Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterstreichen diejenigen von *Fernandes et al.*^[99] Bei einer Alterungstemperatur von nur 900°C unter stöchiometrischen Abgasbedingungen stellten die Autoren an kommerziellen Palladium/Rhodium-Dreiwegkatalysatoren unabhängig von der Alterungsdauer (12 h bzw. 108 h) eine spezifische Oberfläche von etwa $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ fest. Dies stellt eine Reduktion zur ungealterten Probe von ebenfalls 50 % dar.

Der Vergleich des straßengealterten Katalysators DVS (lila) mit dem bei 990°C prüfstandsgealterten 100000 km Äquivalent (orange) zeigt für den Katalysatoreintritt und die zweite Hälfte des Katalysators eine gute Übereinstimmung der BET-Oberflächen (Abbildung 5.10). Zwischen 25 mm und 40 mm Abstand vom Gaseinlass besitzt DVS aber nur noch eine BET-Oberfläche von etwa $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Der longitudinale Verlauf der spezifischen Oberfläche durch den Katalysator in Strömungsrichtung zeigt deutlich, dass eine thermische Belastung bei dieser Straßenalterung nicht am Katalysatoreintritt sondern in der Mitte des Katalysators erfolgt.

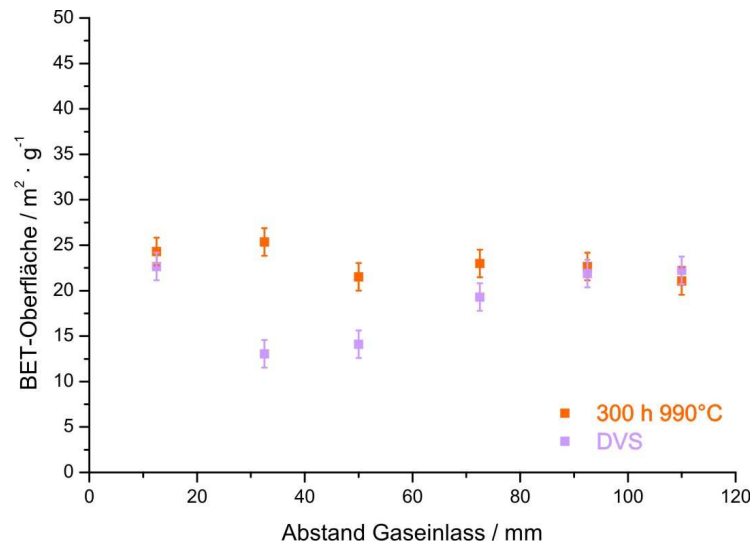


Abbildung 5.10: Ergebnisse der BET-Oberfläche über den Abstand zum Gaseinlass für den 300 h bei 990°C prüfstandsgealterten Katalysator (orange) im Vergleich zum 100000 km straßengealterten Katalysator DVS (lila).

5.2.2 Elektronenmikroskopische Ergebnisse zur Sinterung des Edelmetalls und deren Diskussion

Mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Untersuchungen soll der Einfluss der Alterungsmethode auf die Größenverteilung der Edelmetallpartikel Rhodium und Palladium untersucht werden. Aufgrund der sehr geringen Konzentration von Rhodium auf allen betrachteten Katalysatorproben wurden nur vereinzelt Rhodiumpartikel detektiert. Anhand dieser geringen Anzahl konnte keine Aussage über das Agglomerationsverhalten von Rhodium getroffen werden. Die vereinzelt gefundenen Partikeldurchmesser stimmen jedoch mit publizierten Durchmessern für gealterte kommerzielle Dreiwegekatalysatoren überein.^[88] Das Hauptaugenmerk in der vorliegenden Arbeit wurde aus diesem Grund auf das Agglomerationsverhalten von Palladium gelegt.

In Abbildung 5.11 ist beispielhaft eine TEM-Aufnahme eines sphärischen Palladiumpartikels des 300 h bei 990°C prüfstandsgealterten Katalysators (Probenstelle A) gezeigt (Palladiumpartikel: schwarzer Punkt in der Bildmitte).

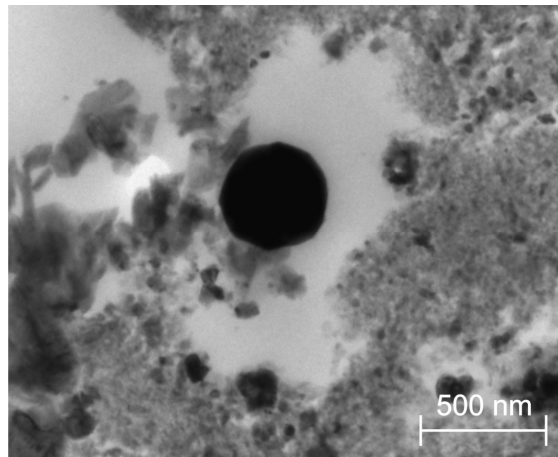


Abbildung 5.11: TEM-Abbildung eines Palladiumpartikels des 300 h bei 990°C prüfstandgealterten Katalysators (Probenstelle A).

Im Rahmen der REM-Untersuchungen ist auffällig, dass Palladium vornehmlich auf Aluminiumoxid und nicht auf dem Sauerstoffspeichermaterial Cer/Zirkonoxid gefunden wurde. Dies ist auf die Katalysatorherstellung zurückzuführen: Edelmetalle werden hierbei auf Trägeroxide fixiert, um Synergien zwischen beiden Komponenten zu nutzen oder Reaktionen zwischen Washcoatbestandteilen zu vermeiden.^[6] Palladium und Cer reagieren oft auch irreversibel unter Kapselung des metallischen Palladiums durch Legierungsbildung (vergleiche Kapitel 3.6.3).^[14] Weiterhin führt eine enge Träger-Palladium-Wechselwirkung zu einer Stabilisierung der Palladium(0)-Phase und verhindert die Oxidation des katalytisch aktiven Edelmetalls.^[100]

Die gealterten Proben wiesen aber teilweise im Gegensatz zu Abbildung 5.11 auch nicht sphärische Palladiumpartikel auf. Nach *Matyi* et al. kann der Partikeldurchmesser unterschiedlich definiert sein (vergleiche Abbildung 5.12).^[101] Hierbei beschreibt der *Martins*-Durchmesser die Länge der Kreissehne, die die Fläche des Partikels exakt halbiert (1). Nach *Ferets* ist der Durchmesser des Partikels der mittlere Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten der Projektion des Partikels (2). Das Kreisäquivalent ist der Durchmesser eines Kreises mit gleicher Fläche (3) bzw. das Kugeläquivalent ist der Durchmesser einer Kugel mit gleichem Volumen (4) des Partikels. Ebenso ist die Beschreibung des *Callipers*-Durchmesser (5) ein volumenbezogener Durchmesser des Partikels. Hierbei wird, wie mit einer Schieblehre, die maximale Länge des Partikels bestimmt.

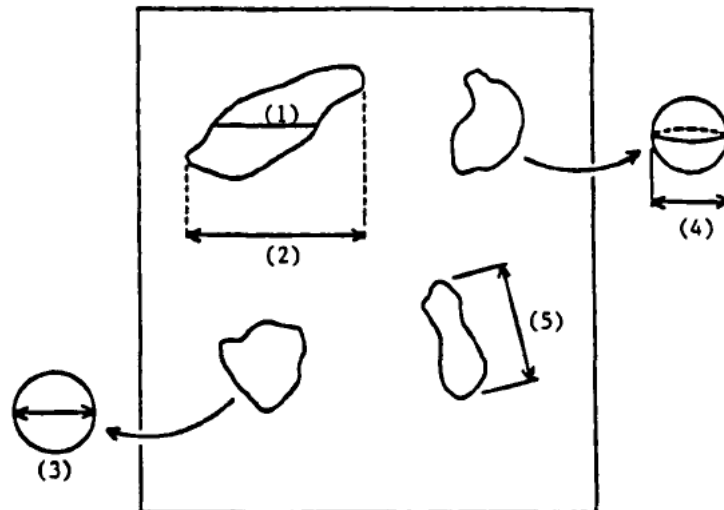


Abbildung 5.12: Definition von Partikeldurchmessern nach Matyi et al. (1: Martins-Durchmesser; 2: Ferets-Durchmesser; 3: Kreisäquivalent; 4: Kugeläquivalent; 5: max. Callipers-Durchmesser).^[101]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für sphärische Partikel der flächenbezogene Durchmesser (3) bestimmt. Für nicht sphärische Partikel hingegen die Schnittfläche dieser Partikel als Ellipsoid angenähert. Für die Partikelgrößenbestimmung wurde die Partikelausdehnung entlang der längsten Achse (analog (5) nur flächenbezogen) und rechtwinklig in einer Ebene dazu vermessen und aus den Halbachsen (a und b) nach Gleichung 5.1 die Fläche des Ellipsoids $A_{\text{Ellipsoid}}$ bestimmt. Die Auftragung erfolgte gegen den Partikeldurchmesser d der flächengleichen Kreisfläche A_{Kreis} . Je Probenstelle wurden in einer deskriptiven Statistik 125 Partikel ausgewertet.

$$A_{\text{Ellipsoid}} = \pi \cdot a \cdot b \hat{=} A_{\text{Kreis}} = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \quad (5.1)$$

Die Partikelgrößenverteilungen der Katalysatorproben können mit Hilfe der logarithmischen Normalverteilung (Gleichung 5.2) beschrieben werden.

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.2)$$

mit d = Partikeldurchmesser / nm

σ = Standardabweichung

μ = Erwartungswert

In einer solchen Verteilung lassen sich verschiedene Kennwerte definieren (vergleiche Abbildung 5.13): der Modus oder Modalwert gibt den häufigsten Wert der Verteilung an (a); der Median \tilde{x} , denjenigen Wert, bei dem die Verteilung in zwei Hälften geteilt wird, bzw. die Fläche unter der Kurve halbiert wird (b); und das arithmetische Mittel \bar{d} (c) nach Gleichung 5.3.

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (5.3)$$

Bei einer symmetrischen Verteilung fallen Modus, Median und arithmetisches Mittel auf einen Wert zusammen, bei einer unsymmetrischen zeigen sie, wie in Abbildung 5.13 am Beispiel einer rechtsschiefen Verteilung zu erkennen, unterschiedliche Werte.

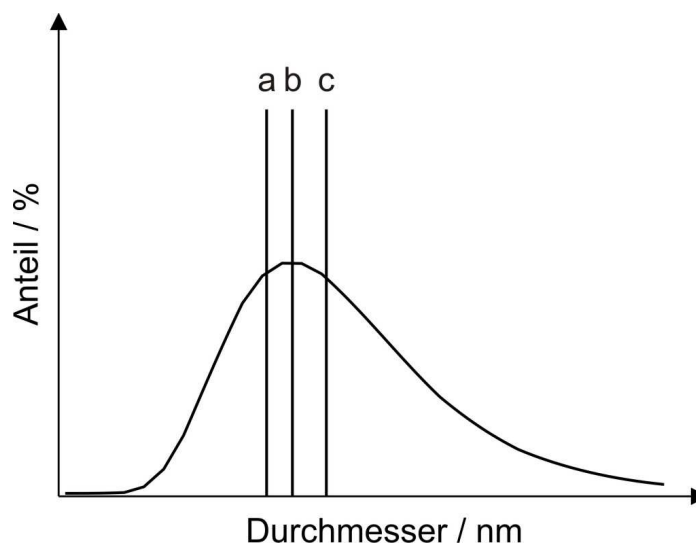


Abbildung 5.13: Rechtsschiefe Partikelgrößenverteilung mit a: Modus, b: Median und c: arithmetisches Mittel (Bei einer linksschiefen Partikelgrößenverteilung gilt die folgende Reihenfolge: arithmetischer Mittelwert < Median < Modus).^{nach [102]}

Abbildung 5.14 zeigt die Partikelgrößenverteilungen der mittels REM untersuchten Katalysatorproben. Die Verteilungen lassen sich gut an eine LogNormal-Funktion (siehe Gleichung 5.2) anpassen.

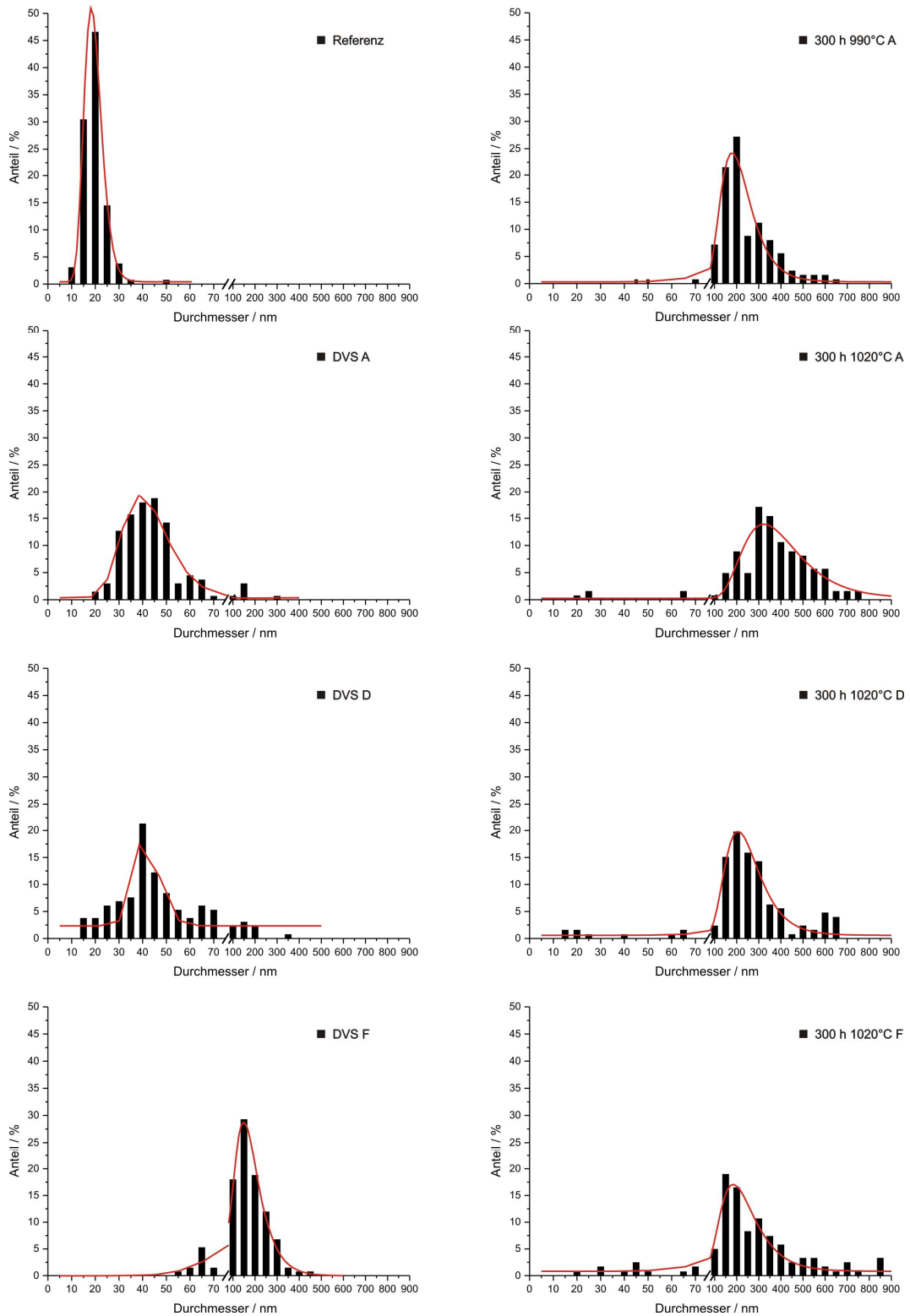


Abbildung 5.14: Partikelgrößenverteilung der vorkonditionierten Referenz, des straßengealterten Katalysators DVS und der bei 990°C und 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren; die rote Linie zeigt die LogNormal-Funktion nach Gleichung 5.2. Zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung wurde der Bereich zwischen 75 und 100 nm Durchmesser der x-Achse herausgelassen und die Skalierung vor und nach der Auslassung angepasst.

Die Mittelwerte der Verteilungen nach Gleichung 5.3 und die Medianwerte der Partikelgrößenverteilung wurden bestimmt und sind der besseren Übersicht halber in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Arithmetische Mittelwerte \bar{d} und Mediane \tilde{x} der vorkonditionierten Referenz, des straßengealterten Katalysators DVS und der bei 990°C und 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren.

#	Probe	\bar{d} / nm	\tilde{x} / nm
1	Referenz (Stelle A)	19 ± 0.5	20
2	300 h 990°C (Stelle A)	206 ± 6	180
3	300 h 1020°C (Stelle A)	376 ± 14	290
4	300 h 1020°C (Stelle D)	237 ± 6	190
5	300 h 1020°C (Stelle F)	220 ± 9	175
6	DVS (Stelle A)	42 ± 1	40
7	DVS (Stelle D)	42 ± 1	40
8	DVS (Stelle F)	171 ± 3	120

Wie anhand von Abbildung 5.13 verdeutlicht werden sollte, sind die arithmetischen Mittelwerte bei einer rechtsschiefen Verteilung größer als die Mediane. Dies findet sich bis auf eine Ausnahme in den elektronenmikroskopisch untersuchten Katalysatorproben wieder (vergleiche Tabelle 5.1). Einzige Ausnahme zeigt die vorkonditionierte Referenz (Eintrag 1 in Tabelle 5.1), hier sind arithmetischer Mittelwert und Median nahezu gleich. Bei einer unsymmetrischen monomodalen Verteilung beschreibt der Median der betrachteten Verteilung die mittlere Partikelgröße besser, da dieser näher am Maximum der Verteilung liegt (vergleiche auch ^[102]). Somit werden die häufigsten Partikeldurchmesser nahe des Maximums der Verteilung höher gewichtet als die weniger häufig vorkommenden Partikeldurchmesser in den Randbereichen der Verteilung. Zur Berechnung des arithmetischen Mittelwertes der Verteilung werden alle Partikeldurchmesser gleich gewichtet, somit ist bei

einer unsymmetrischen Verteilung der Mittelwert weiter vom Maximum der Verteilungskurve entfernt. Für die weitere Diskussion der elektronenmikroskopischen Ergebnisse zur Sinterung des Edelmetalls Palladium werden die Mediane der ermittelten Partikelgrößenverteilungen verwendet.

