

Katalytische CO/NO-Entfernung an neuartig hergestellten Dieseloxidationskatalysatoren

zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Elen Ogel

aus

Irtysch, Russland

Referent: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Korreferent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2017



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Abstract

As a result of the growing degree of mobility, large quantities of exhaust gas emissions are released in the atmosphere worldwide. Legally defined pollutant limits become increasingly stringent and increase the requirements for exhaust gas aftertreatment systems. In addition, deactivation processes due to the operation of the automobile engines play a decisive role in the efficiency and durability of exhaust gas catalytic converters. For the interpretation and optimization as well as the increase of the lifetime of the complex overall concepts it is necessary to understand the basic processes running at all length-scales. Pt-based systems are used in both diesel oxidation and three-way catalysts. Platinum shows a high sintering tendency during thermal treatments.

The influence of the preparation method and of the corresponding initial particle size distribution on the CO/NO oxidation activity and hydrothermal deactivation behavior was systematically investigated for a series of Pt/Al₂O₃ catalysts. The samples, which showed narrow and homogeneous but also heterogeneous particle size distributions, were prepared by conventional (incipient wetness impregnation, IWI) and advanced preparation methods (flame spray pyrolysis (FSP), supercritical fluid reactive deposition with CO₂ (scCO₂) and laser ablation (LA)). To analyze the influence of particle size distribution on the sintering behavior, the catalysts were hydrothermally aged at 600 °C, 700 °C and 800 °C. A number of analytical techniques, namely inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), N₂-physisorption, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray absorption spectroscopy (XAS), were used for the determination of the Pt particle size and the morphology of the studied catalysts. The hydrothermal aging resulted in a strikingly lower CO-activity, especially after aging at 800 °C. In contrast, during NO oxidation the catalytic activity temporarily increased after the first aging step, which was mainly due to bigger particles of platinum indicating an optimum particle size of 3-4 nm. Even though the hydrothermal aging caused severe deactivation for all catalysts during CO and NO oxidation, the catalyst prepared by FSP showed the best catalytic activity. Based on TEM combined with complementary XAS measurements it was concluded that this sample has an optimum particle size distribution with particles between 2-3 nm for CO oxidation, and once it was mildly aged at 600 °C, the slightly larger Pt particles of 3-4 nm were optimal for NO oxidation.

In the next step, an impregnated monometallic Pt/Al₂O₃ model catalyst was washcoated on a honeycomb-shaped ceramic monolith, aged differently, tested in CO oxidation as a model reaction. X-ray tomography was successfully applied for investigations at the macroscopic

level. The main focus was on uncovering the processes occurring during the thermal sintering. For this reason, ex-situ as well as, for the first time, quasi *in-situ* μ -CT studies were carried out. Hence, successfully established tomography method supports gas-phase mediated growth mechanism of particles.

In order to reduce the sintering of the Pt component at elevated temperatures, palladium was added to the Pt-containing catalysts following a typical approach in the automotive sector. Supported Pt-Pd particles were prepared by IWI and compared to results obtained by novel preparation methods (FSP, $scCO_2$). Comprehensive characterization was achieved by coupled plasma emission spectrometry, N_2 -physisorption, X-ray diffraction, transmission electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy (EDX) and *in-situ* X-ray absorption spectroscopy. On the basis of the STEM analysis mostly rather heterogeneous compositions of the Pt-Pd particles were found in the investigated catalysts. *In-situ* XAS study pronounced large differences in bimetallic systems with respect to the oxidation state of Pd. A clear positive synergy of the Pt and Pd components can be found in the combined oxidation of CO and NO.

As an alternative for the protection against sintering, core@shell systems have been reported in the literature. For this purpose, a Pt@Al₂O₃ core-shell system was investigated for the thermal stability with respect to CO oxidation. A significant difference in activity and stability was found depending on the position of the Pt particles (inside or outside the Al₂O₃ hollow sphere). Pt@Al₂O₃ was not as active as Al₂O₃@Pt, at elevated temperatures the shell broke and, thus, the two samples show similar performance.

Pd-based core@shell compositions, in particular Pd@SnO₂ and SnO₂@Pd, have recently shown exceptional CO sensing properties. In this work catalytic performance during CO oxidation and sensing properties during CO-sensing of the Pd-SnO₂ core@shell composites were compared. For this purpose, Pd particles were placed inside and outside of SnO₂ hollow spheres, as demonstrated by electron tomography, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy. Both the sensing and catalytic effects were studied in a systematic manner on such nanocomposites, and striking differences in the catalytic performance of the nanocomposites in CO oxidation and CO sensing were found. At low temperatures, SnO₂@Pd was found to be a good sensor with the light-off temperature significantly lower than that of Pd@SnO₂. Above the ignition temperature, CO was probably rapidly re-

moved from the gas so that the sensing effect disappeared. This demonstrates that understanding of the sensing and catalytic behavior can help in unraveling functional properties of core@shell and Pd-SnO₂ nanocomposites in more detail.

Kurzfassung

Bedingt durch den wachsenden Motorisierungsgrad werden weltweit beträchtliche Mengen an Abgasemissionen in die Atmosphäre freigesetzt. Gesetzlich verankerte Schadstoffgrenzwerte werden immer strikter und erhöhen die Anforderungen an die Abgasmachbehandlungssysteme. Zudem spielen Deaktivierungsprozesse, bedingt durch die Betriebsweise der Motoren, in Bezug auf Effizienz und Haltbarkeit der Abgaskatalysatoren eine entscheidende Rolle. Zur Auslegung und Optimierung sowie Erhöhung der Lebensdauer derartig komplexer Gesamtkonzepte ist das Verständnis der auf allen Längenskalen ablaufenden Grundprozesse erforderlich. Pt-basierte Systeme werden sowohl in Dieseloxydations- als auch in Drei-Wege-Katalysatoren eingesetzt. Platin zeigt bei thermischen Behandlungen eine hohe Sintertendenz.

Der Einfluss der Herstellungsmethode und der entsprechenden anfänglichen Partikelgrößenverteilung auf die CO/NO-Oxydationsaktivität und das hydrothermale Deaktivierungsverhalten wurde systematisch für eine Reihe von Pt/Al₂O₃-Katalysatoren untersucht. Die Proben, die enge und homogene, aber auch heterogene Partikelgrößenverteilungen zeigten, wurden durch konventionelle (Trockenimprägnierung) und moderne Synthesemethoden (Flammen-Sprüh-Pyrolyse, überkritische Abscheidung mit CO₂ und Laserablation) hergestellt. Um den Einfluss des Sinterverhaltens der Teilchengrößenverteilung zu analysieren, wurden die Katalysatoren bei 600 °C, 700 °C und 800 °C hydrothermal gealtert. Eine Reihe von Analysetechniken, nämlich induktiv gekoppelte Plasma-optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES), N₂-Physisorption, Röntgenbeugung (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wurden zur Bestimmung der Pt-Partikelgröße und -morphologie der untersuchten Katalysatoren verwendet. Die hydrothermale Alterung führte insbesondere bei einer Temperatur von 800 °C zu einer auffallend geringeren CO-Aktivität. Im Gegensatz dazu stieg die Aktivität während der NO-Oxydation nach dem ersten Alterungsschritt vorübergehend an, was hauptsächlich auf größere Platinpartikel zurückzuführen war, welche auf eine optimale Partikelgröße von 3-4 nm hinweisen. Obwohl die Hydrothermalalterung für alle Katalysatoren während der CO- und NO-Oxydation eine schwere Desaktivierung verursachte, zeigte der durch FSP hergestellte Katalysator die beste katalytische Aktivität. Basierend auf den Transmissionselektronenmikroskopie- kombiniert mit komplementären Röntgenabsorptionsspektroskopie-Messungen wurde geschlossen, dass diese Probe eine optimale Partikelgrößenverteilung mit Partikeln von 2-3 nm für die CO-Oxydation aufweist und sobald sie bei 600 °C mild gealtert wurde, waren etwas größere Pt-Partikel von 3-4 nm für die NO-Oxydation optimal.

Im nächsten Schritt wurde ein imprägnierter monometallischer Pt/Al₂O₃ Modellkatalysator auf einen wabenförmigen Keramikmonolithen übertragen, der unterschiedlich gealtert und in einer CO-Oxidation als Modellreaktion getestet wurde. Danach wurde Röntgentomographie für die Untersuchungen auf makroskopischer Ebene erfolgreich eingesetzt. Der Fokus lag dabei auf der Aufdeckung der beim thermischen Sintern ablaufenden Prozesse. Dazu wurden sowohl ex-situ als auch erstmals quasi *in-situ* μ -CT-Studien durchgeführt, welche einen erfolgreichen Einsatz der Tomographie-Methode bestätigen und einen gasphasenvermittelten Wachstumsmechanismus von Partikeln unterstützen.

Um das Sintern der Pt-Komponente bei erhöhten Temperaturen zu reduzieren, wurde Palladium zu den Pt-haltigen Katalysatoren zugegeben, im Automobilssektor ein typischer Ansatz. Geträgerte Pt-Pd-Teilchen wurden durch Trockenimprägnierung hergestellt und mit den durch moderne Herstellungsverfahren (FSP, scCO₂) erhaltenen Ergebnissen verglichen. Die umfassende Charakterisierung wurde anhand induktiv gekoppelter Plasma-optischer Emissionsspektrometrie, N₂-Physisorption, Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie kombiniert mit energiedispersiver Spektroskopie (EDX) und *in-situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie erreicht. Auf der Basis der STEM-Analyse wurden überwiegend heterogene Zusammensetzungen der Pt-Pd-Partikel der untersuchten Katalysatoren gefunden. Die *in-situ* XAS-Studie zeigte große Unterschiede in Bimetallsystemen bezüglich der Oxidationsstufe von Pd. Eine deutliche positive Synergie der Pt- und Pd-Komponenten findet sich in der kombinierten Oxidation von CO und NO.

Eine Alternative zum Schutz vor Sinterung wurden in der Literatur Kern@Schale-Systeme beschrieben. Zu diesem Zweck wurde ein Pt-Al₂O₃-Kern@Schale-System auf seine thermische Stabilität hinsichtlich der CO-Oxidation untersucht. Ein signifikanter Unterschied in Aktivität und Stabilität wurde in Abhängigkeit von der Position der Pt-Partikel (innerhalb oder außerhalb der Al₂O₃-Hohlkugel) gefunden. Pt@Al₂O₃ war nicht so aktiv wie Al₂O₃@Pt, bei höheren Temperaturen brach die Schale und die beiden Proben zeigten eine ähnliche Aktivität.

Pd-basierte Kern@Schale Komposite haben kürzlich eine außergewöhnliche CO-Sensorik gezeigt, insbesondere Pd@SnO₂ und SnO₂@Pd. Daher wurden in dieser Arbeit die katalytische Aktivität während der CO-Oxidation und die Sensoreigenschaften während der CO-Detektion der Pd-SnO₂-Kern@Schale Kompositen verglichen. Zu diesem Zweck wurden Pd-Partikel innerhalb und außerhalb von SnO₂-Hohlkugeln platziert, wie anhand von Elektronentomographie (STEM-Tomographie), Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und

Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) gezeigt wurde. Sowohl Sensorik als auch katalytische Effekte wurden an solchen Nanokompositen systematisch untersucht, wobei bemerkenswerte Unterschiede in der katalytischen Aktivität der Nanokomposite bei der CO-Oxidation und in der CO-Sensorik gefunden wurden. Bei niedrigen Temperaturen erwies sich $\text{SnO}_2@Pd$ als guter Sensor mit signifikant niedriger Light-Off-Temperatur als die von $Pd@SnO_2$. Oberhalb der Zündtemperatur wurde CO wahrscheinlich schnell aus dem Gas entfernt, sodass der Sensorik-Effekt verschwand. Dies zeigte, dass das Verständnis des Sensorverhaltens und des katalytischen Verhaltens dazu beitragen kann, die funktionellen Eigenschaften von Kern@Schale- und Pd- SnO_2 -Nanokompositen detaillierter aufzuklären.

Inhalt

Abstract	I
Kurzfassung	IV
Inhalt	VII
KAPITEL I – ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	1
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung	3
2.1 Motorarten und Entstehung der Emissionen	3
2.2 Legislative Anforderungen	7
2.3 Applizierte Katalysatorsysteme	8
2.3.1 Drei-Wege-Katalysator (TWC).....	8
2.3.2 Dieseloxydationskatalysator (DOC)	9
2.3.3 DeNO _x -Systeme	10
2.3.4 Dieselpartikelfilter (DPF).....	11
2.4 Allgemeiner Katalysatoraufbau	12
2.5 Makro- und Mikrokinetik	14
KAPITEL II – STAND DER TECHNIK UND ZIELSETZUNG	17
3 Gegenwärtige Herausforderungen	17
3.1 Katalysatorpräparation.....	17
3.2 Deaktivierungsprozesse	18
3.2.1 Mechanismen der thermischen Alterung.....	19
3.2.2 Chemische Alterung	22
3.3 Charakterisierungsmöglichkeiten	22
3.4 Katalytische CO-Oxidation	24
3.5 Katalytische NO-Oxidation	28

3.6	CO-Sensorik	30
4	Zielsetzung	31
KAPITEL III - EXPERIMENTELLES		33
5	Materialien und Methoden	33
5.1	Synthese geträgerten Katalysatorsystemen	33
5.1.1	Trockenimprägnierung	33
5.1.2	Flammen-Sprüh-Pyrolyse.....	33
5.1.3	Überkritische Reaktivabscheidung mit CO ₂	35
5.1.4	Gepulste Laserablation in Flüssigkeit	36
5.2	Synthese von Kern@Schale Nanokompositen	37
5.2.1	Mikroemulsion	37
6	Charakterisierungsmethoden.....	38
6.1	Elementaranalyse (ICP-OES)	38
6.2	Stickstoff-Physisorption	38
6.3	Röntgendiffraktometrie	39
6.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	41
6.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie	42
6.5.1	Theoretischer Hintergrund	44
6.5.2	<i>In-situ</i> Experiment.....	45
6.6	Transmissionselektronenmikroskopie	46
7	Experimentelles Equipment	49
7.1	Katalytische Aktivitätsexperimente.....	49
7.1.1	Reaktionsbedingungen	50
7.1.2	Fourier-Transform Infrarotspektrometer	52

KAPITEL IV - PLATIN-BASIERTE KATALYSATOREN	55
8 Pt-Pulverkatalysatoren	55
8.1 Vorgehensweise	55
8.2 Synthese	56
8.2.1 Hydrothermale Alterung	58
8.3 Charakterisierungsergebnisse	58
8.4 Einfluss der Präparationsmethode auf die anfangs Partikelgröße	71
8.5 Einfluss der hydrothermalen Alterung auf die Partikelgröße	72
8.6 Untersuchungen der katalytischen Aktivität	74
8.7 Einfluss der Partikelgröße auf die katalytische Aktivität	75
8.7.1 CO Oxidation	75
8.7.2 NO Oxidation	79
8.8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu Pt-Pulverkatalysatoren	81
9 Komplementäre Alterungsstudie mit monolithischen Pt-Katalysatoren	83
9.1 Motivation	83
9.2 Röntgentomographie	84
9.3 Vorgehensweise	85
9.4 Monolithbeschichtung	86
9.5 Thermische Alterung	86
9.6 Katalytische Aktivität während der CO-Oxidation	87
9.7 Charakterisierungsergebnisse	88
9.8 Mikro-Computer-Tomographie (μ -CT)	88
9.8.1 Ex-situ Studie	88
9.8.2 Quasi <i>in-situ</i> Studie	90
9.9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu monolithischen Pt-Katalysatoren ...	92

KAPITEL V - BIMETALLISCHE KOMPOSITE	95
10 Bimetallische Platin und Palladium Katalysatoren	95
10.1 Einleitung.....	95
10.2 Vorgehensweise.....	96
10.3 Synthese.....	97
10.4 Charakterisierungsergebnisse	97
10.4.1 <i>In-situ</i> Studie	105
10.5 Untersuchung der katalytischen Aktivität unter Modell-DOC-Bedingungen	110
10.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu bimetallicen Kompositen	116
KAPITEL VI - KERN@SCHALE-NANOKOMPOSITE	119
11 Motivation und Literaturübersicht	119
12 Platin basierte Kern@Schale-Nanokomposite	120
12.1 Vorgehensweise.....	121
12.2 Synthese von Pt@Al ₂ O ₃ -Nanokompositen.....	121
12.3 Charakterisierungsergebnisse	122
12.4 CO-Oxidation	125
12.5 Schlussfolgerung zu Pt-Al ₂ O ₃ -Kern@Schale-Systemen.....	129
13 Palladium basierte Kern@Schale-Katalysatoren	131
13.1 Synthese von Pd-SnO ₂ -Kern@Schale-Nanokompositen	131
13.2 Komplementäre Anwendung - Sensorik.....	132
13.3 Herstellung der SnO ₂ -basierten Sensoren.....	133
13.4 Charakterisierungsergebnisse	134
13.5 Katalytische Aktivität versus Sensorverhalten	138
13.6 Zusammenfassung zu Pd-Kern@Schale-Systemen.....	144
KAPITEL VII – SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK	147
14 Literaturverzeichnis.....	i

ANHANG	XV
15 Zusätzliche Informationen.....	xv
15.1 Syntheseansatz Angaben	xv
15.2 TEM-Ergebnisse von bimetallicen Komposite	xv
15.3 XRD-Daten von Pt/Al ₂ O ₃ -Kern@Schale-Nanokomposite.....	xvi
15.4 Synthese des Pd/SnO ₂ -WI-Referenzkatalysators	xvii
15.5 XPS-Messung	xvii
16 Abkürzungsverzeichnis	xviii
17 Abbildungsverzeichnis	xxi
18 Publikationsliste, Poster und Betreuung Bachelorarbeiten	xxx
18.1 Dissertationsrelevante Veröffentlichungen	xxx
19 Danksagung	xxxii
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	xxxiv

KAPITEL I – ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

1 Einleitung

Die Entwicklung des ersten Automobils hat eine bis dahin nicht vorstellbare Mobilität ermöglicht [1]. Aktuell ist der Fahrzeugbestand weltweit auf mehr als 1,2 Milliarden gestiegen (Abbildung 1-1a). Alternative Antriebskonzepte mit Brennstoffzellen und Batterien spielen im Vergleich zu den herkömmlichen Verbrennungsmotoren mit Flüssigkraftstoff im Transportsektor derzeit noch eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der niedrigen Energiedichte und der damit verbundenen geringen Kraftstoffeffizienz sind diese Energieträger für längere Distanzen bisher nicht konkurrenzfähig. Aus dem Überblick in Abbildung 1-1b ist ersichtlich, dass Dieselmotorkraftstoff die höchste volumetrische Energiedichte aufweist. Nachhaltige Energieträger (Solarenergie, Wind- und Wasserkraft, nachwachsende Rohstoffe) werden zunehmend in stationären Bereichen etabliert und zudem für die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen genutzt.

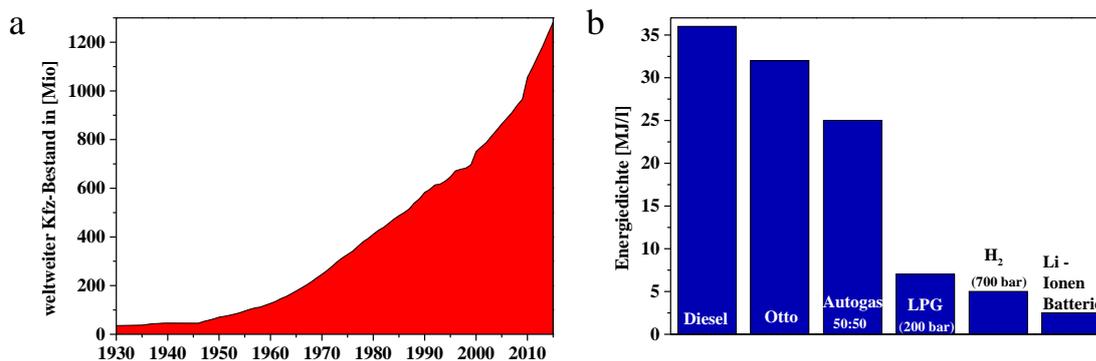


Abbildung 1-1: a) Weltweiter Kraftfahrzeugbestand bis 2015, angelehnt an [2]. b) Vergleich von Energiedichten verschiedener Kraftstoffe. Die Grafik gibt Auskunft über die Speicherbarkeit von Energie, d.h. Energiegehalt (in Megajoule) pro Volumeneinheit (Liter), (Liquified Petroleum Gas, LPG), angelehnt an [3].

CO₂-Emissionen durch Energienutzung tragen zu Treibhauseffekt und Klimaerwärmung bei. Emissionen von Verbrennungsnebenprodukten führten insbesondere in großen Ballungszentren zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen aufgrund schlechter Luftqualität die 1970 die Gründung eines Komitees (Clean Air Act, USA) bewirkten, welches Grenzwerte für Abgasemissionen einführte. Primär waren lediglich innermotorische Maßnahmen notwendig, um die Emissionsgrenzwerte zu erfüllen. Verschärfte Abgasnormen führten letztlich Mitte der 1970er Jahre zum serienmäßigen Einbau emissionsreduzierender Abgaskatalysatoren. Der Zusammenschluss von Katalysatorforschung und Automobilproduktion war in den letzten 25

Jahren einer der größten Erfolge im Bereich der heterogenen Katalyse [4]. In Europa erhielt die Luftreinhaltepolitik ab 1985 entscheidende Impulse. Aufgrund des damals ausschließlich auf dem Ottomotor basierenden Individualverkehrs, wurde der speziell darauf ausgerichtete Drei-Wege-Katalysator (engl. Three Way Catalyst, TWC) entwickelt. Die Unterschiede zwischen den Betriebsparametern von Diesel- Benzin-Motoren begründeten die Entwicklung des Diesel-Oxidations-Katalysators (engl. Diesel Oxidation Catalyst, DOC). Der TWC vermag die Hauptschadstoffe, wie Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und Stickstoffmonoxid (NO) in weniger schädliche Substanzen umwandeln. Die Umwandlung von NO_x erfordert jedoch einer weiteren Reduktion (SCR- oder Speicher-Katalysator) zum Endprodukt N_2 hinter dem DOC. Kohlenmonoxid gilt aufgrund seiner O_2 -transporthemmenden Wirkung und seines Beitrags als Vorläufersubstanz zur verstärkten Bildung bodennahen Ozons, als das gesundheitsschädlichste aller durch Fahrzeuge emittierten Schadstoffe [5, 6]. Im Jahr 2000 betrug die weltweite anthropogene CO-Emission 1,09 Mrd. Tonnen und wurde hauptsächlich durch den Verkehrssektor und die petrochemische Industrie verursacht. In der BRD werden die meisten Stickoxid-Emissionen (NO_x) durch Straßenverkehr erzeugt [7]. NO_x sind an atmosphärischen Reaktionen beteiligt, die zu saurem Regen und Ozon-Bildung führen [8].

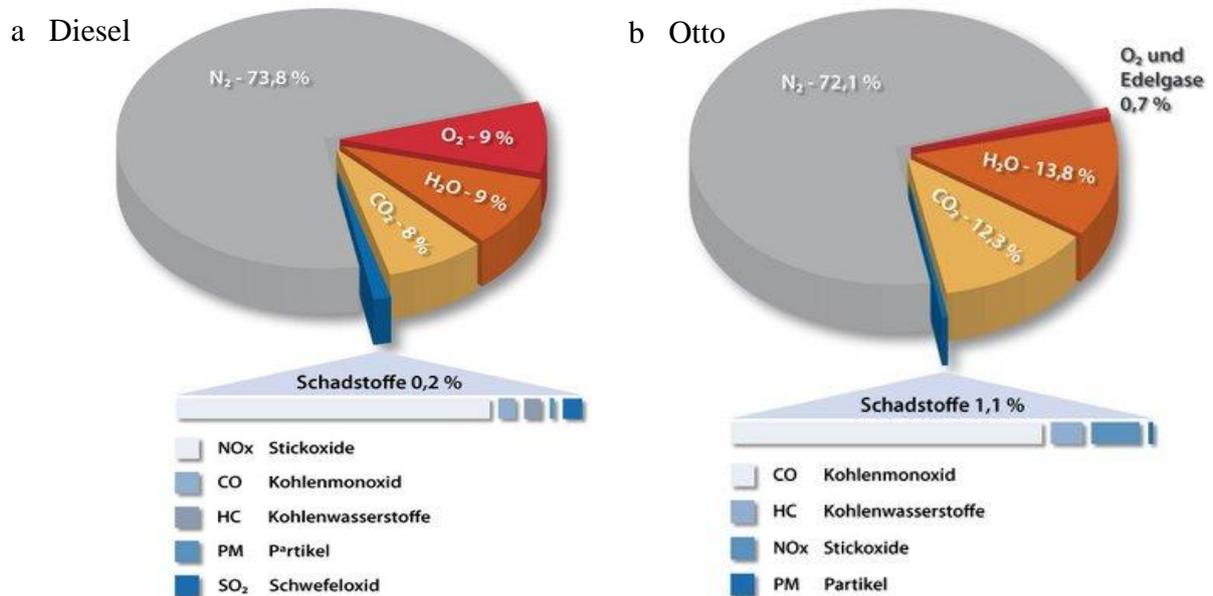


Abbildung 1-2: Rohemissionen von konventionellen a) Diesel- und b) Otto-Motoren [9].

Im Vergleich zu Benzin-Motoren verursachen Diesel-Motoren geringere CO_2 -Emission und stoßen um das Fünffache weniger an Schadstoffen aus (s. Abbildung 1-2a und b), jedoch wurden in jüngster Vergangenheit Manipulationen der Abgaswerte vieler Modelle seitens der Automobilindustrie zutage gefördert. Dieser sogenannte Abgasskandal wirft auf die Diesel-

betriebenen Fahrzeuge ein schlechtes Licht und schadet dem bis dahin positiven Image dieses an sich effizienteren Motors. Moderne Motorsteuerungen „erkennen, wenn sich das Auto auf einem Rollenprüfstand befindet, und schalten daraufhin in einen optimierten Testmodus“ [10], berichtete „Der Spiegel“ im September 2015. Doch aktuellsten Ausgaben der Fachzeitschriften, die auf dem Markt vorzufindende Dieselmotor-Generationen untersucht haben, ziehen als Fazit: „Aktuell können weder Benziner und Elektroautos noch Plugin-Hybride mit den Vorzügen der Dieselsechnologie mithalten: geringer CO_2 -Ausstoß, niedriger Verbrauch und große Reichweite“. Deswegen ist es wichtig die Diesel-Nachbehandlungskonzepte weiterhin zu optimieren und Studien mit dem Ziel eines grundsätzlichen Verständnisses von Deaktivierungsprozessen zu erweitern, um eine neue, thermisch stabilere und effizientere Generation von Diesel-Abgaskatalysatoren entwickeln zu können.

2 Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

2.1 Motorarten und Entstehung der Emissionen

In Verbrennungsmotoren wird die im Kraftstoff gebundene chemische Energie in Form von Wärme (kinetische Energie) in mechanische Arbeit umgesetzt. In Erdölraffinerien werden fossile Kraftstoffe hergestellt. Der Ottokraftstoff (Benzin) besteht aus leichteren Bestandteilen (Kohlenwasserstoffe mit 4-11 C-Atomen), während für Dieselmotor Kraftstoff Mitteldestillat, d.h. mittelschwere Bestandteile (Kohlenwasserstoffe mit 10-20 C-Atomen) der Rohölverarbeitung verwendet werden [11]. Erdgas kann als weiterer Kraftstoff dienen und besteht hauptsächlich aus dem Naturgas Methan, das aufgrund seiner geringen Energiedichte auf 240 bar komprimiert wird (engl. Compressed Natural Gas, CNG). In der Bundesrepublik Deutschland setzte sich der Fahrzeugbestand im Jahr 2014 (Abbildung 2-1) aus 68,3 % Benzin- und 30,1 % Diesel-betriebenen Fahrzeugen zusammen. Obwohl die Vielfalt an alternativen Antrieben steigt, beträgt deren Anteil nur 1,6 %.

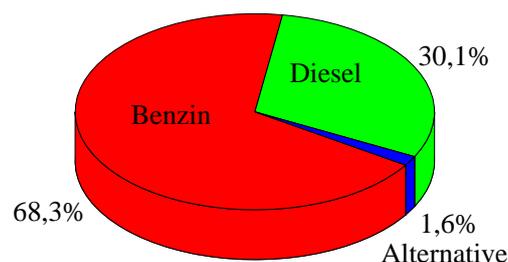


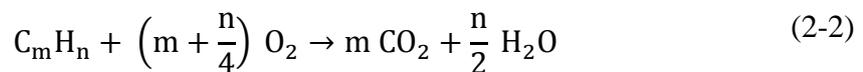
Abbildung 2-1: Fahrzeugbestand in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2014, angelehnt an [3].

Zur Verbrennung der oben erwähnten HC-haltigen Kraftstoffe wird Sauerstoff benötigt, der mit der Luft zugeführt wird. Das Verhältnis der tatsächlich zugeführten Luftmasse zu der zur stöchiometrischen Verbrennung benötigten Luftmasse, ist dabei eine charakteristische Größe, die als Luftzahl λ bezeichnet wird:

$$\lambda = \left(\frac{\dot{V}_{\text{Luft}}}{\dot{V}_{\text{Brennstoff}}} \right)_{\text{ist}} / \left(\frac{\dot{V}_{\text{Luft}}}{\dot{V}_{\text{Brennstoff}}} \right)_{\text{stöch}} \quad (2-1)$$

Bei $\lambda = 1$ ist von einer stöchiometrischen Gemischzusammensetzung auszugehen. Bei $\lambda < 1$ (Luftmangel) spricht man von einem fetten und bei $\lambda > 1$ (Luftüberschuss) von einem mageren Gemisch. Prinzipiell arbeiten die wichtigsten Motorarten bei unterschiedlichen λ -Werten. So liegt die Luftzahl für einen homogen betriebenen Otto-Motor im Bereich $0,98 < \lambda < 1,02$, während sie bei Diesel-Motoren im mageren Bereich (bei $\lambda > 1,5$) liegt [12].

Aufgrund unterschiedlicher Kraftstoffzusammensetzungen und Betriebsbedingungen unterscheiden sich auch grundsätzlich die Rohemissionen beider Motorarten (s. Abbildung 1-2). Eine vollständige Verbrennung von Kraftstoffen würde idealer Weise gemäß folgender Reaktionsgleichung ablaufen:



Somit würden sich die Abgaskomponenten nur aus Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid und Stickstoff zusammensetzen. Im realen Fall wird diese Reaktion durch das chemische Gleichgewicht und weitere Betriebsparameter limitiert und folglich treten zusätzlich Emissionen von Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffen (HC), Stickoxiden (NO_x) und Partikeln (PM) auf. In Abbildung 2-2 ist der Einfluss von Luftzahl λ auf den Ausstoß der Hauptschadstoffe dargestellt.

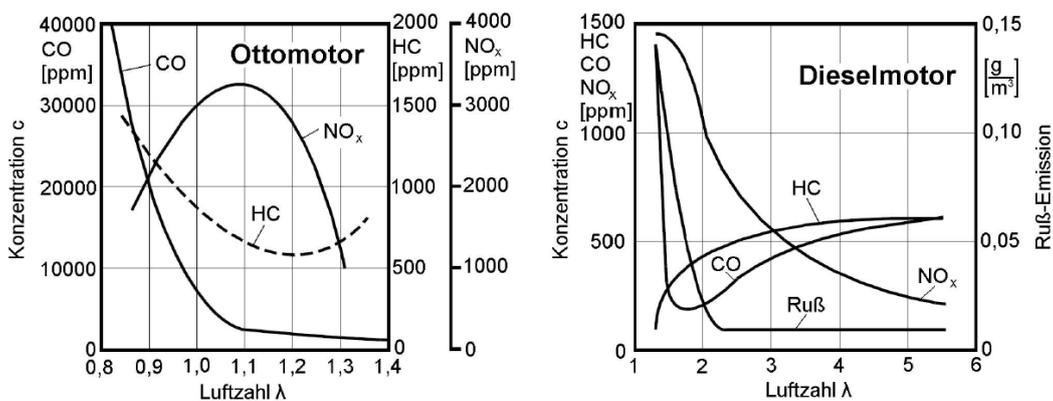
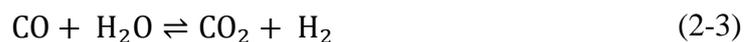


Abbildung 2-2: Abhängigkeit der Schadstoffemissionen von der Luftzahl bei einem Otto- und einem Dieselmotor, entnommen aus [13].

Das lokale Luftverhältnis und die damit gekoppelte Verbrennungstemperatur entscheiden über die Bildung von HC, CO und NO_x. Bei einem Otto-Motor bei fetten Gemischen ($\lambda < 1$) steigt die Bildung von CO und HC. Stickoxidbildung ist bei $\lambda \approx 1,1$ begünstigt. Im mageren Bereich herrscht niedrigere Verbrennungstemperatur, so dass die NO_x-Bildung sinkt, wohingegen die HC-Emissionen aufgrund der unvollständigen Verbrennung steigen. Für Diesel-Motoren gelten andere Bedingungen: bei Luftzahl $\lambda = 2$ ist die Bildung von CO, Ruß und HC minimal, jedoch wird NO_x in erhöhtem Maße produziert. In mageren Bereichen bei λ -Werten zwischen 4 und 5 nimmt die Stickoxidbildung ab, während die CO- und HC-Bildung wieder ansteigt. Durch Variation des Luftzahl-Kraft-Gemisches kann zwar einer oder zwei Schadstoffe minimiert werden, jedoch führt diese Maßnahme automatisch zur Erhöhung anderer Schadstoffemissionen. Somit kann die Schadstoffbildung mit ausschließlich innermotorischen Maßnahmen nicht völlig reduziert werden und der Einsatz von Nachbehandlungssystemen ist erforderlich.

Aufgrund unvollständiger Verbrennung des im Kraftstoff erhaltenen Kohlenstoffs entsteht als Zwischenprodukt Kohlenmonoxid (CO). Sauerstoffmangel, zu kurze Reaktionszeit und geringe Temperatur im Brennraum sind ursächlich für diese unvollständige Verbrennung [14]. Im Brennraum werden hohe Konzentrationen von CO (bei fetten Gemischen) durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion zu CO₂ umgesetzt (Druckminderung während Expansion der Verbrennungsgase).