Betrachtet man die Palladiumpartikelgrößenverteilung am Katalysatoreintritt (Stelle A) unter Variation der Alterungstemperatur und des Alterungsverfahrens mittig in Gasflussrichtung, zeigt die vorkonditionierte Referenz eine schmale und symmetrische Partikelverteilung (siehe Abbildung 5.15, grün). Der Median und das arithmetische Mittel dieser Verteilung fallen zusammen. Das Maximum der Verteilung bei 20 nm zeigt, dass bereits durch die Konditionierung im Fahrzeug eine Sinterung des Palladiums am Eintritt stattgefunden hat. Den gealterten Katalysatoren ist gemein, dass erwartungsgemäß die Partikelgrößenverteilung verbreitert und zu größeren Durchmessern verschoben ist. DVS weist bezüglich der Referenz eine breitere Verteilung auf (violett), der mittlere Partikeldurchmesser liegt bei 40 nm. Die prüfstandsgealterten Katalysatoren zeigen hingegen deutlich höhere mittlere Partikeldurchmesser. Diese liegen bei 180 nm für die 990°C gealterte Probe (orange) und bei 290 nm für die 1020°C gealterte Probe (braun). DVS (violett) weist eine deutlich schmalere Verteilung als das prüfstandsgealterte 100000 km Äquivalent (orange) auf.

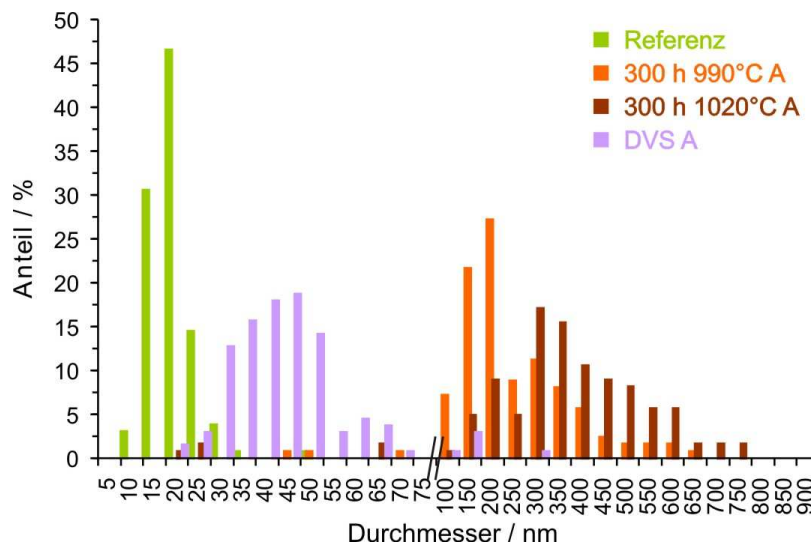


Abbildung 5.15: Palladiumpartikelgrößenverteilung für den Katalysatoreintritt (Probenstelle A); zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung wurde der Bereich zwischen 75 und 100 nm Durchmesser der x-Achse herausgelassen und die Skalierung vor und nach der Auslassung angepasst.

Betrachtet man die Sinterung der Palladiumpartikel in Strömungsrichtung an dem 1020°C prüfstandsgealterten Katalysator, so liegt für den Eintritt (Stelle A, rot) der mittlere Partikeldurchmesser bei 290 nm, dieser sinkt zur Mitte des Katalysators auf etwa 190 nm ab (Stelle D, gelb) (siehe Abbildung 5.16). Am Katalysatoraustritt (Stelle F, blau) beträgt der mittlere Partikeldurchmesser 175 nm. Somit nimmt der Partikeldurchmesser erwartungsgemäß in Strömungsrichtung des Katalysators ab.

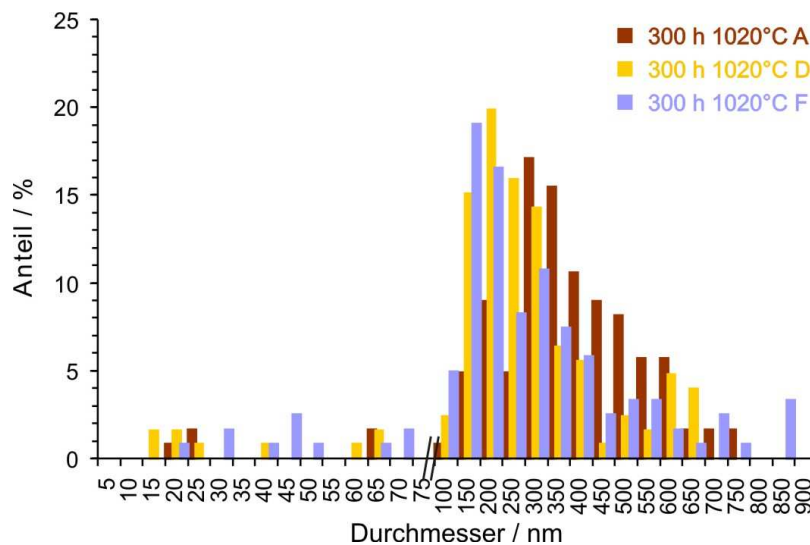


Abbildung 5.16: Palladiumpartikelgrößenverteilung für den 300 h 1020°C prüfstandsgealterten Katalysator für die Probenstellen A, D und F; zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung wurde der Bereich zwischen 75 und 100 nm Durchmesser der x-Achse herausgelassen und die Skalierung vor und nach der Auslassung angepasst.

Ein anderes Bild für den Verlauf der Sinterung in Strömungsrichtung zeigen die Untersuchungen von DVS (siehe Abbildung 5.17). Katalysatoreintritt und –mitte (lila bzw. blau) zeigen ein Maximum der Verteilung bei 40 nm auf.

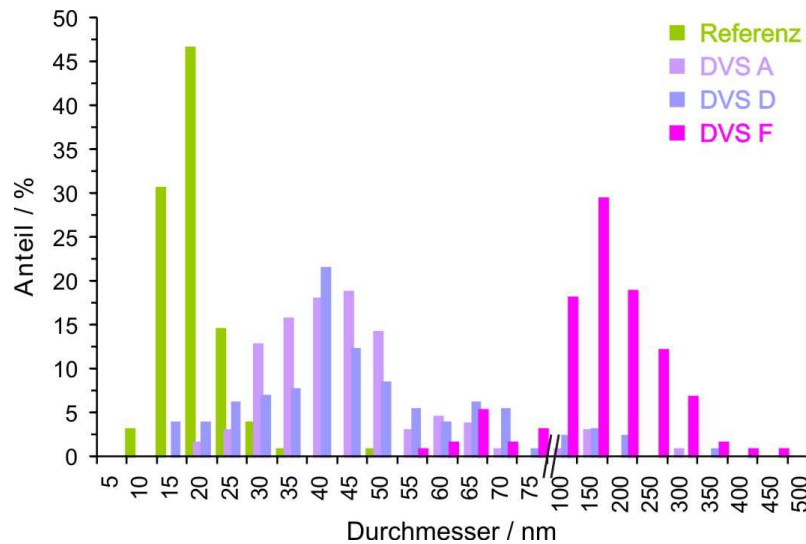


Abbildung 5.17: Palladiumpartikelgrößenverteilung für den straßengealterten Katalysator für die Probenstellen A, D und F; zur besseren Übersichtlichkeit der Abbildung wurde der Bereich zwischen 75 und 100 nm Durchmesser der x-Achse herausgelassen und die Skalierung vor und nach der Auslassung angepasst.

Die Probe der Stelle F (rosa) besitzt hingegen eine Verteilung mit um den Faktor drei größerem Maximum von 120 nm als Stelle A und D. Diese Partikelverteilung an Stelle F ist vergleichbar mit dem ermittelten Maximum des Katalysatoreintritts des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators (vergleiche Abbildung 5.15, orange).

Da Palladium in Dreiwegekatalysatoren als Oxidationskatalysator für die Umsetzung von HC und CO eingesetzt wird (vergleiche Kapitel 3.1), sollte die Palladiumpartikelgröße mit der LO-Temperatur für HC und CO korreliert werden können. Vergleicht man die LO-Ergebnisse aus Kapitel 5.1.2 der Stelle A des DVS-Katalysators mit denjenigen für den 300 h 990°C gealterten Prüfstandskatalysator, so besitzt DVS eine niedrigere LO-Temperatur am Katalysatoreintritt als der prüfstandsgealterte Katalysator (vergleiche Abbildung 5.4, Seite 35). Dies spiegelt die Partikelgrößenverteilung wider: Für Stelle A zeigt DVS eine deutlich kleinere mittlere Partikeldurchmesser als der angesprochene prüfstandsgealterte Katalysator (siehe Abbildung 5.15 und Tabelle 5.1). In Abbildung 5.18 ist eine Gegenüberstellung der mittleren Palladiumpartikeldurchmesser mit der LO-Temperatur für HC und CO aufgetragen. Trotz der wenigen Messpunkte wird deutlich, dass mit steigendem Palladiumpartikeldurchmesser die LO-Temperatur sowohl für HC als auch für CO ansteigt. Dies steht in Einklang mit monometallischen Platin- und bimetalischen Palladium/Platin-Modellkatalysatoren (vergleiche Kapitel 3.6.3).^[86, 103]

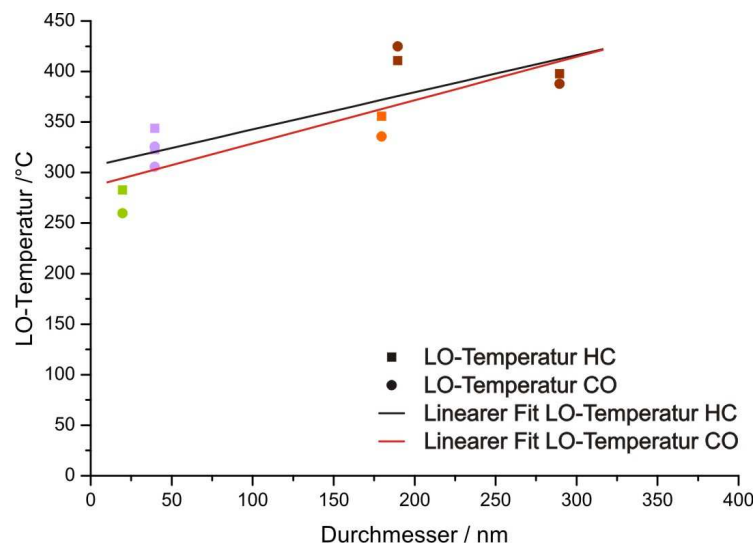


Abbildung 5.18: Korrelation des mittleren Palladiumpartikeldurchmessers mit den LO-Temperaturen für die HC- und CO-Konvertierung (■ bzw. ●) der Referenz (Stelle A, grün), der 300 h bei 990°C (Stelle A, orange) und 1020°C (Stelle A und D, braun) prüfstandsgealterten Katalysatoren und des straßengealterten Katalysators DVS (Stelle A und D, lila); linearer Fit der LO-Temperatur HC (schwarz) $y = 0.368x + 304.8$, $R = 0.85$, linearer Fit der LO-Temperatur CO (rot) $y = 0.429x + 284.8$, $R = 0.80$.

Eine Ausnahme stellt die Mitte (Stelle D) des 300 h 1020°C prüfstandsgealterten Katalysators da: Hier ist der mittlere Partikeldurchmesser der Stelle D ($\tilde{x} = 190$ nm) erwartungsgemäß kleiner als bei Stelle A ($\tilde{x} = 290$ nm, vergleiche auch Abbildung 5.16 und Tabelle 5.1), aber die LO-Temperatur sowohl für HC als auch für CO am Eintritt kleiner (HC: 397°C, CO: 387°C) als in der Mitte (HC: 410°C, CO: 424°C, vergleiche auch Abbildung 5.5, Seite 36). In dieser Katalysatorprobe treten im hinteren Teil des Katalysators (Stelle F) 4 % Partikeldurchmesser in der Größenklasse von 800 nm bis 850 nm auf. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den LO-Ergebnissen für HC, bei denen eine LO-Temperatur von 410°C bestimmt wurde.

Um zu klären welche Palladiumspezies auf den untersuchten Proben vorliegen, wurde die Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Klärung der Oxidationsstufe und somit der chemischen Natur der aktiven Komponente herangezogen. Die vorkonditionierte Referenz, DVS sowie das 990°C prüfstandsgealterte 100000 km Äquivalent (jeweils Probenstelle A) wurden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Palladium *K*-Kante vermessen. Aufgrund des sehr geringen Edelmetallgehaltes der kommerziellen Systeme von etwa 0.1 bis 0.2 % bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators^[14] wurden Spektren mit einem nur ungenügenden Signal-

zu-Rausch Verhältnis erhalten, so dass im Folgenden für diese Spektren nur der Fingerprintbereich mit den ersten zwei Oszillationen betrachtet und im Vergleich zu den Röntgenabsorptionsspektren der Pd(0)-Folien und dem Modellkatalysator (2 Gew.-% auf γ -Al₂O₃) diskutiert wird (siehe Kapitel 4.3.6). Aufgrund der Datenqualität war eine EXAFS-Auswertung nicht möglich.

In Abbildung 5.19 sind rechts die Röntgenabsorptionsspektren der metallischen Palladium-Folie (schwarz) und des Modellkatalysators (2 Gew.-% Pd/ γ -Al₂O₃, rot) vermessen an der Palladium *K*-Kante aufgetragen. Deutlich ist, dass die Absorptionskante des Modellkatalysators zu höheren Energien gegenüber der Palladium-Referenzfolie verschoben ist. Im Gegensatz zur Palladium-Folie zeigt der Modellkatalysator eine deutlich höhere Intensität als die Referenz-Folie unmittelbar an der Absorptionskante (white line). Eine white line ist typisch für Palladiumoxide und der Kurvenverlauf (line shape) des Modellkatalysators stimmt mit publizierten Spektren von Palladiumoxid überein (siehe z.B.^[86, 87, 104, 105]). Die fouriertransformierte Wellenfunktion der Palladiumfolie und des Modellkatalysators sind links in Abbildung 5.19 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied der Wellenfunktionen je nach Oxidationszustand der gemessenen Probe. Die Palladiumfolie zeigt bis in hohe Radien eine sehr ausgeprägte EXAFS-Struktur (vergleiche z.B.^[86, 105]). Hingegen zeigt der Modellkatalysator eine für Nanopartikel typische Wellenfunktion.

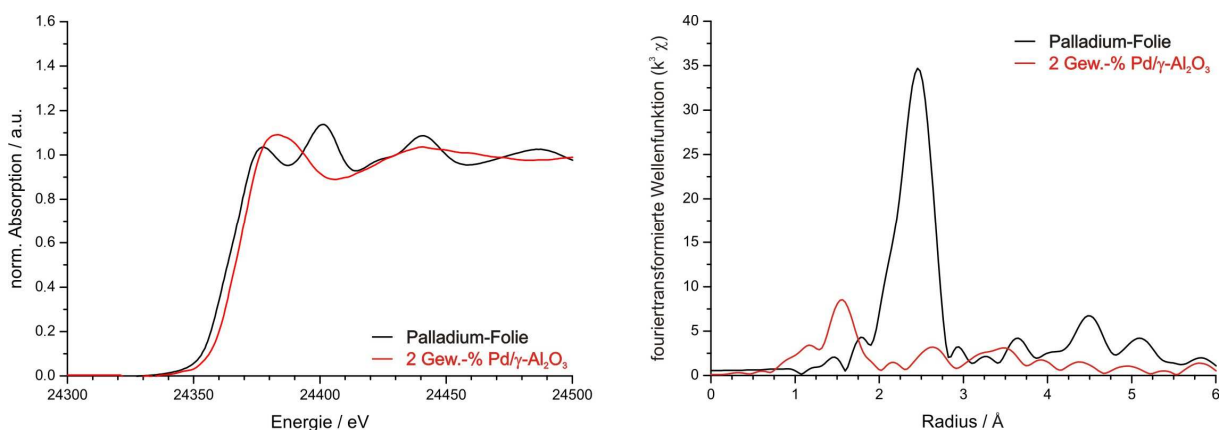


Abbildung 5.19: Röntgenabsorptionsspektren (rechts) und fouriertransformierte Wellenfunktionen (links) des Modellkatalysators (2 Gew.-% Pd/ γ -Al₂O₃, rot) im Vergleich zu einer Palladium-Folie (schwarz) an der Palladium *K*-Kante ($E_0 = 24.350$ keV).

Die Röntgenabsorptionsspektren an der Palladium *K*-Kante der kommerziellen Katalysatorproben sind in Abbildung 5.20 gezeigt. Für eine bessere Übersicht sind die

Graphen der kommerziellen Proben gegenüber der Palladium-Folie (schwarz) und des Modellkatalysators (2 Gew.-% Pd/ γ -Al₂O₃, rot) auf der Ordinate versetzt dargestellt. Die Spektren der kommerziellen Katalysatoren weisen ein deutliches Rauschen auf, welches durch die geringe Edelmetallbeladung der Katalysatoren in einer stark absorbierenden Matrix hervorgerufen wurde. Die vorkonditionierte Referenz (grün) zeigt keine white line und ähnelt dem Spektrum der Palladium-Referenzfolie (schwarz), hier erkennt man eher einen metallischen Charakter des Palladiums. Die erste Oszillation des straßengealterten Katalysators DVS (lila) weist im Spektrum ein höheres Maximum als die zweite Oszillation auf. Dies lässt eher auf einen oxidischen Charakter des Palladiums analog des Modellkatalysators (rot) schließen. Betrachtet man den Kurvenverlauf des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators (orange) anhand der ersten zwei Oszillationen, so zeigen diese zwei Oszillationen nahezu gleiche Absorptionsmaxima. Die Absorptionskante liegt in einem ähnlichen Energiebereich wie die der vorkonditionierten Referenz (grün) und des straßengealterten Katalysators DVS (lila). Es ist davon auszugehen, dass der Oxidationszustand des Edelmetalls Palladium zwischen dem der Referenz und dem des straßengealterten Katalysators DVS liegt.

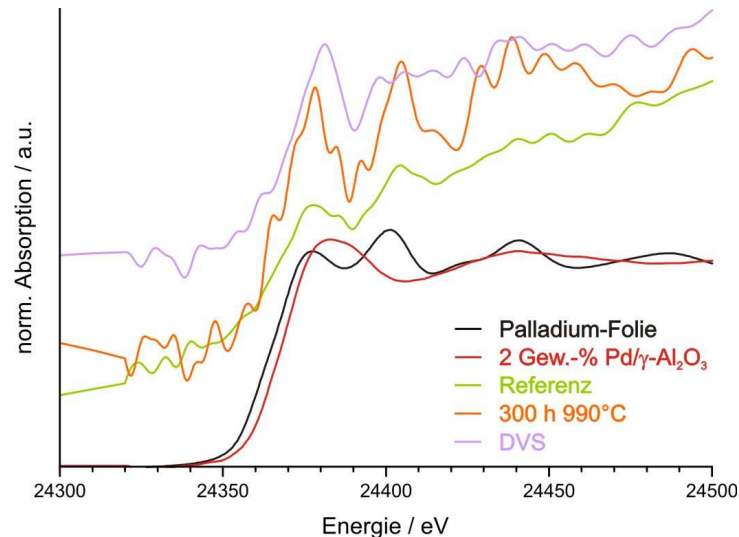


Abbildung 5.20: Röntgenabsorptionsspektren für den Katalysatoreintritt (Probenstelle A) der vorkonditionierten Referenz (grün), des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators (orange) und des straßengealterten Katalysators DVS (lila) im Vergleich zu einer Palladium-Folie (schwarz) und eines Modellkatalysators mit einer Beladung von 2 Gew.-% Pd/ γ -Al₂O₃ (rot) an der Palladium K-Kante ($E_0 = 24.350$ keV).

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion der Röntgenbeugungs- experimente

Neben den Edelmetallen (vergleiche vorangegangenes Kapitel 5.2.2) unterliegen ebenso Träger als auch z.B. der Sauerstoffspeicher einer Desaktivierung aufgrund von thermischen Belastungen im Betrieb des Dreiwegekatalysators (vergleiche Kapitel 3.5.1 und Kapitel 3.6). Um Desaktivierungen durch z.B. Phasenumwandlungen zu detektieren, wurde der Washcoat der vorkonditionierten Referenz, der 300 h prüfstandsgealterten Katalysatoren und des straßengealterten Katalysators DVS mittels Röntgenbeugung untersucht. Hierdurch können ebenfalls kristalline Vergiftungskomponenten im Washcoat detektiert werden.

Für eine vergleichende Darstellung der mittels Röntgenbeugung erhaltenen Diffraktogramme mit Literaturdaten wurden diese mit Hilfe der Software WinPLOTR auf die Wellenlänge von $\text{Cu } K\alpha$ (1.5413 Å) umgerechnet. Bei den abgebildeten Diffraktogrammen ist dies in der Abbildungsbeschreibung vermerkt.

In Abbildung 5.21 bis Abbildung 5.24 sind die, im Transmissionsmodus mit $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung gemessenen, Diffraktogramme der Referenz, der 990°C bzw. 1020°C prüfstandsgealterten Katalysatoren und des straßengealterten Katalysators gezeigt. Das Probenmaterial stammt aus dem mittigen Katalysatoreintritt (Stelle A). Aufgetragen ist jeweils die im Beugungsexperiment gemessene Intensität (rote Messpunkte) im Vergleich zum Strukturmodell berechneten Intensitäten (schwarze Linie) in Abhängigkeit des Beugungswinkels 2θ . Als blaue Linie wird die Differenz aus gemessener und berechneter Intensität dargestellt, die senkrechten grünen Linien markieren die theoretische Reflexlage der Verbindung im zugrunde gelegten Strukturmodell. Linien in einer Ebene bilden die Bragg-Reflexe einer Phase ab. Die Bezeichnung der Phasen ist in der Abbildungsbeschreibung vermerkt.

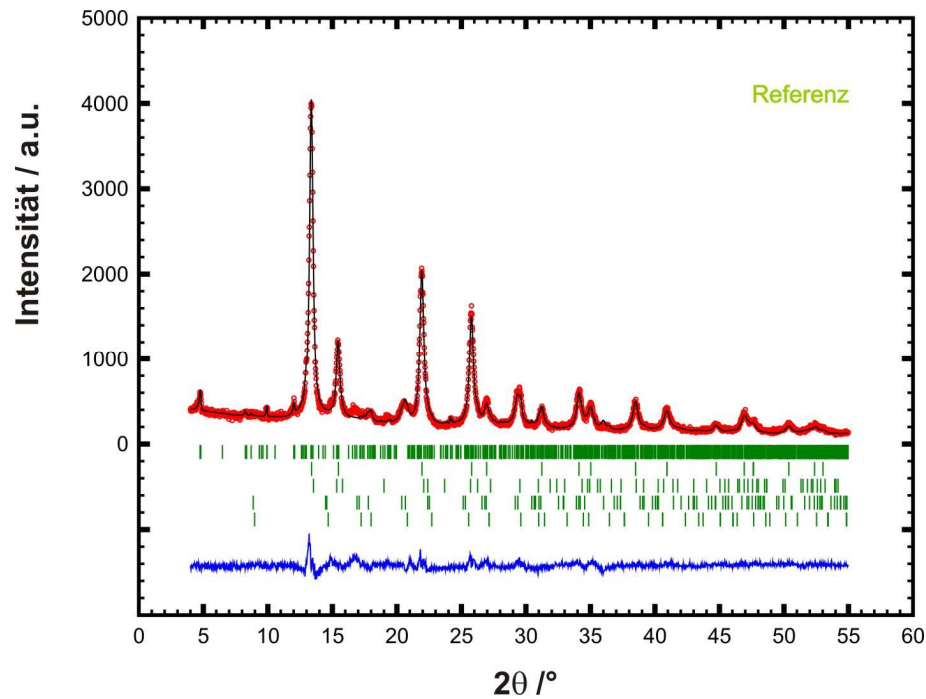


Abbildung 5.21: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo $K\alpha$) und Rietveldverfeinerungen der vor-konditionierten Referenz. Phasen (von oben nach unten): $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($Cccm$); $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ ($Fm-3m$); $\text{Ce}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_2$ ($P4_2/nmc$); Al_2O_3 ($I4_1/amd$); Al_2O_3 ($Fd-3m$). Das Probenmaterial stammt von Probenstelle A.

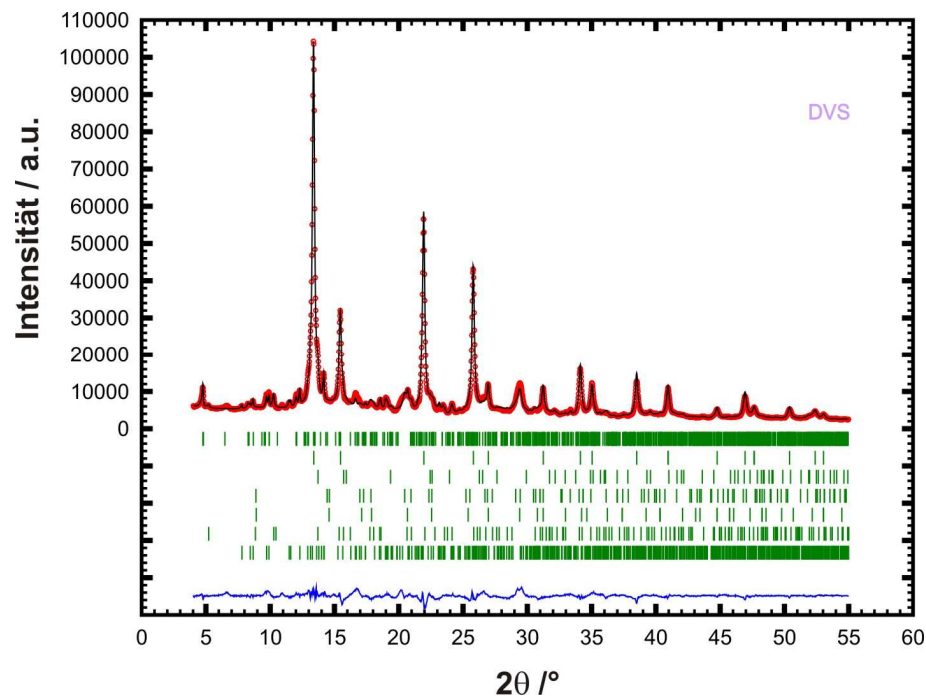


Abbildung 5.22: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo $K\alpha$) und Rietveldverfeinerungen des straßengealterten Katalysators DVS. Phasen (von oben nach unten): $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($Cccm$); $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ ($Fm-3m$); $\text{Ce}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_2$ ($P4_2/nmc$); Al_2O_3 ($I4_1/amd$); Al_2O_3 ($Fd-3m$); CePO_4 ($P12_1/n1$); $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($P6/mmm$). Das Probenmaterial stammt von Probenstelle A.

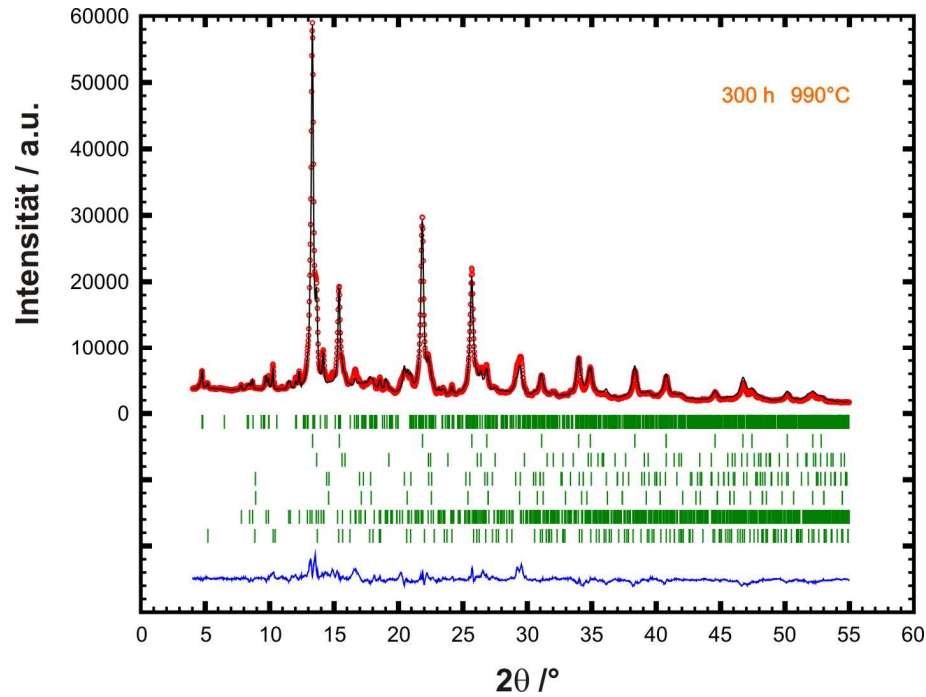


Abbildung 5.23: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo $K\alpha$) und Rietveldverfeinerungen des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators. Phasen (von oben nach unten): $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($Cccm$); $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ ($Fm-3m$); $\text{Ce}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_2$ ($P4_2/nmc$); Al_2O_3 ($I4_1/amd$); Al_2O_3 ($Fd-3m$); CePO_4 ($P12_1/n1$); $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($P6/mmm$). Das Probenmaterial stammt von Probenstelle A.

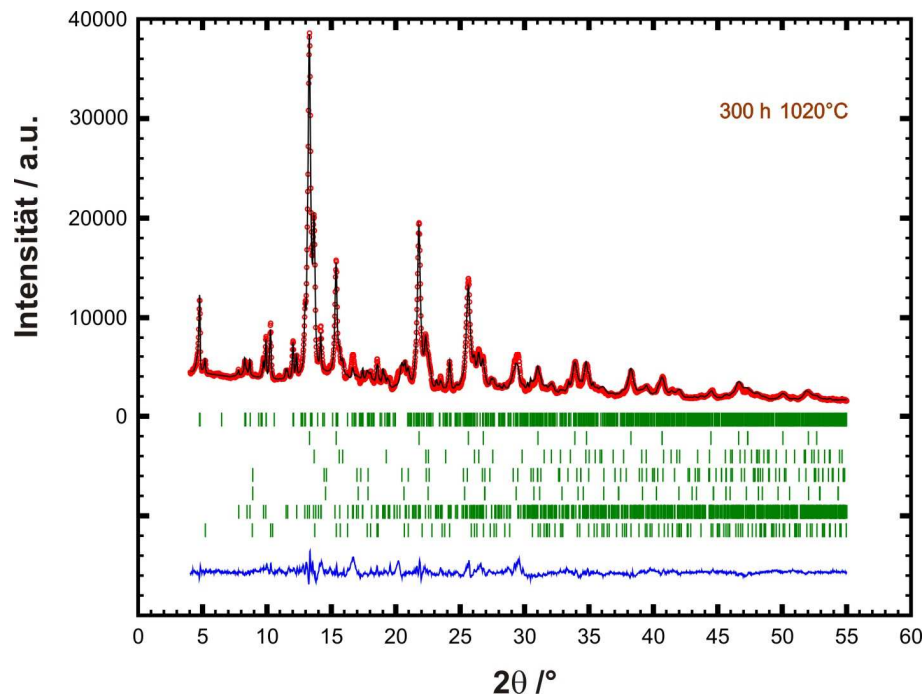


Abbildung 5.24: Röntgenpulverdiffraktogramme (Mo $K\alpha$) und Rietveldverfeinerungen des 300 h 1020°C prüfstandsgealterten Katalysators. Phasen (von oben nach unten): $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($Cccm$); $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ ($Fm-3m$); $\text{Ce}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_2$ ($P4_2/nmc$); Al_2O_3 ($I4_1/amd$); Al_2O_3 ($Fd-3m$); CePO_4 ($P12_1/n1$); $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($P6/mmm$). Das Probenmaterial stammt von Probenstelle A.

Die aufwendige Probenpräparation (siehe Kapitel 4.3.1) minimiert deutlich den Anteil an Cordierit ($\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$), allerdings sind weiterhin trotz vorsichtigen Abkratzens des Washcoats Cordieritreflexe bei kleinen 2θ -Winkeln erkennbar (Mo $K\alpha$: $2\theta = 4.76$ ($2\ 0\ 0$); 4.81° ($1\ 1\ 0$)). Diese Hauptreflexe der orthorhombischen Phase (*Cccm*) sind aber auch diejenigen mit der höchsten Intensität, so dass Überlagerungen mit anderen Phasen nicht ausgeschlossen werden können. Verglichen mit einer nicht präparierten Probe aus Vollkatalysator weisen die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Diffraktogramme jedoch sehr geringe Cordierit-Reflexintensitäten auf (vergleiche z.B. Diffraktogramme kommerzieller Dreiwegekatalysatoren mit nicht reduziertem Cordieritanteil^[99]).

Als Hauptphase der vorkonditionierten Referenz kann eine kubische Cer/Zirkon-Oxidphase der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ (*Fm-3m*) und einer Gitterkonstanten von $a = 5.27\ \text{\AA}$ angepasst werden.^[29] Die Reflexe sind durch eine relativ große Halbwertsbreite geprägt. Dies kann für eine schlechte Kristallinität des Oxides oder eine kleine Kristallitgröße sprechen.^[106] Aufgrund der vorliegenden Halbwertsbreite kann nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden, dass nur eine einzige Cer/Zirkonoxid-Phase vorliegt, bzw. die Zusammensetzung von Partikel zu Partikel variiert.^[106] In eigenen Vorarbeiten wurde die Hauptphase durch zwei kubische Cer/Zirkon-Mischoxidphasen $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (*Fm-3m*) und $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (*Fd-3m*) beschrieben.^[93]

Nach dem Phasendiagramm (siehe Abbildung 3.6, Seite 13) von *Yashima et al.*^[28, 30] aus dem Jahre 1994 treten in einem breiten Cer/Zirkon-Bereich nur die tetragonalen Phasen t' und t'' auf. Die Phase t'' wird aber oftmals aufgrund des Diffraktograms als kubische Struktur mit der Symmetrie *Fm3m* beschrieben.^[107] Mit XRD-Analysen ist aufgrund des a/c -Verhältnisses nahe eins nicht zwischen einer tetragonalen und einer kubischen Phase zu unterscheiden,^[39, 108] so dass in der vorliegenden Arbeit die Cer/Zirkon-Phasen mit einem kubischen Strukturmodell angepasst wurden.