Bei Luftzahl $\lambda \geq 1$ wird CO durch Dissoziation von CO₂ gebildet und bei der anschließenden Expansion wieder zu CO₂ oxidiert.



CO ist ein farb- und geruchloses Gas [5], dessen hochtoxische Wirkung auf Mensch und Tier, auf seiner hohen Affinität zu Blut-Hämoglobin, die 300-mal höher ist als die von Sauerstoff, beruht [6]. Die letale Konzentration beträgt 650-700 ppm und führt zum Tod durch Ersticken [15]. Des Weiteren ist Kohlenmonoxid ein Vorläufer für bodennahes Ozon, das zu Atemproblemen führen kann [5].

Stickstoffoxide entstehen im Brennraum bei lokalen Temperaturspitzen durch die Reaktion von N₂ (aus der Luft und dem Kraftstoff) mit Sauerstoff zu 90 % NO und 10 % NO₂ [14].

Dabei entsteht das sogenannte thermische NO. Der Mechanismus ist eine Kettenreaktion, postuliert nach Zeldovich [16]:



Die erste Elementarreaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und erklärt die außergewöhnlich hohe Temperatur, da eine Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls aufgebrochen werden muss. Aufgrund der hohen Temperaturabhängigkeit ist diese NO-Bildung kinetisch kontrolliert.

Die umweltschädliche Wirkung von NO_x wird zum einen durch die Bildung von saurem Regen, der zum Waldsterben beiträgt, hervorgerufen [17]. Des Weiteren kommt es in atmosphärischen Reaktionen durch NO₂ und Einwirkung von UV-Strahlung zu Ozon- und Smog-Bildung [17]. Beim Menschen führen die säurebildenden Eigenschaften des Stickstoffdioxids zur Beeinträchtigung der Lungenfunktion [18]. N₂O, das als Nebenprodukt entstehen kann und das als Lachgas bekannt ist, hat im Vergleich mit CO₂ eine um den Faktor 300 höhere Treibhausgas-Wirkung [19].

Weitere unerwünschte Komponenten im Abgas sind die Kohlenwasserstoffe (CH), die wie CO durch unvollständige Oxidation entstehen [20]. Die nicht oxidierten Kohlenwasserstoffe können bei Menschen Schleimhautreizungen, Atemnot und Asthma verursachen [20]. Die gesundheitsschädliche Wirkung hängt jedoch stark von der genauen chemischen Verbindung ab. Ebenso wie CO sind CH an der Bildung von bodennahen Ozon beteiligt [21].

Zusätzlich kommt es in Diesel-Motoren verstärkt zur Bildung von Ruß-Partikeln. Ruß entsteht generell in Bereichen mit Luftmangel. Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe (polyzyklischer Struktur) wachsen durch Anlagerung von Ethenmolekülen zu graphitartigen Strukturen heran, die durch Agglomeration bis zu Partikeldurchmessern von $d_p < 2,5 \mu\text{m}$ reichen. Diese sind lungengängig und können zur lokalen Schädigung der Lungenfunktion führen. Desweiteren, wegen Adsorbate auf den Rußpartikeln gelten diese als kanzerogen [22].

Seit 2003 sind in Deutschland nahezu schwefelfreie Kraftstoffe im Handel. Jedoch können Diesel-Kraftstoffkomponenten Schwefelspuren enthalten, die im Motor zu SO₂ bzw. SO₃ verbrennen, in der Atmosphäre weiter zu Schwefelsäure reagieren und als saurer Regen die Ve-

getation schädigen. Zudem stellen feinste SO₃-Tröpfchen Kondensationskeime für Kohlenstoffpartikel dar; somit führen hohe Schwefelkonzentrationen zu verstärkter Rußbildung.

2.2 Legislative Anforderungen

Aufgrund der im Abschnitt 2.1 beschriebenen gesundheitsgefährdenden Schadstoffe ist eine Reduzierung der Emissionen obligatorisch und nachgeschaltete Abgasreinigungssysteme unerlässlich. Zunächst in den USA, und dann folgend weltweit wurden stufenweise Abgasgrenzwerte verabschiedet um den Straßenverkehr umwelt- und klimafreundlicher zu machen. In Deutschland ist im Jahr 1974 die „Technische Anleitung zur Reinhaltung von Luft“ in Kraft getreten. Die während eines Fahrzyklus gemessenen Emissionen werden auf die Fahrstrecke bezogen und in mg/km dargestellt. Die europäischen Abgasgrenzwerte werden durch die sogenannten Euro-Normen festgelegt. Die chronologische Entwicklung der Emissionsgrenzwerte ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Die Grafik zeigt eine von Norm zu Norm kontinuierliche Verschärfung der Emissionsgrenzwerte. Bei den im Jahr 1992 bzw. 1996 verabschiedeten erschienenen Euro-I und Euro-II-Normen lag das Hauptmerk auf der Reduzierung der CO-Emissionen beider Motorarten. Gesetzliche Minderungen der Kohlenwasserstoff-, Stickoxid- und Ruß-Emissionen wurden nur beim Diesel-Motor berücksichtigt. Ab der Jahrtausendwende wurde mit Euro-III ein neuer Fahrzyklus eingeführt, der auch die Kaltstartemissionen berücksichtigt, wodurch eine leichte CO-Emissionszunahme zu verzeichnen ist. Mit Einführung der Euro-IV wurden alle Emissionsgrenzen nochmals halbiert und auch die Rußlimitierungen bei Otto-Motoren durchgesetzt. 2014 wurde die heute geltende Euro-VI-Norm etabliert, mit dem Schwerpunkt auf einer drastischen Reduzierung der Stickoxide bei Diesel-betriebenen Fahrzeugen.

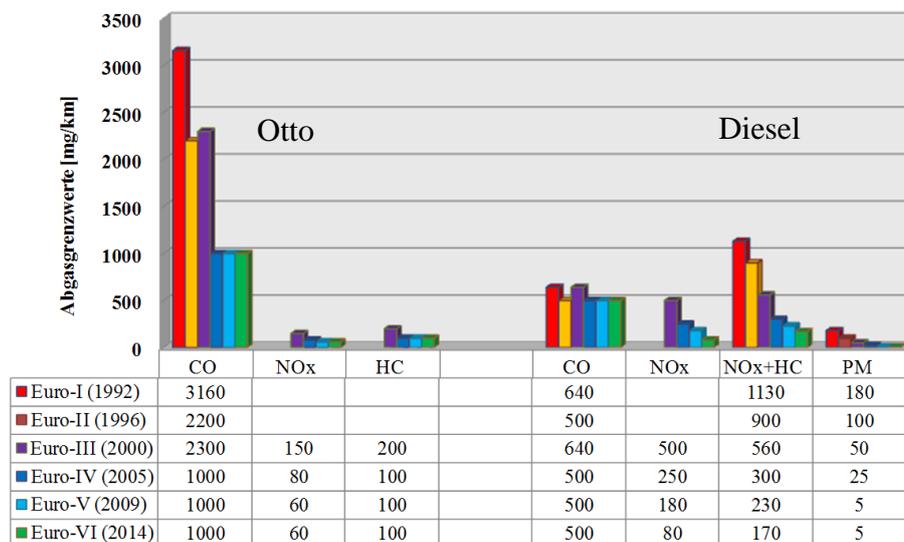


Abbildung 2-3: Grenzwertrichtlinien für Otto- und Diesel-Motoren in der Europäischen Union bis zur letzten Verschärfung in 2014, angelehnt an [7].

2.3 Applizierte Katalysatorsysteme

Rohemissionen eines Motors werden primär durch innermotorische Maßnahmen vermindert, jedoch bedarf es sekundärer Systeme, die durch nachgeschaltete Konvertierungsapparate realisiert werden, um die Schadstoffe bis auf die geltenden Grenzwerte der aktuellen Euro-Norm reduzieren zu können. Die Abgaskatalysatoren werden in einem Strang hintereinander geschaltet, um eine bestmögliche Konvertierung zu erzielen. Abbildung 2-4 zeigt schematische Darstellung eines typischen Abgasstranges bei Dieselfahrzeugen.

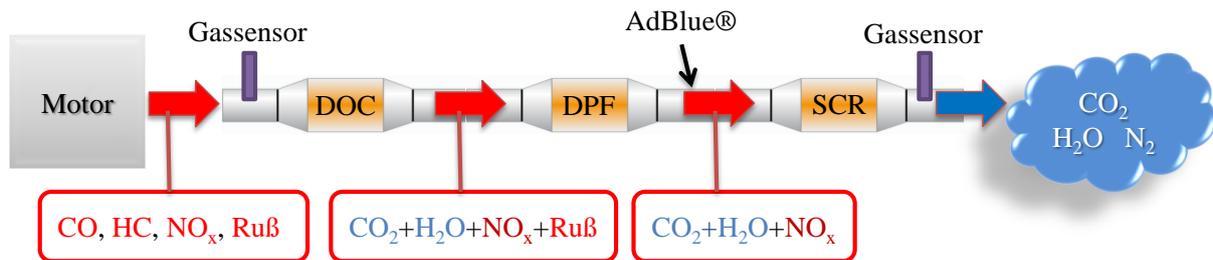
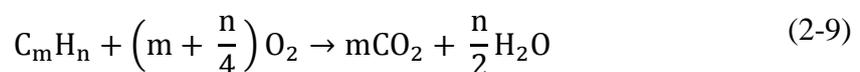


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung eines typischen Diesel-Abgas-Nachbehandlungssystems.

Die Rohemissionen werden aus dem Brennraum des Motors zunächst in einen Dieseloxidationskatalysator (DOC) geleitet. Nachgeschaltet ist ein Dieselpartikelfilter (DPF), gefolgt von einem DeNO_x-System mit Harnstoff-Einspritzung (AdBlue[®]: kommerzielle Harnstoff-Lösung) und einem Selektiven-Katalytischen-Reduktions-Katalysator (SCR). Entfernung von überflüssigem NH₃ wird durch den sogenannten Ammoniak-Schlupfkatalysator (ASC) ermöglicht. Alle hier kurz skizzierten Nachbehandlungssysteme werden im folgenden Abschnitt detaillierter beschrieben.

2.3.1 Drei-Wege-Katalysator (TWC)

Hinsichtlich der Abgasreinigung bei Benzin-Motoren haben sich Drei-Wege-Katalysatoren erfolgreich etabliert [23, 24]. Diese wurden 1981 von John Mooney und Karl Keith entwickelt [25]. Dabei ist die Simultanentfernung der Schadstoffe aufgrund stöchiometrischen Bedingungen (Luftzahl: $\lambda=1$) gewährleistet. Die Konvertierung von CO, HC und NO_x erfolgt auf der Oberfläche der katalytisch aktiven Spezies. Moderne Katalysatoren enthalten typischerweise Platin, Palladium und Rhodium.

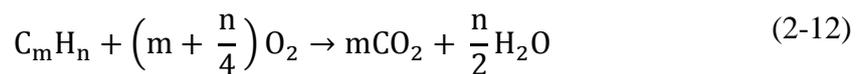




Die Wirksamkeit des Drei-Wege-Katalysators hängt von dem genauen Luftverhältnis ab. Bei mageren Betriebsbedingungen werden CO und HC vollständig oxidiert, so dass die Reduktionsmittel für NO-Konvertierung fehlen. Im Gegensatz dazu wird bei fetten Bedingungen NO durch CO reduziert, andererseits führt der Sauerstoffmangel zu erhöhtem Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Ausstoß. Moderne Drei-Wege-Katalysatoren beinhalten Sauerstoffspeicher-Komponenten, wie Ceroxid oder Cer-Zirkon-Oxid, die O₂ unter mageren Bedingungen speichern um diesen dann unter fetten Bedingungen wieder abzugeben. Somit werden unvermeidliche Schwankungen des λ-Wertes bei dynamischem Betrieb kompensiert [26].

2.3.2 Dieseloxidationskatalysator (DOC)

Beim Diesel-Motor, der aufgrund des zum Benzin-Motor unterschiedlichen Verbrennungskonzepts mit Sauerstoffüberschuss ($\lambda > 1$, also unter mageren Bedingungen) betrieben wird, ist eine Simultanentfernung der Abgasstoffe nicht möglich. Die Oxidation von CO und eines Teils der unverbrannten Kohlenwasserstoffe zu CO₂, sowie Minderung der Ruß-Bildung wird mittels platin- und palladiumhaltiger Katalysatoren, den sogenannten DOC-Systemen (engl. Diesel Oxidation Catalyst), ermöglicht [27]. In diesem System laufen folgende Oxidationsreaktionen ab:



Die teilweise Oxidation von NO zu NO₂ ist für die nachgeschalteten Systeme (DFP, SCR, NSR) eine essentielle Voraussetzung, die deren Wirksamkeit erst ermöglicht [28, 29]. Als aktive Komponente kommt in DOC-Katalysatoren neben Pt auch Pd zum Einsatz. Die Pd-Komponente ist für die thermische Beständigkeit der Pt-Partikel verantwortlich [30, 31]. Das genaue Pt-Pd-Verhältnis variiert mit den Anforderungen an den Katalysator und mit dem Edelmetallpreis [8]. Ein problematischer Aspekt der DOC-Systeme ist ihre Sensibilität gegen Vergiftung mit Schwefel. Daher ist es wichtig, dass der Kraftstoff möglichst frei von Schwefelverbindungen ist (wie beispielsweise bei synthetischen Kraftstoffen). Als weitere Katalysatorgifte für den Diesel-Oxidations-Katalysator sind Phosphor [32] und Zink [33] zu nennen.

2.3.3 DeNO_x-Systeme

Zunächst kann NO_x-Reduzierung bei einem Diesel-Motor durch teilweise Abgasrückführung erfolgen. Jedoch führt diese Maßnahme zu vermehrter Ruß-Bildung. Die NO_x-Emissionen der Diesel-Motoren werden mithilfe der SCR-Katalysatoren (engl. Selektive Catalytic Reduktion, SCR) und der NSR-Technik (NO_x-Speicher Reduktionskatalysator) umgewandelt [34].

Ein NO_x-Speicherkatalysator hat Pt und Rh als aktive Komponenten [35, 36]. Des Weiteren ist eine Speicherkomponente enthalten, welche aus Alkali- oder Erdalkali-Metallen besteht. Auf der Pt-Oberfläche wird NO zu NO₂ oxidiert. Im nächsten Schritt lagern sich die Stickoxide auf der Oberfläche des Katalysators an, indem das NO₂ als BaNO₃ gespeichert wird. Dieser Vorgang kann nur in einem Temperaturbereich von 250 bis 500 °C stattfinden. In regelmäßigen Zeitintervallen, wenn der Katalysator vollständig belegt ist, erfolgt Regeneration, indem während des Fahrbetriebs kurzzeitig fettes Kraftstoff-Luft-Gemisch zugeführt wird. Die dabei freiwerdenden Stickoxide werden durch die im Abgas vorhandenen Komponenten Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zu N₂ reduziert.

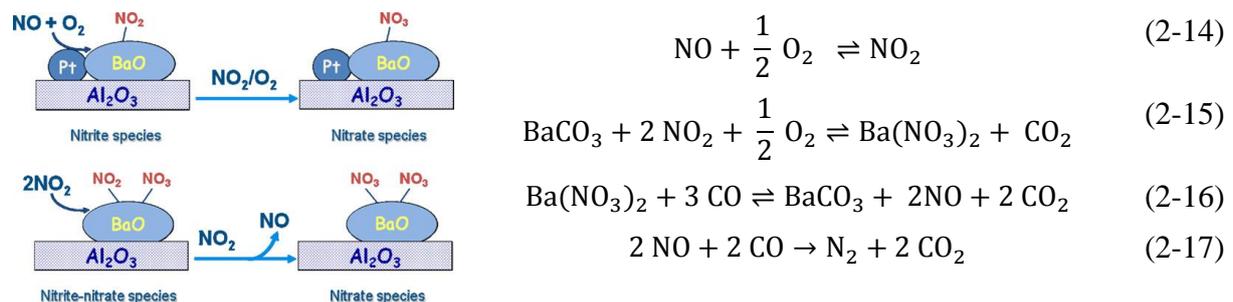
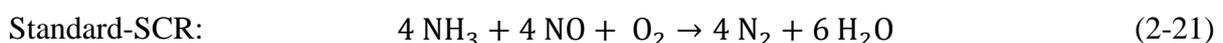
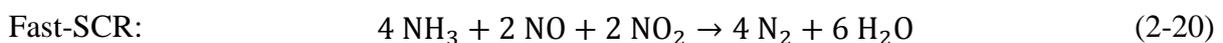
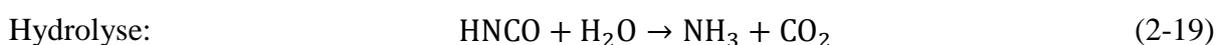
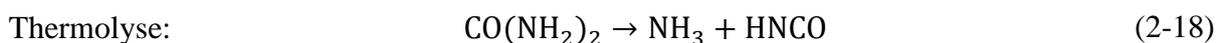


Abbildung 2-5: Nitrat und Nitrit Bildung auf BaO des NSC Katalysators, mit Genehmigung entnommen aus [35].

Bei der selektiven katalytischen Reduktion wird Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet, wodurch der Motor ausschließlich mager betrieben werden kann. Aufgrund der problematischen Handhabung von gasförmigem NH₃, wird dieser im mobilen Sektor als Harnstofflösung (AdBlue[®]) mitgeführt. Durch die Einspritzung von Harnstoff wird durch Thermolyse und Hydrolyse Ammoniak in situ erzeugt, das dann selektiv mit dem Sauerstoff aus den Stickoxiden reagiert:



Als Katalysatoren dienen mit Kupfer- oder Eisen-ausgetauschte Zeolithe (Molekularsiebe) [35, 37-39]. Im stationären Bereich haben sich geträgerte Vanadiumoxid-basierte Katalysatoren bewährt [28]. Aufgrund des hohen Platzbedarfs der SCR-Technologie kann sie nur in großen Fahrzeugen (PKW-Oberklassensegment und Nutzfahrzeuge) zum Einsatz gebracht werden.

2.3.4 Dieselpartikelfilter (DPF)

Ein Diesel-Motor emittiert im Vergleich zu einem Otto-Motor weitaus höhere Mengen an Ruß. Um diese zu reduzieren, kommen nachgeschaltete Diesel-Partikelfilter (DPF) zum Einsatz [40, 41]. Das Prinzip dieser Technik beruht auf der mechanischen Filtration der Feststoffe (hauptsächlich Rußpartikel) aus dem Abgasstrom. Ähnlich dem DOC, wird beim DPF ein poröser Wandstromfilter aus Siliziumcarbid oder Corderit mit einer Zelldichte von 100-300 cpsi benutzt, jedoch mit abwechselnd verschlossenen parallelen Kanälen (s. Abbildung 2-6), durch das Ruß-haltiges Abgas diffundieren muss, wobei die Rußpartikel abfiltriert werden. Das Hauptproblem dieser Technik ist die Gewährleistung einer kontinuierlichen Regeneration der DPF. Besonders bewährt, jedoch nur bei Bussen und Nutzfahrzeugen, hat sich das sogenannte CRT-System (Continuous Regenerating Trap) [42]. Hierbei wird gezielt im DOC viel NO zu NO₂ oxidiert, welches dann wiederum für einen kontinuierlichen Abbrand des Rußes im nachgeschalteten DPF sorgt. Ferner erfolgt die Regeneration des DPF in einem Diesel-PKW durch eine Erhöhung der Abgastemperatur auf ca. 600 °C, so dass eine hohe Ruß-oxidationsrate (Rußabbrand) erzielt werden kann. Die FBC-Methode (Fuel Borne Catalyst) ermöglicht mittels kraftstoffgetragener Katalysatoren eine innermotorische Rußoxidation [43].

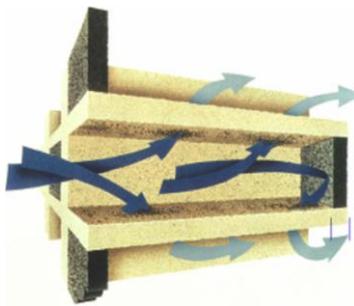


Abbildung 2-6: Prinzip eines Dieselpartikelfilters, mit Genehmigung entnommen aus [23].

2.4 Allgemeiner Katalysatoraufbau

Katalysatoren bewirken durch die Absenkung der Aktivierungsenergie eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Aufgrund der Adsorption der Edukte an die aktive Oberfläche wird die Bindung zwischen den Atomen der Reaktanten geschwächt. Die Katalysatoren hingegen erfahren keine stoffliche Umwandlung, und eine Beeinflussung des endgültigen thermodynamischen Gleichgewichts findet nicht statt [44]. Aus Kostengründen werden in Abgaskatalysatoren kleine Mengen an Aktivkomponenten auf Träger mit größerer spezifischer Oberfläche aufgebracht. Dadurch müssen in der Abgaskatalyse eingesetzte Trägermaterialien, während der Reaktion inert und stabil sein und dürfen keine Affinität zu den Edukten bzw. Produkten aufweisen.

Generell besteht ein Abgaskatalysator aus drei Teilen:

- (i) dem monolithischen Wabenkörper, bestehend aus dem Katalysatorträger und Washcoat mit katalytisch aktiver Substanz beschichtet;
- (ii) dem Metallgehäuse, indem sich der Wabenkörper befindet und
- (iii) der Isolierung, zwischen dem Metallgehäuse und monolithischen Wabenkörper

Da ein Abgaskatalysator in einem Kraftfahrzeug besonderen Bedingungen ausgesetzt wird, muss er gegen große Temperaturunterschiede, zum Beispiel winterliche Temperaturen um den Gefrierpunkt bzw. Temperaturen um 800 °C stabil und gegen Erschütterungen, die beim Fahren auftreten können, geschützt sein. In Abbildung 2-7 ist der prinzipielle Aufbau eines Wabenkatalysators grafisch dargestellt. Das Metallgehäuse, das sogenannte Canning, das den Wabenkörper ummantelt, ermöglicht eine stabile Lagerung und bietet Schutz vor mechanischen Einflüssen. Eine Kompensierung der Relativdehnung zwischen metallischem Gehäuse und keramischen Wabenkörper erfolgt mit Hilfe von keramischen Quell-Fasermatten [45].

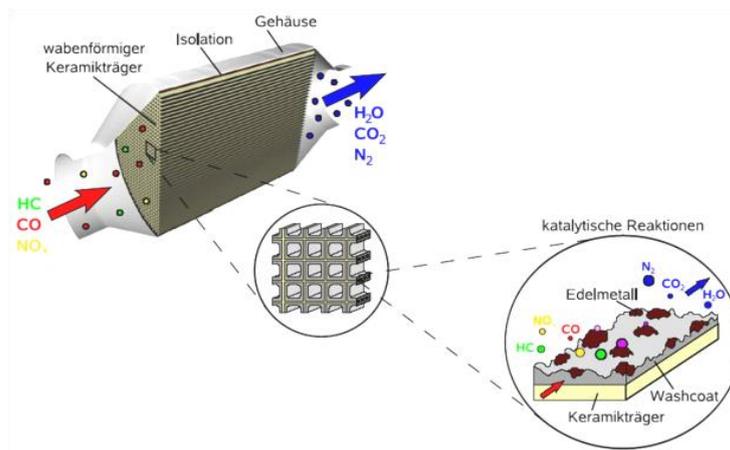
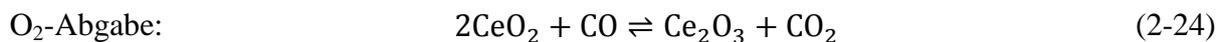
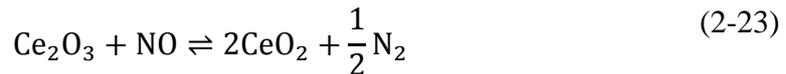
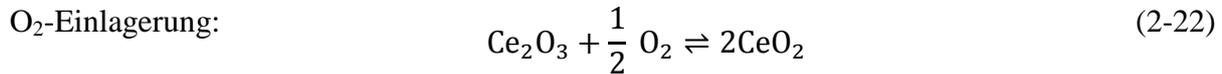


Abbildung 2-7: Aufbau eines typischen Katalysators, entnommen aus [46].

Die applizierten Trägertypen bestehen entweder aus einem keramischen oder metallischen Material. Die Struktur der Träger ist durch enge meist parallellaufende Kanäle bzw. Zellen gekennzeichnet, die unterschiedliche Querschnitte aufweisen können und durch die das Abgas strömt. Die Zelldichte eines Trägers wird in Zellen/inch² (cells per square inch, cpsi) angegeben und liegt zwischen 200 und 1200 cpsi. Bevorzugt werden wabenförmige Trägerstrukturen aus Cordierit, einem Magnesium-Aluminium-Silikat, verwendet. Diese Keramik besitzt nahezu alle erforderlichen Eigenschaften, die für die mobile Nutzung essentiell sind. Der Monolithträger weist eine hohe mechanische Festigkeit auf, sowie hohe Temperaturwechselbeständigkeit, thermische Stabilität bis 1200 °C und geringe thermische Ausdehnung [47]. Seine spezifische Oberfläche ist mit 2 m² g⁻¹ nicht ausreichend groß für die benötigte Beladung mit der katalytisch aktiven Komponente. Aus diesem Grund kommt der sogenannte Washcoat zum Einsatz.

Der Washcoat besteht meistens aus porösem Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), welches eine spezifische Oberfläche in der Größenordnung von 100-200 m² g⁻¹ aufweist und somit große Menge katalytisch aktiven Materials und strukturstabilisierende Substanzen aufnehmen kann. Dabei treten bei Aluminiumoxid nur geringe Wechselwirkungen mit den Beschichtungen auf. Wohingegen bei Titanoxid als Träger diese Wechselwirkungen sehr ausgeprägt sind. In der Natur kommt Aluminiumoxid in mineralischer Form unter dem Namen Korund (Tonerde) vor. Diese $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Form bildet aus O²⁻-Ionen die kubisch dichteste Kugelpackung, wobei Al³⁺-Ionen zweidrittel der oktaedrischen Zwischenräume besetzen. Die technisch bedeutende Form ist das in der Natur nicht vorkommende $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es entsteht beim Erhitzen von Böhmit ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) auf 600 °C. Diese Modifikation des Aluminiumoxids bildet eine defekte Spinellstruktur, die sich von Spinell-Typ AB₂X₄ ableitet. Dabei werden die vorhandenen Lücken

statistisch von Al^{3+} -Kationen besetzt [48]. Die resultierende Strukturformel kann demnach als $(\text{Al}_{2/3}\square_{1/3})\text{AlO}_3$ beschrieben werden. Des Weiteren zeichnet sich $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch eine hohe hydrothermale Beständigkeit aus. Weitere Trägermaterialien, wie Ceroxid oder Cer-Zirkonmischoxid, besitzen die Fähigkeit, reversibel Sauerstoff zu speichern und somit zusätzlich einen Einfluss auf die katalytische Aktivität auszuüben.



Die gegenwärtig verwendeten katalytisch aktiven Substanzen (Platin, Palladium, Rhodium) werden hochdispergiert auf dem Washcoat verteilt. Die genaue Zusammensetzung hängt mit dem Applikationsgebiet und gewünschten Betriebsparametern zusammen. Um bei einem DOC-Katalysator ein hohes NO-Oxidationsvermögen zu erzielen bedarf es höherer Anteil Pt. Um höhere thermische Stabilität zu erreichen ist die Menge an Pd zu vergrößern.

Die geometrische Struktur des keramischen Wabenkörpers mit hoher offener Front, mit genügend dünner und poröser Washcoatschicht (eventuell Doppelbeschichtung), und der damit verbundene geringe Druckverlust, eine hohe mechanische Festigkeit und eine hohe thermische Stabilität stellen technische Vorteile dar [49]. Nachteile pulverförmiger Katalysatoren wie schlechte Diffusionsbedingungen und großer Druckverlust über das Katalysatorbett, der sich negativ auf Verbrauch und Motorleistung auswirken würden, werden somit vermieden.

2.5 Makro- und Mikrokinetik

Die Makrokinetik beschreibt anhand der makroskopischen Eigenschaften eines Katalysators die Wärme- und Stofftransportprozesse im Zusammenspiel mit chemischer Kinetik. Die Mikrokinetik beschäftigt sich mit molekularen Oberflächenprozessen, wie Adsorptions-Reaktions- und Desorptionsmechanismen. Bei pulverförmigen Proben kann es zu Transportlimitierungen zwischen Katalysatorkorn und der Pore oder in den Poren der einzelnen Katalysatorkörner kommen. Im Wesentlichen werden bei einer heterogenen Reaktion zwischen Katalysator und gasförmigen Reaktanten folgende sieben Teilschritte unterschieden: 1) Grenzschichtdiffusion der Edukte zur Katalysatoroberfläche (Pore); 2) Diffusion der Edukte durch die Pore zum aktiven Zentrum; 3) Adsorption der Edukte auf der Oberfläche des aktiven

Zentrums; 4) Chemische Reaktion zwischen Edukten; 5) Desorption der Produkte; 6) Porendiffusion der Produkte zur Grenzschicht und schließlich 7) Grenzschichtdiffusion in das Reaktionsgemisch. Abbildung 2-8 stellt diese Teilschritte der heterogenen Katalyse schematisch dar.

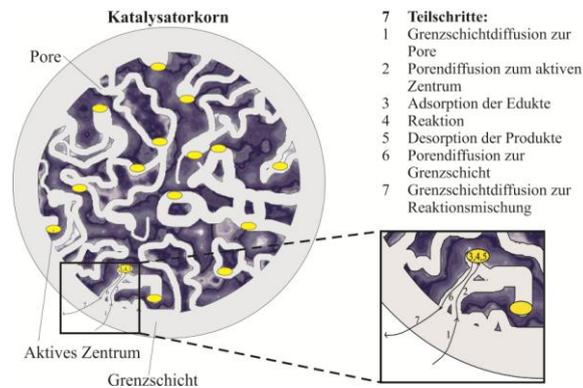


Abbildung 2-8: Teilschritte während einer heterogenkatalytischen Reaktion.

Dabei sind auch das Porengefüge und die Porengröße entscheidende Parameter für die Porendiffusionslimitierung. Die Poren werden in drei Klassen unterteilt: Mikroporen ($< 20 \text{ \AA}$), Mesoporen ($20\text{-}500 \text{ \AA}$) und Makroporen ($> 500 \text{ \AA}$).

Der Thiele-Modul Φ als dimensionslose Kennzahl beschreibt die Relation zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit des inneren Transportvorgangs:

$$\Phi = L \sqrt{\frac{k c^{n-1}}{D_{\text{eff}}}}, \text{ mit } D_{\text{eff}} = D \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (2-25)$$

L	Charakteristische Länge
k	Geschwindigkeitskonstante
c	Konzentration an der Porenoberfläche
n	Reaktionsordnung
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient
ε_p	Porositätsfaktor
τ_p	Labyrinthfaktor

Durch verwinkelte und zu kleine Poren kann sich ein Konzentrationsgradient zwischen Grenzschicht und Katalysatorporeninneren ausbilden. Somit wird der Diffusionskoeffizient, der nun von der Porosität und dem Labyrinthfaktor der Pore abhängt, mit D_{eff} bezeichnet.

Die charakteristische Länge L ist von der Katalysatorgeometrie abhängig und beträgt für ein sphärisches Katalysatorkorn ein Drittel des Porenvolumenradius. Dagegen ist die Washcoatdicke bei einem wabenförmigen Monolithen als charakteristische Länge definiert. In den wenigen bis zu $100\ \mu\text{m}$ dicken porösen Strukturen können sich Konzentrationsgradienten ausbilden, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit lokal stark variiert und Bereiche in den inneren Kanalecken mitunter irrelevant sind [50, 51]. Der Katalysatornutzungsgrad η beschreibt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit. Da die Konzentration in den Poren eine Funktion von Φ ist, kann η ebenfalls als Funktion von Φ beschrieben werden:

$$\eta = \frac{\tanh\Phi}{\Phi} \quad (2-26)$$

Bei einem kleinem Thiele-Modul ($\Phi < 0,3$) ist Mikrokinetik limitierend und der Katalysatornutzungsgrad etwa 1, während bei einem großen Thiele-Modul ($\Phi > 3$) die Porendiffusion den limitierenden Schritt darstellt und η umgekehrt proportional zu Φ ist.

KAPITEL II – STAND DER TECHNIK UND ZIELSETZUNG

3 Gegenwärtige Herausforderungen

3.1 Katalysatorpräparation

Das Ziel der Herstellung von katalytischen Materialien, die im industriellen Maßstab eingesetzt werden können, besteht darin, ein Produkt mit hoher Aktivität, Selektivität und Stabilität zu erhalten. Zu diesem Zweck muss die aktive Phase - das Edelmetall - in einer ausreichend dispergierten Form vorliegen, was zu einer großen aktiven Oberfläche und damit zu einer maximalen katalytischen Aktivität führt. Um dieses Ziel zu erreichen, wird die aktive Metallkomponente üblicherweise auf der Oberfläche eines Trägers abgeschieden, ein hochporöses und thermostabiles Material (mit hoher Oberfläche und geeigneter mechanischer Festigkeit), das nicht nur das Edelmetall dispergieren, sondern auch seine thermische Stabilität und damit die Katalysatorlebensdauer erhöhen kann. Durch geeignete Syntheseverfahren können Parameter wie Partikelgröße und Partikeldispersion beeinflusst werden [52].