Spätere Untersuchungen eines ungealterten Cer/Zirkon-Oxides legen aber nahe,^[109] dass es sich um eine kubische Kristallstruktur *Fd-3m* mit einem Cer zu Zirkon-Verhältnis von etwa 6 zu 4 handelt. Die weitere Anpassung des Modells mit nur einer kubischen Phase ergab eine analoge Abweichung zwischen experimentell bestimmten und durch Rietveld-Analyse berechneten Daten wie nach^[93]. Gestützt werden diese Ergebnisse ebenfalls durch eine Untersuchung von *Madier et al.* zur Sauerstoffspeicherkapazität anhand von CO-Puls-Experimenten unter Variation des CeO_2 -Gehaltes bei 400°C .^[110] Die Autoren konnten für die

Probe mit der Summenformel $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ (Cer/Zirkon-Verhältnis von 6.3 zu 3.7) die höchste Speicherfähigkeit in der Reihe zwischen 0 und 100 % CeO_2 -Gehalt feststellen. Sie lag bei dieser Probe etwa um den Faktor 4 höher als in reinem CeO_2 .

Neben dem Cer/Zirkon-Mischoxid treten in der vorkonditionierten Referenz bei 2θ -Werten zwischen 19.8° und 21.3° und zwischen 28.8° und 29.8° (Mo $K\alpha$) sehr breite Reflexe auf. Diese wurden, basierend auf Strukturmodellen analog der Literatur^[60], γ -Aluminiumoxid zugeordnet. Die Kristallstruktur von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird, obwohl es breite technische Anwendungen als Adsorbens, Katalysator oder katalytischer Träger findet, immer noch in der aktuellen Literatur diskutiert (vergleiche Kapitel 3.6.2 und ^[53, 60, 111-114]). In der vorliegenden Arbeit wurde für das Strukturmodell der gemessenen Proben als Startstrukturen sowohl die Struktur $Fd\text{-}3m$ ($a = 7.911$)^[58] als auch $I4_1/amd$ ($a = b = 5.600$, $c = 7.854$)^[62] zur Beschreibung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet.

Im Vergleich der vorkonditionierten Referenz mit den prüfstandsgealterten Proben fällt auf, dass nur eine sehr geringe Verschmälerung der Cordierit-Reflexe durch die Alterung eintritt. Für die Cer/Zirkon-Hauptphase ist jedoch eine deutliche Verschmälerung und auch eine Verschiebung der Reflexe mit zunehmender Alterungstemperatur und -dauer zu kleineren Winkeln sichtbar. Schmalere Reflexe zeugen von einer ausgeprägteren Kristallinität der Cer/Zirkon-Oxidpartikel hervorgerufen durch thermische Belastung. Ebenso nimmt die Reflexbreite mit zunehmender Kristallitgröße ab. Die beobachtete Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten wird durch eine größere Gitterkonstante der betrachteten Phase hervorgerufen, was für eine Aufweitung des Kristallgitters spricht. Dies wird ebenfalls auf die thermische Belastung zurückgeführt, die offensichtlich zu einem Sintern der Oxidphase führt.^[107, 115]

Thermisch induziertes Sintern kann zu einer Umwandlung zwischen Cer/Zirkon-Oxidphasen führen (vergleiche Abbildung 3.6, Seite 13 und ^[106]): Neben jedem der Reflexe, der für die Referenz beschriebenen kubischen Cer/Zirkon-Phase, $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, treten in den prüfstandsgealterten Systemen neue Reflexe bzw. eine Schulter bei größeren Winkeln auf (siehe Abbildung 5.25 rechts, $2\theta = 29.8^\circ$). Diese konnten mit dem Strukturmodell einer zirkonreicheren tetragonalen Cer/Zirkon-Oxidphase $\text{Ce}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_2$ ($P4_2/nmc$)^[116] beschrieben werden. Das kubische Oxid ist im Vergleich zur Referenz zu kleineren 2θ -Werten verschoben und zeigt eine Verschmälerung der Reflexe. Dies unterstreicht das naheliegende

Wachstum der Kristallite im Laufe des Alterungsprozesses und die Phasenseparation aufgrund der thermischen Belastung der Proben (vergleiche Kapitel 3.6.1).

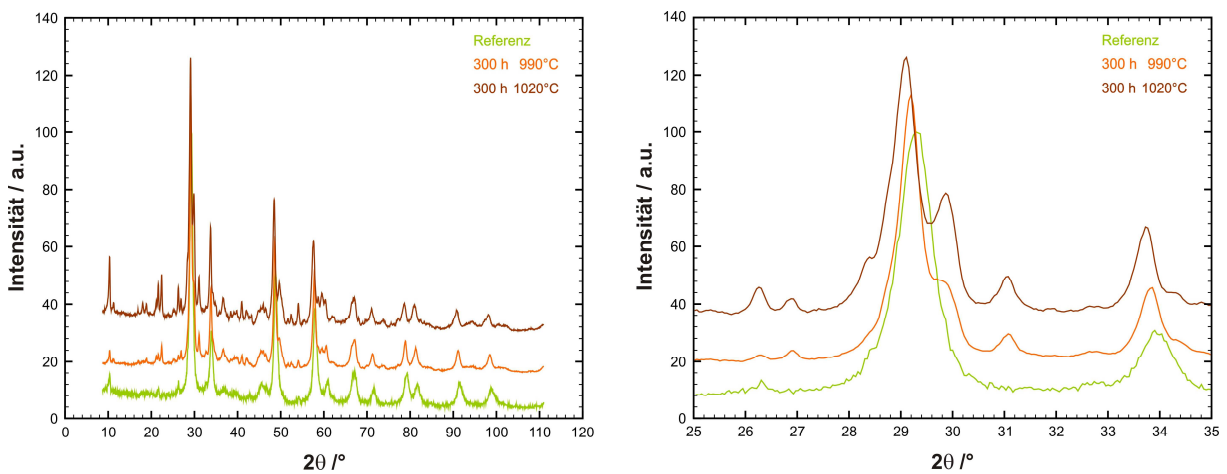


Abbildung 5.25: Röntgenpulverdiffraktogramme der prüfstandsgealterten Katalysatoren (Probenstelle A) im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz (Referenz: grün; 300 h 990°C prüfstandsgealtert: orange; 300 h 1020°C prüfstandsgealtert: braun; Cu $K\alpha$ (1.5413 Å); links 2 θ -Bereich: 8° bis 110°; rechts 2 θ -Bereich: 25° bis 35°).

Ebenso kann für die Reflexe, die der γ - Al_2O_3 -Phase zugeordnet wurden (z.B. 44.3° - 47.1° bzw. 65.9° - 67.9° Cu $K\alpha$), eine Verschiebung zu kleineren Winkeln beobachtet werden. Deutlich ist aber immer noch die starke Verbreiterung dieser Reflexe. Aufgrund der thermischen Belastung durch die Alterung bei 990°C bzw. 1020°C würde man eine Phasentransformation von γ - Al_2O_3 nach α - Al_2O_3 erwarten (vergleiche Kapitel 3.6.2). Bei dem angesprochenen stark verbreiterten Reflex zwischen 44.3° und 47.1° (Cu $K\alpha$) ist eine Schulter an der Flanke zu kleinen 2 θ -Werten erkennbar. Eine Modellanpassung gestaltet sich aufgrund der Reflexbreite und auch der Überlagerungen mit anderen Phasen äußerst schwierig: Dennoch kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit diese Schulter anhand des ermittelten Strukturmodells als Überlagerung von γ - Al_2O_3 mit der Cordierit-Phase identifiziert werden. Es konnten für keine der gealterten Verbindungen mittels XRD Reflexe gefunden werden, die mit der α - Al_2O_3 -Phase übereinstimmen.

Dieses Ergebnis wird von den Stickstoffsorptionsmessungen bestätigt: Bei einer bereits einsetzenden Umwandlung von γ - Al_2O_3 zu α - Al_2O_3 würde man für kommerzielle Katalysatoren BET-Oberflächen von etwa $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erwarten.^[117] Diese niedrigen spezifischen Oberflächen wurden in der vorliegenden Arbeit nicht detektiert (vergleiche Kapitel 5.2.1). Ein Erklärungsansatz warum die thermisch induzierte Phasenumwandlung des

Aluminiumoxids nicht detektierbar eingesetzt hat, lässt sich ebenfalls im Diffraktogramm der prüfstandsgealterten Katalysatoren finden: Im Winkelbereich zwischen 7° und 32° ($\text{Cu } K\alpha$) konnten die durch die Alterung neu auftretenden Reflexe zwei, in der Referenz nicht auftretenden, Phasen zugeordnet werden: einerseits $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($P6/mmm$) und andererseits CePO_4 ($P1\ 2_1/n\ 1$). Barium dient in kommerziellen Dreiwegekatalysatoren unter anderem zur thermischen Stabilisierung des Washcoatbasismaterials Al_2O_3 (vergleiche Kapitel 3.6.2 und ^[72, 75, 76]). Somit liegt der Schluss nahe, dass aufgrund der thermischen Stabilisierung durch unter anderem Barium die Umwandlungstemperatur zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhöht wurde. Eine potentielle Siliciumquelle ist offensichtlich der Cordieritträger ($2\ \text{MgO} \cdot 2\ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\ \text{SiO}_2$) des Autoabgaskatalysators: Ein keramischer Träger, der normalerweise bis 1450°C thermisch stabil ist.^[118] Diesen Temperaturen sind die prüfstandsgealterten Katalysatoren aber nicht ausgesetzt gewesen. Andere Siliciumquellen sind z.B. spezielle Dichtungsmaterialien aus Siliconkautschuk, die im Automobilbau eingesetzt werden, oder chemische Additive im Motoröl oder Benzin. Bariumalumosilikat entsteht beim Calcinieren der Oxide ab einem Temperaturbereich von 900°C ,^[119] dies spiegelt den Temperaturbereich wider, dem die gealterten Katalysatoren ausgesetzt wurden.

In den Diffraktogrammen der prüfstandsgealterten Proben sind in den $2\ \theta$ -Bereichen von 35° bis 44° und 51° bis 55.5° ($\text{Cu } K\alpha$) in der Referenz nicht detektierbare Reflexe zu erkennen. Diese Reflexe mit sehr geringer Intensität aber deutlicher Halbwertsbreite können nur sehr bedingt durch eine Modellanpassung beschrieben werden.

In Abbildung 5.26 sind die Diffraktogramme der vorkonditionierten Referenz (grün), des 100000 km straßengealterten Katalysators DVS (lila) und des 100000 km Äquivalent am Prüfstand gealterten Katalysators (orange) gegenübergestellt. Das Diffraktogramm vom straßengealterten Katalysator zeigt leichte Unterschiede zum prüfstandsgealterten Katalysator, der die gleiche Laufstrecke abbilden soll.

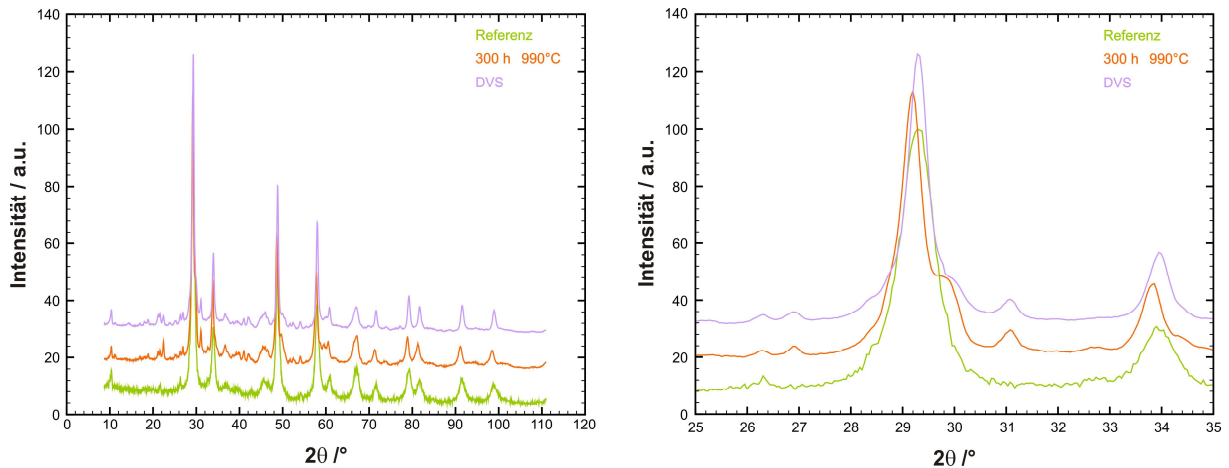


Abbildung 5.26: Röntgenpulverdiffraktogramme des 990°C prüfstandsgealterten Katalysators und des straßengealterten Katalysators DVS (Probenstelle A) im Vergleich zur vor-konditionierten Referenz (Referenz: grün; 300 h 990°C prüfstandsgealtert: orange; DVS: lila; Cu $K\alpha$ (1.5413 Å)); links 2 θ -Bereich: 8° bis 110°; rechts 2 θ -Bereich: 25° bis 35°).

Betrachtet man die Hauptphase der drei Diffraktogramme im vergrößerten 2 θ -Bereich von 25° bis 35° (Cu $K\alpha$), liegt im Gegensatz zum 990°C gealterten Katalysator bei DVS keine Phasentrennung des Cer/Zirkon-Mischoxids vor (siehe Abbildung 5.26 rechts). Wie oben beschrieben kann ein Auftreten einer weiteren Cer/Zirkon-Phase aber aufgrund der starken Verbreiterung der Reflexe nicht ausgeschlossen werden. Dies spricht für eine deutlich geringere thermische Belastung von DVS gegenüber den prüfstandsgealterten Katalysatoren. Ebenso ist für DVS die Verschiebung der Reflexlagen zu kleineren Werten und die Verschmälerung der Reflexe weniger ausgeprägt als für das prüfstandsgealterte Äquivalent.

Dies steht in Einklang mit den OSC-Ergebnissen: Die Abnahme der OSC für die prüfstandsgealterten Systeme ist deutlich ausgeprägter als für DVS, bei letzterem ist die Segregation der Cer/Zirkon-Phase anhand der XRD-Ergebnisse nicht erkennbar. Somit konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Änderung der Performance auf strukturelle Änderung von Washcoatbestandteilen zurückgeführt werden!

Des Weiteren ist es nach vorliegender Literaturlage erstmals gelungen ein Strukturmodell für einen Washcoat kommerzieller Dreiwegekatalysatoren aufzustellen. Im Allgemeinen findet in der Literatur eine Phasenzuordnung der sehr komplexen Diffraktogramme durch die 2 θ -Lage der Reflexe statt, somit gestaltet sich z.B. eine Phasenanalyse oder die Bestimmung des Cer/Zirkon-Verhältnisses in kommerziellen Katalysatorsystemen äußerst schwierig.

Zotin et al. und *Fernandes et al.* untersuchten in einer langjährigen Studie die Desaktivierung sowohl Platin/Rhodium als auch Palladium/Rhodium beschichteter kommerzieller Dreiwegekatalysatoren.^[2, 66, 99, 117] *Fernandes* und Mitarbeiter können für eine Alterung unter stöchiometrischen Bedingungen bei 900°C über 12 h bzw. 108 h keine strukturellen Änderungen des Katalysators mittels XRD feststellen.^[99] In jüngsten Veröffentlichungen von *Fernandes et al.* zur Autoabgaskatalyse fand eine Auswertung der Diffraktogramme allein über die Reflexlage statt. Ebenso finden sie keine Reflexe einer reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Phase nach^[50] im nicht gealterten Katalysator. Aufgrund der Vielzahl nicht zugeordneter Reflexe in den veröffentlichten Diffraktogrammen können aber durchaus Reflexe von Aluminiumoxid hervorgerufen worden sein. Hingegen können *Fernandes et al.* in Einklang mit der vorliegenden Arbeit und auch mit der Literatur,^[28, 43, 93, 120] bei erheblich drastischeren Bedingungen von 1200°C, eine Entmischung der Cer/Zirkon-Phase feststellen. Sie identifizieren eine intermediäre Phase t mit einem Cer/Zirkon-Verhältnis nahe eins analog zu *Bozo et al.*^[39] Die zirkonreiche Phase ist analog zu dieser Arbeit zu größeren Winkeln verschoben, dies lässt sich auf den Größenunterschied zwischen dem Zr^{4+} - und dem Ce^{4+} -Kations zurückführen. Durch die Substitution mit dem kleineren Zirkon-Kation verringert sich die Gitterkonstante des Cer/Zirkon-Oxides und es findet eine Verschiebung der Reflexe zu größeren 2θ -Werten statt.^[121] Bei Verlängerung der Alterungsdauer auf 72 h bei 1200°C finden die Autoren einen Zerfall der intermediären Phase in eine cer- und eine zirkonreiche Phase. Diese drastischen Alterungsbedingungen, die deutlich die Betriebstemperaturen kommerzieller Dreiwegekatalysatoren überschreiten, werden aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erreicht und eine weitere Bildung einer cerreichen Phase kann unter den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Alterungsbedingungen ausgeschlossen werden. Trotz der stark unterschiedlichen Alterungstemperaturen lässt sich hier eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Fernandes et al.*^[99] bezüglich der Phasenseparation der Cer/Zirkon-Oxidphase treffen. Deutlich wird aber auch, dass um eine genaue Aussage über die Entmischung der Cer/Zirkonphase zu erhalten, es zwingend notwendig ist ein Strukturmodell, wie in der vorliegenden Arbeit erfolgt, trotz der diskutierten Schwierigkeiten aufzustellen!

Im Vergleich der einzelnen Diffraktogramme der vorkonditionierten Referenz entlang der Strömungsrichtung wird deutlich, dass über die longitudinale Achse keine Veränderung der mittels Röntgenbeugung detektierbaren Phasen zu erkennen ist (siehe Abbildung 5.27). Einzig der Cordieritanteil variiert, dies ist aber der Probenvorbereitung geschuldet.

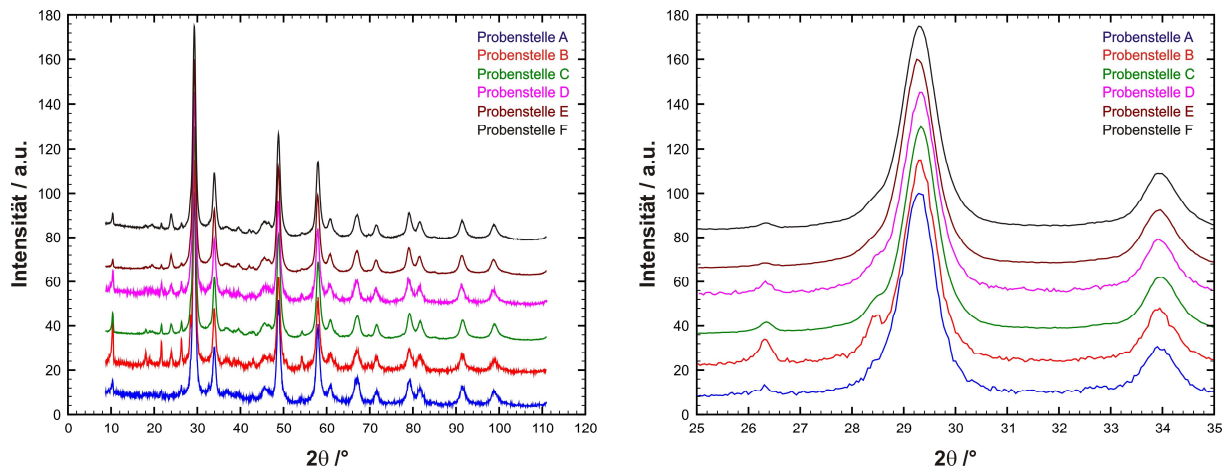


Abbildung 5.27: Röntgenpulverdiffraktogramme der vorkonditionierten Referenz von A nach F in Strömungsrichtung ($\text{Cu K}\alpha$ (1.5413 \AA)); links 2θ -Bereich: 8° bis 110° ; rechts 2θ -Bereich: 25° bis 35° .

Bei der Gegenüberstellung der Diffraktogramme des prüfstandsgealterten Katalysators bei einer Alterungstemperatur von 990°C weist das Diffraktogramm der Stelle A eine Veränderung gegenüber den Diffraktogrammen aus Proben in Strömungsrichtung auf (siehe Abbildung 5.28). Am deutlichsten ist ein breiter Reflex bei 31.1° zu erkennen, der einer Überlagerung der Reflexe $(0\ 1\ 2)$ und $(-1\ 1\ 2)$ der monoklinen Phase CePO_4 -Phase ($P1\ 2_1/n\ 1$) zugeordnet werden kann. Ebenso ist der Reflex $(2\ 0\ 0)$ bei 26.9° im Einklang mit der Literatur CePO_4 zuzuordnen.^[44] Diese Phase ist in den Diffraktogramm der Stelle B nur noch mit sehr geringer Intensität und in den Diffraktogrammen der Probenstellen C bis F nicht mehr zu detektieren.

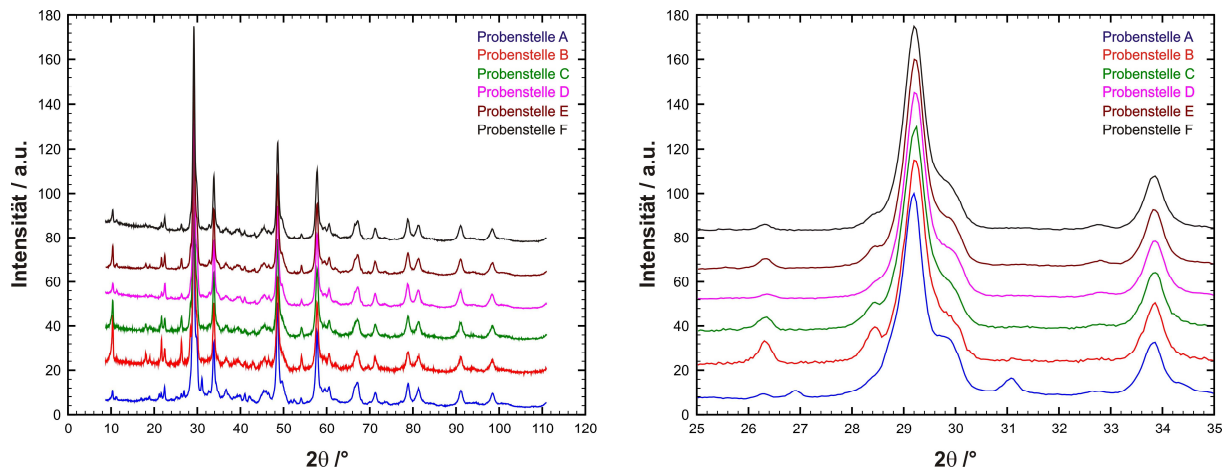


Abbildung 5.28: Röntgenpulverdiffraktogramme des 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysators von A nach F in Strömungsrichtung ($\text{Cu } K\alpha$ (1.5413 Å)); links 2θ -Bereich: 8° bis 110°; rechts 2θ -Bereich: 25° bis 35°).

Bei Alterungstemperaturen von 1020°C zeigt sich ebenso eine Veränderung der Diffraktogramme über die longitudinale Achse in Strömungsrichtung (siehe Abbildung 5.29). Analog zur Probe aus dem Katalysatoreintritt des bei 990°C gealterten Katalysators treten Reflexe auf, die CePO_4 zugeordnet werden.

Des Weiteren ist ein Reflex bei 11.2° zu erkennen, der im Strukturmodell dem (0 0 1) Reflex des Alumosilikats $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, welches die hexagonale Struktur $P6/mmm$ besitzt, zugeordnet wird. Diese Phase ist über die komplette Länge des Katalysators detektierbar und spricht für eine Reaktion von der NO_x -Speicherkomponente BaO mit dem Cordierit-Träger oder Silicium-Eintrag aus z.B. Dichtungsmaterialien. Bariumalumosilikat entsteht beim Calcinieren der Oxide ab einem Temperaturbereich von 900°C,^[119] dies spiegelt den Temperaturbereich wider, dem die gealterten Katalysatoren ausgesetzt wurden. Aufgrund der thermischen Belastung tritt eine Verschärfung aller Reflexe im Diffraktogramm auf.

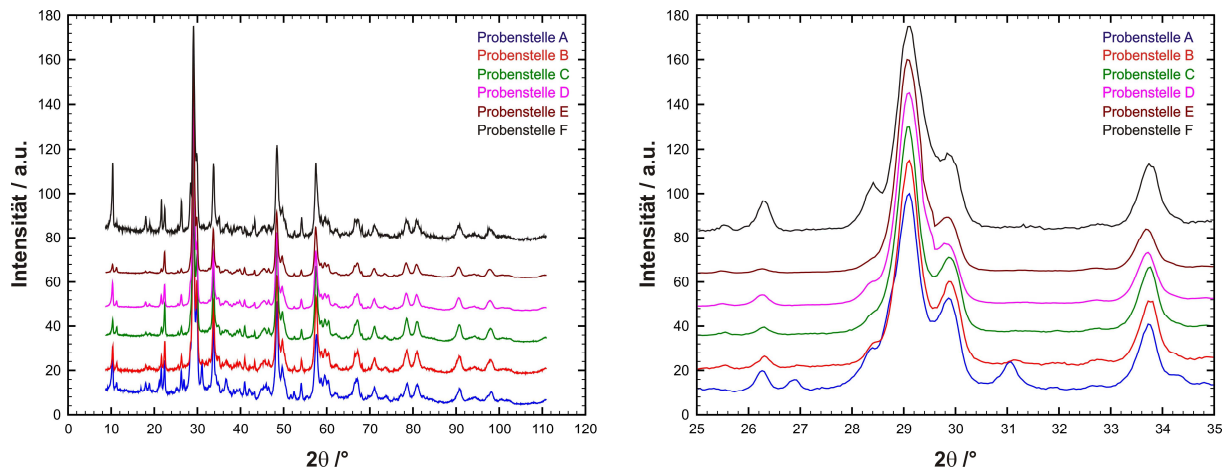


Abbildung 5.29: Röntgenpulverdiffraktogramme des 300 h 1020°C prüfstandsgealterten Katalysators von A nach F in Strömungsrichtung ($\text{Cu K}\alpha$ (1.5413 Å)); links 2θ -Bereich: 8° bis 110°; rechts 2θ -Bereich: 25° bis 35°).

Für DVS ist ebenfalls für Probenstelle A CePO_4 detektierbar ($2\theta = 31.1^\circ$ Überlagerung der Reflexe (0 1 2) und (-1 1 2)), in den Diffraktogrammen von Probenstellen die weiter hinten in Einströmrichtung aufgenommen wurden, ist diese Phase nicht mehr über Röntgenbeugung nachzuweisen (siehe Abbildung 5.30). Auch das Bariumalumosilikat lässt sich mittels XRD über die komplette Länge des straßengealterten Katalysators nachweisen.

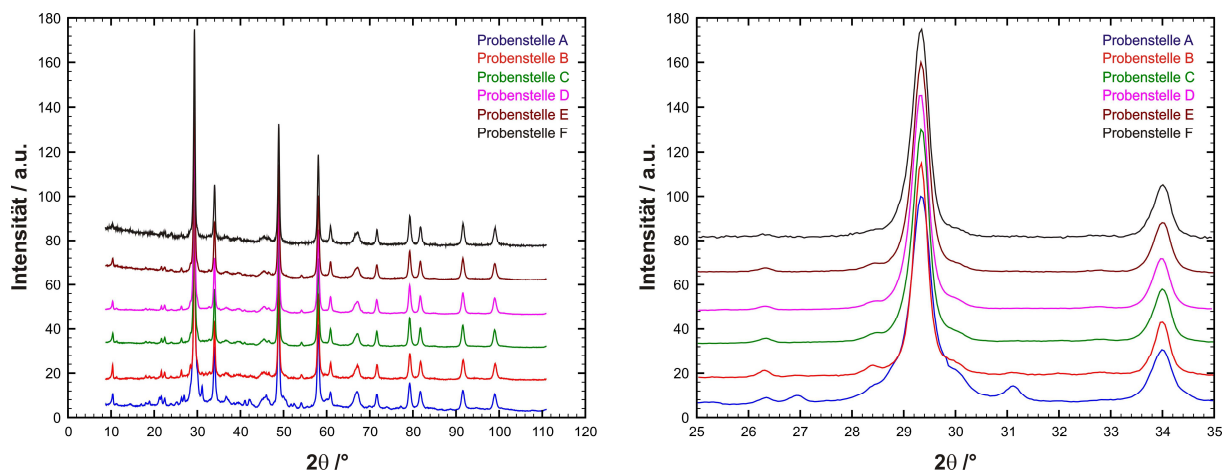


Abbildung 5.30: Röntgenpulverdiffraktogramme des straßengealterten Katalysators DVS von A nach F in Strömungsrichtung ($\text{Cu K}\alpha$ (1.5413 Å)); links 2θ -Bereich: 8° bis 110°; rechts 2θ -Bereich: 25° bis 35°).

Sowohl bei den prüfstandsgealterten Katalysatoren als auch bei DVS kann mittels XRD CePO_4 nachgewiesen werden. CePO_4 wird für das Blockieren eines erheblichen Teils des Cer(III)/Cer(IV)-Redoxpaares verantwortlich gemacht, was zu einer Reduktion der Sauer-

stoffspeicherfähigkeit führt (vergleiche Kapitel 3.6.1). Anhand der Röntgenbeugungsexperimente der vorliegenden Arbeit kann geschlossen werden, dass sowohl die Phasenseparation, ausgelöst durch thermische Belastung, als auch die Vergiftung durch Phosphor den in Kapitel 5.1.3 diskutierten Rückgang der Sauerstoffspeicherfähigkeit bedingen. Es wird auch ersichtlich, dass trotz Stabilisierung des Sauerstoffspeichers mit Zirkon, welches eine thermische Desaktivierung unterbinden soll, eine Abnahme der OSC nicht gänzlich verhindern werden kann (vergleiche Kapitel 3.6.1).

Mit Hilfe der Röntgenbeugung kann keine Phase detektiert werden, die mit der Reflexlage von kristallinem ZrO_2 übereinstimmt. Dies bestätigt die Bildung einer zirkonreichen Cer-Oxidphase und somit die Entmischung des Cer/Zirkon-Oxides. Natürlich kann eine ZrO_2 -Bildung aber nicht vollkommen ausgeschlossen werden, Gehalte unter 1 Gew% oder nanokristallin vorliegendes ZrO_2 können nicht mit Hilfe der Röntgenbeugung detektiert werden.

Zudem können ebenfalls keine Reflexe detektiert werden, die einer Edelmetallphase oder einer Palladiumoxidphase entsprechen. Dies untermauert das hohe Rauschen der XAS-Ergebnisse (vergleiche Kapitel 5.2.2, ab Seite 53). Dies ist mit der sehr geringen Edelmetallbeladung zu erklären (siehe Kapitel 4.1), die unterhalb der XRD-Nachweisgrenze liegt.

5.2.4 Bestimmung der Vergiftungselemente

Wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben können Vergiftungselemente (z.B. Phosphor, Schwefel, Chlor, Kalium, Zink oder Calcium) chemische Vergiftung bzw. Reaktionen mit Bestandteilen des Washcoats einen großen Einfluss auf die Performance von Dreiwegekatalysatoren haben.

Über den vorkonditionierten Katalysator zeigt sich eine konstante Phosphor-Konzentration von im Mittel 0.18 ± 0.02 Gew-%. Dieser Wert entspricht Phosphorgehalten kommerzieller straßengealterter Dreiwegekatalysatoren.^[44] Für die zwei prüfstandsgealterten Katalysatoren können aufgrund der identischen Alterungsdauer von 300 h auch nahezu gleiche Anteile an Phosphor mittels RFA detektiert werden (siehe Abbildung 5.31). Mittels Röntgenbeugung kann als einzige kristalline Phosphorverbindung CePO_4 nachgewiesen werden (vergleiche vorangegangenes Kapitel 5.2.3), so dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen wird, dass das Vergiftungselement Phosphor vornehmlich CePO_4 mit dem Washcoat bildet.

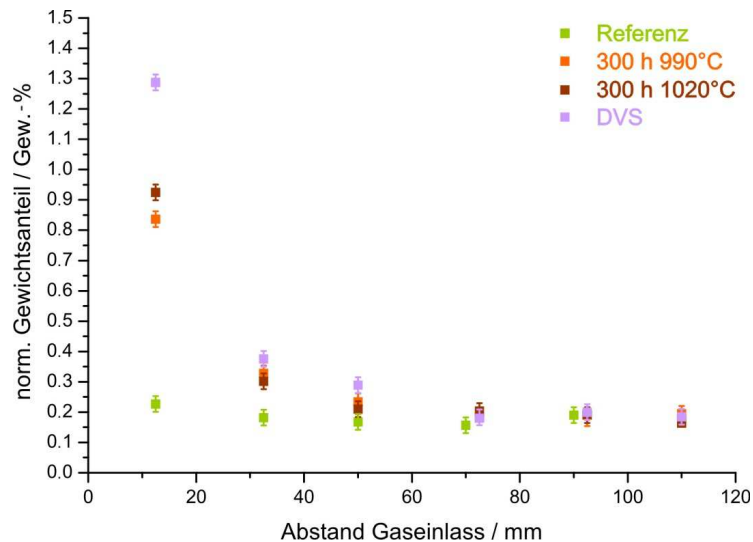


Abbildung 5.31: RFA-Ergebnisse des normierten Phosphor-Gewichtsanteils über den Abstand zum Gaseinlass für die 300 h bei 990°C (orange) und 300 h bei 1020°C (braun) prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz (grün) und dem 100000 km straßengealterten Katalysator DVS (lila).

Allen gealterten Systemen in der vorliegenden Arbeit ist gemein, dass die Konzentration von Phosphor in Einströmrichtung abnimmt. Auffällig ist, dass die Konzentration an Phosphor für den Eintritt von DVS 1.29 Gew.-% aufweist und für die prüfstandsgealterten Katalysatoren nur 0.84 Gew.-% (990°C) bzw. 0.92 Gew.-% (1020°C). Der Phosphoreintrag auf den Katalysatoren stammt vornehmlich aus dem Motoröl. Da die Prüfstandsalterung nur eine Alterung äquivalent zu 100000 km in verkürzter Zeit darstellt, ist bei dieser die Verbrennung von Motoröl geringer und somit ebenfalls der Phosphoreintrag.

Für alle mittels RFA untersuchten Proben der Probenstellen C bis F treten in etwa die gleichen Phosphorkonzentrationen wie bei der vorkonditionierten Referenz auf. Diese Resultate unterstreichen die Ergebnisse der Röntgenbeugung (vergleiche Kapitel 5.2.3): Auf der Referenz und für die Probenstellen C bis F aller gealterter Proben kann mittels XRD kein CePO_4 ermittelt werden. CePO_4 kann aber für alle gealterten Systeme am Katalysatoreintritt (Stelle A) detektiert werden; an Stelle B sind die Reflexe für CePO_4 nur noch zu erahnen.