Es existiert eine Vielzahl an Techniken zur Synthese von Pt-Katalysatoren. Trockenimprägnierung ist eine konventionelle Methode, bei der ein Metallvorläufer aufgelöst und zum Trägermaterial gegeben wird. Die Lösungsmittelmenge entspricht dabei dem Gesamtporenvolumen. Bei der Nassimprägnierung wird dem gegenüber mit Lösungsüberschuss gearbeitet. Zu diesem Zweck können viele Platinvorläuferverbindungen (H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) benutzt werden [53-55]. Diese können sich auf unterschiedliche Weise auf die Eigenschaften des resultierenden Katalysators auswirken. Vorteile der Imprägnierung sind einfache und schnelle Durchführung und Reproduzierbarkeit (bei roboterkontrollierter Synthese). Als weitere Technik bietet sich die Abscheidung von Pt-Nanopartikel als Kolloide aus Lösung an. Diese Methode erlaubt die Anpassung der Pt-Partikelgröße vor der Deponierung auf dem Träger, stellt jedoch eine Herausforderung bei der Skalierung und bei dem Adsorptionsprozess dar. Allgemein kann die Nanopartikelgröße durch Katalysatorkalziniierungs- und Reduktionsbedingungen variiert werden. Diese postsynthetischen Maßnahmen erhöhen aber die Herstellungsschritte. Einstufige Syntheserouten, wie Flammen-Sprüh-Pyrolyse [56, 57] und die überkritische Abscheidung mit CO_2 [58, 59] rücken immer mehr in den Mittelpunkt bei der Herstellung von Katalysatoren. Flammensynthetisierte Katalysatoren, die allgemein durch das Verbrennen organischer Lösungsmittel und Metallvorläuferverbindung hergestellt

werden, zeigen eine hohe spezifische Oberfläche und lassen durch vorherrschende Syntheseparameter (vgl. Kapitel 3.1) die Edelmetallpartikel hoch dispergiert vorliegen [56]. Allerdings ist eine Reduktion der entstandenen Platinoxide nötig. Der Reduktionsschritt der metallorganischen Vorläuferkomponente kann bei der überkritischen Abscheidung mit CO_2 mit enthalten sein [60]. Außerdem werden durch die Syntheseroute ligandenfreie Edelmetallpartikel auf dem Träger abgeschieden. Die Liganden verbleiben im überkritischen CO_2 . Mit dieser Methode werden exzellente Katalysatoreigenschaften erzielt, die auch durch Literaturdaten bestätigt werden [61]. Platinhaltige Trägerkatalysatoren können auch unter Verwendung einer einstufigen Sol-Gel-Technik [62] synthetisiert werden, was potentiell zu einer hohen Dispersion aufgrund der hohen Trägeroxidoberfläche und damit aktiveren Katalysatoren führen kann. Möglicher Nachteil ist ein Einschluss von Pt-Partikeln. Aus Kostengründen sollten alle verfügbaren Edelmetall-Partikel für die Reaktion zugänglich sein. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines Pt-basierten Katalysators ist die gepulste Laserablation in Flüssigphase [24]. Diese ligandenfreie Synthese führt zu lasergenerierten Nanopartikeln, die dann über Adsorption auf einem Träger abgeschieden werden können [25]. Vor Kurzem wurden solche Materialien erfolgreich bei der Anwendung in der heterogenen Katalyse eingesetzt [63].

Auch ein optimaler Katalysator (mit großem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis), wird aufgrund der vorherrschenden Bedingungen im Diesellabgas, durch thermisches Sintern der Pt-Partikel deaktiviert. Auf die Deaktivierungsprozesse wird im nächsten Abschnitt detaillierter eingegangen. Um die aktive Spezies vor Sinterung zu schützen, werden poröse Strukturen aus Metalloxiden als schützende Hülle verwendet. Zu diesem Zweck wurden kürzlich Kern@Schale-Komposite mittels Mikroemulsionsverfahren hergestellt [64, 65]. In der Literatur wird über greifbare Erfolge von Vermeidung der Pt-Sinterung durch eine Schale berichtet [66] (vgl. Kapitel 11).

3.2 Deaktivierungsprozesse

Abgaskatalysatoren haben eine endliche Lebensdauer. Ursache ist eine Deaktivierung, die sich in einer Abnahme der Umsatzraten der Schadstoffe widerspiegelt. Allgemein bezeichnet man diese Prozesse als Katalysatoralterung, welche hauptsächlich chemischer oder physikalischer Natur ist. Die wesentlichen Deaktivierungsprozesse sind chemische Vergiftung und thermische Sinterung. Bei einem Abgaskatalysator werden durch die Alterungsprozesse die Struktur und der Zustand der Katalysatorsubstanz verändert, wodurch die aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche verloren gehen und somit die katalytische Performance abnimmt.

Eine mechanische Deaktivierung der Katalysatorsysteme in einem Fahrzeug kommt durch Brüche oder den Abrieb der Wabenkörper infolge starker Erschütterungen zu Stande. Auch ein Temperaturschock kann zum Zerschlagen des Katalysators führen. Im Folgenden werden unterschiedliche Ursachen für verschiedene Deaktivierungsmechanismen erläutert.

3.2.1 Mechanismen der thermischen Alterung

Im Gegensatz zu stationär betriebenen Anlagen sind Autoabgaskatalysatorsysteme ständigen Temperaturschwankungen durch wechselndes Fahrverhalten ausgesetzt. Bei der Deaktivierung spielt die Temperatur eine wichtige Rolle, aufgrund der Tatsache, dass durch dynamischen Betrieb Temperaturspitzen entstehen können [33]. Somit müssen die katalytischen Materialien zeitweise bei Temperaturen oberhalb 1000 °C arbeiten, wobei substanzabhängig schon ab 800 °C eine thermische Degradierung des Katalysators stattfinden kann. Jedoch tritt diese erst nach einer langanhaltenden Einwirkung hoher thermischer Belastung auf. Sinterprozesse von trägerfixierten Katalysatoren werden stark durch die vorherrschende Atmosphäre beeinflusst. Es ist bekannt, dass geträgerte Metallkatalysatoren unter oxidierenden Verhältnissen schneller sintern als unter reduzierenden oder inerten Atmosphären. Sintern wird auch durch Wasserdampf beschleunigt [67]. Durch die Änderungen in der Struktur der Trägeroxide [68] wird eine starke Abnahme der BET-Oberfläche beobachtet [69]. Außerdem sind Sinterprozesse neben der Temperatur, Zeit und Atmosphäre von weiteren Faktoren wie Aktivkomponentenbeladung und Washcoat-Zusammensetzung abhängig. Ferner können Aktivkomponenten mit dem Träger durch die Feststoff-Feststoff-Reaktion zu Kompositen reagieren und somit ihre katalytische Aktivität verlieren.

Eine extreme Form des Sinterns tritt bei sehr hohen Temperaturen auf und kann als eine Umwandlung der kristallinen Phase des Trägers in eine andere Phase angesehen werden. Wie aus Abschnitt 2.4 bereits bekannt, wird in Abgaskatalysatoren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgrund seiner hohen hydrothermalen Beständigkeit als Washcoat-Material benutzt. Diese Phase des Al_2O_3 hat eine große Oberfläche und ist zwischen 600-800 °C stabil. Bei Temperaturen über 1000 °C beobachtet man jedoch eine signifikante Abnahme der spezifischen Oberfläche des Aluminiumoxids. Dies beruht auf einer Phasenumwandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die thermodynamisch stabile, nicht poröse Phase des Aluminiumoxids. Phasenumwandlungen des Böhmits ($\text{AlO}(\text{OH})$) sind Abbildung 3-1a zu entnehmen. Weiterhin verliert Al_2O_3 bei 850 °C fast 20 % der spezifischen Oberfläche durch die Veränderungen der Porosität, und sogar 60 % nach 24 h bei 950 °C (s. Abbildung 3-1c).

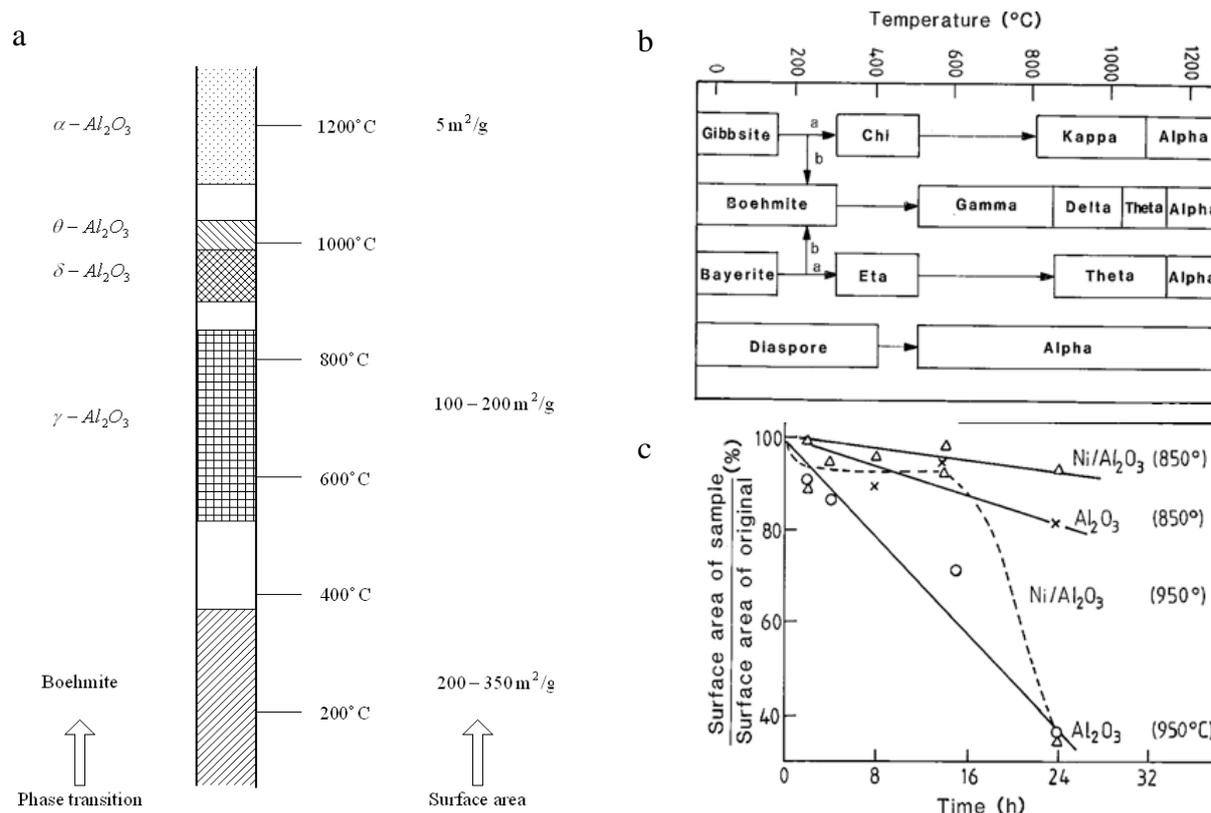


Abbildung 3-1: a) Temperaturabhängige Phasenübergänge und spezifische Oberflächen des Böhmits, entnommen aus [70]; b) Aluminiumoxidphasen in Abhängigkeit von Temperatur und c) Oberfläche in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur, mit Genehmigung entnommen aus [71].

Die thermische Alterung äußert sich zudem in der Sinterung von Edelmetall-Partikeln bereits bei Temperaturen über 600°C und wird durch Wasserdampf im Abgas beschleunigt [72]. Der Sinterungsgrad hängt in erster Linie von der chemischen Natur des Edelmetalls und von seinen physikalischen Eigenschaften ab. Somit sind unterschiedliche Schmelztemperaturen ein Indikator für die Sinterung des Edelmetalls. Die sogenannten Tamman- und Hüttig-Temperaturen weisen auf die Temperatur bei der ein Sinterungsprozess auftreten kann. In Tabelle 3-1 sind diese für relevanten Systeme von Abgaskatalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Werte der Schmelztemperaturen, sowie der Tamman- und der Hüttig-Temperaturen ausgewählter Edelmetalle und derer Oxide (*: Zersetzungstemperatur) [24].

	$T_{\text{Schmelz}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Tamman}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Hüttig}} [^{\circ}\text{C}]$
Al_2O_3	2045	1022,5	613,5
Pt	1755	877,5	526,5
PtO	550	275	165
PtO ₂	450	225	135
PtCl ₂	581*	290,5	174
Pd	1555	777,5	466,5
PdO	750*	375	225
Rh	1985	992,5	595,5

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass oxidierte Pt-Verbindungen schon bei den in Abgaskatalyse relevanten Temperaturen von 450 °C (für PtO₂) und 550 °C (für PtO) leicht zur flüchtigen Komponente werden können und somit deren Beweglichkeit über die Trägeroberfläche erleichtert ist. Jedoch wird die Hüttigtemperatur, die für PtO₂ teilweise bei 135 °C liegt, wird durch die an den Defekten befindende mobile Atome erreicht. Beim Erreichen der Tammantemperatur zeigen schon Bulkatome eine erhöhte Migration. Bis schließlich bei Schmelztemperatur die Mobilität der Atome so hoch ist, dass ein Flüssig-Phasen-Verhalten beobachtet wird [24]. Die signifikant große thermische Stabilität (vgl. Tabelle 3-1) des Al₂O₃ zeigt eindrucksvoll, weshalb diese Substanz so häufig in der heterogenen Katalyse benutzt wird.

Die Sinterung der Pt-Partikel kann anhand zweier Mechanismenmodellen beschrieben werden, welche grundlegende Unterschiede bezüglich Transport von Platin über die Katalysatoroberfläche aufweisen [73]. Das erste Modell basiert auf Bewegung einzelner Pt Teilchen, die sich in Koaleszenz kleinerer Partikel zu großen Partikeln äußert, diese wiederum als gesamte Einheit migrieren können [24]. Das zweite Modell wird durch die Atommigration auf der Trägeroberfläche oder durch die Gasphase (flüchtigen Pt-Oxide mit niedriger T_{Tamman}) von kleinen zu großen Partikeln beschrieben und ist allgemein als Ostwald-Reifung bekannt (s. Abbildung 3-2). Ursache dieser Dynamik sind die energetischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Pt-Atomen untereinander (Kohäsion) und der Trägersubstanz (Adhäsion). Ein sinterresistentes System sollte demnach einen kleinen Diffusionskoeffizienten der Metallatome auf der Trägeroberfläche und einen niedrigen Partialdruck der Partikel vorweisen.

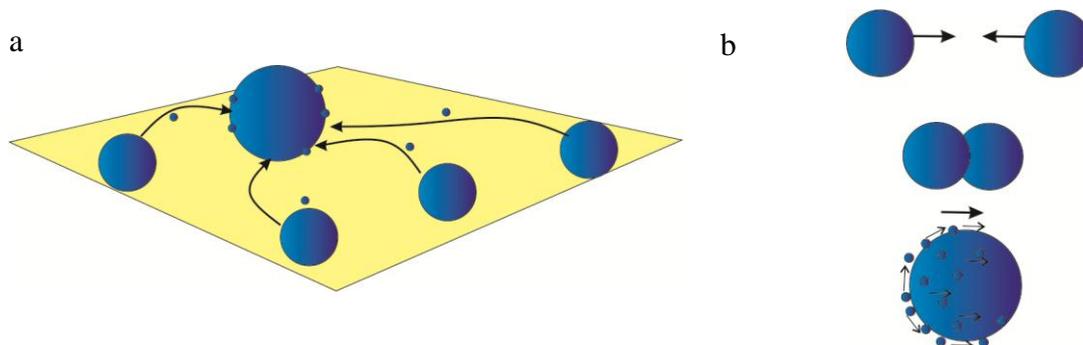


Abbildung 3-2: a) Ostwald-Reifung (Atommigration); Pt-Atome migrieren über die Al₂O₃-Oberfläche, wodurch kleine zu großen Partikel werden. b) Koaleszenz und Teilchenbewegung.

Generell sintern Metalle in Sauerstoffatmosphäre verhältnismäßig schnell und in Wasserstoff langsam. Die Anwesenheit von Wasserdampf erhöht die Sinterrate der geträgerten Metalle. Diese sinkt für geträgerte Pt-Partikel in folgender Reihenfolge: NO > O₂ > H₂ > N₂ [74]. Durch die Ausbildung flüchtiger Platinoxide wird die Geschwindigkeit des Partikelsinterns

deutlich erhöht. In reduktiven Atmosphären nimmt die Stabilität der Metallkristallite mit abnehmender Schmelztemperatur des Metalls ab. Bei oxidativen Atmosphären hängt deren Stabilität von der Volatilität der Metalloxide und der Metalloxid-Träger-Wechselwirkung zusammen. Basische Trägermaterialien (z.B. CeO_2) begünstigen die Platin-Oxidation [75]. Die Pt Wechselwirkung mit amphoterem Al_2O_3 ist schwach, wodurch der Sinterprozess nach Ostwald-Reifung schnell ablaufen kann.

3.2.2 Chemische Alterung

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Deaktivierung von Katalysatoren ist die chemische Deaktivierung durch Vergiftung durch bestimmte, im Abgas vorzufindende Schadstoffe. Diese Stoffe werden auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert bzw. reagieren mit der Trägersubstanz und blockieren somit den Zugang der Reaktanden zu den aktiven Zentren [76]. Dieser Prozess ist irreversibel. Insbesondere Schwefel (S), Phosphor (P), Zink (Zn), Kalzium (Ca), Magnesium (Mg) und das früher im Kraftstoff auch enthaltene Blei (Pb) sind typische Katalysatorgifte. Der sowohl im Kraftstoff als auch in Schmieröl vorhandener Schwefel wird im mageren Betrieb zu SO_2 (zum Teil auch zu SO_4^{2-}) oxidiert. Die freien Elektronenpaare der Schwefeloxide bilden starke Bindungen mit Platin [77] und noch stärkere mit Palladium [78]. Dabei reagieren Schwefeloxide zu Metallsulfiden und blockieren dadurch die katalytischen Zentren. Zur Vermeidung von Katalysatorvergiftungen werden heutzutage die Mengen an solchen Giften im Kraftstoff und Schmieröl auf ein Minimum gebracht. Dies wird bei der Herstellung von Dieselmotorkraftstoff mit weniger als 10 ppm kg^{-1} Schwefel durch Hydrierung sämtlicher Komponenten erzielt. Weitere Deaktivierung kann durch Verunreinigung der aktiven Oberfläche des Abgaskatalysators erfolgen. Die bekannteste Form der Verunreinigung ist Koksbildung [30]. Dabei werden innere Poren des Katalysators durch Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Rückständen blockiert.

3.3 Charakterisierungsmöglichkeiten

Eine detaillierte Beschreibung eines Katalysators, die ein tieferes Verständnis der Funktionsweise ermöglicht, kann durch eine Vielzahl an unterschiedlichen Analysemethoden realisiert werden. Ein vollständiges Bild der tatsächlichen Abläufe ergibt sich jedoch erst unter Einsatz komplementärer Techniken.

Im Fall von Pulverkatalysatoren finden bei der Charakterisierung klassische Analysemethoden Anwendung, die Aufschluss über elektronische und physikalische Eigenschaften geben.

Die Gesamtzusammensetzung eines Katalysators kann Elementaranalyse mittels ICP-OES (inductively coupled plasma with optical emission spectroscopy) bestimmt werden. Durch BET-Methode wird die Größe der spezifischen Oberfläche quantitativ ermittelt. XPS, als eine oberflächenspezifische Analysemethode, gibt Aufschluss über die Zusammensetzung der Oberfläche. Zur Untersuchung der Porenstruktur eignet sich die Hg-Porosimetrie. Mittels Röntgendiffraktometrie wird die kristalline Phase des Katalysatormaterials untersucht. Eine wichtige Methode zur Untersuchung von Größe und Form der Partikel ist die Elektronenmikroskopie (TEM, STEM). Mittels REM ist die Morphologie der Oberfläche einer Substanz bildlich darstellbar. Des Weiteren kann anhand von TEM-Untersuchungen die Partikeldispersion erhalten werden. Konventionell wird auch Chemisorption (z.B. CO-Chemisorption an Pt) für die Dispersionsbestimmung der aktiven Spezies angewendet.

Um alle diese Messungen durchzuführen, werden große Mengen an Katalysatorsubstanz benötigt. Daneben haben sich moderne röntgenabsorptionsspektroskopische Experimente im Bereich der heterogenen Katalyse etabliert. Diese Methode bietet viele Vorteile, da sie eine Vielzahl an Informationen parallel liefert. So können Oxidationsstufe, Koordinationsnummer und die Art der Nachbaratome der Absorberatome mittels XANES und EXAFS bestimmt werden. Insbesondere bei Substanzen mit amorphem Charakter (wie im Fall von FSP-Katalysatoren), die mit XRD nicht untersucht werden können, stellen XAS-Untersuchungen eine gute Alternative dar [56].

Charakterisierungsmethoden können nach der Katalysatorpräparation oder nach der Reaktion bzw. Alterung durchgeführt werden. Alterung ist ein Prozess, der auf Zeitskalen von Stunden bis Jahren ablaufen kann. Im Gegensatz dazu finden morphologische Änderungen während der Reaktion in einem sehr kurzen Zeitintervall statt. Diese dynamischen Prozesse fordern Analysetechniken die *in-situ* (d.h. unter Reaktionsbedingungen) anwendbar sind (vgl. Kapitel 6.5.2). Synchrotron-basierte Methoden sind für solche Untersuchungen prädestiniert, da Röntgenstrahlung eine Vielzahl an Fenstermaterialien (z.B. Quarz, Kapton, Graphit, ...) durchdringen kann und zudem keine Ultrahochvakuum-Bedingungen (wie im Fall von XPS) erforderlich sind. Somit sind XAS-Messungen unter realistischen Reaktionsbedingungen (z.B. unterschiedlichen Gasmischungen, Temperaturen und Druck) möglich.

In der Abgaskatalyse werden monolithische Wabenkörper verwendet, deren Untersuchung nur nach Abtragen des Washcoats möglich ist. Allerdings wurden von unserer Gruppe erfolgreich Computertomographische Untersuchungen durchgeführt um Veränderungen auf einem gealterten Monolithenkanal anzuschauen [79]. Dabei konnte anhand eines quasi *in-situ* Ansatz-

zes die Alterung der Pt-Partikel auf dem Washcoat eines Wabenkanals beobachtet werden (s. Kapitel 9).

Für die Untersuchung des oszillierenden CO-Umsatzes findet eine zeitlich periodische Oxidation/Reduktion der Pt-Oberfläche statt. Darüber hinaus zeigten ortsaufgelöste *in-situ* XAS-Untersuchungen, dass die CO-Oxidation am Rektorauslass beginnt [80]. Dies zeigt, dass orts- und zeitaufgelöste Studien wichtig sind, um die Beziehung zwischen mikroskopischen Effekten (Oxidationszustand und CO-Abdeckung) und makroskopischen Vorgängen (Gesamtkatalytische Leistung, Wärme- und Stofftransport) zu verstehen. Dies wird auch bei der Modellierung von Diesel-Oxidationskatalysatoren in Zukunft helfen [36, 37]. Zeit- und ortsaufgelöste Untersuchungsmethoden sind wichtige Werkzeuge bei der Parameterbestimmung, die in der Modellierung zum Einsatz kommen [49, 81].

3.4 Katalytische CO-Oxidation

Die CO-Oxidation an den Edelmetallen ist ohne Zweifel die am meisten untersuchte Reaktion seit den 20-er Jahren des letzten Jahrhunderts [82, 83]. Sie wird als Modellreaktion für die Untersuchung neuer Katalysatorsysteme herangezogen. Die Reaktion von CO mit molekularem Sauerstoff (O₂) zu Kohlendioxid (CO₂) ist stark exotherm ($\Delta H = -282,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) [84].



Aufgrund der starken intramolekularen Bindung des Sauerstoffmoleküls ist die Aktivierungsenergie für die Gasphasenreaktion recht hoch. Daher sind Katalysatoren erforderlich, die durch die Wechselwirkung zwischen katalytischer Oberfläche und Adsorbat die Bindungsstärke innerhalb des Adsorbatmoleküls schwächen, um CO mit Sauerstoff in einem niedrigen Temperatur- und Druckbereich zu oxidieren (s. Abbildung 3-3a). Sobald eine chemische Reaktion das Gleichgewicht erreicht, wird sie vollständig von ihrer Thermodynamik beherrscht. Katalysatoren beeinflussen nicht die Thermodynamik, sondern lediglich die Kinetik einer Reaktion.

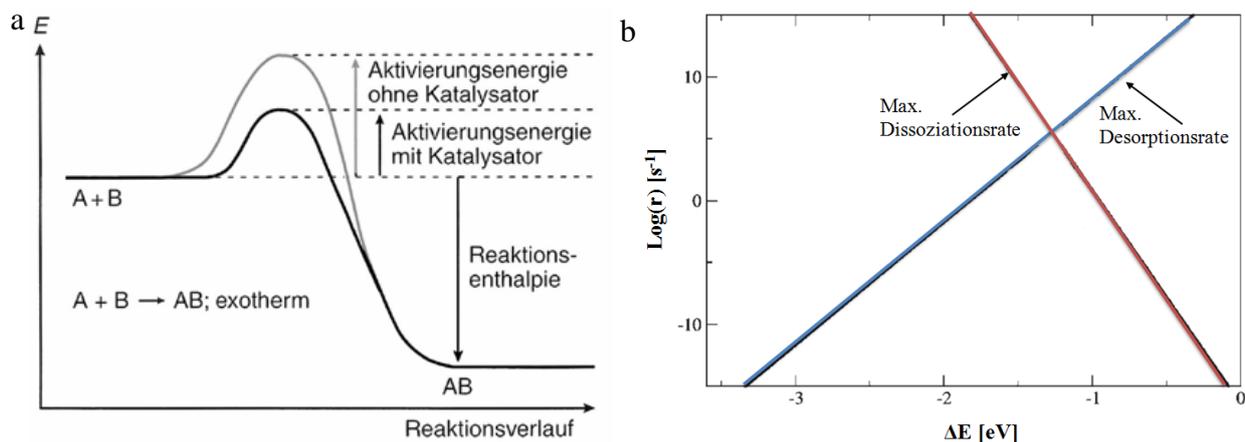
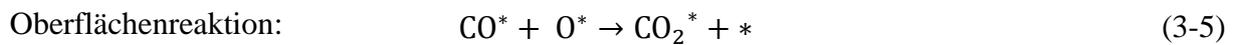
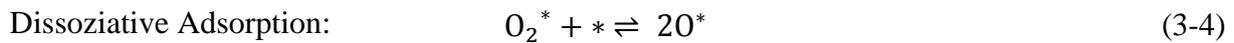
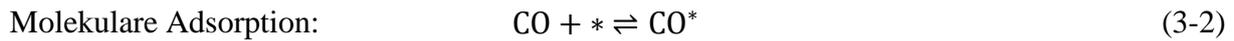


Abbildung 3-3: a) Energieprofil einer exothermen Reaktion mit (schwarze Linie) und ohne katalytische Substanz (graue Linie), entnommen aus [85]; b) Darstellung einer Vulkankurve nach dem Sabatier'schen Prinzip, angelehnt an [86].

Ein Katalysator sollte, um den Bindungsbruch des Reaktanten zu fördern, die Reaktanten ausreichend stark binden. Nachdem die Reaktion stattgefunden hat, sollte das Produkt in der Lage sein, von der Oberfläche zu desorbieren, so dass das aktive Zentrum für den nächsten katalytischen Zyklus wieder verfügbar ist. Dies wird auch als Sabatier-Kompromiss bezeichnet und begründet die Darstellung mittels sogenannten Volcano-Plots, in denen die Adsorptionsenergie gegen die katalytische Aktivität aufgetragen wird (s. Abbildung 3-3b). Weniger reaktive Metalle können Reaktanten schwer dissoziieren, daher wird die katalytische Aktivität durch den Bindungsbruch limitiert. Reaktive Metalle können den Reaktanten zwar leicht dissoziieren, binden jedoch das Produkt so stark, dass es nicht desorbiert, woraus eine Limitierung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit resultiert. Ein guter Katalysator sollte die Reaktionspartner optimal binden, so dass Dissoziations- und Desorptionsrate im Gleichgewicht stehen. Ein gutes Beispiel hierfür stellt Platin dar, welches die zur Oxidation des CO benötigte Aufspaltung der Sauerstoffbindung durch dissoziative Adsorption ermöglicht.

Der Mechanismus für CO-Oxidation an Platin-Einkristalloberflächen wurde anhand zahlreicher Studien im Ultrahochvakuum (UHV) untersucht. Anhand der Oberflächenuntersuchungen wurde der sogenannte Langmuir-Hinshelwood (LH) Mechanismus für ungeträgertes Pt als der maßgeblich vorkommende Reaktionsweg identifiziert. Zunächst werden die beiden Reaktanten adsorbiert: CO wird nicht dissoziativ gebunden, während O_2 dissoziiert auf der Edelmetalloberfläche vorliegt [87]. Im folgendem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt reagieren das adsorbierte CO und O. Die CO-Oxidation läuft in folgenden Elementarschritten ab:



Freie Adsorptionsplätze sind mit * bezeichnet. Der voradsorbierte Sauerstoff hemmt die Adsorption von CO Molekülen nicht merklich [27]. Allerdings adsorbiert CO stark auf diesem Edelmetall, so dass bei niedrigeren Temperaturen die katalytische Oberfläche für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff blockiert ist [88]. Diese Inhibierung der Reaktion wird als CO-Vergiftung bezeichnet [89]. Somit hemmt das CO-Molekül und das O₂ im Gegensatz fördert die Reaktion bei Temperaturen zwischen 225-425 °C [83]. Erst wenn die Oberflächentemperatur ausreichend hoch ist [90], verringert sich der CO-Bedeckungsgrad und O₂, das zwei benachbarte Adsorptionsplätze benötigt, kann adsorbiert werden. Im UHV findet die Desorption von CO in Temperaturbereich zwischen 175 und 255 °C statt [91]. Das gebildete Kohlendioxid desorbiert unmittelbar von der Pt-Oberfläche. Während der dynamischen (Änderung der Temperatur/Partialdruck) CO-Oxidation auf ausgedehnten Pt-Oberflächen wird eine Zündung bei höheren und ein Erlöschen der Reaktion bei niedrigeren Temperaturen beobachtet [92]. Dies hängt mit dem Übergang von CO-bedeckten in sauerstoffbedeckten Oberfläche zusammen und wird als Hysterese bezeichnet [93].

Obwohl die CO-Oxidation als sehr einfach erscheint, war ihr Mechanismus Gegenstand sehr langer kontroverser Diskussionen. Gegenwärtig ist der Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood, sowohl für Pt [88, 89, 94-96] als auch teilweise für Pd [97] allgemein anerkannt, unterliegt jedoch bei atmosphärischem Druck für nanometergroße Platinpartikel immer noch einer kontroversen Debatte. Dies hängt in hohem Maße mit der Frage nach der aktiven Phase der Platinpartikel zusammen. Um die CO-Oxidation über Pt/Al₂O₃-Katalysatoren in sauerstoffreicher Atmosphäre zu beschreiben wurde vorgeschlagen, den konventionellen LH-Mechanismus um die Oxidation und Reduktion von Pt zu erweitern [89]. Der Pt-Oxidationszustand beeinflusst die Aktivität des Katalysators, insbesondere bei transienten Bedingungen, da der Übergang von einer mit O₂-bedeckten zu einer CO-bedeckten Oberfläche viel länger dauert als der umgekehrte Vorgang. Eine kinetische, in situ FTIR- und Dichtefunktionaltheorie (DFT) Studie hat bei der Niedrigtemperatur-CO-Oxidation auf Sauerstoff-Adsorption über einen O*-O-C*=O Intermediat hingedeutet [98]. Andererseits schilderten Hendriksen und Frenken [99] auf Basis ihrer *in-situ* STM-Studie (CO-Oxidation über Pt (110)

in einem Strömungsreaktor bei 0,5 bar und 150 °C), dass das Verhältnis zwischen CO und Sauerstoff auf der Oberfläche als der bestimmende Faktor für eine hohe CO-Oxidationsaktivität sei. Aus diesem Grund wurde der oxidierten Oberfläche eine höhere Aktivität zugeschrieben und zudem ein Mars-van-Krevelen (MvK) Redox-Mechanismus vorgeschlagen, da die Oberfläche während der Reaktion kontinuierlich reduziert und reoxidiert wird. Dies wurde durch Oberflächen-XRD-Experimente von Ackermann et al. untermauert [100]. Eine kontroverse Debatte über die aktive Spezies bei Pt-Katalysatoren herrscht immer noch vor. Zahlreiche *in-situ* XAS Studien schlagen oxidierte Pt-Spezies als aktive Komponente vor [101-104]. Diese Technik wurde verwendet, um den Einfluss von CO auf die elektronische Struktur von Pt-Nanopartikeln [104] zu untersuchen und den aktiven Zustand des Pt-Katalysators zu bestimmen. Mittels hochauflösender fluoreszenzdetektierter Röntgenabsorptionsspektroskopie (HERFD) konnte die Geometrie der CO-Adsorption als linear und nicht als verbrückt identifiziert werden. Gänzler et al. [80] haben anhand orts- und zeitaufgelöster IR-Thermographie und XAS-Untersuchungen für 1,5 nm Pt-Partikeln einen Wechsel zwischen aktiver reduzierter – und weniger aktiver oxidierte Pt-Phase während der CO-Oxidation unterschieden. Weiterhin erklärt dieses Verhalten die beobachtete oszillierende CO-Umsatzkurve [80]. Die CO-Oxidation zeigt demnach eine Struktursensitivität. Gracia et al. beobachteten für planare Stellen der Pt-Partikel eine 10 mal höhere Aktivität als für niedrig koordinierten Atomen (d.h. Ecken, Stufen, Defekten usw.) [105]. Außerdem wurde durch Kalorimetrie [106], DRIFTS- [107] und EXAFS-Untersuchungen [108] gezeigt, dass kleine Nanopartikel mit höherem Anteil an Rand- und Eckatomen leichter, als große Partikel, zu oxidieren sind. Boubnov et al. [108] untersuchten die Struktur-Aktivitätsrelationen von Platinkatalysatoren während der CO-Oxidation. Es wurde berichtet, dass Katalysatoren mit einem Partikeldurchmesser von 2-3 nm die höchste Aktivität besitzen. Anhand der begleitenden XAS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass CO-Umsatz mit der reversiblen Oxidation der Pt-Oberfläche zusammenhängt. Ferner ist für die katalytische CO-Oxidation die Partikelgrößenverteilung von Bedeutung. Carlsson et al. [109] berichteten, dass Pt/Al₂O₃-Katalysatoren mit heterogener Partikelverteilung eine höhere Aktivität als solchen mit homogener Verteilung zugeschrieben werden kann. Neben der Debatte über die aktive Phase und den Mechanismus wurden weitere wichtige Parameter, die die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren beeinflussen, identifiziert. Die Vorläuferverbindungen, die während der Synthese benutzt werden, können große Auswirkungen auf die katalytische Aktivität ausüben. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Wasser werden üblicherweise chlorhaltige Vorläuferverbindungen für die Herstellung von geträgerten Nanopartikeln verwendet. Mit *in-situ* FTIR Spektroskopie

und *in-situ* EXAFS wurde die Wirkung von Chlor auf die Aktivität untersucht [110]. Gracia et al. [110] berichten einen negativen Effekt von Chlor-haltigen Spuren gegenüber der Aktivität des Katalysators, da Chlor-Ionen unter Reaktionsbedingungen Pt-Stellen blockieren.

Die CO-Oxidation zeigt ein Hystereseverhalten bei zyklischen Zünd- und Löschmessung, bei der der Katalysator während des Abkühlens eine höhere Aktivität aufweist [88]. Mit weiteren Reaktionspartnern, wie NO [111] oder Propen (C₃H₆) [93], kann dieses Phänomen modifiziert werden und als inverse Hysterese auftreten. Casapu et al. [92] haben weiterhin inverse Hysterese für Pt-Partikeln unter 2 nm gefunden; für größere Partikeln wurde normale Hysterese beobachtet.

3.5 Katalytische NO-Oxidation

Die Adsorption des NO-Moleküls wird aufgrund hoher Sauerstoffaffinität des Edelmetalls inhibiert [112]. In der Literatur wird der Eley-Rideal-Mechanismus (ER) für die katalytische NO-Oxidation vorgeschlagen [112, 113]. Jedoch legen auch zahlreiche Studien den LH-Mechanismus der NO-Oxidation zu Grunde:



Dabei reagiert dissoziativ chemisorbierter Sauerstoff mit chemisorbiertem NO. Im Folgeschritt wird das gebildete Stickstoffdioxid desorbiert. Jedoch kann das Produkt durch rasche Dissoziation die Oxidation von Platin bewirken, wodurch sich inhibierende Wirkung auf die Reaktion zeigt [27].

Bei niedrigen Temperaturen ist die NO-Oxidation kinetisch, bei hohen Temperaturen thermodynamisch limitiert [113]. Aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichtslage überwiegt bei höheren Temperaturen die Rückreaktion und NO-Umsatz durchläuft ein Maximum. Ein typischer NO-Umsatzverlauf ist in Abbildung 3-4 gezeigt.

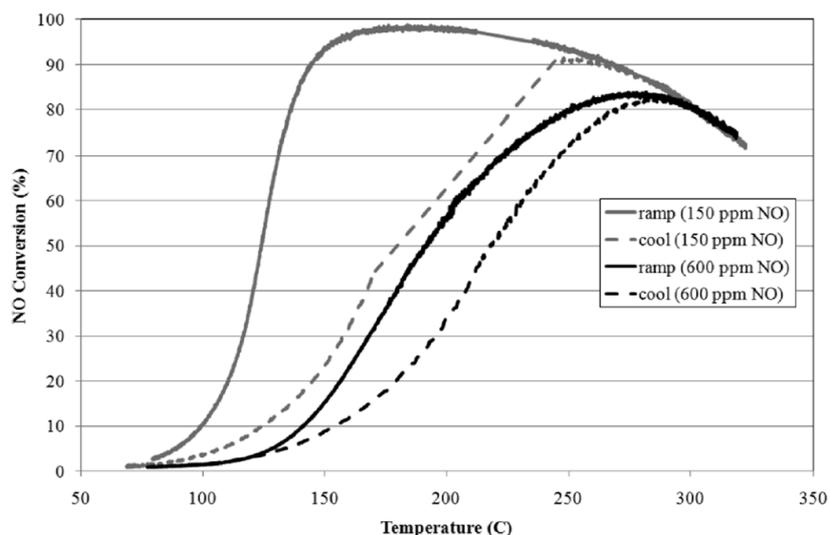


Abbildung 3-4: Verlauf einer inversen Hysterese während der NO-Oxidation an Pt/Al₂O₃-Katalysator; Reaktionsmischung mit der angegebenen Konzentration von NO, 10 % O₂, 10 % CO₂ und 10 % H₂O in N₂; mit Genehmigung entnommen aus [27].

Eine höhere NO-Oxidationsaktivität während des Aufheizens im Vergleich zur nachfolgenden Abkühlen wird als inverses Hystereseverhalten bezeichnet [111]. Diese wird durch die reversible Oxidation der Platinpartikeln, die weniger aktiv als metallische Pt Partikel sind, verursacht. Bei höheren Temperaturen erfolgt Oxidation der Platinoberfläche durch NO₂, während bei Verringern der Temperatur die Rückreduktion zum metallischen Platin durch NO erfolgt [111].

Analog der CO-Oxidation wird NO-Oxidation ebenfalls als struktursensitive Reaktion betrachtet [114]. Dabei werden die größeren Pt-Partikeln, mit höheren Anteil an Pt(111) Ebenen, aktiver als kleine Partikeln mit vielen Eck- und Kanten-Atome, angesehen [115]. Oxidierte Pt-Spezies verhindern die Adsorption von NO und somit die NO-Konvertierung [115-117]. Boubnov et al. berichteten über positiven Effekt des CO-Moleküls, der die oxidierte Pt-Oberfläche bei der NO-Oxidation reduziert und somit Oberflächenplätze für NO-Moleküle freistellt [108]. Die Pt-Partikelgröße für eine Maximalumsatzrate liegt zwischen 3-5 nm [108]. Für die katalytische Leistung von geträgerten Pt/Al₂O₃ Katalysatoren ist die Platindispersion von hoher Bedeutung [118]. Ferner nimmt die katalytische Aktivität mit höheren Pt-Gehalt zu [119-121]. Das Erhöhen des Edelmetall-Gehalts eines Pt-basierten Katalysators durch Pd zeigt im Gegensatz keine Verbesserung in der NO-Umwandlung [119]. Für Pd/Al₂O₃-Katalysatoren wird PdO als aktive Spezies angesehen, wobei NO₂ auch hierbei durch die fehlenden Adsorptionstellen und der dadurch nicht erreichbare O₂-Migration, ein inhibierendes Effekt auf die NO-Oxidation hat [122]. Somit weisen größere PdO-Cluster höhere Sauerstoffbewegung und dadurch höhere NO-Umsatzrate auf.

3.6 CO-Sensorik

Edelmetall/Metalloxid-Nanokomposite sind in verschiedenen Bereichen der Katalyse von großer Bedeutung und spielen eine gleichermaßen wichtige Rolle bei der Gassensorik (Gassensoren im Abgasstrang). Der Stand der Gassensorik hat für heutige technische Innovationen und Sicherheitstechnik einen hohen Stellenwert erreicht [123]. Obwohl es viele Gemeinsamkeiten hinsichtlich der Materialauswahl, der Synthese und der grundlegenden Mechanismen gibt, wurden bisher beide Forschungsfelder weitgehend unabhängig voneinander behandelt. Heutzutage steigt das Interesse diese Bereiche gemeinsam zu betrachten.

Grundlegend werden auch in der Sensorik Metalloxide mit Edelmetalldotierungen, solche der Platingruppe benutzt. Tatsächlich finden Pd- und Pt-basierte Zinnoxide für die Sensorik unterschiedlicher Gase (z. B. CO, H₂, O₂) Anwendung. Heiland beobachtete eine Veränderung des Widerstands eines Metalloxids (ZnO) bei Kontakt mit Sauerstoff [124]. Dieser Effekt wird in dem heutigen Sensorfunktionsprinzip ausgenutzt. Die Empfindlichkeit eines Sensors kann durch die Änderung des elektrischen Widerstandes zu einer gegebenen Konzentration des zu detektierenden Gases beschrieben werden. Bei einem n-Leiter registriert man eine Erhöhung durch ein reduzierendes Gas wie CO, wohingegen bei einem p-Leiter eine Verringerung der Leitfähigkeit verzeichnet wird. Für Edelmetall-dotierte halbleitende Gassensoren, vorwiegend auf SnO₂-Basis, sind zwei unterschiedliche Mechanismen akzeptiert, welche die Rezeption und Transduktion an der Sensoroberfläche erklären: a) die sauerstoffbedingte, sogenannte „Spill-Over“-Aktivierung, d.h. Sauerstoff, der an oder in der Nähe von z. B. Pd aktiviert wird und auf die Halbleiter-Metalloxid-Träger-Oberfläche übertragen wird, wo er schließlich mit reduzierenden Gasen reagiert [27, 125-128], b) Fermi-Niveau-Kontrolle, wobei die Reaktanten an teilweise oxidierten Metallclustern umgesetzt werden, die ihre Stöchiometrie beeinflussen und somit zu einem Elektronentransfer durch das Teilchen auf den Träger führen [129].

Weiterhin gibt es unterschiedliche Formen der Sensormaterialien. Feine Nanofasern aus Pd-SnO₂ hergestellt durch Elektronenspinnen, zeigten starke Sensitivität gegenüber H₂ [130]. Ferner wurden Nanodrähte und Nanobänder aus SnO₂ mit Pd-Partikeln beladen, diese zeigten anschließend ein Ansprechverhalten bezüglich H₂ und O₂ auf [131]. Außerdem wurde berichtet, dass die Lage der Pd-Partikel auf das Sensorverhalten eine starke Abhängigkeit vorweist [132, 133]. Kürzlich zeigten Gyger et al. [64] eine hervorragende sensorische Leistung der Pd-SnO₂-Kern-Schale-Komposite, die selbst kommerzielle Sensoren übertrafen. Diese Kern@Schale-Systeme wurden mittels Mikroemulsionsverfahren hergestellt.

4 Zielsetzung

Zur Steigerung der Effizienz der Edelmetallkomponenten in Abgasnachbehandlungskatalysatoren werden zahlreiche Anstrengungen unternommen, um einen Katalysator mit kleinen Teilchen und enger Teilchengrößenverteilung zu erhalten. Weiterhin ist für bimetallische Edelmetallkatalysatoren eine homogene Vermischung und Verteilung der beiden Komponenten erwünscht. Dies beeinflusst nicht nur die resultierende katalytische Aktivität, sondern auch das Alterungsverhalten der monometallischen oder bimetallischen Katalysatoren. Darüber hinaus hängt die Sensoraktivität solcher Materialien stark vom Ausmaß der Wechselwirkung zwischen der Edelmetallkomponente und dem Trägermaterial ab. Infolgedessen wird in der neueren Literatur oft über die Weiterentwicklung herkömmlicher Herstellungsverfahren, die Verwendung verschiedener Edelmetallvorläufer sowie die Nutzung moderner Synthesewege berichtet, um verbesserte Katalysatoren oder Gassensoren herzustellen. Daher war das Ziel dieser Studie die Evaluierung einer Reihe von konventionellen und modernen Herstellungsverfahren für die Synthese von monometallischen und bimetallischen Pt- bzw. Pt-Pd-Katalysatoren. Dazu gehören: Trockenimprägnierung, Flammen-Sprüh-Pyrolyse, überkritische Reaktivabscheidung mit CO_2 und gepulste Laserablation. Als Trägermaterialien wurden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und SnO_2 ausgewählt. Die resultierenden Pt/ Al_2O_3 -Proben sollten in ihrem frischen und hydrothermal gealterten Zustand auf CO-, NO- und CO/NO-Oxidation als Modellreaktionen getestet werden. Die gleiche Reaktionsfolge wurde für die katalytischen Tests von Pt-Pd-Bimetall-Proben in Betracht gezogen. Darüber hinaus sollte die hydrothermale Alterung eines katalysatorbeschichteten Cordierit-Monolithen systematisch untersucht werden. Zur Untersuchung des Sinterns der Edelmetallkomponenten eignet sich insbesondere die quasi *in-situ* Mikro-Computer-Tomographie. Kern@Schale-Nanokomposite sind mittels wässriger Mikroemulsionsmethode zugänglich, wobei zu einem Pt- Al_2O_3 -Kern@Schale zum anderen Pd- SnO_2 -Kern@Schale für Katalyse und Sensorik interessant sind. Die CO-Sensor-Eigenschaften wurden für die Pd- SnO_2 -Kern@Schale-Systeme evaluiert. Um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zu erhalten, ist die Nutzung komplementärer *ex-situ* und *in-situ* Charakterisierungsmethoden notwendig. Hier sollen u.a. XAS, XRD, TEM, ICP-OES, BET und XPS genutzt werden.

Der Fokus dieser Studie liegt auf der katalytischen Konvertierung von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid. Die Edelmetalle Platin und Palladium wurden aufgrund ihres breiten Anwendungsbereiches im Rahmen der Abgasnachbehandlung ausgewählt. Das Umsatzverhalten der Katalysatoren wird im synthetischen mageren Abgas (Modellabgasen eines Dieselmotors)

anhand der Oxidationsreaktionen von Kohlenmonoxid und/oder Stickstoffmonoxid experimentell untersucht. Wegen der Katalysatordeaktivierung in realen Systemen steht die hydrothermale Alterung der Modellkatalysatoren im Vordergrund.

Den Schwerpunkt für das monometallische System Pt/ γ -Al₂O₃ stellt die Untersuchung der Korrelation zwischen dem Partikeldurchmesser nach der Synthese und der stufenweisen Alterung mit dem Umsatzverhalten dar. Das Ziel besteht in der Identifikation und dem Verständnis der für die Deaktivierung verantwortlichen Prozesse, sowie eine Validierung des Zusammenhangs zwischen Präparationsmethode und Partikelgrößenverteilung. Zu diesem Zweck werden eine klassische und drei neuwertigen Herstellungsmethoden herangezogen: Trockenimprägnierung, Flammen-Sprüh-Pyrolyse und Abscheidung aus überkritischem Kohlendioxid, sowie Laserablation in flüssigen Fluiden. Die Untersuchung der monolithischen Katalysatorproben entspricht realistischen Strömungsflüssen, ihre thermische Deaktivierung erfolgt bei Temperaturen, die auch in realen Abgassystemen vorherrschen.

Nach der Untersuchung der Pulverkatalysatoren werden die Untersuchungen auf die in der Abgaskatalyse eingesetzte keramische Monolithsysteme ausgeweitet, wo mittels Mikro-Computer-Tomographie die Alterungsprozesse auf makroskopischer Ebene untersucht werden. Das Augenmerk liegt darin, eine quasi *in-situ* Betrachtung zu ermöglichen, um letztlich die dabei gefundenen Parameter für eine Modellierung solcher Systeme nutzen zu können.

Des Weiteren werden neben den einzelnen Schadstoffkomponenten zudem bei bimetallicen Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ Systemen die Kombinationen aus CO-NO Gasmischungsumsetzung betrachtet. Der Fokus liegt dabei auf den Einfluss der verschiedenen Präparationsmethoden und den daraus resultierenden chemischen Zusammensetzungen der Partikel. Darüber hinaus wird der Einfluss von Palladium auf die katalytische Aktivität solcher Systeme untersucht und eine positive Beeinflussung der Aktivität validiert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zudem neuartige Kern@Schale-Systeme untersucht werden. Dabei stellt sich die Frage, ob diese Systeme Vorteile für die Katalyse bei der Konvertierung der entsprechenden Gase mit sich bringen und ob noch weitere Applikationen für sie zu finden sind.

KAPITEL III - EXPERIMENTELLES

5 Materialien und Methoden

Zentraler Gegenstand dieses Kapitels ist wichtige Konzepte zur Katalysator-Synthese und Charakterisierungsmethoden vorzustellen.

5.1 Synthese geträgerten Katalysatorsystemen

An dieser Stelle soll eine kurze Beschreibung der Synthesemethoden einen allgemeinen Überblick geben. Diese werden in den jeweiligen Kapiteln angehend diskutiert.

5.1.1 Trockenimprägnierung

Die Trocken- und Nassimprägnierung unterscheiden sich in der physikalischen Antriebskraft. Bei der erstgenannten, ist Kapillarkraft und bei der zweiten Methode die Diffusion, die treibende Kraft. Deswegen, entspricht bei der Trockenimprägnierung, das Volumen der Vorläuferverbindungslösung dem Porenvolumen des Trägermaterials. Die Lösung wird komplett von der Trägersubstanz aufgenommen und erscheint danach noch trocken. Der Modellkatalysator wird, im zweiten Schritt, nach dem Trocknen und Kalzinieren, erhalten. Das Kalzinieren wird ohne Gasfluss, d.h. in statischer Luft 5 h bei 500 °C vollzogen.

5.1.2 Flammen-Sprüh-Pyrolyse

Die Flammen-Sprüh-Pyrolyse bietet eine Möglichkeit in einem Schritt Materialien, mit sowohl hohen Dispersion der Edelmetalle, als auch Träger mit nicht-poröser und hoher externen Oberfläche, herstellen zu können [134]. Aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes von Edelmetall-Vorläuferverbindung im Vergleich zu dem der Metalloxide, ist die simultane Co-Synthese möglich. Sowohl Edelmetall- als auch Träger-Vorläuferverbindung-Lösung werden in einer Flamme verdampft und verbrannt. Durch die sequentielle Keimbildung aus der Gasphase kommt es im ersten Schritt zu Trägerpartikelbildung. Die stromabwärts liegende Edelmetallpartikeln werden bei niedrigeren Temperaturen, entweder heterogen auf dem Träger oder homogen in der Gasphase mit späterer Ablagerung auf dem Träger, gebildet. Die Bildung von homogenen und hochkristallinen Materialien und auch das Partikelwachstum durch Sinterung und Koaleszenz werden durch die hohe lokale Temperatur gefördert (s. Abbildung 5-1). Jedoch die kurze Verweilzeit gekoppelt mit sehr hohen Temperaturgradienten entlang der Flammenachse, lassen die Partikeln nicht zu groß (nanoskalig) werden. Desweiteren wird die Dispersion des Edelmetalls durch die Metall-Träger-Wechselwirkungen geregelt. So bei-

spielhaft, ist PtO auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Oberfläche stabiler als metallisches Pt und deswegen kommt es nicht zur weiteren Agglomeration der Pt-Partikel [135].

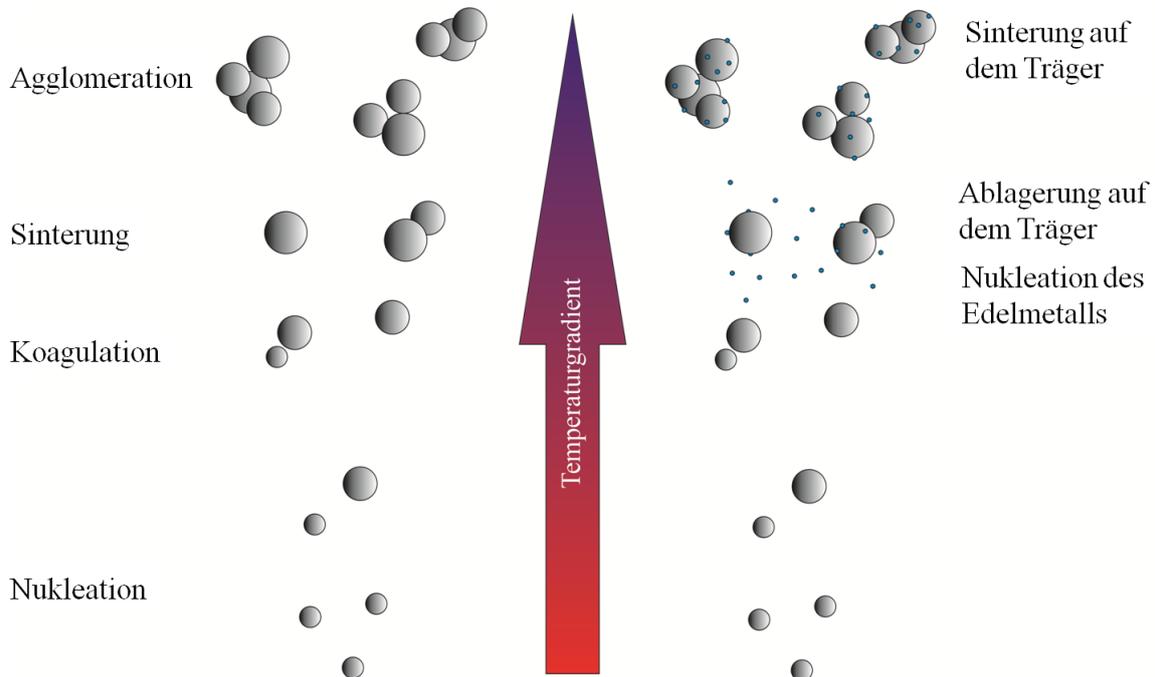


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Partikelbildung. Die hohe lokale Temperatur fördert die Bildung von homogenen und hochkristallinen Materialien und fördert auch das Partikelwachstum durch Sinterung und Koaleszenz, während der große Temperaturgradient (und kurze Verweilzeit) bewahrt das nanoskalige Merkmal der Teilchen; angelehnt an [134].

Zum Einsatz kam die in Abbildung 5-2 gezeigte Apparatur, die schon in der Ref. [136] vorgestellt wurde. Diese wurde basierend auf von Mädler et al. [135] vorgeschlagenen Einrichtung konstruiert. Die Vorläuferverbindungs-lösungen wurden durch eine 50 ml-Spritze mit Hilfe einer Spritzenpumpe (World Precision Instruments) mit einer Geschwindigkeit von 5 ml min^{-1} zudosiert und durch Sauerstoff (5000 ml min^{-1}) durch eine kleine Düse dispergiert. Das Spray wurde durch eine vorgemischte unterstützende Flamme aus $1600 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ und 750 ml min^{-1} Methan gezündet. Die Gasströme wurden durch Massendurchflussregler (Bronkhorst) eingestellt. Die hergestellten Katalysatorpartikel wurden auf einem Fiberglasfilter (24 cm Durchmesser, GF6, Whatman) in einem wassergekühlten Rundhalter gesammelt, der mit einer Vakuumpumpe (R5, Busch) verbunden war. Der Abstand vom Fiberglasfilter zur Flamme betrug 40 cm.

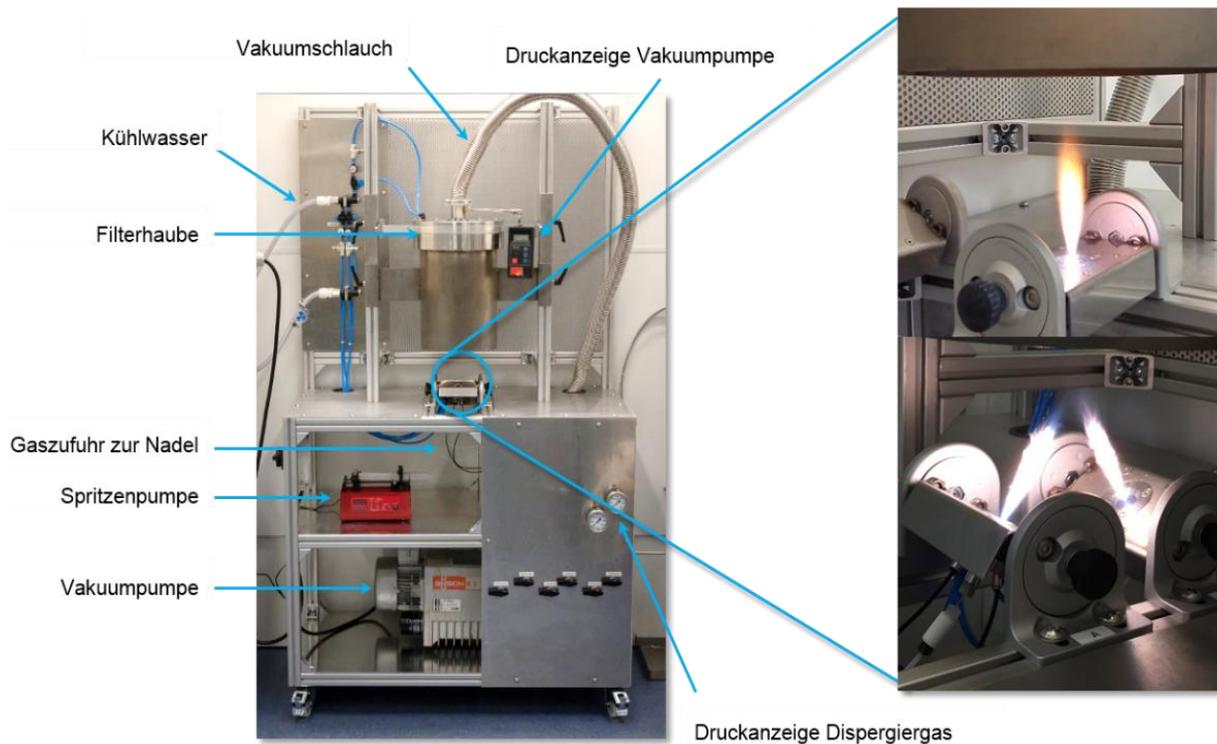


Abbildung 5-2: Verwendete Apparatur zur Flammen-Sprüh-Pyrolyse (Bilder aufgenommen von Paul Sprenger (ITCP, KIT)).

5.1.3 Überkritische Reaktivabscheidung mit CO_2

Diese Technik wird durch die Verwendung eines überkritischen Fluids (supercritical fluids, SCF) realisiert [60, 61, 137-139]. Ein überkritisches Fluid, das die Eigenschaften wie hohe Dichte, niedrige Viskosität und hohes Diffusionskoeffizient vereint, entsteht oberhalb einer stoffspezifischen *kritischen* Temperatur. Aufgrund kritischen Daten des überkritischen CO_2 (sc CO_2) ($T_c = 31,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_c = 72 \text{ bar}$) wird die Arbeit unter relativ milden Prozessbedingungen ermöglicht [140]. Weitere Vorteile sind das Lösungsvermögen für viele unpolare bis mäßig polare Substanzen. Außerdem ist es nicht toxisch, nicht brennbar, kostengünstig und bietet eine leichte Abtrennung von dem Produkt [140].

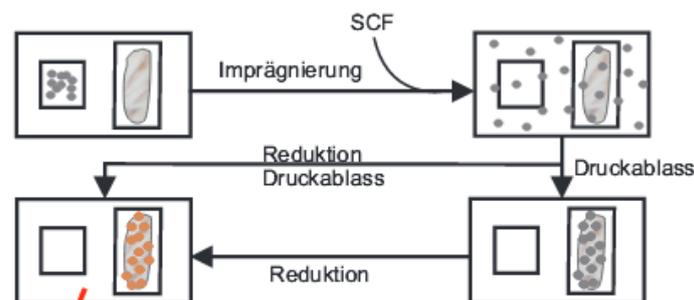


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der Prozessschritte während einer Metallabscheidung mit überkritischem CO_2 ; angelehnt an [59].

Die reduktive Abscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden, die sogenannte SFRD (supercritical fluid reactive deposition) beruht darauf, dass eine metallorganische Verbindung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in einem überkritischen Fluid gelöst wird. Der Druck und die Temperatur sind Stellschrauben für die gewünschten Lösemittleigenschaften des scCO_2 [141]. Die gelöste Vorläuferverbindung wird entweder durch eine thermische Zersetzung oder mittels eines zugesetzten Reduktionsmittels (H_2) zum Metall umgesetzt und aus der homogenen Phase auf die Trägermaterialoberfläche abgeschieden (s. Abbildung 5-3). Die dabei entstandene Nebenprodukte sowie nicht umgesetztes Edukt bleiben im Fluid gelöst. Durch eine Druckerniedrigung bis zur Phasengrenze können diese vom Produkt abgetrennt werden. Das reine Fluid sowie das nicht umgesetzte Edukt können in den Prozess zurückgeführt werden [142].

Die Modelkatalysatoren wurden von Marlene Crone am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (Prof. Michael Türk, ITTK, KIT) präpariert.

5.1.4 Gepulste Laserablation in Flüssigkeit

Die Laserablation (LA) ist ein Verfahren, bei dem das Abtragen von Material von einer Oberfläche durch Beschuss mit gepulster Laserstrahlung geschieht. Der hierbei verwendete Laserstrahl mit hoher Leistungsdichte führt zur rapiden Erhitzung und der Ausbildung eines Plasmas an der Probenoberfläche. Diese Methode findet unter anderem bei der Herstellung von Nanomaterialien Verwendung. Der große Vorteil beim Laserverdampfen ist auch wie im Fall von überkritischer Metallabscheidung mit scCO_2 , dass es keine Liganden gibt, die post-synthetisch entfernt werden müssen. Gepulste Laserablation in Flüssigkeit (pulsed laser ablation in liquids, PLAL) ist eine neuartige Methode zur Herstellung von geträgerten Modellkatalysatoren. Das Abtragen von Pt-Nanopartikeln wird durch ein Nd: YAG-Laser (Ekspla, Atlantic) realisiert. In Abbildung 5-4 ist ein allgemeiner Aufbau der Apparatur dargestellt. Die ligandenfreien Pt-Nanoteilchen wurden anschließend für die kolloidale Abscheidung auf Aluminiumoxid verwendet.

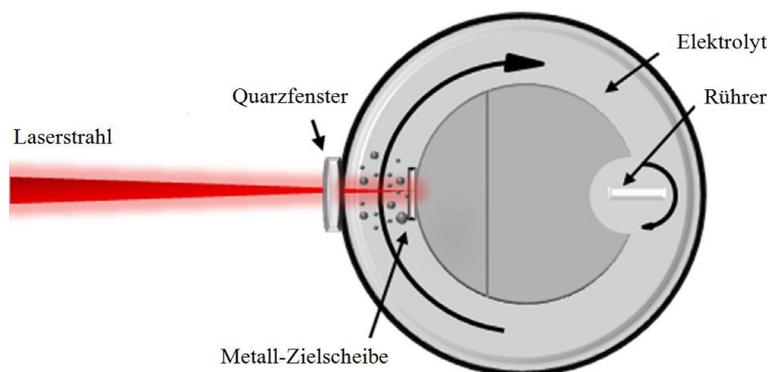


Abbildung 5-4: Aufbau einer Laserablationsanlage, mit Genehmigung entnommen aus [63].

Diese Synthesemethode wurde durch Kooperation mit der Universität Duisburg-Essen erst ermöglicht. Dr. Galina Marzun (Prof. Stephan Barcikowski, Institut für Technische Chemie) hat Pt/Al₂O₃ Modelkatalysatoren mittels Laserablation hergestellt.

5.2 Synthese von Kern@Schale Nanokompositen

5.2.1 Mikroemulsion

Als Mikroemulsion werden disperse Systeme aus zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten, die eine in der anderen fein zerteilt, bezeichnet. Diese sind wegen der in ihren Grenzflächen steckenden Energie thermodynamisch nicht stabil. Ein Tensid kann durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung die Grenzflächenenergie vermindern, so dass der disperse Zustand erhalten bleibt [143]. Die Herstellung der Nanopartikel, die in dieser Arbeit untersucht wurden, wurde eine Methanol-in-Dodekan-Mikroemulsion verwendet. Die äußere Phase besteht aus Dodekan und die innere Phase aus Methanol. Als Tensid dient Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und als Co-Tensid Hexanol. Diese werden als unpolare Ölphase vorgelegt. Durch die Zugabe des Methanols als polare Phase, kommt es zur Ausbildung einer Mikroemulsion. Der Übergang zur Mikroemulsion kann durch die Aufklärung der zuvor milchig trüben Flüssigkeit beobachtet werden. Je nach Art der gewünschten Nanopartikel werden anschließend die beiden passenden Reaktanten (Edukte) in die innere und äußere Phase zugegeben.

Diese Syntheseroute wurde von Dr. Marieke Poß und Dr. Fabian Gyger am Institut für Anorganische Chemie (AK Prof. Claus Feldmann, AOC, KIT) zur Herstellung der Kern@Schale Nanokomposite verwendet.

6 Charakterisierungsmethoden

In allen heterogenkatalytischen Systemen spielen die Katalysatoreigenschaften eine Schlüsselrolle und müssen deshalb immer präzise und eingehend untersucht werden. Es gibt sowohl oberflächenspezifische Analysemethoden als auch Methoden die Bulk-Materialien im Ganzen analysieren können. Jede Analyseart hat eigene Vorteile aber auch nachteilige Aspekte. In Kombination mit anderen Methoden können komplementäre Informationen herausgefiltert werden. Eine umfassende Beschreibung, wie den Metallgehalt, die Oberflächengröße und -Beschaffenheit, die Struktur der kristallinen und der amorphen Phase, die Partikelgrößenverteilung und Oxidationsstufen der Edelmetalle, der in dieser Arbeit untersuchten geträgerten Katalysatoren, liefern die im Folgenden beschriebenen Charakterisierungsmethoden.

6.1 Elementaranalyse (ICP-OES)

Die quantitative Analyse des Metallgehalts der in dieser Studie relevanten Katalysatoren wurde mittels der ICP-OES-Methode untersucht. Bei der optischen Emissionsspektrometrie werden die Atome des zu untersuchenden Materials mittels eines induktiv gekoppelten Plasmas angeregt. Als Plasmagas wird Argon eingesetzt. Durch die Anregung der äußeren Elektronen in ein höheres Energieniveau und das Wiederrückkehren in den Grundzustand wird elementenspezifische Strahlung ausgesendet. Diese gibt Aufschluss über den Gehalt eines bestimmten Elements in der Probe.

Die Elementgehaltsanalyse erfolgte unter Verwendung eines Agilent 720-725-ES Spektrometers. Das Plasma wurde durch einen 40 MHz Hochfrequenzgenerator erzeugt. Für die Messung wurden etwa 30 mg der Probe in 6 ml konz. HNO_3 , 2 ml konz. HCl und 0,5 ml H_2O_2 mittels Mikrowellenaufschluss bei 600 W für 45 Minuten gelöst und schließlich in das Plasma injiziert.

Die Elementaranalyse wurde von Dr. Thomas Bergfeldt am Institut für Angewandte Materialien-Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP, KIT) durchgeführt.