Die RFA-Ergebnisse weisen sowohl für die 990°C als auch für die Hochtemperaturalterung für den Katalysatoreintritt vergleichbare Phosphoranteile bei identischer Alterungsdauer auf. Daraus kann entgegen der Literatur^[44, 80] geschlossen werden, dass eine Temperaturerhöhung keinen Einfluss auf dem Phosphorgehalt hat und somit CePO_4 als einzig mittels XRD detektierte Phosphorverbindung oxidationsstabil unter den gegebenen Bedingungen ist. Andernfalls müsste bei höherer Temperatur der Phosphorgehalt sinken, was

nicht beobachtet wird. *Winkler* et al. fanden Phosphor auf einem realem Vorkatalysator/Unterflurssystem nur auf dem Unterflur- und nicht auf dem Vorkatalysator und sahen einen möglichen Erklärungsansatz für das Phänomen in der starken thermischen Belastung des Vorkatalysators.^[80] Die Resultate in der vorliegenden Arbeit bestätigen die Arbeiten von *Larese* et al. aus dem Jahr 2004 in denen sie beschreiben, dass Calcinieren bei 900°C nicht zu einer Reaktivierung eines phosphorvergifteten Katalysators führt.^[45]

Für Schwefel kann der höchste Anteil am Eintritt auf der vorkonditionierten Referenz (0.10 Gew.-%) detektiert werden. Für die restlichen Systeme liegt ein maximaler Wert von durchschnittlich 0.02 Gew.-% vor. Für den hohen Anteil an Schwefel auf der Referenz könnten noch unverbrannte Schwefel-Verbindungen aus dem Herstellungsprozess des Katalysators verantwortlich sein.

Für alle prüfstandsgealterten Katalysatoren konnte kein Chlor festgestellt werden. Dies ist zu erwarten, da Chlor in das Abgassystem meist durch Streusalz oder Seewasser in der Ansaugluft eingetragen wird. Selbst im 100000 km straßengealterten Katalysator kann nur eine vernachlässigbar geringe Konzentration an Chlor von etwa 0.03 Gew.-% detektiert werden.

Kalium, als Additiv in Motorölen, liegt für alle betrachteten Systeme zwischen 0.02 und 0.05 Gew.-%. Es kann keine Ab- oder Zunahme des Massenanteils über den Monolithen festgestellt werden.

Die Ablagerungen von Zink und Calcium verhalten sich ähnlich wie die Phosphorablagerungen. Für die Referenz kann Zink nur am Eintritt und am Austritt in einem geringen Anteil von 0.04 Gew.-% bzw. 0.09 Gew.-% detektiert werden (siehe Abbildung 5.32). Eine erhöhte Konzentration an Vergiftungselement am Austritt könnte für einen Austrag der Komponente sprechen, aber der absolute Anteil ist sehr gering, so dass eine Beeinträchtigung durch chemische Vergiftung bei der Referenz fraglich ist. DVS zeigt ebenso nur am Eintritt Zink mit 0.14 Gew.-%.

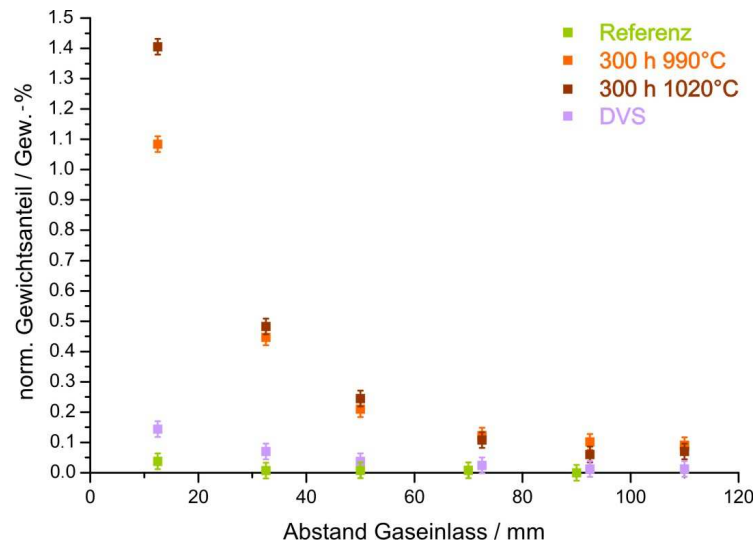


Abbildung 5.32: RFA-Ergebnisse des normierten Zink-Gewichtsanteils über den Abstand zum Gaseinlass für die 300 h bei 990°C (orange) und 300 h bei 1020°C (braun) prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz (grün) und dem 100000 km straßengealterten Katalysator DVS (lila).

In longitudinaler Richtung nimmt dieser bis auf nahe Null ab (0.01 Gew.-%). Die prüfstandsgealterten Katalysatoren weisen eine Abnahme von Zink mit der Katalysatorlänge bis auf einen Wert von etwa 0.09 Gew.-% (990°C) bzw. 0.07 Gew.-% (1020°C) auf. Mit höherer Alterungstemperatur ergibt sich ein höherer Anteil an Zink am Eintritt (990°C: 1.08 Gew.-% bzw. 1020°C: 1.41 Gew.-%).

Auf der Referenz kann ein Calcium-Gehalt von 0.1 Gew.-% ermittelt werden (siehe Abbildung 5.33). Wie schon bei der Verteilung von Zink beobachtet, steigt der Gewichtsanteil an Calcium zum Austritt auf 0.14 Gew.-% an. Für die gealterten Systeme zeigt sich eine Abnahme von Calcium ab dem ersten Segment auf einen Wert von etwa 0.14 Gew.-%. Für den Eintritt zeigt der 300 h bei 990°C gealterte Katalysator den höchsten Wert an Calcium (0.57 Gew.-%), vergleichbar mit dem gleichlang bei 1020°C gealterten Katalysator (0.53 Gew.-%). DVS hingegen besitzt mit 0.45 Gew.-% leicht geringeren Anteil an Calcium. López Granados et al. untersuchten den Einfluss von Calcium auf das OSC-Material.^[122] Die Autoren fanden heraus, dass die Vergiftung des Cer/Zirkon-Oxids nicht über eine Festkörperreaktion mit Calcium stattfindet, sondern durch eine Blockierung der Oberfläche des Oxides mit CaO. Anhand der XRD-Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte kein kristallines CaO detektiert werden, so dass aufgrund des geringeren Anteils an Calcium im

Gegensatz zu Phosphor davon ausgegangen werden kann, dass die Bildung von Cerphosphat die größere Desaktivierung des OSC-Materials darstellt.

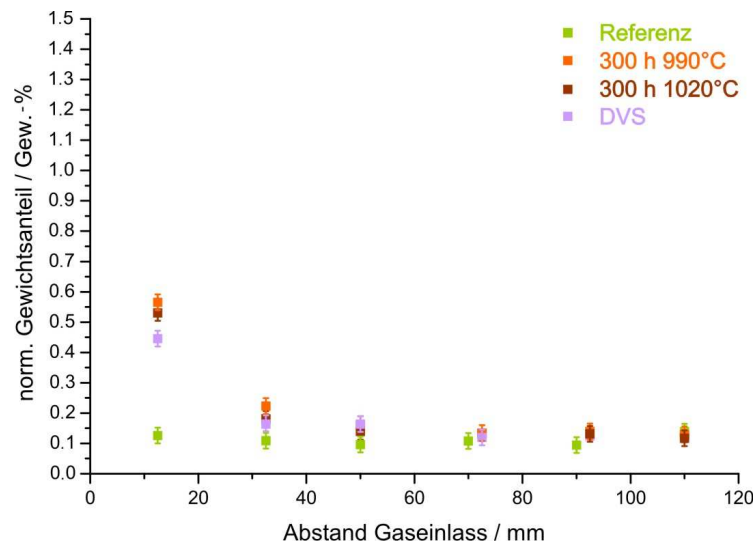


Abbildung 5.33: RFA-Ergebnisse des normierten Calcium-Gewichtsanteils über den Abstand zum Gaseinlass für die 300 h bei 990°C (orange) und 300 h bei 1020°C (braun) prüfstandsgealterten Katalysatoren im Vergleich zur vorkonditionierten Referenz (grün) und dem 100000 km straßengealterten Katalysator DVS (lila).

In der vorliegenden Arbeit konnte mittels lichtmikroskopischen Untersuchungen keinerlei Verglasung der gealterten Proben festgestellt und anhand von XRD-Untersuchungen, außer Cerphosphat, keine Verbindungen wie Aluminumphosphate, $\text{Mg Zn}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca Zn}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, die in der Literatur^[123-125] für die Glasbildung verantwortlich gemacht werden, nachgewiesen werden.

Zusammenfassend nimmt der Anteil der Vergiftungselemente in Gasflussrichtung ab und erreicht einen Wert nahe der Referenz. Dies steht in Einklang mit der Literatur.^[126] Da die Konzentration am Austritt bei den gealterten Systeme nicht ansteigt, kann davon ausgegangen werden, dass diese im großen Maße im Katalysator zurückgehalten werden und nur bedingt über den Gasstrom ausgetragen werden.^[126] Die ermittelten Konzentrationen der Vergiftungselemente liegen in gleichen Größenordnungen wie für publizierte gealterte kommerzielle Systeme vor,^[44, 123, 126] aber hängen natürlich sehr stark von z.B. Dauer, Betriebsbedingungen und eingesetztem Motoröl ab.

Des Weiteren unterstreichen die ermittelten RFA-Ergebnisse die Ergebnisse der Röntgenbeugung, z.B. kann für die vorkonditionierte Referenz mittels XRD keine Veränderungen der

Diffraktogramme über die longitudinale Achse detektiert werden. Mittels RFA treten über die Referenz in Strömungsrichtung sowohl bei den Vergiftungselementen als auch bei den Washcoatbestandteilen kaum Änderung in der Zusammensetzung auf. Der abnehmende Verlauf des Phosphorgehaltes in Strömungsrichtung lässt sich qualitativ gut mit der Detektion von CePO_4 an den einzelnen Probenstellen in Einklang bringen.

5.2.5 Zusammenfassung der strukturellen Untersuchungen

Sowohl thermische Desaktivierung als auch chemische Vergiftung der kommerziellen prüfstands- und des straßengealterten Dreiwegekatalysators wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels Stickstoffsorption, Elektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und Röntgenabsorptionsspektroskopie, sowie Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Da die Abgastestergebnisse der Prüfstandsalterungen bezüglich HC- und CO-Emissionen die Testergebnisse der Straßenalterung überhöht abbilden (vergleiche Kapitel 5.1.1), sollten die strukturellen Änderungen des Washcoats bezüglich der vorkonditionierten Referenz auf den prüfstandsgealterten Katalysatoren ausgeprägter sein als bei dem straßengealterten Katalysator: Die Desaktivierung der gealterten Systeme stellt sich als eine Kombination aus thermischer Desaktivierung und chemischer Vergiftung dar: Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die thermische Desaktivierung eine drastische Auswirkung auf z.B., die Oberflächenbeschaffenheit und die Kristallstruktur hat.

Mit Alterungstemperatur und –dauer wird die spezifische Oberfläche bei beiden Alterungsmethoden reduziert, wobei die Temperatur im Gegensatz zur Dauer den größeren Einfluss zu verzeichnen hat. Für die prüfstandsgealterten Systeme ist die Reduktion unabhängig vom Ort im Katalysator; beim straßengealterten System ist die Reduktion der spezifischen Oberfläche sehr wohl vom Ort abhängig. Die Ergebnisse der Stickstoffsorption geben die ersten strukturellen Hinweise, dass die Auswirkungen auf den Washcoat je nach verwendetem Alterungsverfahren unterschiedlich sind.

Neben der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Sorptionsmethode zeigt sich auch bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößen des Edelmetalls Palladium. Mit steigender Temperatur nimmt bei den prüfstandsgealterten Systemen der mittlere Palladiumpartikeldurchmesser zu. Weiterhin kann festgestellt werden, dass der Katalysatoreintritt thermisch stärker belastet wurde, d.h. größere

mittlere Partikeldurchmesser aufweist als im hintern Teil des Monolithen. Diese Belastung hat aber wie eben besprochen keine Reduktion der BET-Oberfläche zur Folge. Ein Einfluss der Alterungsdauer auf die straßengealterten Systeme wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht: Hierbei nimmt mit zunehmender Laufstrecke zwischen Referenz und DVS auch der mittlere Partikeldurchmesser zu. Diese Zunahme ist aber deutlich geringer als bei dem prüfstandsgealterten 100000 km Pendant (Vergleich DVS mit 300 h 990°C prüfstandsgealterten Katalysator), so dass durch die zwei unterschiedlichen Alterungsverfahren auf mikroskopischer Ebene bezüglich der aktiven Katalysatorspezies ein unterschiedliches Alterungsbild erzeugt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein Strukturmodell für den Washcoat eines kommerziellen Dreiwegekatalysators aufgestellt werden und die Entmischung/Phasenumwandlung des Sauerstoffspeichermaterials Cer/Zirkonoxid an prüfstandsgealterten Katalysatoren detektiert werden. Bei dem straßengealterten Katalysator DVS konnte keine Phasenumwandlung der Sauerstoffspeicherkomponente detektiert werden. Dies steht in Einklang mit den OSC-Messergebnissen. Somit konnte eine Änderung der Performance auf strukturelle Änderungen von Washcoatbestandteilen zurückgeführt werden. In allen gealterten Systemen konnten mittels XRD-Untersuchungen zwei im ungealterten System nicht vorhandene kristalline Phasen detektiert werden: Einerseits eine Bariumaluminiumsilikat-Phase, welche vermutlich durch eine Reaktion zwischen Washcoatbestandteilen und dem Cordieritträger herrührt, andererseits eine Cerphosphat-Phase, welche durch chemische Vergiftung gebildet wurde. Bariumaluminiumsilikat wurde im Rahmen der betrachteten Literatur noch nicht im Washcoat gealterter kommerzieller Dreiwegekatalysatoren beschrieben. Die mittels RFA ermittelten Vergiftungselemente Phosphor, Schwefel, Zink und Calcium nehmen in Richtung Gaseinströmrichtung ab und nehmen am Katalysatoraustritt ein vergleichbares Niveau der vorkonditionierten Referenz ein. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Verglasung oder gravierende Vergiftung der betrachteten Katalysatoren festgestellt werden, so dass die Hauptursache für die Desaktivierung analog der Literatur^[94] das thermisch induzierte Sintern des Washcoates und des Edelmetalls darstellt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der Automobilindustrie werden zu Entwicklungszwecken üblicherweise geraffte Motorprüfstandsalterungen zur Herstellung gealterter Dreiwegekatalysatoren verwendet. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wäre es wünschenswert, zum Erreichen einer gewünschten Katalysatorschädigung die Alterungstemperatur der Prüfstandsalterung zu erhöhen und somit Alterungs- und Entwicklungszeit am Motorprüfstand einzusparen (vergleiche Kapitel 1). Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit kommerzielle Dreiwegekatalysatoren der gleichen Charge bei *General Motors Powertrain – Germany GmbH* unter Variation der Alterungsdauer und Alterungstemperatur am Motorenprüfstand unter Verwendung von realem Abgas künstlich gealtert und mit einem vorkonditionierten Dreiwegekatalysator als Referenz sowie einem straßengealterten Dauerlaufkatalysator verglichen. Hierzu wurden die Katalysatoren unter anderem hinsichtlich Aktivität, Kristallstruktur und chemischer Zusammensetzung mittels unterschiedlicher Analytikmethoden untersucht und die Ergebnisse gegenübergestellt. Ziel dieser Untersuchungen war es einen Beitrag zur Struktur-/ Aktivitätsbeziehung der Alterung von kommerziellen Dreiwegekatalysatoren zu leisten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte festgestellt werden, dass die unter Temperaturvariation von 990°C und 1020°C durchgeführten Prüfstandsalterungen die Straßenalterung bezüglich der Performance zur Umsetzung unverbrannter Kohlenwasserstoffe HC überhöht abgebildet wird (siehe Kapitel 5.1.1, ab Seite 31). Die CO- und NO_x-Emissionstestergebnisse des straßengealterten Katalysators für diese Alterungen werden hingegen gut durch die entsprechende Prüfstandsalterungen abgebildet. Die NO_x-Emissionsergebnisse der Prüfstandsalterungen als auch der Straßenalterung erreichen nicht den gesetzlichen EURO IV-Grenzwert von 0.08 g · km⁻¹, sondern liegen selbst bei der Hochtemperaturalterung mit längster Alterungsdauer unterhalb 50 % des EURO IV-Grenzwertes. Anhand der Übereinstimmungen der Motorprüfstandstestergebnisse aus den

künstlichen Alterungen mit den Ergebnissen des straßengealterten Katalysators, konnten die getroffenen Annahmen von *General Motors Powertrain – Germany GmbH* zur künstlichen Motoralterung bestärkt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Partikelgrößenverteilung von Palladium der prüfstandsgealterten Katalysatoren als auch des straßengealterten Katalysators im Vergleich mit der vorkonditionierten Referenz untersucht. Es konnte mit steigender Temperatur bei den prüfstandsgealterten Systemen eine erwartete Zunahme der mittleren Palladiumpartikelgröße festgestellt werden, die in Gasflussrichtung abnimmt. Die mittleren Palladiumdurchmesser vom straßengealterten System lagen aber unterhalb des prüfstandsgealterten 100000 km Pendants (vergleiche Tabelle 5.1, Seite 49). Dies deutet darauf hin, dass durch die Prüfstandsalterung ein anderes Schädigungsbild auf mikroskopischer Ebene gegenüber der Straßenalterung erzeugt wurde.

Zudem wurde das Einspeicherungsverhalten von Sauerstoff in den Dreiwegekatalysator im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Cer/Zirkon-Oxide dienen im Washcoat als Sauerstoffspeicher-Komponente bei mageren (sauerstoffreichen) Abgasbedingungen und lagern diesen bei fetten (sauerstoffarmen) Abgasbedingungen wieder aus, um für die Oxidation von Schadkomponenten im Abgas Sauerstoff zur Verfügung zu stellen. Ähnlich wie bei den Ergebnissen zur Palladiumpartikelgrößenverteilung konnten auch bei den Untersuchungen zur Sauerstoffspeicherfähigkeit Unterschiede zwischen gealterten Katalysatoren, die mittels Straßen- bzw. Prüfstandsalterung erzeugt wurden, festgestellt werden (siehe Kapitel 5.1.3, ab Seite 36). So wurde bei den prüfstandsgealterten Katalysatoren eine größere thermische Desaktivierung der Sauerstoffspeicherkomponente Cer/Zirkon-Oxide gegenüber dem straßengealterten Katalysator detektiert.