6.2 Stickstoff-Physisorption

Eine hohe spezifische Oberfläche der Abgaskatalysatoren erweist sich als eine essentielle Eigenschaft, da sich auf ihr die dispergierte aktive Spezies befindet und die atomaren Abläufe

stattfinden. Die sogenannte BET-Methode erlaubt durch N₂-Physisorption die spezifische Oberfläche und die Porengrößen (Porendiameter und Porenvolumen) zu bestimmen. Der zu analysierenden, zuvor gereinigten Substanz, wird bei -196 °C ein Gas mit bekanntem Volumen hinzugegeben und dabei der Probenraumdruck aufgenommen. Hierbei wird die spezifische Oberfläche aus der Linearisierung der gemessenen Adsorptions-Desorptions-Isothermen berechnet.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_{\text{ads}} \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (6-1)$$

p	Gleichgewichtsdruck des Adsorbats
p ₀	Sättigungsdampfdruck des Adsorbats
n _{ads}	adsorbierte, spezifische Stoffmenge
n _m	spezifische Stoffmenge in der Monoschicht
C	BET-Konstante

$$S_{\text{BET}} = n_m \cdot S \cdot N_A \quad (6-2)$$

S _{BET}	spezifische Oberfläche nach BET
S	Platzbedarf eines Adsorbats
N _A	Avogadro-Konstante

Vor der Stickstoffphysorption wurden die Proben 2 h bei 300 °C im Vakuum entgast. Die Messungen wurden (bei -196 °C) mit einem Belsorp Mini II (BEL Japan Inc.) und einer Multipunktmethode durchgeführt. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode [144] (Brunauer-Emmett-Teller) und der BEL Master Software ermittelt. Das Mikroporenvolumen wurde nach dem t-Plot-Verfahren bestimmt [145]. Die Porengrößenverteilung wurde anhand der BJH-Auswertung [146] (Barrett-Joyner-Halenda) ermittelt.

Die BET-Messungen wurden von Angela Beilmann am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP, KIT) durchgeführt.

6.3 Röntgendiffraktometrie

Materialien kristallinen Charakters können mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, X-ray diffraction) auf ihre Kristallstruktur untersucht werden. Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie beschreibt die sogenannte Bragg-Gleichung (7-2). Substanzen, die eine Fernordnung auf-

weisen, besitzen Netzebenen mit bestimmter Anordnung der Atome, die ein Kristallgitter bilden (Abbildung 6-1). Die Röntgenstrahlen entsprechender Wellenlänge werden an den Netzebenen gebeugt, so dass sich die von jedem Atom ausgehenden Elementarwellen in definierten Richtungen zu konstruktiver Interferenz überlagern. Diese konstruktive Interferenz kann vereinfacht als die Reflexion an Netzebenen innerhalb des Kristalls interpretiert werden. Nur wenn der Gangunterschied ein Vielfaches der einstrahlenden Welle ist, wird die Interferenzbedingung erfüllt:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (6-2)$$

- n Grad des Beugungsmaximums
- λ Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls
- d Abstand der Netzebenen
- θ Winkel zur Netzebene

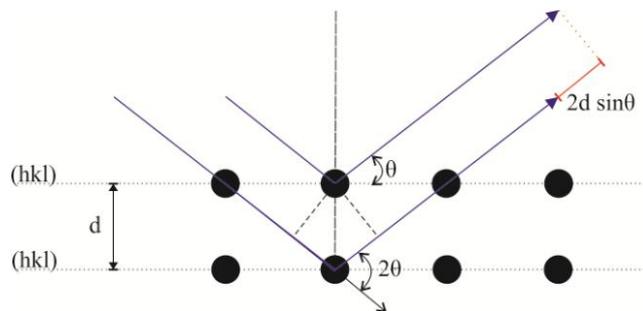


Abbildung 6-1: Schematische Illustration der Bragg-Reflexion.

Bei pulverförmigen Proben, die keine Fernordnung der Atome aufweisen, gibt es dennoch Bereiche mit zufällig angeordneten Kristalliten (Nahordnung), weswegen die Braggsche Reflexionsbedingungen auch erfüllt werden. Jedoch sind die Reflexe verbreitert, wodurch die Partikeldurchmesser mithilfe der Scherrer Formel [147] bestimmt werden können [148].

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (6-3)$$

- B(2 θ) Kristallitdurchmesser senkrecht zur Reflektionsebene
- K Scherrer-Formfaktor (= 0,9)
- L Reflexbreite (full width at half maximum, FWHM)

Wobei für L gilt:

$$L^2 = L_M^2 - L_S^2 \quad (6-4)$$

- L_M Empirische-FWHM

L_S Standard-FWHM

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen der pulverförmigen Katalysatoren an einem D8 Advance (Bruker) Diffraktometer unter Verwendung von Cu K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (Ni-Filter, 45 mA, 35 kV) durchgeführt. Dabei lag die instrumentelle Halbwertsbreite bei $2\theta = 0,06^\circ$. Die untersuchten Proben wurden in einem Bereich von $2\theta = 10 - 80^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und mit einer Messzeit von 2 s pro Schritt gemessen. Die vorliegenden kristallinen Phasen wurden durch die erhaltenen Diffraktogramme erst mittels der Software DIFFRACT.EVA (Bruker) ausgewertet und mit der Datenbank des Joint Committee for Powder Diffraction Standards [149] verglichen.

6.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS (X-ray spectroscopy) ist eine oberflächensensitive UHV-Technik, da die Röntgenstrahlung einer bestimmter Energie (Al K α oder Mg K α) nur in die ersten 2-3 nm der Probenoberfläche eindringen kann. Aus der Röntgenphotoelektronenspektroskopie sind Informationen wie die elementare Zusammensetzung und der Oxidationszustand der Elemente zugänglich [150]. Diese Methode basiert auf dem photoelektrischen Effekt; ein Atom absorbiert ein Photon mit der Energie $h\nu$, so dass ein Valenzelektron mit der Bindungsenergie E_b mit der kinetischen Energie E_k emittiert wird.

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (6-5)$$

h	Plank'sche Konstante
ν	Frequenz der angeregten Strahlung
E_b	Bindungsenergie
ϕ	Arbeitsfunktion des Spektrometers

Die Bindungsenergie ist charakteristisch für das Orbital aus dem das Elektron stammt. Ein genau eingestellter Halbkugelanalysator analysiert diese Elektronen und als Spektrum kommt letztendlich die Elektronbindungsenergie gegen die Intensität aufgetragen.

Die XPS-Messungen wurden von Ludger Schöttner am Institut für Funktionellen Grenzflächen (IFG) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt.

6.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Infolge der Verwendung niedriger Edelmetallbeladung der geträgerten Katalysatoren stellt deren Analyse eine Herausforderung an die bisher beschriebenen Charakterisierungsmethoden dar. Bei sehr kleinen Partikeln sind diese beispielsweise in XRD-Diffraktogrammen nicht detektierbar. Dementgegen bietet Röntgenabsorptionsspektroskopie eine Möglichkeit, um solche amorphe Substanzen untersuchen zu können.

Eine moderne Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation erzeugt hochenergetische Röntgenstrahlung, die für XAS-Studien benötigt wird [151, 152]. Die beschleunigten Elektronen werden mithilfe der Fokussierungsmagneten auf einer Kreisbahn in einem Speicherring gehalten. Ein Undulator/Wiggler besteht aus mehreren Dipolmagneten mit abwechselnder Orientierung, die eine periodische magnetische Struktur erzeugen. Wenn die Elektronen dieses Magnetfeld durchlaufen, werden sie radial beschleunigt, auf eine oszillierende Trajektorie gezwungen und emittieren die sogenannte Bremsstrahlung. Diese kohärente Röntgenstrahlung hat eine sehr enge Energiebreite und sehr hohe Intensität. Ein Doppel-Kristall-Monochromator erlaubt, die gewünschte Energie für die entsprechenden Elemente auszuwählen. Ein allgemeiner Aufbau eines Experiments an der Synchrotronstrahlungsquelle ist in Abbildung 6-2 schematisch dargestellt.

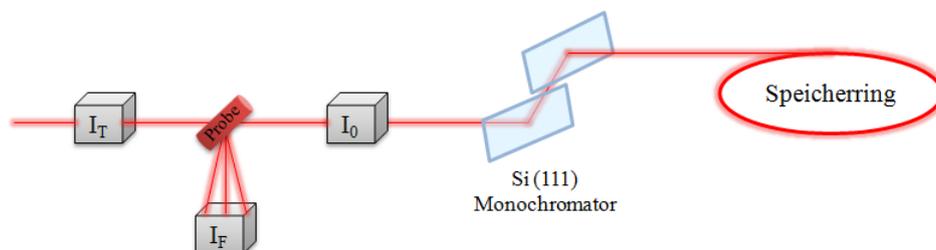


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung einer Strahllinie an der Synchrotronstrahlungsquelle.

Die sogenannten Strahllinien werden tangential um den Ring gelegt und führen die Synchrotronstrahlung zu verschiedenen Endstationen, die für spezifische Experimente konzipiert wurden. Die Röntgenstrahlung verlässt den Speicherring deren Energie mittels eines Monochromators (z. B. Si(111)-Doppel-Kristall) ausgewählt wird. Die ausgewählte Strahlung passiert eine Ionisierungskammer I_0 und trifft danach auf die Probe. Entweder gehen die Photonen durch Probe und werden in die Ionisierungskammer I_T geleitet und danach detektiert (Transmissions-Modus) oder die Probe sendet Fluoreszenzstrahlung aus und wird durch den Fluoreszenzdetektor detektiert (Fluoreszenz-Modus). Der lineare Absorptionskoeffizient wird nach dem Gesetz von Lambert-Beer bestimmt [153]:

$$I(E) = I_0(E)e^{(-\mu(E) d)} \quad (6-6)$$

$I_0(E)$	Eingehende Intensität
$I(E)$	Transmittierte Intensität
d	Probendicke
$\mu(E)$	Absorptionskoeffizient

Je nach Modus kann $\mu(E)$ wie folgt berechnet werden:

Transmissions-Modus:
$$\mu(E) \propto \ln \frac{I_0}{I} \quad (6-7)$$

Fluoreszenz-Modus:
$$\mu(E) \propto \frac{I_F}{I_0} \quad (6-8)$$

Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ ist von der Probendichte ρ , der Ordnungszahl Z , der Atommasse A und der Photonenenergie E nach folgender Beziehung abhängig:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (6-9)$$

ρ	Dichte der Probe
Z	Ordnungszahl
A	Atommasse
E	Photonenenergie

Dieser beschreibt, wie stark Röntgenstrahlen bei einer bestimmten Photonenenergie absorbiert werden [154].

Ein XAS-Spektrum kann in drei Regionen unterteilt werden: die Vorkante, die Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur (XANES) und die erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS). Die Form der XANES-Spektren gibt die elektronische Struktur und die lokale Geometrie um das Atom, das die Röntgenstrahlung aufnimmt, an. Es spiegelt die leere Zustandsdichte (DOS) des elektronischen Übergangs wider. Durch Analyse der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS-Spektroskopie) kann die lokale Umgebung eines Atoms, die durchschnittliche strukturelle Informationen um sie herum liefert, ermittelt werden. Hierdurch sind Informationen wie Koordinationsgeometrie, die interatomare Distanz (mit einer Genauigkeit von etwa 0,01 Å), die Anzahl und Art der benachbarten Atome, die Größe und Form der Nanopartikel zugänglich. Aufgrund des großen Anteils an Material, das untersucht werden kann, ist EXAFS statistisch zuverlässiger als die Elektronenmikroskopie.

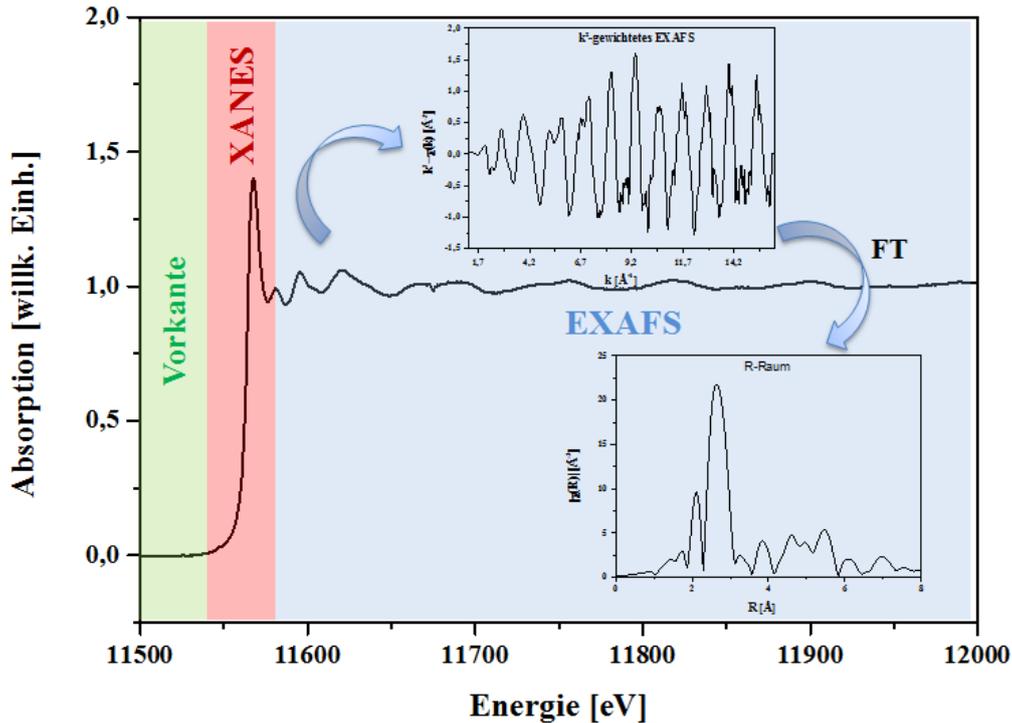


Abbildung 6-3: XAS-Bereiche anhand eines Pt-Folie-Spektrums aufgenommen an PETRA III (DESY, Hamburg).

6.5.1 Theoretischer Hintergrund

In einem XAS-Experiment wird ein Elektron aus einem Kernniveau durch die Absorption eines Photons der eingehenden Röntgenstrahlen angeregt. Das angeregte Elektron wird energetisch über das Fermi-Niveau gehoben und erhält eine kinetische Energie, die gleich der Differenz der Energie des ankommenden Röntgenstrahls und der Bindungsenergie des angeregten Elektrons ist. Wenn die Energie der ankommenden Röntgenstrahlen zunimmt, tritt eine Anregung auf, was zu einem starken Anstieg des Absorptionssignals führt. Diese Energie wird als Absorptionskante bezeichnet. XAS ist eine elementenspezifische Technik, da die Energie einer Absorptionskante direkt mit der Kern-Energie-Ebene korreliert. Da das Kern-Elektron über das Fermi-Niveau angeregt wird, zeigt XAS Informationen über das unbesetzte DOS. Beispielsweise zeigt die K-Kante den Übergang von 1s-Elektronen zu np und den L_{2,3}-Kanten, die von 2p bis (n-1)d reichen. Infolgedessen ist die L_{2,3}-Kante gegenüber dem d-DOS sensitiv und weist direkt den Oxidationszustand eines Übergangsmetalls nach. Das erste intensive Merkmal, das auch als Whiteline bezeichnet wird, zeigt im L₃-Kantenspektrum auch den nach der Adsorption der Reaktanten bildenden Anti-Bindungszustand. Die Form und Intensität liefert Informationen über die elektronische und geometrische Struktur des absorbie-

renden Atoms. Zudem kann die Struktur der Adsorptionsstellen von Reaktanten auf geträgerten Metallkatalysatoren bestimmt werden.

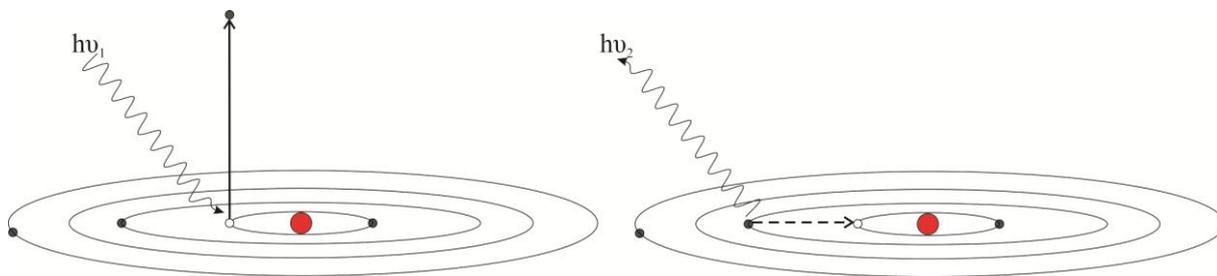


Abbildung 6-4: Schematische Darstellung von Prozessen bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Elektronen schwarz, Kern rot und eingehende Röntgenstrahlung mit $h\nu_1$ und emittierte Photonenstrahlung mit $h\nu_2$ bezeichnet.

6.5.2 *In-situ* Experiment

Aufgrund der dynamischen Prozesse während einer Reaktion wurden *in-situ* Untersuchungen mit ausgewählten Katalysatoren durchgeführt. *In situ* Experimente wurden an der Strahllinie unter Verwendung eines von einem Heißgasgebläse (FMB Oxford) erwärmten Quarzkapillarraktorbaus durchgeführt und mit einer Analytik für die entwickelte Gasanalyse durch Massenspektrometer (Hiden) verbunden. Die Gasdosierung erfolgte über MFCs (Bronkhorst). Ein entsprechender Aufbau einer *in-situ*-Zelle ist in Abbildung 6-5 gezeigt. Einzelheiten zur Durchführung der *in-situ* Experimente werden in Kapitel 10.4.1 bei bimetallic-Systemen detailliert wiedergegeben. Diese wurden an SNBL BM31 Strahllinie am ESRF Synchrotron (Grenoble, Frankreich) durchgeführt, welche bei einem Injektionsstrom von 200 mA und einer Energie von 6 GeV arbeitet. Die weiße Röntgenstrahlung wird erneut durch das Ablenken der Elektronen durch Magnete erzeugt, ein Si(111) und Si(311)-Doppelkristallmonochromator selektieren dann die gewünschten Energien. Die Auswertung der Spektren im XANES-Bereich erfolgte mit dem Software-Programm IFEFFIT (Version Athena). Als erstes wurden die Spektren unter Verwendung der Pd-K-Kante (24350 eV) mithilfe eines Referenzspektrums (Pd-Folie) kalibriert. Im zweiten Schritt erfolgten das Abziehen des Hintergrunds und die Normierung des $\mu(E)$ Absorptionsspektrums. Das $\mu(E)$ -Spektrum wurde in die EXAFS-Funktion $\chi(k)$ transformiert. Die EXAFS-Funktion $\chi(k)$ kann k^3 -gewichtet die Streubeiträge von Pd (Element mit hoher Ordnungszahl) verstärken [155]. Anschließend wird eine Fourier-Transformation (FT) des $\chi(k)$ -Spektrums durchgeführt.

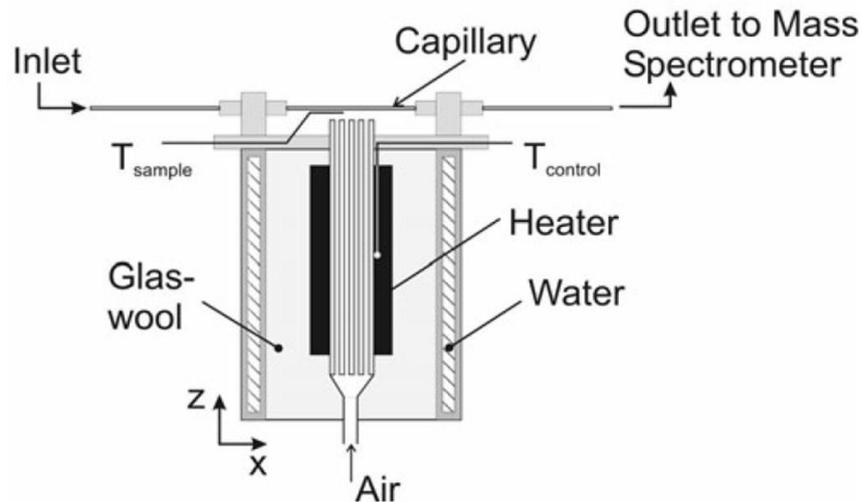


Abbildung 6-5: *In-situ* Zelle-Aufbau mit entsprechenden Kapillarrofen; mit Genehmigung entnommen aus [156].

Die XAS-Messungen wurden an Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Angströmquelle Karlsruhe, Deutschland), ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Frankreich) und PETRA III (Hamburg, Deutschland) durchgeführt.

6.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Oberflächenmorphologie kann mittels Elektronenmikroskopie lokal betrachtet werden. Die Wellenlänge der Elektronen ist etwa 1 \AA lang, wodurch die Auflösung im atomaren Bereich ermöglicht wird. Treffen Elektronen mit einer Energie von 300 keV auf eine zu untersuchende Probe, kann ein Teil der auftreffenden Elektronen die Probe ohne Energieverlust passieren. Dabei werden die Elektronen im Transmissionsmodus detektiert. Eine zweidimensionale Projektion, aus der sich auch Partikelgestalt und -durchmesser abschätzen lassen, kann anhand der Probendicke und Probendichte erstellt werden [90].

Des Weiteren kommt es zur Bildung der sogenannten Auger-Elektronen oder Röntgenstrahlung, die durch inelastische Streuprozesse der einfallenden Elektronen mit inneren Schalelektronen der untersuchten Atome erzeugt werden. Die Koppelung an einen EDX-Detektor (Energy Dispersive X-ray) erlaubt die emittierte Röntgenstrahlenenergie oder die kinetische Energie der Auger-Elektronen zu messen. Dadurch lassen sich die Materialien auf semiquantitative chemische Analyse hin untersuchen.

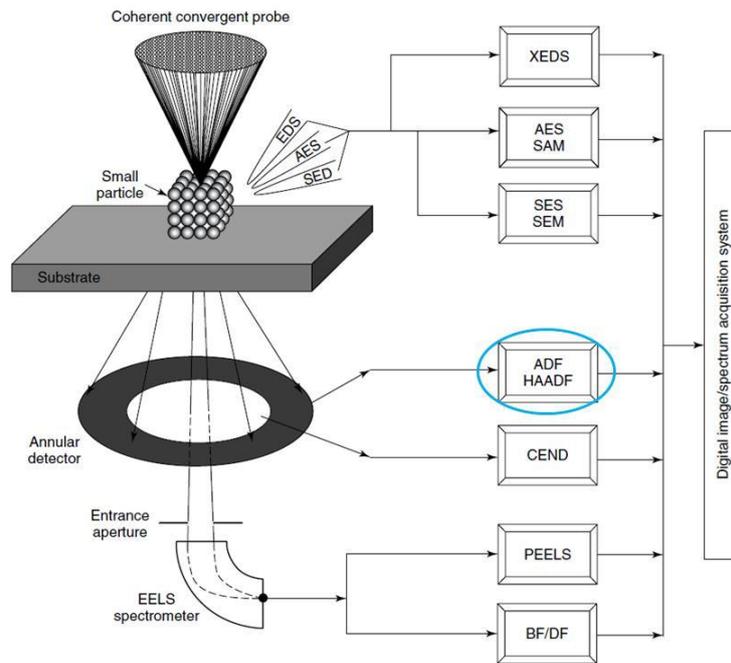


Abbildung 6-6: Schematische Darstellung zeigt die verschiedenen Signale, die innerhalb eines Rastertransmissionselektronenmikroskops erzeugt werden, die verwendet werden können, um hochauflösende Bilder, Nanodiffraktionsmuster oder Spektren der interessierenden Region zu erzeugen. Röntgenenergie-dispersive Spektroskopie (XEDS); Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und Scanning-Auger-Mikroskopie (SAM); Sekundärelektronenspektroskopie (SES) und Sekundärelektronenmikroskopie (SEM); ringförmiges Dunkelfeld (ADF) und hochwinkliges ringförmiges Dunkelfeld (HAADF); kohärente Elektronen-Nano-Beugung (CEND); parallele Elektronenenergieverlustspektroskopie (PEELS); Hellfeld (BF) und Dunkelfeld (DF); für diese Studie relevante Detektoreinheit mit blauen Rand markiert; mit Genehmigung entnommen aus [157].

Eine weitere bildgebende Technik ist die sogenannte Rastertransmissionselektronenmikroskopie (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM). Hierbei wird mit einem Elektronenstrahl die Probenoberfläche in einem Raster abgefahren und dabei der Strom der transmittierten Primärelektronen gemessen. In Abbildung 6-6 werden verschiedene Signale, die bei der Verwendung der STEM-Methode erzeugt werden können und die dafür geeignete Detektoreinheiten dargestellt.

Die STEM-Messungen im ringförmigen Dunkelfeld (High Angle Annular Dark Field, HAADF) Modus (vgl. Abbildung 6-6) wurden an einer Aberration korrigierten Elektronenmikroskop bei 300 kV durchgeführt. Zur Messung wurden kleine Probenmengen in deionisiertem Wasser suspendiert und auf kohlenstoffbeschichtete Cu-Gitter gegeben. Die Partikelgrößenverteilung wurde unter Verwendung des ImageJ-Softwareprogramms basierend auf dem Zählen aller Partikel (100-1782 Pt NP), die auf einem Satz von Mikrophotographien vorhanden waren, erstellt. Die projizierte Teilchenfläche A_i wurde verwendet, um den mittleren Durchmesser D_i der Teilchen (Ellipsoid-Modus) zu bestimmen. Für die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Bimetall-Nanopartikel wurde EDXS unter Verwendung eines EDAX Si(Li)-Detektors durchgeführt. Die Konzentrationsprofile verschiedener chemischer

Elemente innerhalb eines Nanopartikels wurden entlang eines Line-Scans, der durch ihre Mitte hindurchgeht, bestimmt.

Die TEM-Messungen wurden von Dr.-Ing. Heike Störmer und Dr. Radian Popescu am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM, KIT) an "Philips CM200 FEG" von Philips/FEI, und "FEI TITAN³ 80-300" von FEI durchgeführt.

7 Experimentelles Equipment

7.1 Katalytische Aktivitätsexperimente

Bestimmung der katalytischen Aktivität der untersuchten Proben wurde am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie an den mit diesem Ziel konzipierten Anlagen durchgeführt. Abbildung 7-1 zeigt eine Fotografie einer Testanlage für Pulverkatalysatoren.

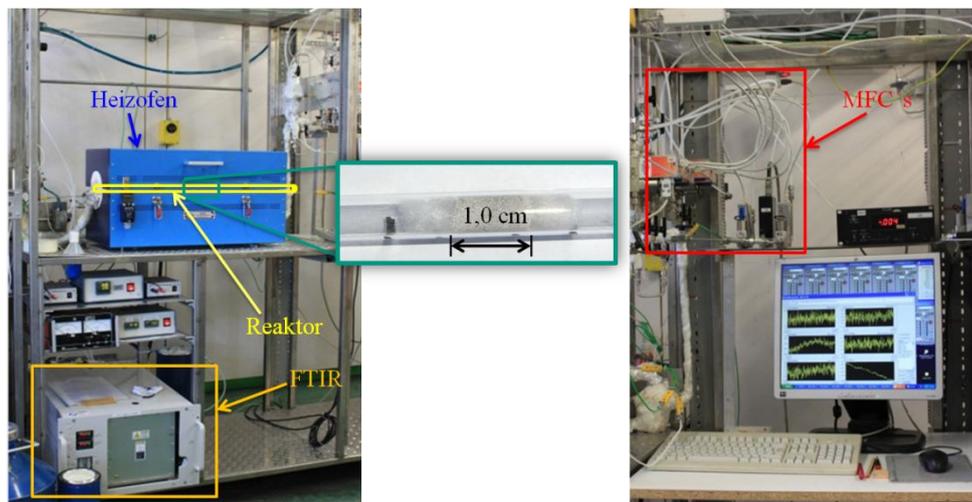


Abbildung 7-1: Applizierte Testanlage für Messungen an pulverförmigen Katalysatoren mit Gasdosierung (MFCs), Reaktor (Katalysatorbett mit 1,0 cm Länge) im Heizofen und Gasanalyse mittels FTIR-Spektrometer.

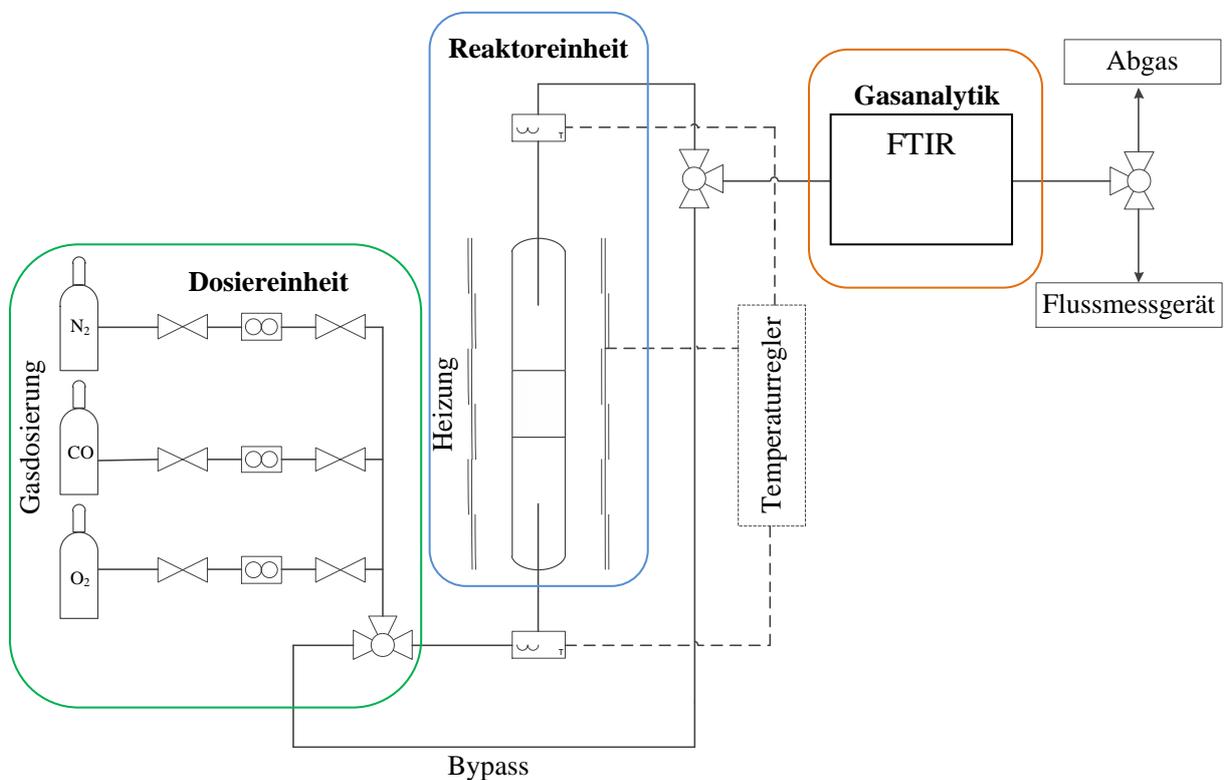


Abbildung 7-2: Fließschema der Testanlage mit einer Dosiereinheit mit MFC's (grün hervorgehoben), einer Reaktoreinheit (blau hervorgehoben) und der Gasanalytik mit FTIR-Spektrometer (orange hervorgehoben).

In Abbildung 7-2 werden wesentliche Komponente des Aufbaus der Testanlage schematisch illustriert. Die Gasdosierung erfolgte über Massendurchflussregler (mass flow controller, MFC) der Firma Bronkhorst. Die Reaktorzu- und Ableitungen wurden alle beheizt, um die Temperaturgradienten während der Reaktion klein zu halten. Mittels eines Drei-Wege-Hahns konnten die Gase wahlweise über den Reaktor oder den Bypass geführt werden. Der Reaktor befand sich in einem Klapprohrofen der Firma Gero, der mithilfe Thermoreglers (Eurotherm) gesteuert wurde.

Die katalytischen Messungen erfolgten in einem Quarzglasrohr als Reaktor mit 8 mm Innendurchmesser für die pulverförmige Proben. Die katalytische Substanz bestand aus einer Siebfraction von 125-250 μm Probe, die durch Pressen des Pulvers in ein Pellet bei 5 Tonnen, Zerkleinern und Sieben hergestellt wurde. Der Reaktor wurde mit 50 mg Katalysator, vermischt mit 950 mg Quarzsand (125-250 μm), beladen, was zu einem zylindrisches Katalysatorbett von 10 mm führte, das zwischen zwei Quarzwollstopfen in der Mitte des Reaktors fixiert war (s. Abbildung 7-3a). Durch die definierte kleine Siebfraction des Pulverkatalysators soll guter interner Stofftransport und das Katalysatorbett-Durchmesser Verhältnis zu –Länge einen guten externen Stofftransport gewährleisten.

Für die Messung der katalytischen Aktivität der beschichteten Monolithen wurde analog der Pulverproben ein Quarzglasreaktor mit einem Innendurchmesser von 22 mm in dem sich der zu untersuchende Monolith befand, benutzt. Hierzu wurde der Wabenkörper mit Quarzglaswolle umwickelt und in der Mitte des Reaktors positioniert (s. Abbildung 7-3b).

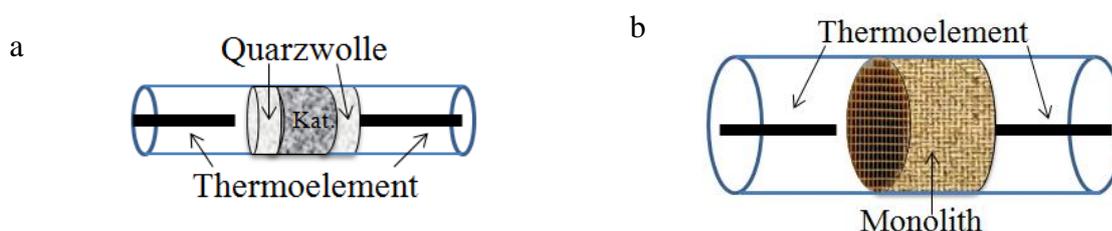


Abbildung 7-3: a) Pulverkatalysator und b) Monolithkatalysator in einem Quarzreaktor.

7.1.1 Reaktionsbedingungen

Die Aktivitätsversuche in Bezug auf CO und NO-Oxidation wurden unter am realen Abgas orientierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Temperatur wurde mit zwei Thermoelementen gemessen, die stromaufwärts und stromabwärts des Katalysatorbetts angeordnet waren. Es wurde ein Gesamtstrom von 500 ml (Monolithe: 4,75 lmin⁻¹) verwendet, was einer Raumgeschwindigkeit von 60.000 h⁻¹ entspricht. Die Einlassgasströmungskomponente bestand aus 1000 ppm CO / NO mit O₂-Gehalt von 10 % in N₂ und wurde mit Massendurch-

flussreglern von Bronkhorst gesteuert. Für die CO-Oxidation wurde ein Sauerstoff-Kohlendioxid-Verhältnis 100:1 entsprechend der mageren Bedingungen in einem Dieselmotor gewählt. Die Gaskonzentrationen wurden unter Verwendung einer Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) -Einheit von MKS (Multigas 2030) bestimmt. Die Temperatur während der CO/NO-Oxidation wurde mit einer kontrollierten Geschwindigkeit von $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ von 50 auf $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und dann wieder verringert, was einen Zyklus beschreibt. Im Falle einer NO-Oxidation lag der Temperaturbereich zwischen 50 und $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Messverlauf ist in Abbildung 7-4 zusammengefasst dargestellt.

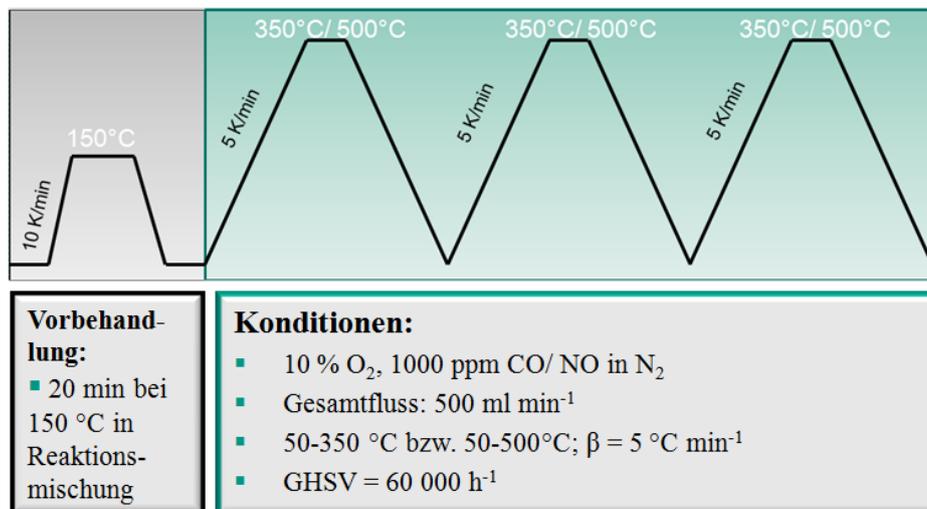


Abbildung 7-4: Messverlauf während einer CO- bzw. NO-Oxidation.

Die Raumgeschwindigkeit GHSV (Gas Hourly Space Velocity) beschreibt den Fluss pro Probenvolumen und wird durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\text{GHSV [h}^{-1}] = \frac{\text{Gasfluss [ml min}^{-1}]}{V_{\text{Kat}}[\text{ml}]} \cdot 60 \quad (7-1)$$

Mit dieser Gleichung resultiert eine Raumgeschwindigkeit von 60.000 h^{-1} .

Der CO-Umsatz wurde auf Basis von Anfangs- und Endkonzentration an CO bestimmt und mit folgender Gleichung errechnet:

$$X(\text{CO}) = \left(1 - \frac{[\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}}\right) \cdot 100\% \quad (7-2)$$

$X(\text{CO})$ CO-Umsatz [%]

$[\text{CO}]_{\text{out}}$ CO-Konzentration am Rektorausgang [ppm]

$[\text{CO}]_{\text{in}}$ CO-Konzentration am Rektoreingang [ppm]

Analoge Berechnung wurde für die NO Oxidation durchgeführt.

Die sogenannte Light-Off-Temperatur T_{50} , wird zum Vergleich der Umsätze benutzt. Sie beschreibt die Temperatur, bei der 50 % der Edukte umgesetzt werden.

7.1.2 Fourier-Transform Infrarotspektrometer

Um die Gaskonzentrationen des Reaktionsgemisches zu quantifizieren wird ein FTIR-Spektrometer (MultiGas™ Analyzer, MKS Instruments) verwendet. Physikalischer Hintergrund dieser Analytikmethode ist die Anregung der Schwingungen eines Moleküls durch die Infrarot (IR)-Strahlung. Als IR-aktiv werden Schwingungen mit der Dipolmomentänderung angesehen. Das für jedes Molekül charakteristische IR-Spektrum ermöglicht die Identifizierung des Gases [158]. Durch einen linearen Zusammenhang zwischen der Gaskonzentration und der Intensität der Absorption (Quantenmechanik) wird Quantifizierung der Gaskonzentration ermöglicht. Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt hierbei den Zusammenhang zwischen der gemessenen Absorption und der Gaskonzentration [159]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (7-3)$$

A	Absorption	[/]
I_0/I	Transmissionsvermögen	[/]
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{mol}^{-1}]$
c	molare Konzentration des Gases	$[\text{mol m}^{-3}]$
L	Länge der Messzelle	[m]

Ein FTIR Spektrometer besteht aus einer Anordnung eines Spiegelsystems nach dem Michelson-Prinzip (s. Abbildung 7-5). Dabei wird ausgehend von einer Strahlungsquelle der polychromatischer Strahlengang auf einen Strahlteiler geführt und die Einzelstrahlen zum Spiegelsystem geleitet, von denen der eine beweglich und der andere fest ist. Durch die Auslenkung des beweglichen Spiegels wird nach der Rekombination der Teilstrahlen Interferenz erzeugt. Durch das hin und her Bewegen des Spiegels wird dadurch ein Signal für jede Wellenlänge erzeugt und durch die Probe geleitet. Das Signal wird durch den (MCT) Detektor erfasst. Durch eine computergesteuerte Auswertung mittels Fourier-Transformation kann daraus das Spektrum und durch einen Vergleich mit einem Referenzstrahl, der nicht auf die Probe gelenkt wird, die Intensität der Absorption bestimmt werden [160]. Dabei erfolgt die Datenerfassung mit 1 Hz.

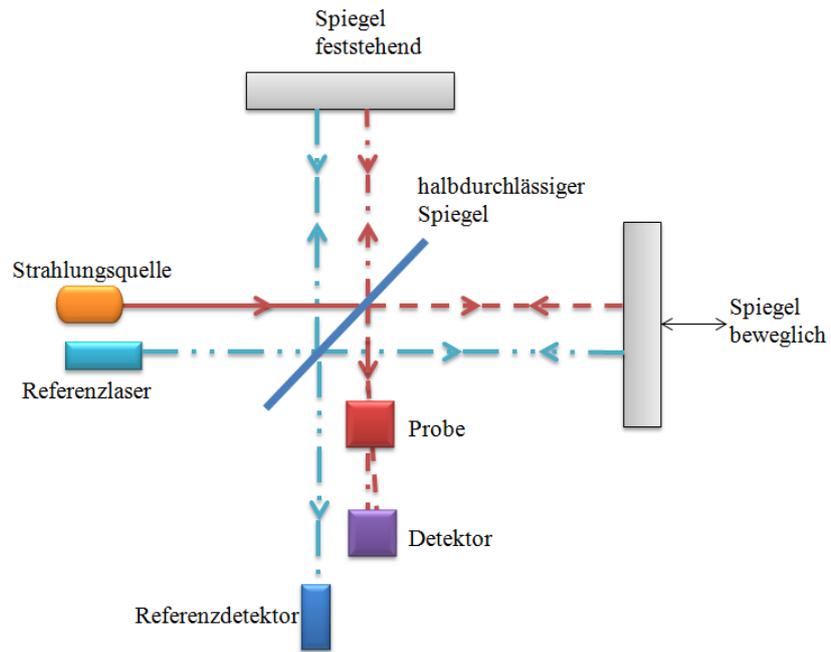


Abbildung 7-5: Aufbau eines FTIR-Spektrometers mit einem implizierten Michelson-Interferometer.

KAPITEL IV - PLATIN-BASIERTE KATALYSATOREN

8 Pt-Pulverkatalysatoren¹

An dieser Stelle wird eine Studie über den Einfluss des Herstellungsverfahrens und damit auf die resultierende Partikelgrößenverteilung (PGV) auf das Sinterverhalten von Pt-basierten Katalysatoren während der CO/NO-Oxidation vorgestellt. Konventionelle und neuartige Präparationstechniken wie Flammen-Sprüh-Pyrolyse, überkritische Reaktivabscheidung von Edelmetallvorläufern in CO₂ und gepulster Laserablation in Flüssigkeit wurden angewendet. Da Wasser ein Bestandteil des Automobilabgases ist, wurde das hydrothermale Altern bei relevanten Temperaturen in einem N₂-Strom durchgeführt, der 10 % H₂O enthielt. Die PGV der unterschiedlich thermisch behandelten Proben zeigt ein schrittweises Sintern der Pt-Partikel. Darüber hinaus konnten die resultierenden PGV auch über XAS- und XRD-Daten bestätigt werden. Die Korrelation zwischen PGV und katalytischer Aktivität führt zu einem Optimum der Pt-Partikelgröße für CO- und NO-Oxidationsreaktionen.

8.1 Vorgehensweise

Eine Serie von DOC-Modellkatalysatoren, jeweils mit 2 Gew.-% Pt, geträgert auf γ -Al₂O₃, wurde mit vier unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellt (s. Abbildung 8-1). Im Blickpunkt des Interesses stand eine Deaktivierungsstudie von anfänglich unterschiedlich großen Pt Partikeln, deren Verhalten unter hydrothermalen Alterung bei Temperaturen, die auch für Abgaskatalyse gängig sind, untersucht wurde. Abbildung 8-1 gibt eine kurze Zusammenfassung über die Synthesemethoden und die dabei benutzten Chemikalien. Die Tabelle zeigt weiter den tatsächlichen Pt-Gehalt, der mittels Elementaranalyse bestimmt wurde. Der Einfachheit halber werden folgende Akronyme für die unterschiedlich hergestellten frischen Katalysatoren (bei 500 °C vorkonditioniert) eingeführt: "HCP-500" und "PAA-500" die durch Trockenimprägnierung hergestellten Katalysatoren, die entweder die Hexachloroplatinsäure (HCP) oder das Pt-(II)-Acetylacetonat (PAA) als Vorläuferverbindungen nutzte. "FSP-500" steht für den entsprechenden flammensynthetisierten Katalysator, "SC-500" für die Probe, die

¹ E. Ogel, M. Casapu, D. E. Doronkin, R. Popescu, H. Störmer, C. Mechler, G. Marzun, S. Barcikowski, M. Türk, J.-D. Grunwaldt, "Impact of preparation method and hydrothermal aging on particle size distribution of Pt/ γ -Al₂O₃ and its performance in CO- and NO-oxidation", *eingereicht*.

durch überkritische Abscheidung synthetisiert wurde, und schließlich "LA" für Katalysator, der durch Laserablationsverfahren hergestellt wurde.

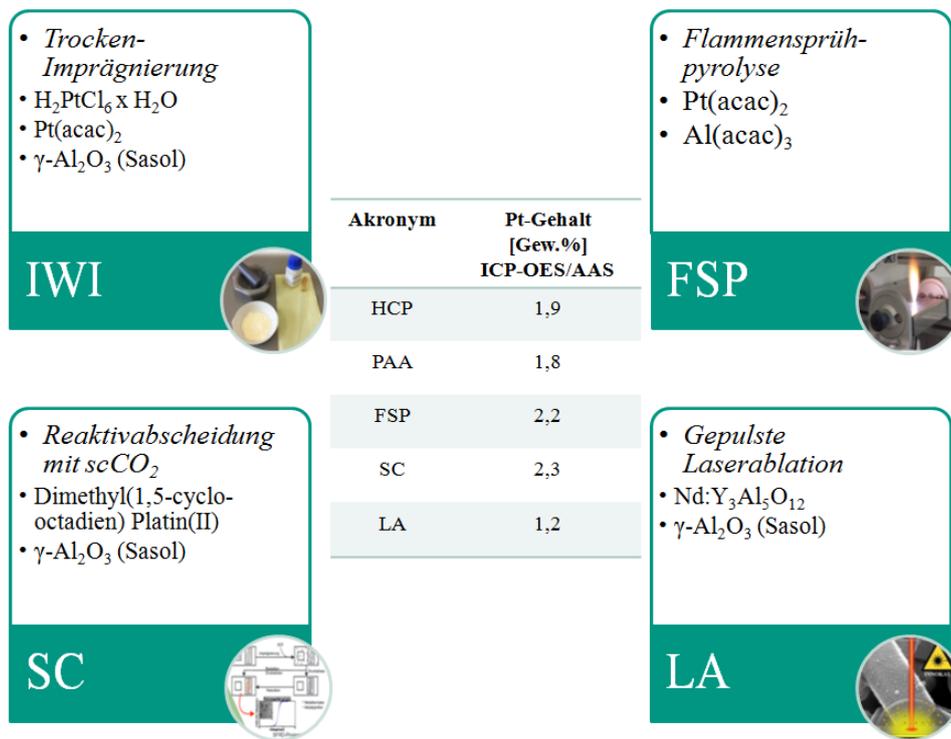


Abbildung 8-1: Überblick über hergestellten Katalysatoren und resultierendes Pt-Gehalt.

8.2 Synthese

Ein handelsübliches großflächiges Aluminiumoxid (Puralox SCFA-230 von Sasol) wurde bei 700 °C für 5 h in Luft (statisch) vorkalziniert, bevor es als Trägermaterial verwendet wurde. Um die Wirkung verschiedener Vorläuferverbindungen auf die Teilchengrößenverteilung zu untersuchen, wurden zwei IWI-Proben unter Verwendung von entweder Hexachloroplatinsäure oder Platin-(II)-Acetylacetonat hergestellt. Im Falle des HCP-Vorläufers wurde eine wässrige Lösung für die Imprägnierung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers verwendet, wie in Ref.[107] angegeben. Für die zweite Probe wurde der PAA-Vorläufer in Aceton gelöst und dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger zugesetzt. Nach der Imprägnierung wurden die resultierenden Pulver bei 80 °C für 12 h getrocknet und in statischer Luft bei 500 °C für 5 h kalziniert.

Bei der mittels Flammen-Sprüh-Pyrolyse hergestellten Probe, wurden die Vorläuferlösungen durch Auflösen 0,16 g an $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (98 %, STREM-Chemikalien) in 50 ml Toluol und 12,46 g $\text{Al}(\text{acac})_3$ in einem Gemisch aus Essigsäure und Methanol in Verhältnis 1:1 (25 ml:25 ml) vorbereitet. Danach wurden die Trägervorläuferlösung und die Edelmetalllösung zusammen-

geführt und in Ultraschall-Bad zur Beschleunigung des Lösevorganges für 30 min behandelt. Nach der Versprühen in der Flamme, deren Verbrennung und Sammeln auf gekühltem Filter (wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben) wurde das resultierende Katalysatorpulver (~0,8 g) bei 500 °C für 5 h in Luft kalziniert, um organische Reste der Vorläuferlösung zu entfernen.

Für die SFRD-Präparationsmethode wurde eine bestimmte Menge des (1,5-Cyclooctadien) Dimethylplatin-(II)-Vorläufers und des γ -Al₂O₃-Substrats (Puralox SCFA-230 von Sasol, wie bei IWI verwendet) in einen rostfreien Stahlreaktor (V = 49 cm³) in zwei separaten offenen Gefäßen gefüllt. Nach der Evakuierung wurde das System in überkritischem CO₂ bei 15,5 MPa und 353 K für 20 h behandelt. Der CO₂-gelöste Edelmetall-Vorläufer wurde auf dem Substrat adsorbiert. Im nächsten Schritt wurde dem System H₂ zugesetzt, und die Mischung wurde für weitere 2 h bei isothermen und isobaren Bedingungen gehalten, um den Edelmetall-Vorläufer in seine Metallform umzuwandeln. Schließlich wurde das System langsam entspannt und auf Umgebungsbedingungen abgekühlt. Der experimentelle Aufbau dieser Syntheseroute ist in Abbildung 8-2 schematisch dargestellt.

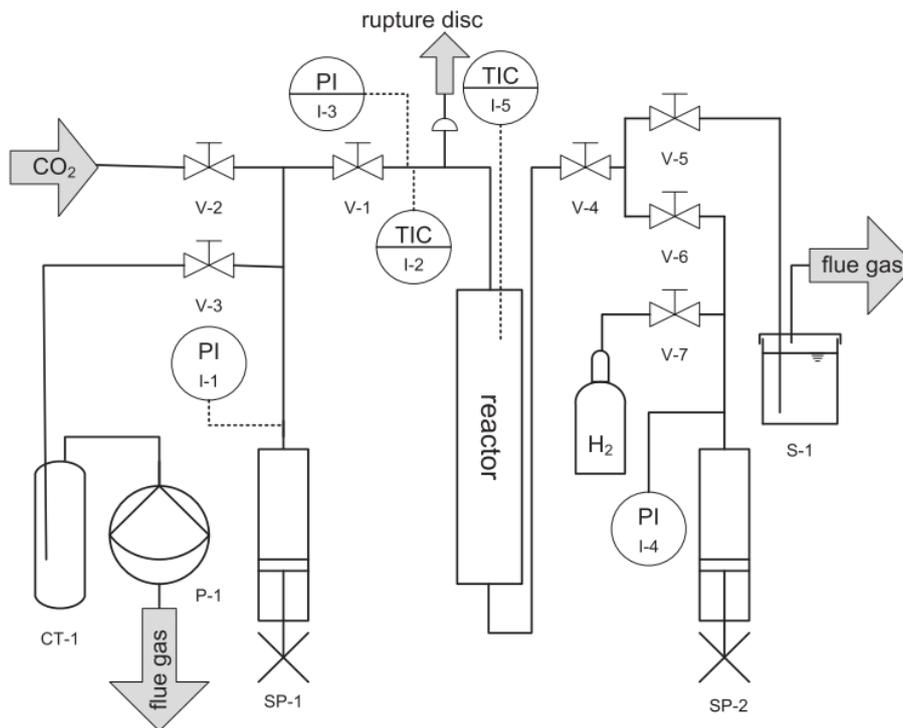


Abbildung 8-2: Flussdiagramm des eingesetzten experimentellen Aufbaus für SFRD-Präparationsmethode (Pt/Al₂O₃-SC-Katalysator), mit Genehmigung entnommen aus [59].

Die Synthese der Laserablationsprobe erfolgte unter Verwendung eines Nd:YAG-Lasers (Ekspla, Atlantic) mit einer Pulsdauer von 10 ps, einer Wiederholrate von 100 kHz und einer Laserwellenlänge von 1064 nm. Das Pt-Target wurde in wässrigen Lösungen von 0,1 mmol l⁻¹

NaCB (Carbonatpuffer: Na_2CO_3 , Merck 99,5 % und NaHCO_3 , Fluka 99,0 %) mit einem pH-Wert von 9,9 abgetragen. Die ablatierte Masse wird durch gravimetrische Messung des Targets vor und nach der Laserablation bestimmt, was zu einer Pt-Massenkonzentration von etwa $90 \mu\text{gml}^{-1}$ führt. Für die Fragmentierung der kolloidalen Lösungen wurde ein Nd:YAG-Laser (Edgewave) mit einer Pulslänge von 6 ns, eine Wiederholrate von 3 kHz und eine Laserwellenlänge von 532 nm verwendet. Zur Abgrenzung von Teilchendurchmessern oder Aggregaten $> 10 \text{ nm}$ erfolgt anschließendes Zentrifugieren der Probe mit einer Zentrifuge von Hettich (Universal 320, 5000 Umin^{-1}) [161]. Die ligandenfreien Pt-Nanoteilchen wurden anschließend für die kolloidale Abscheidung auf Aluminiumoxid verwendet.

8.2.1 Hydrothermale Alterung

Alle Katalysatoren wurden für 5 h in einem Gasgemisch von 10 Vol. % H_2O , 10 Vol. % O_2 ; in N_2 mit Gesamtfluß von 2 l min^{-1} bei 600, 700 und 800 °C gealtert. Im gesamten Kapitel werden für die gealterten Proben Akronyme, wie „HCP-700“ oder „SC-800“ (vgl. Kapitel 8.1), die die Präparationsmethode sowie die Alterungstemperatur implizieren, verwendet.

8.3 Charakterisierungsergebnisse

Die jeweiligen mittels Stickstoff-Physisorption (BET-Methode) ermittelten gesamte spezifischen Oberflächen der kalzinierten und stark alterungsbehandelten Proben sind in Abbildung 8-3 zusammengefasst.

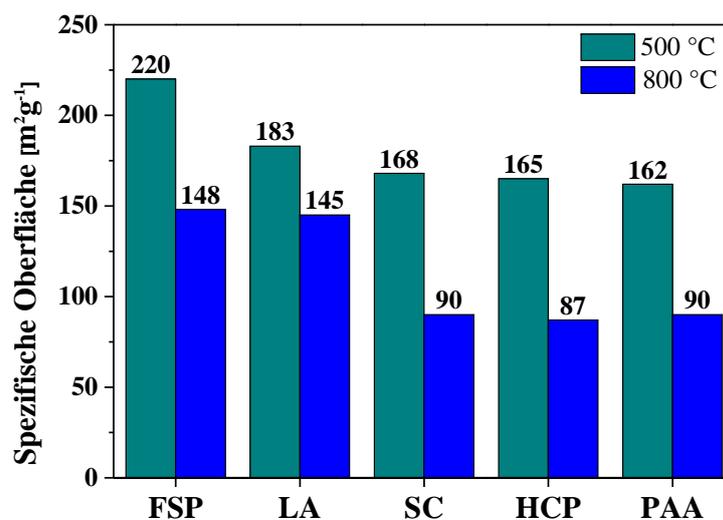


Abbildung 8-3: BET-Oberflächen der Modellkatalysatoren im frischen (kalziniert bei 500 °C) und harsch hydrothermal-gealterten (800 °C) Zustand.

Die BET-Oberflächen der Katalysatoren, die durch die typischerweise verwendete Imprägnierungstechnik und durch überkritische CO₂-Abscheidung hergestellt wurden, sind ziemlich ähnlich. Dies ist auf die Verwendung des gleichen γ -Al₂O₃-Trägers zurückzuführen. Sie liegen zwischen 162 und 168 m²g⁻¹. Ähnlich große spezifische Oberfläche, nämlich 183 m²g⁻¹, zeigt zudem der LA-500 Katalysator. Die flammensynthetisierte Probe FSP-500 zeigte die höchste spezifische Oberfläche von 220 m²g⁻¹. Dies entspricht anderen Studien bei solchen Materialien (vgl. z.B. Ref. [162]). Da der γ -Al₂O₃-Träger für 5 h bei 700 °C vor der Pt-Abscheidung kalziniert wurde, ist eine ausgeprägte Abnahme der spezifischen Oberfläche nur unter der harscheren hydrothermalen Behandlungen bei 800 °C zu verzeichnen. Bei allen Katalysatoren wurde ein signifikanter Verlust an Oberflächenbereichen beobachtet. FSP-500 und LA-500 haben danach 148 m²g⁻¹ bzw. 145 m²g⁻¹, wobei bei den restlichen wieder ähnliche spezifische Oberflächen rauskamen, jedoch fast um die Hälfte reduziert (ca. 90 m²g⁻¹). Eine typische Genauigkeit der BET-Oberfläche liegt etwa bei ± 10 m²g⁻¹.

Des Weiteren wurde Pulverdiffraktogramm von kalzinierten (500 °C) und bei 800 °C gealterten Proben aufgenommen. Die resultierenden Röntgenbeugungsbilder sind in Abbildung 8-4 gezeigt.

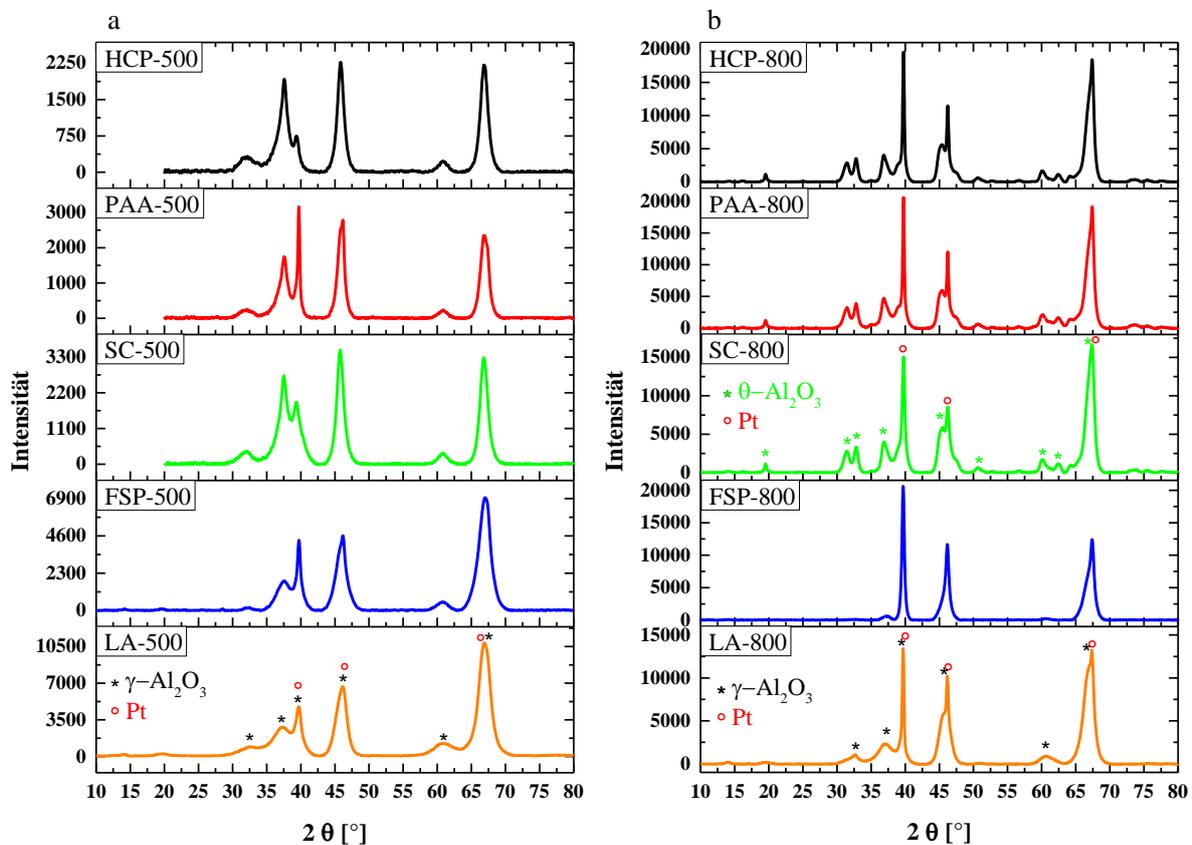


Abbildung 8-4: Röntgendiffraktogramme von a) kalzinierten (500) und b) gealterten (800) Modellkatalysatoren.

Die Röntgendiffraktogramme zeigen für kalzinierte Proben $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als dominierende Phase, in allen Fällen mit mehr stärker verbreiterten Reflexen für die FSP- und SC-Katalysatoren. Diese Tatsache deutet auf das Vorhanden von nichtkristallinen Domänen. Dementgegen haben die PAA-500- und LA-500-Katalysatoren scharfe Reflexe, die eher großen metallischen Pt-Partikeln entsprechen. Die Abwesenheit von Pt-Reflexen in allen anderen Katalysatoren zeigt das Vorhandensein von sehr kleinen Pt-Partikeln an und zudem einen niedrigen Edelmetall-Gehalt. Nach dem hydrothermalen Alterungsschritt bei 800 °C wurden die für metallisches Pt charakteristischen Reflexe in allen Fällen beobachtet. Weiter nimmt die Intensität der Reflexe zu, welches auf das Sintern der Pt-Partikel hinweist. Relevante Reflexionen von metallischem Pt wurden bei 40°, 46° und 68° 2 θ beobachtet, und sie wurden den (111), (200) und (220) Ebenen der flächenzentrierten kubischen Struktur von Pt zugeschrieben. Schließlich wurde für HCP-800, PAA-800 und SC-800 eine Phasentransformation von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu θ -Modifikation für gesinterte Proben bei 800 °C beobachtet (vgl. Abbildung 8-4b).

Die Pt-Partikelgrößenverteilung wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht und wurde für die Korrelation zwischen katalytisch aktiver Platinoberfläche und Umsatzverhalten der in dieser Studie verwendeten Katalysatoren, angewendet. Für jede Messung wurden kleine Probenmengen in deionisiertem Wasser dispergiert und auf kohlenstoffbeschichtete Cu-Gitter getropft. Die Partikelgrößenverteilung wurde unter Verwendung der ImageJ-Software [163] basierend auf dem Zählen/Markieren aller Partikel (100-1800 Pt NP), die auf einem Satz von Mikrophotographien vorhanden waren, definiert. Die projizierte Teilchenfläche A_i wurde verwendet, um den mittleren Durchmesser D_i der Teilchen zu bestimmen. Unter der Annahme einer sphärischen Form wurden die zahlengemittelten Teilchengrößen D_m und die oberflächengemittelten Teilchengrößen D_s für jede Verteilung nach folgenden Ausdruck berechnet:

$$D_m = \frac{\sum_i N_i D_i}{\sum_i N_i} \quad (8-1)$$

und

$$D_s = \frac{\sum_i N_i D_i^3}{\sum_i N_i D_i^2} \quad (8-2)$$

N_i Anzahl der Partikel mit der Größe D_i [/]

In Abbildung 8-5 ist die Auswertung der Partikelgrößenverteilung der imprägnierten HCP-Probe nach unterschiedlichen hydrothermischen Behandlungen dargestellt. Pro Probe wurden jeweils 5 Bildserien mit mehreren hundert Partikeln ausgezählt und in einem Gesamthistogramm zusammengestellt.

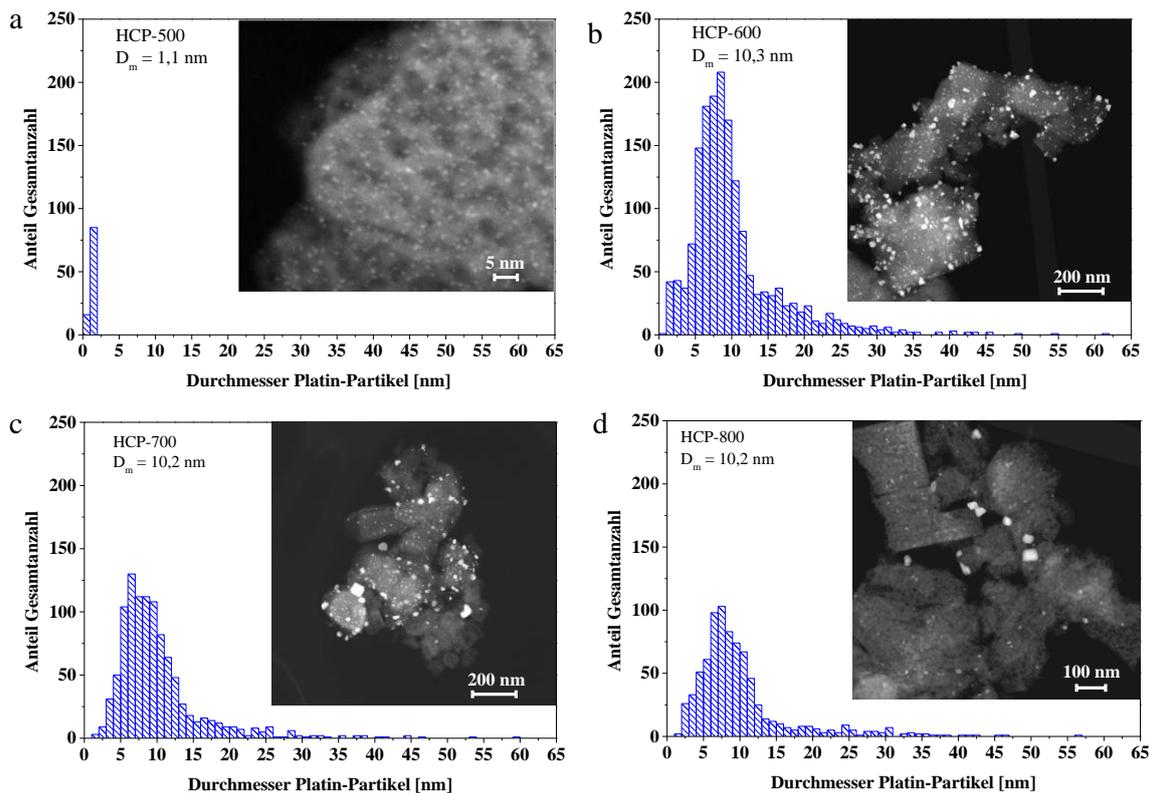


Abbildung 8-5: STEM-HAADF-Bilder des HCP-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) HCP-500, b) HCP-600, c) HCP-700, d) HCP-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 101 für HCP-500, 1682 für HCP-600, 1031 für HCP-700 und 802 für HCP-800-Katalysatoren.

Der mittels Trockenimprägnierung hergestellte Katalysator zeigte im frischen Zustand HCP-500 eine sehr homogene Partikelgrößenverteilung (es wurden 3 STEM-Bilder ausgewertet). Bereits nach milder hydrothormaler Alterung bei 600 °C konnte heterogene PGV mit durchschnittlicher Partikelgröße in Bereich von 10 nm beobachtet werden. Weitere Alterungsschritte zeigten keine wesentliche Veränderung der PGV. Jedoch nahm die Anzahl der ganz kleinen Partikel (Größe < 2,5 nm) ab. Die zweite imprägnierte PAA Probe zeigte im Gegensatz zur der oben beschriebenen eine andere Partikelgrößenverteilung (s. Abbildung 8-6). Die bei nur 500 °C kalzinierte Probe wies zwar eine schmale Partikelgrößenverteilung mit einem Durchschnittsdurchmesser (D_m) von 2,1 nm, jedoch auch einige größere Pt-Partikel mit einem 60 nm Durchmesser auf. Eine milde Alterung zeigte eine Verbreiterung der PGV und einzelne Pt-Partikel erreichten eine Größe von bis zu 140 nm. Der Alterungsschritt bei 700 °C hatte keinen signifikanten Effekt auf die PGV, erst bei der harschen Alterung bei 800 °C wies diese Probe eine breite Größenverteilung zwischen 20 und 120 nm auf. Der Durchschnittsdurchmesser betrug dabei 63,2 nm.