Um strukturelle Unterschiede für die Diskrepanz des Einspeicherverhaltens der Cer/Zirkon-Oxide, hervorgerufen durch die verschiedenen Alterungsmethoden, aufzuklären, wurde mittels Röntgenbeugung jeweils der Washcoat der gealterten Systeme untersucht (vergleiche Kapitel 5.2.3, ab Seite 56). Nach vorliegender Literaturlage ist es im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals gelungen ein Strukturmodell für einen Washcoat kommerzieller Dreiwegekatalysatoren aufzustellen. Im Allgemeinen findet eine Phasenzuordnung der sehr komplexen Diffraktogramme allein durch die 2 θ -Lage der Reflexe statt. Bei den untersuchten Proben der Hochtemperaturalterung tritt eine Phasenseparation / Entmischung der Sauerstoff-

speicherkomponente Cer/Zirkon-Oxid auf, dies lässt auf eine deutliche thermische Desaktivierung schließen. Eine Phasenseparation von Cer/Zirkon-Oxiden in eine cer- und eine zirkonreiche Phase konnte bereits von anderen Arbeitsgruppen zum Teil an Modellsystemen nur bei deutlich höheren Alterungstemperaturen detektiert werden.^[28, 43, 120] Die im Rahmen dieser Arbeit mittels Röntgenbeugung erhaltenen strukturellen Ergebnisse spiegeln die Testergebnisse der Messung zur Sauerstoffspeicherfähigkeit wider (vergleiche Kapitel 5.1.3, ab Seite 36): der straßengealterte Katalysator besitzt eine deutlich größere Sauerstoffspeicherfähigkeit als die prüfstandsgealterten Proben. Bei der straßengealterten Probe konnte keine Phasenseparation des Cer/Zirkon-Oxid mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen festgestellt werden. Somit konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Änderung der Sauerstoffspeicherfähigkeit auf strukturelle Änderungen von Washcoatbestandteilen zurückgeführt werden.

Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurden unabhängig von der Alterungsmethode und Alterungstemperatur die Vergiftungselemente Phosphor, Schwefel, Zink und Calcium festgestellt (vergleiche Kapitel 5.2.4, ab Seite 68). Aus deren abnehmendem Verlauf über den Washcoat in Gasflussrichtung bis auf das Niveau der vorkonditionierten Referenz und die Abwesenheit von Verglasungen kann im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden, dass die Temperatur und nicht die Vergiftungselemente die Hauptursache für die Desaktivierung der Katalysatoren darstellen.

Zusammenfassend muss von einer Temperatursteigerung zur Verkürzung der Alterungsdauer abgeraten werden. Hierbei entsteht thermisch induziert eine verschärfte Desaktivierung durch z.B. Agglomeration von Aktivmetall (vergleiche Kapitel 5.2.2, ab Seite 44) oder Phasenseparation des Sauerstoffspeichermaterials (vergleiche Kapitel 5.2.3, ab Seite 56). Weiterhin wird die Schädigung des gesamten Monolithen verschärft, aber die lokalen thermischen Schädigungen der Straßenalterung nur mehr ungenügend durch die Prüfstandsalterung abgebildet.

Trotz der sehr komplexen Matrix eines kommerziellen Katalysators konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die Aktivität mit dessen strukturellen Änderungen erklärt und ein Strukturmodell des Washcoats eines kommerziellen Dreiwegekatalysators aufgestellt werden konnte. Um die Wechselwirkungen einzelner Katalysatorbestandteile in den Grundlagen zu betrachten, sollte das System vereinfacht werden und sich explizite

Fragestellungen, wie z.B. Phasenumwandlung des Sauerstoffspeichermaterials, Reaktion von Washcoatkomponenten mit Cordieritträger, Desaktivierung des Edelmetalls Rhodium im vereinfachten Modellsystem in detektierbaren Massenanteilen untersucht werden.

7 Anhang

Die folgenden Tabelle A enthält nach Anpassung der Strukturmodelle an die Röntgen-diffratogramme mittels Rietveldverfeinerung eine Auflistung der Phasenanteile, Gitterkonstanten und Übereinstimmungsfaktoren der kristallinen Phasen für die vorkonditionierte Referenz, den straßengealterten Katalysator DVS und die straßengealterten Katalysatoren mit einer Alterungsdauer von 300 h und einer Alterungstemperatur von 990°C bzw. 1020°C. Die Daten wurden den jeweiligen Ausgabe-Dateien des PC-Programms WinPLOTR / FullProf entnommen. Aufgelistet sind neben Probenbezeichnung, Summenformel, Raumgruppe, Phasenanteil (in Gewichtsprozent), Gitterparameter a, b, c (jeweils in Å), α , β , γ (jeweils in °) auch das Volumen V der Elementarzelle (in Å³) sowie die Übereinstimmungsfaktoren χ^2 (global user-weighted χ^2) und R_F (Crystallographic R_F -Factor).

Tabelle A: Übersicht der Strukturparameter bestimmt durch Rietveldverfeinerung der entsprechenden Diffraktogramme.

Probe	Summenformel	Raumgruppe	Phasenanteil / %	a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °	V / Å ³	χ^2	R _F
Referenz	Al ₄ Mg ₂ Si ₅ O ₁₈	Cccm	17.2	17.1261 ± 0.0043	9.7303 ± 0.0024	9.3457 ± 0.0019	90.00	90.00	90.00	1556.42 ± 0.65	2.55	13.4
	Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂	Fm-3m	35.6	5.2693 ± 0.0004	5.2693 ± 0.0004	5.2693 ± 0.0004	90.00	90.00	90.00	146.41 ± 0.01	2.55	6.1
	Ce _{0.12} Zr _{0.88} O ₂	P4 ₂ /nmc	6.7	3.6518 ± 0.0024	3.6518 ± 0.0024	5.3136 ± 0.0068	90.00	90.00	90.00	71.72 ± 0.08	2.55	8.3
	Al ₂ O ₃	I4 ₁ /amd	14.4	5.5939 ± 0.0008	5.5939 ± 0.0008	8.0181 ± 0.0036	90.00	90.00	90.00	250.92 ± 0.10	2.55	6.7
	Al ₂ O ₃	Fd-3m	26.2	7.8515 ± 0.0010	7.8515 ± 0.0011	7.8515 ± 0.0012	90.00	90.00	90.00	483.96 ± 0.11	2.55	8.5
	Al ₄ Mg ₂ Si ₅ O ₁₈	Cccm	6.9	17.0973 ± 0.0163	9.7384 ± 0.0090	9.3417 ± 0.0068	90.00	90.00	90.00	1553.44 ± 2.31	39.9	17.9
300 h 990 °C	Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂	Fm-3m	11.9	5.2895 ± 0.0001	5.2895 ± 0.0001	5.2895 ± 0.0001	90.00	90.00	90.00	147.97 ± 0.01	39.9	11.0
	Ce _{0.12} Zr _{0.88} O ₂	P4 ₂ /nmc	7.2	3.6368 ± 0.0005	3.6368 ± 0.0005	5.2194 ± 0.0015	90.00	90.00	90.00	69.05 ± 0.02	39.9	14.1
	Al ₂ O ₃	I4 ₁ /amd	14.3	5.6477 ± 0.0009	5.6477 ± 0.0009	7.7975 ± 0.0023	90.00	90.00	90.00	248.68 ± 0.09	39.9	17.7
	Al ₂ O ₃	Fd-3m	48.8	7.9048 ± 0.0019	7.9048 ± 0.0019	7.9048 ± 0.0019	90.00	90.00	90.00	494.12 ± 0.18	39.9	17.0
	CePO ₄	P12 ₁ /n1	8.7	6.8042 ± 0.0015	7.0169 ± 0.0018	6.4763 ± 0.0013	90.00	103.49 ± 0.02	90.00	300.67 ± 0.12	39.9	15.6
	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	P6 ₃ /mmm	2.2	5.3060 ± 0.0014	5.3060 ± 0.0014	7.8043 ± 0.0038	90.00	90.00	120.00	494.12 ± 0.18	39.9	16.0
300 h 1020 °C	Al ₄ Mg ₂ Si ₅ O ₁₈	Cccm	24.8	17.0500 ± 0.0026	9.7374 ± 0.0016	9.3467 ± 0.0012	90.00	90.00	90.00	1550.66 ± 0.30	16.0	6.2
	Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂	Fm-3m	10.7	5.3013 ± 0.0002	5.3013 ± 0.0002	5.3013 ± 0.0002	90.00	90.00	90.00	148.98 ± 0.01	16.0	3.8
	Ce _{0.12} Zr _{0.88} O ₂	P4 ₂ /nmc	11.0	3.6299 ± 0.0004	3.6299 ± 0.0004	5.2223 ± 0.0010	90.00	90.00	90.00	68.85 ± 0.01	16.0	3.8
	Al ₂ O ₃	I4 ₁ /amd	10.1	5.6430 ± 0.0013	5.6430 ± 0.0013	7.7932 ± 0.0032	90.00	90.00	90.00	248.36 ± 0.10	16.0	6.1
	Al ₂ O ₃	Fd-3m	30.0	7.9188 ± 0.0014	7.9188 ± 0.0014	7.9188 ± 0.0014	90.00	90.00	90.00	496.60 ± 0.15	16.0	4.9
	CePO ₄	P12 ₁ /n1	6.6	6.8016 ± 0.0010	7.0143 ± 0.0012	6.4731 ± 0.0009	90.00	103.51 ± 0.01	90.00	300.67 ± 0.12	16.0	5.6
DVS	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	P6 ₃ /mmm	6.8	5.2980 ± 0.0007	5.2980 ± 0.0007	7.7932 ± 0.0020	90.00	90.00	120.00	189.42 ± 0.06	16.0	4.7
	Al ₄ Mg ₂ Si ₅ O ₁₈	Cccm	12.4	17.0604 ± 0.0099	9.7411 ± 0.0054	9.3595 ± 0.0038	90.00	90.00	90.00	1555.73 ± 1.29	30.9	7.5
	Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂	Fm-3m	18.7	5.2676 ± 0.0001	5.2676 ± 0.0001	5.2676 ± 0.0001	90.00	90.00	90.00	146.18 ± 0.00	30.9	3.9
	Ce _{0.12} Zr _{0.88} O ₂	P4 ₂ /nmc	3.0	3.6203 ± 0.0009	3.6203 ± 0.0009	5.1884 ± 0.0023	90.00	90.00	90.00	68.01 ± 0.04	30.9	6.3
	Al ₂ O ₃	I4 ₁ /amd	18.6	5.6471 ± 0.0010	5.6471 ± 0.0010	7.8011 ± 0.0026	90.00	90.00	90.00	248.80 ± 0.09	30.9	5.0
	Al ₂ O ₃	Fd-3m	36.4	7.9028 ± 0.0001	7.9028 ± 0.0001	7.9028 ± 0.0001	90.00	90.00	90.00	493.55 ± 0.12	30.9	6.0
	CePO ₄	P12 ₁ /n1	3.5	6.8022 ± 0.0010	7.0199 ± 0.0010	6.4811 ± 0.0008	90.00	103.50 ± 0.01	90.00	300.90 ± 0.06	30.9	7.6
	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	P6 ₃ /mmm	7.4	5.3061 ± 0.0013	5.3061 ± 0.0013	7.7889 ± 0.0034	90.00	90.00	120.00	190.16 ± 0.09	30.9	7.2

8 Literatur und Anmerkungen

- [1] 70/220/EWG, von der Europäischen Union verabschiedete Richtlinie.
- [2] D. M. Fernandes, C. F. Scofield, A. Alcover Neto, M. J. B. Cardoso, F. M. Z. Zotin, "The influence of temperature on the deactivation of commercial Pd/Rh automotive catalysts", *Process Safety and Environmental Protection* **2009**, 87, 315.
- [3] M. V. Twigg, "Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions", *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 70, 2.
- [4] M. Shelef, R. W. McCabe, "Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?" *Catalysis Today* **2000**, 62, 35.
- [5] E. S. J. Lox, B. H. Engler, "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", 1. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1997**.
- [6] C. Hagelücken, "*Autoabgaskatalysatoren*", Band 612, 2. Aufl., expert verlag, Renningen, **2001**.
- [7] T. Horiuchi, Y. Teshima, T. Osaki, T. Sugiyama, K. Suzuki, T. Mori, "Improvement of thermal stability of alumina by addition of zirconia", *Catalysis Letters* **1999**, 62, 107.
- [8] F. Oudet, P. Courtine, A. Vejux, "Thermal stabilization of transition alumina by structural coherence with LnAlO_3 (Ln = La, Pr, Nd)", *Journal of Catalysis* **1988**, 114, 112.
- [9] R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, J. M. Gatica, S. Bernal, A. Gomez-Herrero, "Stabilisation of nanostructured $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ solid solution by impregnation on Al_2O_3 : a suitable method for the production of thermally stable oxygen storage/release promoters for three-way catalysts", *Chemical Communications* **2000**, 2167.
- [10] A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti, "Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions", *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, 28, L77.
- [11] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives", *Catalysis Today* **2003**, 77, 419.
- [12] M. Shelef, G. W. Graham, "Why Rhodium in Automotive 3-Way Catalysts?" *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1994**, 36, 433.
- [13] www.kitco.com.
- [14] F. Haass, H. Fuess, "Structural characterization of automotive catalysts", *Advanced Engineering Materials* **2005**, 7, 899.
- [15] F. Duprat, "Light-off curve of catalytic reaction and kinetics", *Chemical Engineering Science* **2002**, 57, 901.
- [16] J. Falbe, M. Regitz, "*Römpp Lexikon Chemie*", Aufl. 10, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1997**.
- [17] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General* **2001**, 212, 17.

- [18] R. Deußen, V. Schlüter, J. Schmidt, A. Sprenger, "Meisterwissen im KFZ-Handwerk", Band 3, Vogel Fachbuch, **2007**.
- [19] R. M. Heck, R. J. Farrauto, "Automobile exhaust catalysts", *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221, 443.
- [20] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?" *Applied Catalysis A: General* **2001**, 212, 3.
- [21] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, "Effect of the pore size on the aging of supported metals", *Journal of Catalysis* **1975**, 37, 416.
- [22] T. Tsuchida, "Preparation of high surface area α -Al₂O₃ and its surface properties", *Applied Catalysis A: General* **1993**, 105, L141.
- [23] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, "Automotive exhaust catalysis", *Journal of Catalysis* **2003**, 216, 433.
- [24] C. Z. Van, J. C. Dettling, A. Crucq, A. Frennet, "Rhodium - Support Interactions in Automotive Exhaust Catalysts", *Studies in Surface Science and Catalysis* **1987**, 30, 369.
- [25] D. Uy, A. E. O'Neill, "Principal component analysis of Raman spectra from phosphorus-poisoned automotive exhaust-gas catalysts", *Journal of Raman Spectroscopy* **2005**, 36, 988.
- [26] S. Y. Christou, M. C. Álvarez-Galván, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, "Suppression of the oxygen storage and release kinetics in Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ induced by P, Ca and Zn chemical poisoning", *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 106, 103.
- [27] C. Larese, F. C. Galisteo, M. L. Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, P. S. Lambrou, A. M. Efstathiou, "Effects of the CePO₄ on the oxygen storage and release properties of CeO₂ and Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ solid solution", *Journal Of Catalysis* **2004**, 226, 443.
- [28] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in Zr_{1-x}Ce_xO₂ Solid Solution", *Journal of the American Ceramic Society* **1994**, 77, 1067.
- [29] A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Jolly, J. Sanz, "Structural characterization of Ce_{1-x}Zr_xO₂ (0 ≤ x ≤ 1) samples prepared at 1650°C by solid state reaction: A combined TEM and XRD study", *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 3677.
- [30] M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Low-Temperature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable-Stable Phase Diagram in the ZrO₂-CeO₂ System", *Journal of the American Ceramic Society* **1994**, 77, 1869.
- [31] R. Si, Y. W. Zhang, S. J. Li, B. X. Lin, C. H. Yan, "Urea-based hydrothermally derived homogeneous nanostructured Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0 - 0.8) solid solutions: A strong correlation between oxygen storage capacity and lattice strain", *Journal Of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 12481.
- [32] X. Wu, X. Wu, Q. Liang, J. Fan, D. Weng, Z. Xie, S. Wei, "Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO₂-ZrO₂ mixed oxides", *Solid State Sciences* **2007**, 9, 636.
- [33] J. Kašpar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, "Effect of ZrO₂ content on textural and structural properties of CeO₂-ZrO₂ solid solutions made by citrate complexation route", *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 349, 217.
- [34] P. Fornasiero, R. Dimonte, G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, "Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties", *Journal of Catalysis* **1995**, 151, 168.
- [35] B. Zhao, G. Li, C. Ge, Q. Wang, R. Zhou, "Preparation of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 96, 338.