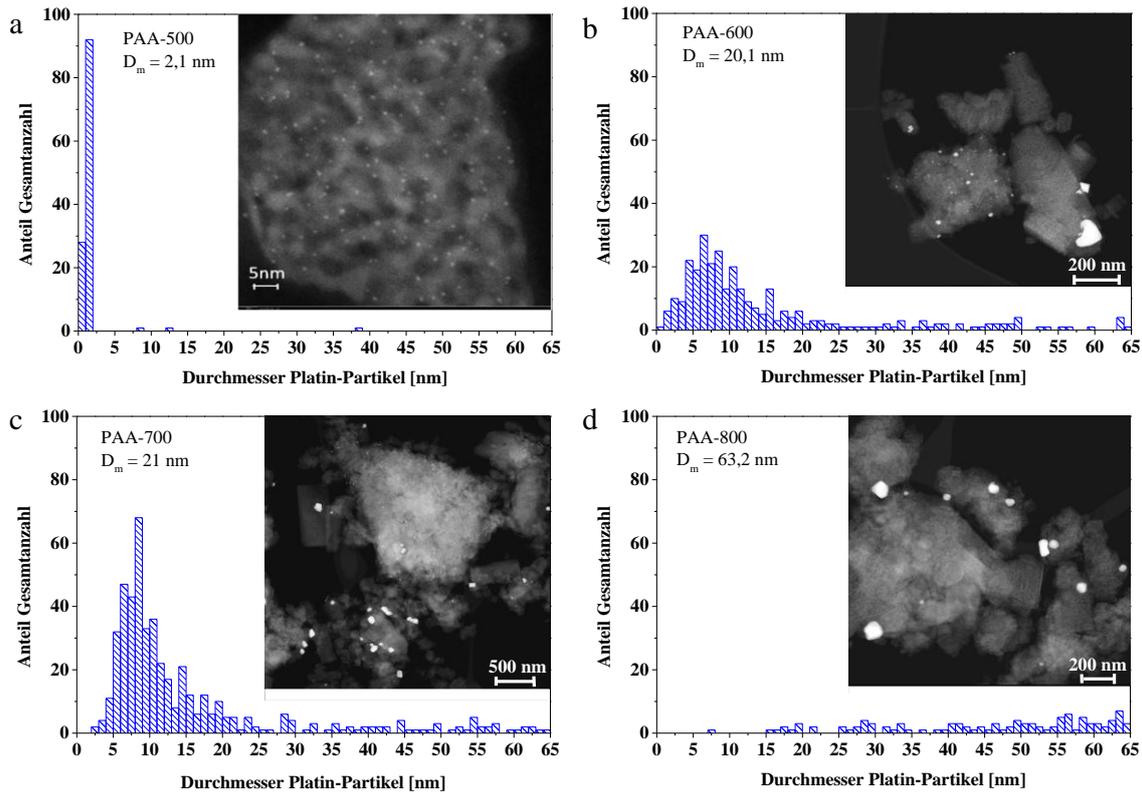


Abbildung 8-6: STEM-HAADF-Bilder des PAA-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) PAA-500, b) PAA-600, c) PAA-700, d) PAA-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 124 für PAA-500, 324 für PAA-600, 518 für PAA-700 und 182 für PAA-800-Katalysatoren.

Der flammensynthetisierte Katalysator zeigte nach Kalzinierung bei 500 °C eine durchschnittliche Pt-Partikelgröße von 1,8 nm (s. Abbildung 8-7). Nach Alterung bei verschiedenen Temperaturen konnte ein schrittweises Wachstum der Pt-Partikel von zunächst 1,8 nm über 3,8 nm bis 5,4 nm und schließlich auf 7,7 nm beobachtet werden. Die Profile der PGV zeigten, dass ausgehend von einer monomodalen PGV, diese immer breiter wird und sich schließlich zu einer bimodalen Verteilung entwickelt. In Abbildung 8-7d ist diese deutlich zu sehen. Einige der Teilchen bleiben klein, während ein zweiter Teil mit viel größeren Teilchen entsteht.

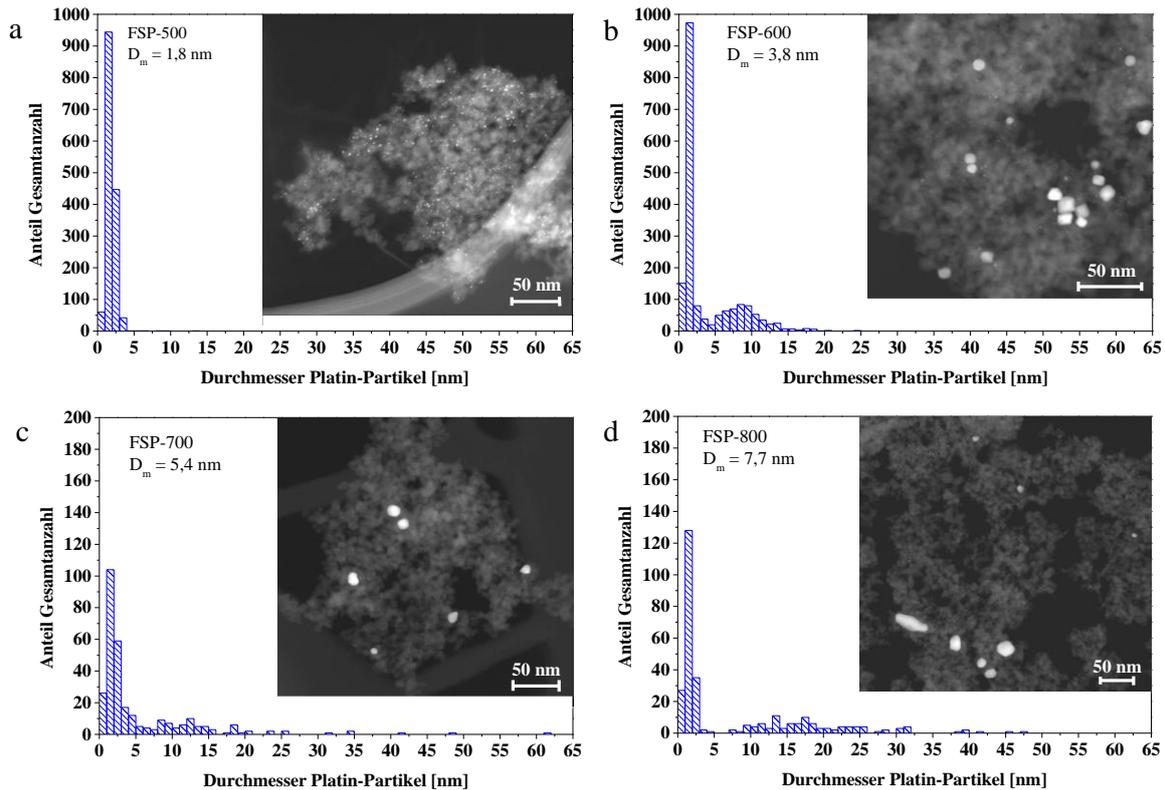


Abbildung 8-7: STEM-HAADF-Bilder des FSP-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) FSP-500, b) FSP-600, c) FSP-700, d) FSP-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 1499 für FSP-500, 1782 für FSP-600, 299 für FSP-700 und 296 für FSP-800-Katalysatoren.

Bei der mit überkritischen CO_2 hergestellten Probe (s. Abbildung 8-8) war ähnlich der FSP-Probe ein stufenweiser Sinterungsverlauf der Pt-Partikel zu beobachten. Der mittlere Pt-Durchmesser lag anfangs bei 2,4 nm, verdoppelte sich bei Alterung bei 700 °C und zeigte nach 800 °C eine Endpartikelgröße von $D_m = 8,0 \text{ nm}$. Die SC-600 Probe zeigte im Vergleich zur frischen Probe SC-500 keinen signifikanten Unterschied; nur eine leichte Verbreiterung der PGV war zu beobachten. Der bimodale Charakter lässt sich nach dem Altern bei 800 °C offensichtlich erkennen.

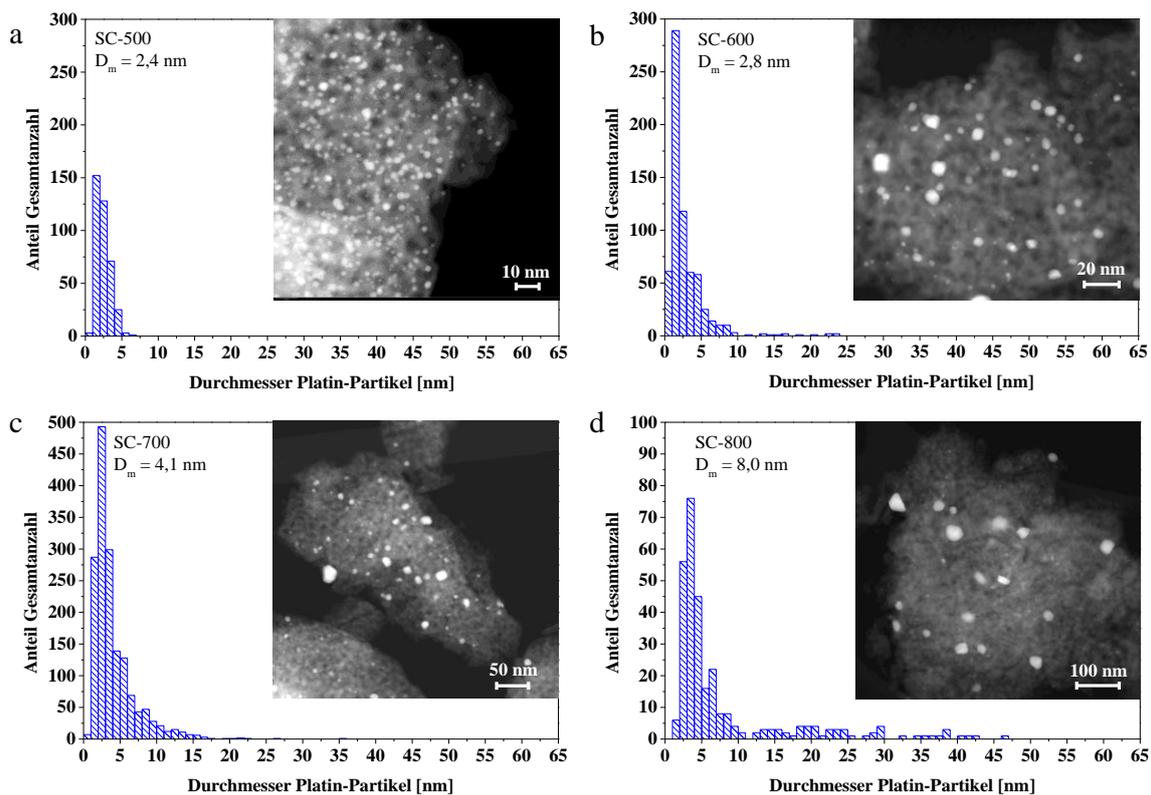


Abbildung 8-8: STEM-HAADF-Bilder des SC-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) SC-500, b) SC-600, c) SC-700, d) SC-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 383 für SC-500, 661 für SC-600, 1623 für SC-700 und 299 für SC-800-Katalysatoren.

Für den durch Laserablation hergestellten Katalysator (s. Abbildung 8-9) wurde eine nahezu synchrone Zunahme der Edelmetallpartikel beobachtet, mit einer D_m -Änderung nach Alterung von 3,4 nm bis 8,8 nm und einer Partikelgrößenverteilung, die hauptsächlich von 1-10 nm bis 4-20 nm variiert. Weitere Alterungsschritte bewirken signifikantes Anwachsen der Partikeln auf 24,3 nm bei 700 °C bzw. auf 43,6 nm bei 800 °C. Wahrscheinlich ist dies durch den geringen Abstand zwischen den Pt-Partikeln begründet. Dabei ist anzumerken, dass die hier gezeigte PGV nur mit den deutlich sichtbaren einzelnen Partikeln durchgeführt wurde, um einen Trend der Verteilung in der LA-Probe zu erkennen, da sonst sehr große Agglomerate vorherrschen (bis zu 1 μm) und damit keine eindeutige Partikelgrößenverteilung zu beschreiben ist. Diese Tatsache ist in beigefügten HAADF-Aufnahmen zu erkennen.

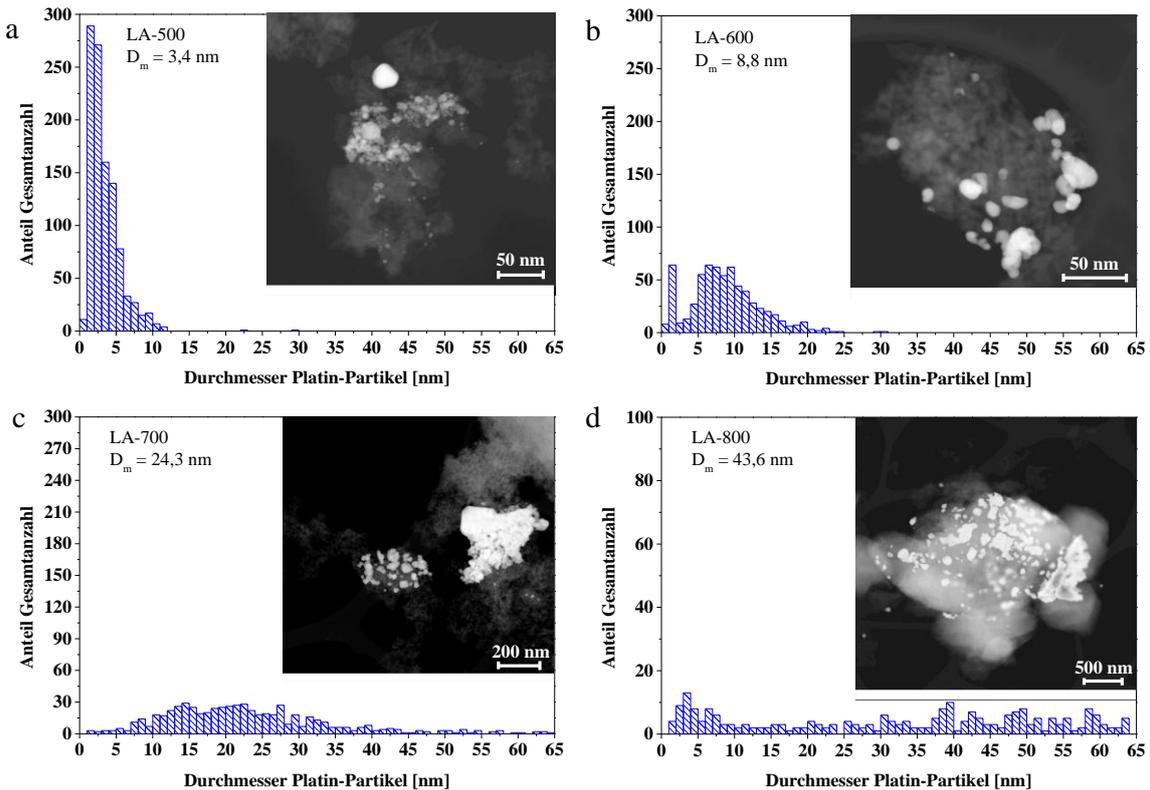


Abbildung 8-9: STEM-HAADF-Bilder des LA-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) LA-500, b) LA-600, c) LA-700, d) LA-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 1054 für LA-500, 636 für LA-600, 631 für LA-700 und 301 für LA-800-Katalysatoren.

Zusammenfassend haben TEM-Untersuchungen ergeben, dass bedingt durch die hydrothermale Alterung alle Katalysatoren eine deutliche Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu größeren Partikeldurchmessern erfahren haben. Jedoch sind zwei unterschiedliche Trends zu erkennen: i) einige Proben zeigen die Ausbildung einer bimodalen Verteilung, d. h. neben sehr kleinen Partikeln entstehen auch große Partikel und ii) andere Proben zeigen, dass die kleinen Partikeln mit zunehmender Alterungsstufe verschwinden und die Anzahl der großen Partikeln dabei weiter ansteigt. Das Vorhandensein einer bimodalen Verteilung der Partikelgrößen kann durch die Ostwald-Reifung erklärt werden. Bei diesem Prozess migrieren einzelne Platinatome über die Trägeroberfläche von kleinen zu großen Partikeln (vgl. Abbildung 3-2 in Kapitel 3.2.1). Zudem können bei ausreichender Alterungsdauer die kleinen Partikel durch vollständige Abwanderung aufgelöst werden und nur noch die großen Partikel vorliegen. In Tabelle 8-1 ist eine Übersicht über den mittels STEM-Untersuchungen bestimmten mittleren Platin-Durchmesser gegeben.

Tabelle 8-1: Übersicht von zahlengemittelten Pt-Teilchengrößen D_m mit den oberflächengemittelten Teilchengrößen D_s der einzelnen Katalysatoren.

Katalysator	D_m STEM [nm]	$D_s = \frac{\sum_i N_i D_i^3}{\sum_i N_i D_i^2}$ [nm]	N_i
HCP-500	1,1	1,2	101
600	10,3	20,7	1682
700	10,2	20,5	1031
800	10,2	23,5	802
PAA-500	2,1	53,3*	124
600	20,1	75,5	324
700	21,0	69,5	518
800	63,2	83,4	182
FSP-500	1,8	2,7	1499
600	3,8	11,1	1782
700	5,4	29,4	299
800	7,7	26,5	296
SC-500	2,4	3,2	383
600	2,8	11,2	661
700	4,1	10	1623
800	8,0	27,8	299
LA-500**	3,4	7,5	1054
600**	8,8	13,6	636
700**	24,2	51,7	631
800**	42,6	100	301

*: aufgrund einiger großer Partikel (etwa 60 nm); **: LA dient der Vollständigkeit, da diese Probe wegen zu großen Agglomeraten nicht quantitative berücksichtigt werden kann.

Beim Vergleich der zahlengemittelten Teilchengrößen D_m mit den oberflächengemittelten Teilchengrößen D_s der einzelnen Katalysatoren liegt ein signifikanter Unterschied der Werte. Dies hängt damit zusammen, dass die kleinere Anzahl an großen Partikeln in einer Probe trotz Vielzahl kleiner Partikel viel größere Oberfläche besitzt und damit den Wert D_s viel höher als den Wert D_m werden lässt. Somit ist auch eine Aussage über die Homogenität der Partikelgrößen möglich. Somit zeigen alle (außer PAA-500) bei 500 °C getemperte Proben eine homogene Größenverteilung. Im Gegensatz hat PAA-500 schon von Anfang an mit Werten $D_m=2,1$ nm und $D_s=53,3$ nm heterogene Pt-Partikelgrößenverteilung. Die SC-Probe zeigt die homogenste Partikelgrößenverteilung mit sehr ähnlichen zahlengemittelten- und den entsprechende oberflächengemittelten Teilchengrößen (vgl. D_m und D_s der SC-Probe in Tabelle 8-1).

Weiterhin wurden ex-situ XAS-Messungen ausgewählter Proben durchgeführt, um den Oxidationszustand von Platin zu untersuchen. Röntgenabsorption-Spektroskopie (XANES und EXAFS) -Daten wurden an Pt L₃-Kante (11564 eV) in PETRA III (Hamburg, Deutschland) P64, ANKA (Karlsruhe, Deutschland) CAT-ACT und ESRF (Grenoble, Frankreich) BM31 Strahllinien aufgenommen. Die Katalysator-Proben, Platinoxid- und Pt-Folie-Referenzen wurden in Transmissions-Modus gemessen. Die Analyse der Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur (XANES) und der Extended Röntgen-Absorptionsfeinstruktur (EXAFS) erfolgte mit der Athena-Software aus dem IFFEFIT-Paket [164]. Der mittlere Pt-Oxidationszustand wurde durch eine lineare Kombinationsanalyse der Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur (XANES)-Spektren unter Verwendung von Pt-Folie und PtO₂ als Referenzspektren in einem passenden Bereich von 11554-11604 eV bestimmt. Die Strukturverfeinerung erfolgte auf Basis der EXAFS-Spektren mit einer ARTEMIS-Software [164]. Die k^1 -, k^2 - und k^3 -gewichteten EXAFS-Funktionen wurden im k -Bereich von 3,0-14 Å⁻¹ (Hanning-Fenster mit einer Schwellengröße von 1 Å⁻¹) Fourier-transformiert. Die Strukturmodelle basierten auf einem Pt-Metallkern (ICSD-Sammelcode 64923) und einer Oxidhülle aus PtO₂ (ICSD-Sammelcode 4415). Die entsprechenden theoretischen Rückstreuamplituden und -phasen wurden mit dem FEFF 6.0 berechnet und dann im R-Raum zwischen 1 und 3 Å auf die experimentellen Spektren gewählt. Zuerst wurde der Amplitudenreduktionsfaktor ($S_0^2 = 0,86$ bei PETRA P64, $S_0^2 = 0,79$ bei ANKA CAT-ACT und bei ESRF BM31) unter Verwendung des Spektrums der Pt-Folie berechnet und dann die Koordinationszahlen, die interatomaren Abstände, die Energieverschiebung (δE_0) und die mittlere quadratische Abweichung der interatomaren Entfernungen (σ^2) wurden verfeinert. Der Fehler des EXAFS Fits zwischen theoretischen Amplituden und Rückstrefunktionen und dem Experiment wird durch ρ wiedergegeben [164].

Abbildung 8-10a, -b und -c zeigen die Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur (XANES) -Spektren an der Pt-L₃-Kante. Die Abnahme der Intensität der Whiteline korreliert mit der Beziehung der d-Orbitale und ist daher sehr sensitiv gegenüber der Pt-Oxidationsstufe [165]. Die aufgezeichneten Spektren für kalzinierte Proben zeigen, dass HCP-500 und FSP-500 die meisten oxidierten Stellen im Vergleich zu PAA-500 und SC-500-Katalysatoren aufweisen. Die Whiteline ist am niedrigsten für die LA-500 Probe. Im Falle von leichten gealterten Proben (600 °C) wurde die höhere Intensität der Whiteline für die HCP-600-Probe beobachtet, was auf mehr oxidierte Pt-Spezies im Vergleich zu den anderen Proben hinweist. Im Gegensatz dazu hat der LA-600-Katalysator eine Whiteline, die weniger ausgeprägt ist, was auf reduzierte Pt-Partikel hinweist. Nach hydrothermalen Alterung bei 800 °C zeigt der Vergleich

der Pt L_3 -Kanten-XANES-Spektren aller Katalysatoren (Abbildung 8-10c), dass Pt vollständig reduziert ist. Die Übersicht über den gemittelten Oxidationszustand als Funktion der Alterungstemperatur ist in Tabelle 8-2 dargestellt und wurde durch Verwendung einer linearen Kombinationsanalyse (LCA) des Pt- L_3 -XANES-Bereichs erhalten. Im Allgemeinen nimmt der Oxidationszustand mit der Alterungstemperatur ab, was auf die Bildung von größeren Edelmetallteilchen zurückzuführen ist, die einen metallischen Kern enthalten. Diese Tatsache stimmt mit den Ergebnissen von XRD und TEM überein. Aufgrund der großen Materialmenge, welche untersucht werden kann, ist EXAFS statistisch zuverlässiger als die Elektronenmikroskopie, jedoch bietet EXAFS nur einen globalen Einblick in den Aufbau der Materie.

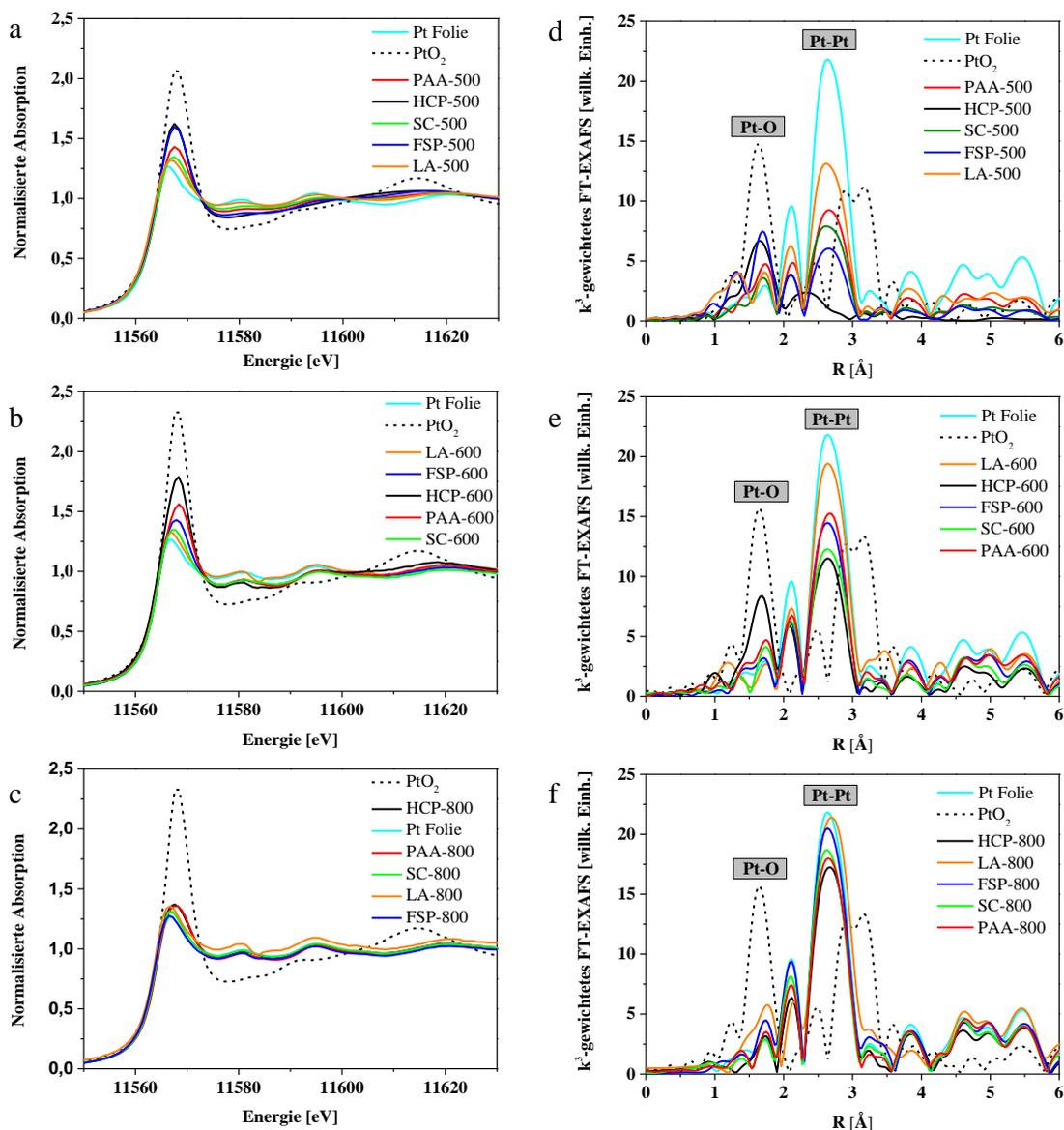


Abbildung 8-10: Vergleich der a-c) XANES-Spektren und d-f) k^3 -gewichteten FT-EXAFS-Spektren von bei a) + d) 500 °C, b) + e) 600 °C und c) + f) 800 °C behandelten Proben.

Die Analyse der Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie gibt die lokale Umgebung eines Pt-Atoms wieder, wie Anzahl und Art der Nachbarn, interatomare Abstände und strukturelle Defekte (vgl. Kapitel 6.5). In Abbildung 8-10d-f werden k^3 -gewichtete Fourier-transformierte (FT) EXAFS-Spektren gezeigt. Im Vergleich zu den Referenzmaterialien, metallisches Bulk-Pt und PtO₂, hat für die frischen Katalysatorproben nur HCP-500 in der ersten Schale O Nachbarn mit einem charakteristischen Abstand von 2,01 Å. FSP-500 zeigt Rückstreuung nicht nur von Pt-O, sondern auch Pt-Pt in einem Abstand von 2,77 Å, was für metallisches Pt typisch ist (KZ: Pt-Pt = 12; Abstand-R: Pt-Pt = 2,774 Å). Für alle anderen kalzinieren Proben dominiert die Pt-Pt-Rückstreuung. Entsprechend den XANES-Daten bestätigt dies die Anwesenheit von etwas größeren und teilweise reduzierten Edelmetall-Nanopartikeln in den meisten frischen Proben. Daher ist der Einfluss des Syntheseverfahrens auf die Edelmetallpartikelgröße und den Oxidationszustand offensichtlich: die kleinsten Pt-Partikel, die in dem HCP-Frischkatalysator und die größten, die in der LA-Probe vorhanden sind, enthalten jeweils die höchsten Pt-O bzw. die höchsten Pt-Pt-Koordinationszahlen (bezogen auf die PtO₂- und metallischen Pt-Referenzen) wie der Tabelle 8-2 zu entnehmen ist. Wie durch die FT-EXAFS-Spektren der mildgealterten Katalysatoren angedeutet, erfolgt das Sintern von Pt-Partikel bereits bei 600 °C. Dies zeigt sich aus der Intensitätszunahme der zweiten Koordinationsschale, die der Pt-Pt-Streuung im metallischen Pt entspricht, und durch die Abnahme der ersten Pt-O-Koordinationsschale. Die wesentlichen Variationen wurden für die HCP-600- und FSP-600-Proben beobachtet, während die geringsten für den Katalysator, der durch überkritische Fluidabscheidung hergestellt wurde. Schließlich wurde nach der hydrothermalen Alterung bei 800 °C überwiegend Pt-Pt-Rückstreuung für metallisches Pt für den FSP-800, SC-800 und LA-800 gefunden, was mit einer vollständigen Reduktion von Pt-Partikeln übereinstimmt.

Tabelle 8-2: Zusammenfassung der durchschnittlichen Pt-Oxidationsstufen und Koordinationsumgebungen, die aus den XANES- und EXAFS-Spektren bestimmt wurden.

Katalysator	Pt-Oxidationsstufe	Pt-O-Abstand [Å]	KZ (O)	Pt-Pt-Abstand [Å]	KZ (Pt)	$\sigma^2 (10^{-3} \text{Å}^2)$	δE_0 [eV]	ρ [%]
HCP-500	1,4±0,01	2,01±0,02	3,2±0,5	2,62±0,02	1,4±1,2	3,4±1,7 (O) 6,6±4,8(Pt)	14,1±1,7	1,9
HCP-600	1,9±0,03	1,98±0,01	2,0±0,5	2,76±0,008	8,3±2,0	-0,3±1,7 (O)* 6,0±1,1 (Pt)	9,1±1,7	2,5
HCP-800	0,5±0,01	1,99±0,13	0,6±0,8	2,76±0,009	11,5±2,9	5,7±1,2	7,4 ±2,3	5,9
PAA-500	2,1±0,02	1,995±0,01	1,8±0,3	2,78±0,007	4,9±0,9	3,2±2,5 (O) 4,7±0,8 (Pt)	11,9 ±1,4	1,4
PAA-600	1,2±0,05	1,97±0,02	1,7±0,6	2,77±0,006	9,4±1,4	3,5 ±4,6 (O) 5,2±0,7 (Pt)	8,3±1,3	1,5
PAA-800	0,5±0,02	1,96±0,03	0,7±0,2	2,76±0,004	11,2±0,9	5,2±0,4	7,2±0,8	0,5
FSP-500	2,1±0,02	2,01±0,02	2,6±0,6	2,78±0,02	3,6±1,9	1,8 ±2,6 (O) 5,6±2,7(Pt)	14,5±2,4	3,0
FSP-600	0,8±0,02	1,96±0,02	1,3±0,2	2,76±0,005	9,2±0,9	5,3±0,5	7,2±1,0	0,8
FSP-800	0,1±0,04	-	-	2,76±0,003	10,7±0,8	4,4±0,3	6,9±0,7	0,3
SC-500	1,0±0,01	1,98±0,01	1,2±0,3	2,75±0,007	7,5±0,9	3,6 ±3,3 (O) 7,3±0,8 (Pt)	8,8±1,1	1,1
SC-600	0,5±0,01	2,00±0,03	1,0±0,3	2,76±0,006	8,4±1,0	5,4±0,5	8,2±1,4	1,1
SC-800	0,1±0,01	-	-	2,76±0,003	11,1±0,8	5,1±0,3	6,6±0,7	0,3
LA-500	0,9±0,04	-	-	2,75±0,01	9,0 ±2,3	5,6 ±1,3	6,4 ±2,2	2,3
LA-600	0,2±0,02	-	-	2,76±0,006	11,5±1,5	5,2±0,6	7,5±1,3	0,6
LA-800	0,1±0,03	-	-	2,78±0,011	12,9±3,8	5,5±1,1	9,0±2,6	2,4
Pt-Folie**	0	-	-	2,77±0,002	12*	4,7±0,2	8,6±0,5	0,2
PtO ₂	4	1,98	4	3,14	2			
		2,02	2	3,55	8			
		3,21	2					

*: Pt-Stellen sind möglicherweise sowohl Bulk-Pt- als auch PtO₂-Nanopartikel

** : Der Amplitudenreduktionsfaktor (S_0^2) wurde aus dem Fitting eines Referenzspektrums von Bulk-Pt (Pt-Folie) als 0,86 (PETRA, P64) und 0,79 (ANKA, CAT-ACT) bestimmt.