- [36] A. S. Ivanova, "Physicochemical and Catalytic Properties of Systems Based on CeO₂", *Kinetics And Catalysis* **2009**, 50, 797.
- [37] Z. C. Kang, "Phases in Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x} system", *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 408-412, 1103.
- [38] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, "Revised Phase Diagram of the System ZrO₂-CeO₂ below 1400°C", *Journal of the American Ceramic Society* **1983**, 66, 506.
- [39] C. Bozo, F. Gaillard, N. Guilhaume, "Characterisation of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing", *Applied Catalysis A: General* **2001**, 220, 69.
- [40] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. B. Hungría, J. C. Conesa, G. Munuera, "Spectroscopic characterization of heterogeneity and redox effects in zirconium-cerium (1:1) mixed oxides prepared by microemulsion methods", *Journal Of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 2667.
- [41] S. Darnyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. V. M. Huerta, J. L. G. Fierro, "Study of the surface and redox properties of ceria-zirconia oxides", *Applied Catalysis A: General* **2008**, 337, 86.
- [42] I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, "Role of yttrium loading in the physico-chemical properties and soot combustion activity of ceria and ceria-zirconia catalysts", *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 300, 103.
- [43] R. Grau-Crespo, N. H. de Leeuw, S. Hamad, U. V. Waghmare, "Phase separation and surface segregation in ceria-zirconia solid solutions", *Proceedings Of The Royal Society A: Mathematical Physical And Engineering Sciences* **2011**, 467, 1925.
- [44] C. Larese, F. C. Galisteo, M. L. Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, M. Furió, R. F. Ruiz, "Deactivation of real three way catalysts by CePO₄ formation", *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 40, 305.
- [45] C. Larese, F. Cabello Galisteo, M. López Granados, R. Mariscal López, J. L. G. Fierro, P. S. Lambrou, A. M. Efstathiou, "Effects of calcination temperature on the stability of CePO₄ detected in vehicle-aged commercial three-way catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 48, 113.
- [46] M. L. Granados, F. C. Galisteo, P. S. Lambrou, M. Alifanti, R. Mariscal, A. Gurbani, J. Sanz, I. Sobrados, A. M. Efstathiou, J. L. G. Fierro, "Nucleation of isolated PO₄ units on CeO₂ driven by high temperatures and the effect on its oxygen storage and release properties", *Topics In Catalysis* **2007**, 42-43, 443.
- [47] L. Xu, G. Guo, D. Uy, A. E. O'Neill, W. H. Weber, M. J. Rokosz, R. W. McCabe, "Cerium phosphate in automotive exhaust catalyst poisoning", *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 50, 113.
- [48] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie - Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Aufl. 6, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2007**.
- [49] B. C. Shi, B. H. Davis, "Alcohol dehydration: Mechanism of ether formation using an alumina catalyst", *Journal Of Catalysis* **1995**, 157, 359.
- [50] G. Paglia, "Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principle calculations combined with supporting experiments", Dissertation, Curtin University of Technology Perth (Perth), **2004**.
- [51] G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, B. A. Hunter, R. D. Hart, J. V. Hanna, L. T. Byrne, "Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina", *Physical Review B* **2003**, 68, 144110.
- [52] C. Wolverton, K. C. Hass, "Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas", *Physical Review B* **2000**, 63, 024102.
- [53] A. R. Ferreira, M. J. F. Martins, E. Konstantinova, R. B. Capaz, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, A. A. Leitão, "Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations", *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, 184, 1105.

- [54] C. Ruberto, "Metastable Alumina from Theory: Bulk, Surface and Growth of κ - Al_2O_3 ", Dissertation, Chalmers University of Technology and Göteborg University (Göteborg), **2001**.
- [55] I. Levin, D. Brandon, "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences", *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81*, 1995.
- [56] C. Misra, "*Industrial Alumina Chemicals ACS*", Monograph 184, American Chemical Society, Washington, D.C., **1986**.
- [57] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, "Structure of Spinel", *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 3279.
- [58] R. S. Zhou, R. L. Snyder, "Structures and Transformation Mechanisms of the η , γ and θ Transition Aluminas", *Acta Crystallographica Section B* **1991**, *47*, 617.
- [59] A. F. Hollemann, E. Wiberg, "*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*", Aufl. 101, de Gruyter, Berlin; New York, **1995**.
- [60] G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, J. D. Gale, "Determination of the structure of gamma-alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model", *Physical Review B* **2005**, *71*, 224115.
- [61] B. C. Lippens, J. H. de Boer, "Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction", *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 1312.
- [62] L. Deyu, B. H. O'Connor, G. I. D. Roach, J. B. Cornell, "Structural models of Eta- and Gamma-Aluminas by X-Ray Rietveld Refinement", *Acta Crystallographica A* **1990**, *46*, C61a.
- [63] B. O'Connor, D. Li, B. K. Gan, B. Latella, J. Carter, "Time-resolved Studies of Alumina Ceramics processing with Neutron and Synchrotron Radiation Data", *Advances in X-Ray Analysis* **1999**, *41*, 659.
- [64] B. K. Gan, "Crystallographic transformations involved in the decomposition of gibbsite to α -alumina", Dissertation, Curtin University of Technology (Perth), **1996**.
- [65] B. H. O'Connor, D. Y. Li, B. K. Gan, B. Latella, J. Carter, "Time-resolved Studies of Alumina Ceramics Processing with Neutron and Synchrotron Radiation Data", *Advances in X-Ray Analysis* **1997**, *41*, 659.
- [66] D. M. Fernandes, A. Alcover, M. J. B. Cardoso, F. M. Z. Zotin, "Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging", *Catalysis Today* **2008**, *133*, 574.
- [67] A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, "Metal-promoter interface in $\text{Pd}/(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: effect of thermal aging", *Journal of Catalysis* **2004**, *221*, 148.
- [68] J. R. González-Velasco, J. A. Botas, R. Ferret, M. Pilar González-Marcos, J.-L. Marc, M. A. Gutiérrez-Ortiz, "Thermal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalysts under a cycled oxidizing/reducing environment", *Catalysis Today* **2000**, *59*, 395.
- [69] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, "An investigation of the role of Zr and La dopants into $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{La}_y\text{O}_2$ enriched γ - Al_2O_3 TWC washcoats", *Applied Catalysis A: General* **2010**, *382*, 73.
- [70] H. Arai, M. Machida, "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion", *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138*, 161.
- [71] R. Di Monte, P. Fornasiero, S. Desinan, J. Kašpar, J. M. Gatica, J. J. Calvino, E. Fonda, "Thermal Stabilization of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Oxygen Storage Promoters by Addition of Al_2O_3 : Effect of Thermal Aging on Textural, Structural, and Morphological Properties", *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4273.

- [72] X. Ouyang, S. L. Scott, "Mechanism for CO oxidation catalyzed by Pd-substituted BaCeO₃, and the local structure of the active sites", *Journal of Catalysis* **2010**, 273, 83.
- [73] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, G. Smedler, "NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts", *Journal of Catalysis* **1999**, 183, 196.
- [74] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, "FT-IR and TPD Investigation of the NO_x Storage Properties of BaO/Al₂O₃ and Pt-BaO/Al₂O₃ Catalysts", *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 12732.
- [75] B. Djuričić, S. Pickering, D. McGarry, "Preparation and properties of alumina-barium nano-composites", *Journal of Materials Science* **1999**, 34, 2685.
- [76] G. Groppi, F. Assandri, M. Bellotto, C. Cristiani, P. Forzatti, "The Crystal Structure of Ba-β-Alumina Materials for High-Temperature Catalytic Combustion", *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, 114, 326.
- [77] M. Hietikko, U. Lassi, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, J. Pursiainen, R. S. Laitinen, R. L. Keiski, "Effect of the ageing atmosphere on catalytic activity and textural properties of Pd/Rh exhaust gas catalysts studied by XRD", *Applied Catalysis A: General* **2004**, 277, 107.
- [78] D. D. Beck, T. W. Capehart, R. W. Hoffman, "Determination of Ce valence in Rh-Ce/Al₂O₃ catalysts by X-ray absorption", *Chemical Physics Letters* **1989**, 159, 205.
- [79] S. B. Kang, H. J. Kwon, I.-S. Nam, Y. I. Song, S. H. Oh, "Activity Function for Describing Alteration of Three-Way Catalyst Performance over Palladium-Only Three-Way Catalysts by Catalyst Mileage", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 5499.
- [80] A. Winkler, D. Ferri, R. Hauert, "Influence of aging effects on the conversion efficiency of automotive exhaust gas catalysts", *Catalysis Today* **2010**, 155, 140.
- [81] R. Rohé, V. Pitchon, "Evolution of structural properties of three-way catalysts according to the ageing procedure", *Topics in Catalysis* **2001**, 16, 311.
- [82] R. Rohé, V. Pitchon, G. Maire, "The effect of the ageing procedure upon the activity of a three way catalyst working under transient conditions", *Studies in surface science and catalysis* **1998**, 116, 147.
- [83] D. D. Beck, T. W. Capehart, C. Wong, D. N. Belton, "XAFS Characterization of Rh/Al₂O₃ After Treatment in High-Temperature Oxidizing Environments", *Journal of Catalysis* **1993**, 144, 311.
- [84] D. Duprez, G. Delahay, H. Abderrahim, J. Grimblot, "Characterization of Rh/Al₂O₃ Catalysts by Adsorption of Gases and X-Ray Photoelectron-Spectroscopy", *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1986**, 83, 465.
- [85] T. Huizinga, J. Vangrondelle, R. Prins, "A temperature programmed reduction study of Pt on Al₂O₃ and TiO₂", *Applied Catalysis* **1984**, 10, 199.
- [86] A. Morlang, U. Neuhausen, K. V. Klementiev, F. W. Schütze, G. Miede, H. Fuess, E. S. Lox, "Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts - Structural characterisation and catalytic behaviour", *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 60, 191.
- [87] A. Iglesias-Juez, A. Kubacka, M. Fernández-García, M. Di Michiel, M. A. Newton, "Nanoparticulate Pd Supported Catalysts: Size-Dependent Formation of Pd(I)/Pd(0) and Their Role in CO Elimination", *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 4484.
- [88] J. Hangas, A. E. Chen, "Comparative analytical study of two Pt-Rh three-way catalysts", *Catalysis Letters* **2006**, 108, 103.
- [89] Z. Hu, F. M. Allen, C. Z. Wan, R. M. Heck, J. J. Steger, R. E. Lakis, C. E. Lyman, "Performance and Structure of Pt-Rh Three-Way Catalysts: Mechanism for Pt/Rh Synergism", *Journal of Catalysis* **1998**, 174, 13.

- [90] R. Polvinen, M. Vippola, M. Valden, T. Lepisto, A. Suopanki, M. Harkonen, "The effect of Pt-Rh synergism on the thermal stability of rhodium oxide on pure alumina and Ce-ZrO₂-modified alumina-supported catalysts", *Journal of Catalysis* **2004**, *226*, 372.
- [91] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, "WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis", *Materials Science Forum* **2001**, *378-381*, 118.
- [92] T. Ressler, "WinXAS: a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows", *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*, 118.
- [93] H. C. Hahn, P. Nowacki, H. Fuess, "Influence of Ageing Conditions on the Performance and Structure of Commercial Three-Way Catalysts", *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 2019.
- [94] D. Zhao, A. Chan, E. Ljungström, "Performance Study of 48 Road-Aged Commercial Three Way Catalytic Converters", *Water, Air, & Soil Pollution* **2006**, *169*, 255.
- [95] U. Lassi, R. Polvinen, S. Suhonen, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Harkonen, M. Valden, R. L. Keiski, "Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: catalytic activity and XPS studies", *Applied Catalysis A: General* **2004**, *263*, 241.
- [96] K. Ramanathan, V. Balakotiah, D. H. West, "Light-off criterion and transient analysis of catalytic monoliths", *Chemical Engineering Science* **2003**, *58*, 1381.
- [97] K. Ramanathan, A. Gopinath, "Light-off location and front diffusion in a catalytic monolith reactor", *AIChE Journal* **2008**, *54*, 1860.
- [98] P. S. Lambrou, C. N. Costa, S. Y. Christou, A. M. Efstathiou, "Dynamics of oxygen storage and release on commercial aged Pd-Rh three-way catalysts and their characterization by transient experiments", *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *54*, 237.
- [99] D. M. Fernandes, C. F. Scofield, A. A. Neto, M. J. B. Cardoso, F. M. Z. Zotin, "Thermal deactivation of Pt/Rh commercial automotive catalysts", *Chemical Engineering Journal* **2010**, *160*, 85.
- [100] A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V. I. Zaikovskii, O. A. Stonkus, I. G. Danilova, L. M. Plyasova, I. A. Polukhina, A. I. Boronin, "Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *97*, 57.
- [101] R. J. Matyi, L. H. Schwartz, J. B. Butt, "Particle Size, Particle Size Distribution and Related Measurements of Supported Metal Catalysts", *Catalysis Reviews* **1987**, *29*, 41.
- [102] N. Martz, "Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von Pt/X-Katalysatoren für Membran-Brennstoffzellen", Dissertation, TU Darmstadt (Darmstadt), **2004**.
- [103] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot, "Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modeling", *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *83*, 229.
- [104] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. B. Hungria, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, "New Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ three-way catalysts prepared by microemulsion: Part 2. In situ analysis of CO oxidation and NO reduction under stoichiometric CO+NO+O₂", *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *31*, 51.
- [105] J. H. Holles, R. J. Davis, "Structure of Pd/CeO_x/Al₂O₃ Catalysts for NO_x Reduction Determined By in Situ X-ray Absorption Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9653.
- [106] S. Suhonen, M. Valden, M. Hietikko, R. Laitinen, A. Savimäki, M. Härkönen, "Effect of Ce/Zr mixed oxides on the chemical state of Rh in alumina supported automotive

- exhaust catalysts studied by XPS and XRD", *Applied Catalysis A: General* **2001**, *218*, 151.
- [107] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, "Modification of the Redox Behaviour of CeO₂ Induced by Structural Doping with ZrO₂", *Journal of Catalysis* **1996**, *164*, 173.
- [108] G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, M. Graziani, "Redox property-local structure relationships in the Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ mixed oxides", *Journal Of Catalysis* **1999**, *182*, 378.
- [109] Danke an Herrn Dr. Gieshoff (Umicore AG & Co. KG) für die zur Verfügungstellung des Materials.
- [110] Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, D. Duprez, "Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: Study by CO transient oxidation and ¹⁸O/¹⁶O isotopic exchange", *Journal Of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 10999.
- [111] M. Sun, A. E. Nelson, J. Adjaye, "Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations", *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2310.
- [112] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, B. Rebours, H. Toulhoat, "Comment on "Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations"", *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20719.
- [113] G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, "Comment on "Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations"", *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20721.
- [114] A. E. Nelson, M. Sun, J. Adjaye, "Reply to "Comments on 'Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations"", *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20724.
- [115] J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, J.-Y. Kim, G. Liu, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, "Properties of CeO₂ and Ce_{1-x}Zr_xO₂ Nanoparticles: X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy, Density Functional, and Time-Resolved X-ray Diffraction Studies", *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3535.
- [116] D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao, "Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement", *Science in China Series A: Mathematics* **1999**, *42*, 80.
- [117] F. M. Z. Zotin, O. d. F. M. Gomes, C. Honorio de Oliveira, A. Alcover Neto, M. J. B. Cardoso, "Automotive catalyst deactivation: Case studies", *Catalysis Today* **2005**, *107-108*, 157.
- [118] A. Winkler, P. Dimopoulos, R. Hauert, C. Bach, M. Aguirre, "Catalytic activity and aging phenomena of three-way catalysts in a compressed natural gas/gasoline powered passenger car", *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 162.
- [119] H.-L. Lin, R.-K. Chiang, W.-T. Li, "Low-temperature synthesis of pure BaAl₂Si₂O₈ glass-ceramic powder by citrate process", *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351*, 3044.
- [120] K. Kenevey, F. Valdivieso, M. Soustelle, M. Pijolat, "Thermal stability of Pd or Pt loaded Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ and Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ catalyst materials under oxidising conditions", *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *29*, 93.
- [121] C. Larese, M. López Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, P. S. Lambrou, A. M. Efstathiou, "The effect of calcination temperature on the oxygen storage and release properties of CeO₂ and Ce-Zr-O metal oxides modified by phosphorus incorporation", *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *59*, 13.

- [122] M. López Granados, A. Gurbani, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, "Deterioration of the oxygen storage and release properties of CeZrO₄ by incorporation of calcium", *Journal of Catalysis* **2008**, 256, 172.
- [123] M. J. Rokosz, A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, A. V. Kucherov, D. Benson, M. C. P. Peck, R. W. McCabe, "Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts", *Applied Catalysis B-Environmental* **2001**, 33, 205.
- [124] D. R. Liu, J.-S. Park, "Electron microprobe characterization of phosphorus containing deposits on used automotive catalyst surfaces", *Applied Catalysis B: Environmental* **1993**, 2, 49.
- [125] D. D. Beck, J. W. Sommers, C. L. DiMaggio, "Axial characterization of catalytic activity in close-coupled lightoff and underfloor catalytic converters", *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, 11, 257.
- [126] R. Fernandez-Ruiz, F. C. Galisteo, C. Larese, M. L. Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, "TXRF analysis of aged three way catalysts", *Analyst* **2006**, 131, 590.

Hanna C. Hahn
Ginsterweg 4
47199 Duisburg-Baerl

04. März 2013

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Hanna C. Hahn
Ginsterweg 4
47199 Duisburg-Baerl

04. März 2013

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

Hanna Hahn
Ginsterweg 4
47199 Duisburg-Baerl

Geb. am 08.06.1979 in Marburg
ledig, keine Kinder

seit 06/2010	Wissenschaftliche Mitarbeiterin Evonik Industries AG
01/2006 – 05/2010	Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Fueß, TU Darmstadt Thema: Chemische und strukturelle Untersuchung des Alterungsverhaltens von kommerziellen Dreiwegekataly- satoren
01/2006 – 06/2009	Doktorandin bei General Motors Powertrain – Germany GmbH, Rüsselsheim: Serienentwicklung Dreiwegekataly- satoren
02/2005 – 09/2005	Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, TU Darmstadt Thema: Die Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanon- oxim in nah- und überkritischem Wasser. Abschluss: Diplom-Ingenieur Chemie
09/1999 – 01/2005	Chemiestudium an der TU Darmstadt
08/1995 – 06/1999	Ausbildung zur chemisch-technischen Assistentin, Adolf- Reichwein-Schule Marburg, Hessen
08/1995 – 06/1998	Adolf-Reichwein-Schule Marburg, Hessen Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
08/1989 – 07/1995	Richtsberg-Gesamtschule Marburg, Hessen
08/1985 – 07/1989	Grundschule Astrid-Lindgren-Schule Marburg, Hessen

Duisburg, 04. März 2013