8.4 Einfluss der Präparationsmethode auf die anfangs Partikelgröße

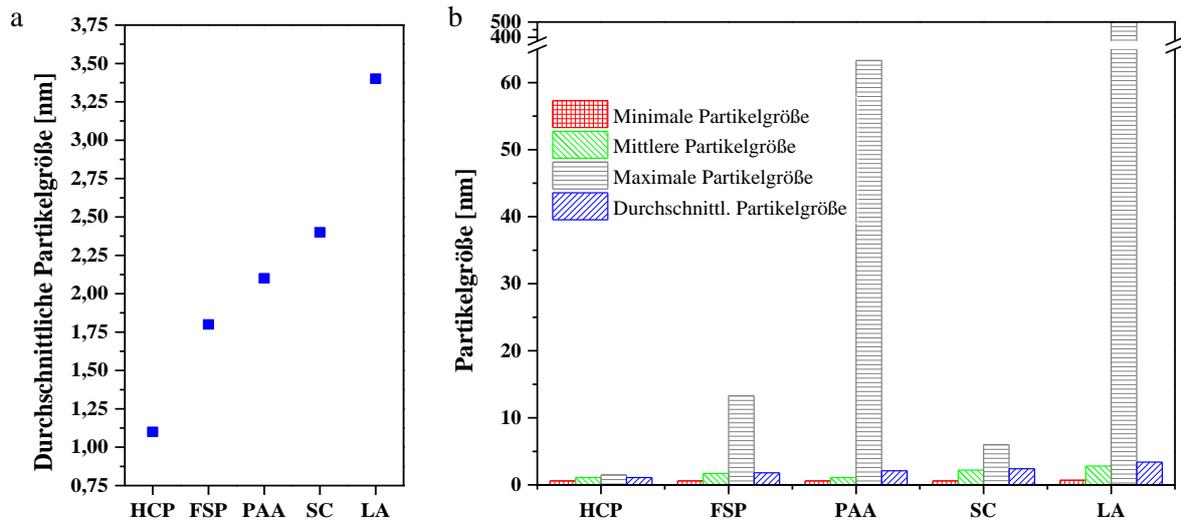


Abbildung 8-11: a) Durchschnittliche Partikelgröße, b) Partikelgröße nach der Auswertung der TEM-Analyse mit gefundene minimaler- (rot), mittlerer- (grün) maximaler- (grau) und durchschnittlicher (blau) Pt-Partikelgröße nach der Kalzinierung bei 500 °C.

Die ursprüngliche Partikelgröße ist stark von der Präparationsmethode abhängig [52, 53, 166]. Die kleinsten Pt-Partikeln wurden durch Imprägnierung mittels H_2PtCl_6 erhalten. Diese lagen bei durchschnittlicher Größe von 1,1 nm. Jedoch solche Pt-Vorläuferverbindungen können die Acidität des Trägers ändern und durch Chlorreste zu Vergiftung führen [110, 167]. Auch die zweite mittels $\text{Pt}(\text{acac})_2$ imprägnierte Probe weist hoch dispergierte, kleine Pt-Partikel von 2,1 nm. Die Literaturdaten bestätigen diese Beobachtung, jedoch kann auch Acetylacetonat Einfluss auf die Azidität der Trägersubstanz haben [53]. Mit der Flammen-Sprüh-Pyrolyse konnten 1,8 nm kleine Pt-Partikeln produziert werden. Ebenfalls aus der Literatur sind hohe Dispersion und hohe Aktivität flammensynthetisierten Pt Katalysatoren bekannt [57, 168]. Die überkritische Methode hat 2,4 nm als durchschnittliche Partikeldurchmesser ergeben. Schließlich hat Laserablation Partikel mit 3,4 nm (vgl. Abbildung 8-11a). Jedoch lassen diese Angaben die Homogenität der Pt-Partikelgrößen außer Acht. Abbildung 8-11b setzt die kleinsten, mittleren und größten gefundenen Partikel der jeweiligen Probe ins Verhältnis zueinander. Diese Daten zeigen, dass nach der Kalzinierung die homogenste Partikelgrößenverteilung bei HCP-500 und SC-500 Katalysatoren erhalten wurde. Der größte erhaltene Partikeldurchmesser für mittels überkritischer Abscheidung synthetisierte Probe liegt bei etwa 7 nm. Im Wesentlichen zeigt aber diese Probe homogene Pt-Partikelgrößenverteilung. Die FSP-500 zeigte neben 1,8 nm zudem Partikel mit einem Durchmesser um 14 nm liegend. Der Grund hierfür kann in den nicht optimalen Verbrennungsparametern oder auch in einem zu großen Abstand zwischen Flamme und Filter, auf welchem sich die Partikel absetzen, liegen.

Obwohl die PAA-500 Probe kleine Partikel (2,1 nm) zeigte, hatte sie neben diesen auch große Pt-Teilchen mit einem Durchmesser bis zu 63 nm. Diese Tatsache hängt mit der Verwendung des Acetons als Lösungsmittel bei der Synthese des Katalysators zusammen. Die Imprägnierung wurde mit Überschuss an Aceton (niedriger Dampfdruck) in einer Mehrfachimprägnierung realisiert. Dadurch lässt sich die Homogenität der Pt-Partikel-Dispersion nicht erhalten. Manche Bereiche der Trägeroberfläche kamen mit weniger Vorläuferlösung in Kontakt als andere, die eine höhere Konzentration der Pt-Vorläuferverbindung adsorbierten. Die laserablatierte Probe, wie bereits bei der Präsentation der STEM-Ergebnisse erwähnt, wies Bereiche mit kleinen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 3,4 nm auf, wobei auch Agglomerate mit bis zu 0,5 µm Größe vorlagen. Diese Beobachtung steht auch mit den Literaturdaten in Einklang [169].

8.5 Einfluss der hydrothermalen Alterung auf die Partikelgröße

In Folgendem wird der Einfluss der einzelnen Alterungsstufen auf das Partikelwachstum vorgestellt. In Abbildung 8-12 sind Wachstumsprofile der untersuchten Katalysatoren dargestellt. Die FSP- und SC-Katalysatoren zeigen ein fast lineares Wachstumsprofil und unterscheiden sich nur wenig in den Größen der Pt-Partikel. Die HCP-Probe, mit anfangs 1,1 nm Pt-Partikeln, zeigt schon nach hydrothormaler Behandlung bei 600 °C ein starkes Wachstum der Partikel. Jedoch alle darauf folgenden Alterungsschritte haben keinen Einfluss auf die Partikelgröße. Es scheint, als ob die Pt-Partikel eine stabile Größe erreicht haben. Diese hydrothermale Stabilität kann auf die Verwendung der chlorhaltigen Pt-Vorläuferverbindung bei der Synthese zurückgeführt werden. Marceau et al. [170] hatten bei ihren Untersuchungen solcher Pt/Al₂O₃-Katalysatoren herausgefunden, dass Cl an der Pt-Aluminiumoxid-Verbindungsstelle sich befindet und dadurch die kleinen Pt-Partikel immobilisiert. Bei der wasserhaltigen Alterung bei 600 °C wird HCl frei und die Pt-Partikeln sintern schnell zu 10 nm Partikeln, die keine weitere Sinterung mehr zeigen. Die TEM-Aufnahmen bestätigen, dass nach der milden Alterung kleine 1,1 nm Partikel verschwanden, das wiederum die Ostwald-Reifung als Mechanismus plausibel erscheinen lässt. Analoge Ergebnisse berichteten Simonsen et al. [171] über Pt Sinterung auf der Al₂O₃ und SiO₂-Oberfläche mittels *in-situ* TEM untersucht und den Mechanismus der Ostwald Reifung enthüllt. Die PAA-Probe zeigt ein wiederum anderes Verhalten. Die erste Alterungsstufe bedingt großen Sprung in der Partikelgröße, obwohl sich die Partikelgröße zwischen hydrothermalen Alterung bei 600 °C und 700°C nicht unterscheiden. Erst nach 800 °C gibt es wieder eine signifikante Steigerung der

durchschnittlichen Pt-Partikeln. Oxidative Atmosphäre bei 800 °C lässt Pt zu flüchtigen PtO₂ umwandeln [172] und durch signifikanten Dampfdruck über die Dampfphase zu größeren Partikel heranreifen [173, 174]. Die Tammantemperatur für dieses Pt-Oxid hat einen niedrigen Wert von 225 °C (vgl. Tabelle 3-1) und erklärt somit die PtO₂-Flüchtigkeit. Anhand der STEM-Aufnahmen werden neben diesen großen (> 60 nm) Pt-Partikeln auch Partikel unter 0,5 nm beobachtet. Das weist erneut auf das Wachstum durch die Ostwald Reifung, der Migration kleiner Partikeln die zu großen Partikeln. Bei schmalen einheitlichen Partikelgrößenverteilung ist die Deaktivierung langsamer [175]. Wobei unterschieden werden muss, dass trotz Vorliegen einer schmalen Partikelverteilung die Deaktivierung durch einige wenige große Partikeln (wie im Fall von PAA) initiiert wird und schnell zu Bildung größerer Partikeln führt. Bei der LA-Probe zeigt jede einzelne Alterungsstufe fast eine Verdopplung der bisherigen Pt-Partikeln. Dies könnte mit dem Vorliegen größerer Partikeln zusammenhängen, die durch die Koaleszenz und Teilchenbewegung verursachte Sinterung vorzeigen. Ferner liegen kleine Pt-Partikel schlecht dispergiert auf der Trägersubstanz vor. Aus der Literatur sind Beispiele für diesen Mechanismus der Teilchensinterung für Ni auf Al₂O₃ [142] bekannt. Zusammenfassend konnte eine Korrelation zwischen den Alterungsschritten und den resultierenden Partikelgröße gefunden werden: i) milde hydrothermale Alterung zeigt einen hohen Einfluss auf die heterogenverteilte Partikelgröße, im Gegensatz zeigen Katalysatoren mit homogener Partikelverteilung schwachen Einfluss; ii) die Alterung bei 700 °C ist im Allgemeinen weniger deaktivierend als die bei 600 °C; iii) 800 °C hat auf Proben mit heterogenen Verteilung eine enorme Sinterung der Pt-Partikeln, die homogenen Pt-Partikeln sintern nur bis maximal 8 nm.

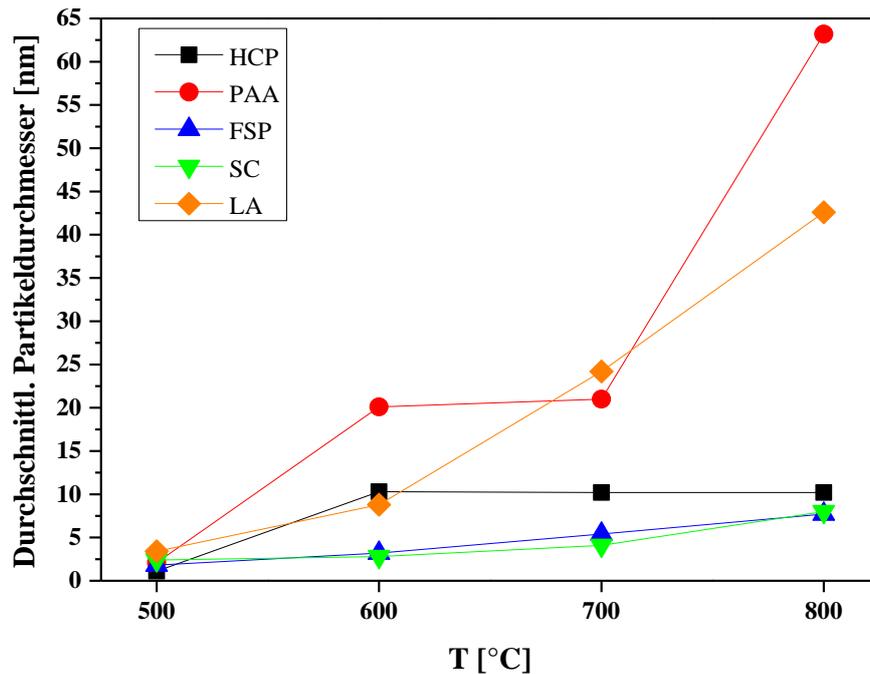


Abbildung 8-12: Entwicklung der mittleren Teilchengrößen (D_m) verschiedener Katalysatoren während Alterungsbehandlungen (Anmerkung: PGV der LA-Probe ignoriert die großen Agglomerate).

8.6 Untersuchungen der katalytischen Aktivität

Katalytische Aktivitätsuntersuchungen wurden nach jedem Alterungsschritt unternommen um den direkten Einfluss der Pt Partikelgrößenveränderung auf die katalytische Oxidation zu untersuchen. Die genauen Bedingungen wurden im Kapitel 7.1.1 vorgestellt. Pro Katalysatorbett befand sich immer gleiche Menge an Aktivkomponente ($Pt = 1 \text{ mg}$). Abbildung 8-13 zeigt einen Überblick in welcher Reihenfolge die katalytischen Aktivitätsmessungen durchgeführt wurden. Der Zykluslauf wurde dreimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie die Alterung und Stabilität jedes Katalysators zu beurteilen. Da sich jedoch der zweite und der dritte Zyklus Für die CO- bzw. NO-Oxidation vollständig überlappten, wird im Folgenden nur die dritte Light-Off-Kurve gezeigt.

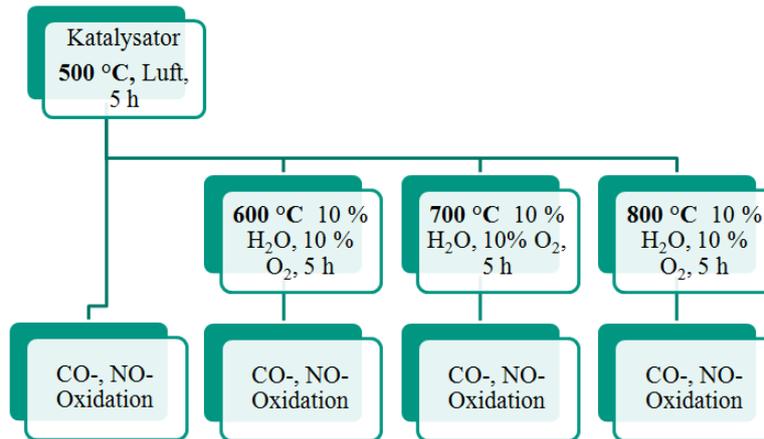


Abbildung 8-13: Übersicht der durchgeführten Aktivitätsmessungen nach den hydrothermalen Behandlungen der Katalysatorproben.

8.7 Einfluss der Partikelgröße auf die katalytische Aktivität

8.7.1 CO Oxidation

Die CO-Oxidation-Aktivität der Pt-Katalysatoren ist eine struktursensitive Reaktion und hängt stark von der Pt-Partikelgröße ab [105, 108]. Die Reaktionsbedingungen werden in Tabelle 8-3 zusammengefasst. Vorausgehend zu der Experimentsequenz wird eine Vorbehandlung durchgeführt, um die Pt-Nanopartikel von Adsorbaten zu reinigen und um für gleiche Bedingungen für alle Katalysatorproben zu sorgen.

Tabelle 8-3: Durchgeführte Experimente und Reaktionsbedingungen.

Experiment-Reihenfolge	CO [ppm]	NO [ppm]	O ₂ [%]	Trägergas	Rampe [°C]	T-Bereich [°C]
Vorbehandlung	-	-	10	N ₂	10	50-150
CO-Oxidation	1000	-	10	N ₂	5	50-250
Vorbehandlung	-	-	10	N ₂	10	50-150
NO-Oxidation	-	1000	10	N ₂	5	50-500

In Abbildung 8-14 sind CO-Umsatzprofile (Aufheizkurve, 3 Zyklus) für alle Katalysatorproben dargestellt. Abbildung 8-14a zeigt CO-Konvertierung der kalzinierten unterschiedlich präparierten Katalysatoren, in einem Temperatur-Bereich zwischen 80 und etwa 159 °C. Dieser Temperaturbereich der CO-Umsetzung ist für die Pt/Al₂O₃-Katalysatoren bei CO-Konzentrationen im ppm-Bereich laut Literatur charakteristisch [93]. Die in Abbildung 8-14b,

-c und -d vorgestellte Konvertierungskurven wurden jeweils nach der hydrothermalen Alterung bei 600 °C, 700 °C, und 800 °C aufgenommen.

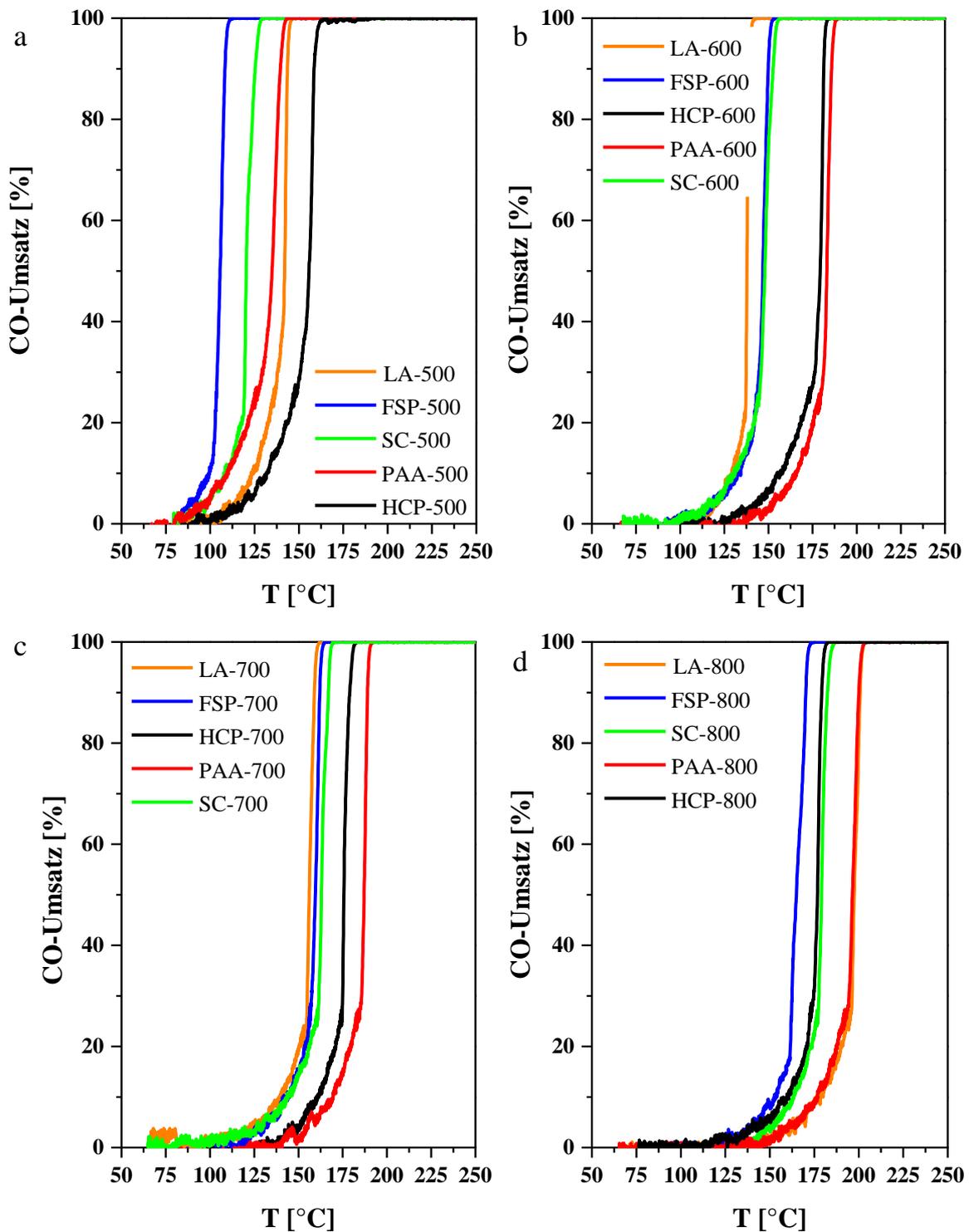


Abbildung 8-14: CO-Umsatzkurven a) nach Kalzinierung bei 500 °C, nach hydrothormaler Alterung bei b) 600 °C, c) 700 °C und d) 800 °C. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in N₂ bei 500 ml min⁻¹ Gesamtfluss.

Die steile Heizkurve resultiert aus der Exothermie der CO-Oxidation. Die schwächste katalytische Aktivität wurde für die HCP-500 mit den kleinsten Pt Nanopartikeln mit nur 1,1 nm erhalten. Pt-Partikel mit dieser Größe sind einfach zu oxidieren, wodurch die katalytische Aktivität abnimmt [108]. Die XAS Untersuchungen bestätigen das Vorliegen des oxidierten Platins in dieser Probe (vgl. Tabelle 8-2). Weitere Literaturdaten begründen die schlechte Aktivität durch die Verwendung von Chlor-haltigen Pt-Vorläuferverbindungen, die durch residuale Chlor-Spezies die Reaktion hemmen können [176]. Diese Vergiftung wird durch Chlorid-Ionen, die nach der Reduktion von Platin an der Platin-Träger-Grenzfläche verbleiben, hervorgerufen [170]. Jedoch wurde von Marceau beobachtet, dass beim Alterung in oxidativen und wasserhaltigen Atmosphären die Cl-Spezies verschwanden und die katalytische Aktivität des Pt/Al₂O₃-Katalysators während der Methan-Oxidation stieg [170, 176]. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen nach der hydrothermalen Behandlung der Probe bei 600, 700 bzw. 800 °C keine Verbesserung der katalytischen Performance, jedoch ist diese nach der ersten milderen Alterung konstant geblieben. Diese Aussage steht auch in Einklang mit dem durch STEM erhaltene Pt-Partikeln die nur beim ersten Alterungsschritt bei 600 °C signifikant sintern (von 1 nm auf 10 nm) und dann jede weitere Alterung unverändert überstehen.

Als aktivstes Material dieser Katalysatorreihe hat sich FSP herausgestellt. FSP-500 zeigt eine Light-Off-Temperatur von 105 °C. So scheinen die Partikel mit einem 1,8 nm Durchmesser die optimalste Größe für die CO-Oxidation zu haben. Für diese Pt-Partikelgröße werden Rand-Atome als dominierend auf der Pt-Oberfläche zugeschrieben [105]. Mit stetigem Wachstum der Pt-Partikel während der Alterung verursacht auch eine stufenweise Verschiebung der Umsatzkurve zu höheren Temperaturbereichen. Jedoch selbst nach der harten hydrothermalen Alterung bei 800 °C zeigt dieser Katalysator trotzdem die beste Aktivität im Vergleich zu anders präparierten Proben (vgl. Abbildung 8-14d). Anhand der BET-Analyse wurde ebenfalls festgestellt, dass diese Probe selbst bei 800 °C eine um 60 m²g⁻¹ höhere spezifische Oberfläche als die restlichen Katalysatoren vorzeigen konnte (vgl. Abbildung 8-3).

Die zweitbeste katalytische Performance zeigte der SC-500 Katalysator. Seine Pt-Partikel sind mit durchschnittlich 2,4 nm Größe relativ klein und die T₅₀ ist 15 °C höher als bei FSP-500. Nach der Alterung bei 600 °C und 700 °C sind die Aktivitäten von SC-600 und FSP-600 bzw. SC-700 und FSP-700 identisch, was sich auch durch fast gleich großen Partikeln erklären (vgl. Tabelle 8-1) lässt.

PAA-500 zeigt Light-Off-Temperatur von 132 °C, die durch das Vorliegen von großen Partikeln begründet ist. Große Pt-Partikel besitzen ein kleines Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis

und besitzen dadurch weniger Rand-Atome, wodurch eine hohe Anzahl an Terrassen-Atomen resultiert [105]. Diese zeigen eine schlechte Aktivität. Selbst milde Alterung impliziert eine starke Deaktivierung, welche durch die TEM-Analyse bestätigt wird. Hier waren viele superkleine Partikel ($< 0,5$ nm) neben vielen großen Partikeln (20 nm) zu sehen. Das Vorhandensein von sehr großen Partikeln kann mit dem Partikelwachstum nach dem Prinzip der Ostwald Reifung erklärt werden (s. Kapitel 3.2.1).

Im Fall der LA-500, zeigt der Katalysator eine schlechte katalytische Aktivität mit T_{50} bei 142 °C. Jedoch scheint, dass dieser Katalysator mit agglomerierten Pt-Bereichen die milde Alterung nahezu ohne Veränderung übersteht, wodurch T_{50} von LA-600 die beste Light-Off-Temperatur der untersuchten analog behandelten Katalysatoren zeigt (vgl. Abbildung 8-14b). Dagegen bewirkt hydrothermale Alterung bei 800 °C bei diesen Katalysator, verbunden mit der Sinterung der kleinen Partikel, eine starke Deaktivierung ($T_{50} = 197$ °C).

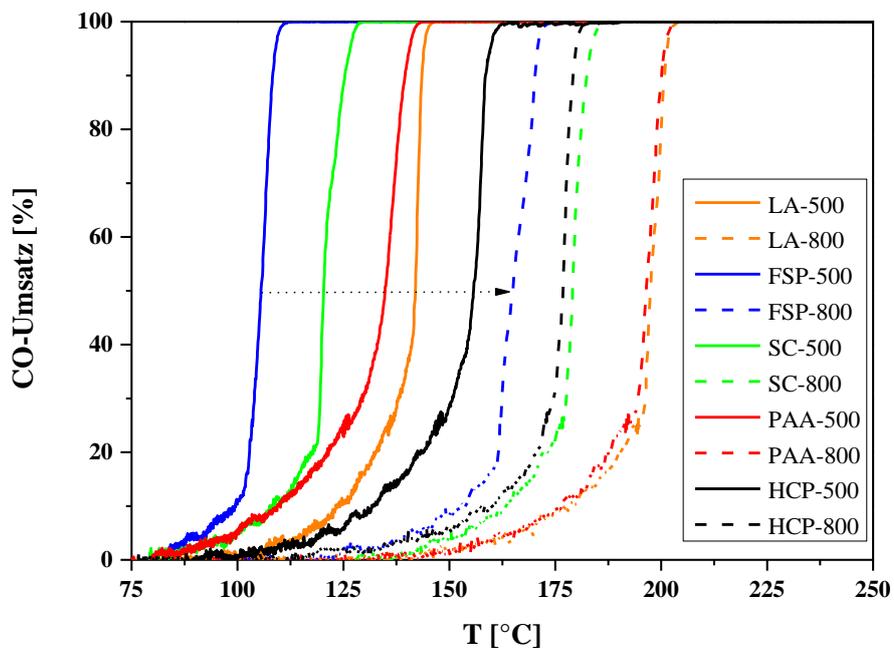


Abbildung 8-15: Vergleich der CO-Umsatzkurven der unterschiedlich hergestellten Katalysatoren: kalziniert bei 500 °C mit geraden Linien und hydrothermal gealtert bei 800 °C mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Der Überblick in Abbildung 8-15 demonstriert anhand der Aktivität der kalzinierten und gealterten (800 °C) Proben die globale Deaktivierung der untersuchten Pt-Modellkatalysatoren. Alle CO-Umsatzprofile zeigen eine Verschiebung zu höheren Temperaturen. Generell zeigen sehr kleine (1 nm) und sehr große Partikel (> 60 nm) gleich schlechte katalytische Aktivität während der CO-Oxidation (HCP vs. LA). Dementgegen haben Partikel mit einem Durchmesser von 2-3 nm die beste Performance (FSP und SC). Als Fazit könnte folgende Aussage getroffen werden: die nicht poröse Struktur des flammensynthetisierten Materials könnte zu

einer viel höheren Aktivität im Vergleich zu kommerziellen porösen Katalysatoren führen. Als Grund kann die Abwesenheit von intrapartikulären Massentransportlimitierungen angenommen werden.

8.7.2 NO Oxidation

Die komplementären NO-Oxidation-Messungen zeigen komplett unterschiedlichen Trend im Vergleich zu der CO-Oxidation (s. Reaktionsbedingungen in Abschnitt 8.6). In Abbildung 8-16 werden Profile während der NO-Oxidation von a) kalzinierten, b) hydrothermal gealterten bei 600 °C, c) hydrothermal gealterten bei 700 °C, d) hydrothermal gealterten bei 800 °C Katalysatoren gezeigt. Die NO-Umsetzung findet in einem Temperaturbereich zwischen 150 °C und 500 °C statt. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$, das sich bei höheren Temperaturen auf die Seite der Edukte verschiebt, werden keine 100 % Umsätze erreicht und die Umsatzkurven laufen über ein Maximum [115].

Die NO-Umsatz-Profile lassen eine klare Korrelation zwischen der Partikelgröße und den Umsatzgrad erkennen. Die bei 500 °C kalzinierten Katalysatoren zeigen die kleinsten Partikel (HCP-500: 1,1 nm und PAA-500: 2,1 nm) die schlechteste katalytische Aktivität. So erreicht HCP-500 maximal 30 % Umsatz und PAA-500 etwa 50 %. Aufgrund einer relativ hohen Anzahl an niedrig-koordinierten Eckenatomen bei kleinen Partikel, werden diese durch Sauerstoff in der Reaktionsmischung leichter oxidiert und somit für die NO-Moleküle nicht mehr zugänglich [115].

Die höchste Aktivität zeigt LA-500, mit einer maximalen NO-Konversion von 82 % bei 295 °C (vgl. Abbildung 8-16a). Die durchschnittliche Partikelgröße lag bei 3,4 nm (Bestimmung mittels STEM unbeachtet der großen Agglomerate). Boubnov et al. [108] erhielten eine effizientere NO-Oxidation bei Pt Partikel größer als 5 nm. Hansen et al. [177] berichteten über aktive Pt-Partikel, die eine Größe von 2-4 nm aufwiesen. Das Ergebnis der vorliegenden Studie liegt zwischen diesen Literaturdaten. Die Reaktion an solchen Partikeln findet an planaren Kristallstellen statt.

Die FSP-500 und SC-500 zeigen eine fast gleichen Umsatzgrad von ca. 60 %, wobei die FSP-500 diese bei etwas niedrigere Temperatur zeigt, d.h. etwas besser ist. FSP-500 hat durchschnittliche Partikelgröße von 1,8 nm, zudem sind auch größere Partikel (14 nm) vorhanden. Platin-Partikel um die 10 nm besitzen Pt-Atome in ausgedehnten Oberflächen wie der

Pt(111)-Oberfläche [115]. Aus der Literatur wird für diese Partikelgröße auch höhere Aktivität in Bezug auf NO-Oxidation berichtet [108, 115].

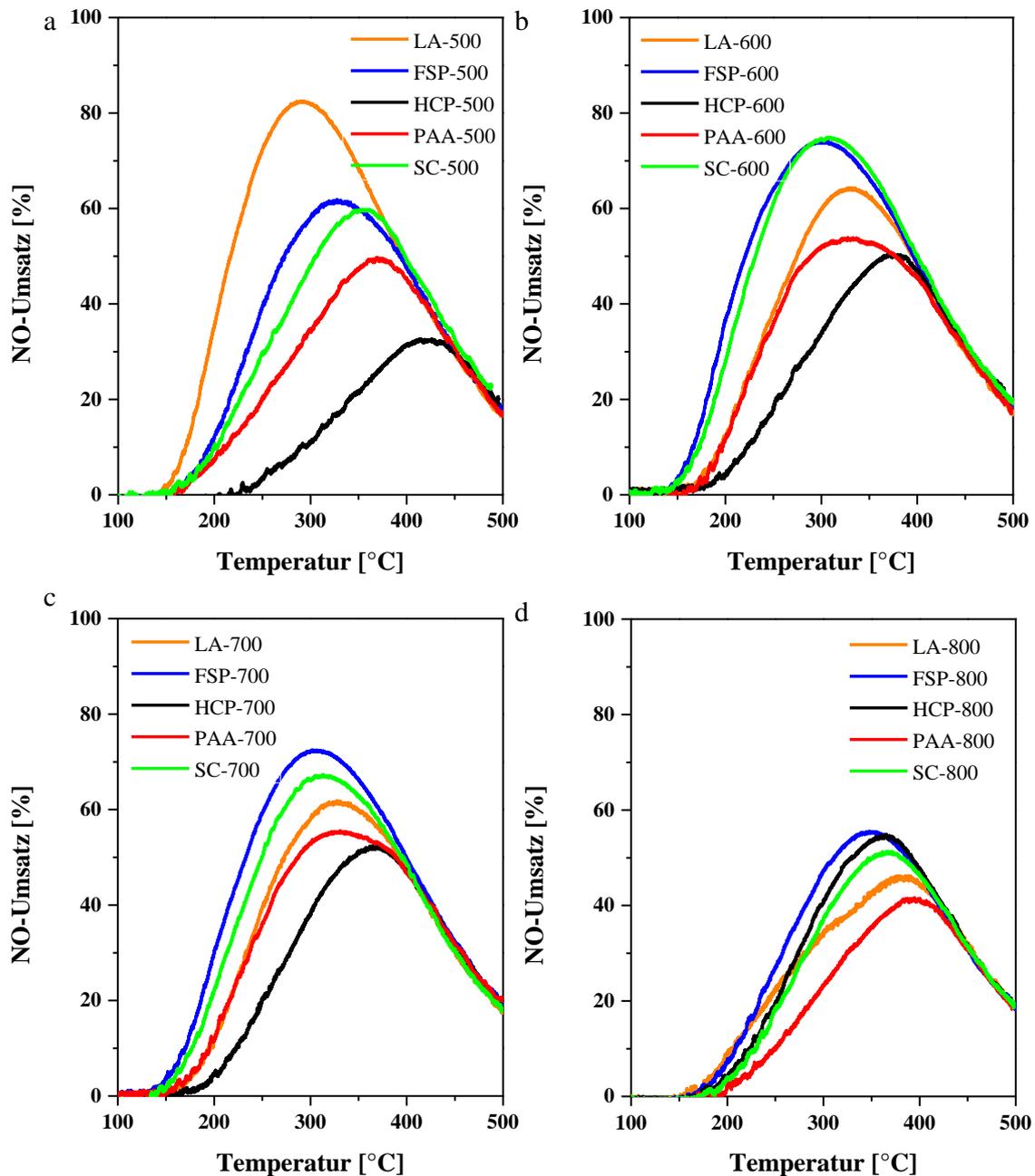


Abbildung 8-16: NO-Umsatzkurven a) nach Kalzinierung bei 500 °C, nach hydrothormaler Alterung bei b) 600 °C, c) 700 °C und d) 800 °C. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in N₂ bei 500 ml min⁻¹ Gesamtfluss.

Nach der milden Alterung (600 °C, 10 % H₂O, 10 % O₂, 5 h) ändern sich die NO-Profile für alle Modellkatalysatoren. Alle Katalysatoren zeigen, außer dem besten LA-500-Katalysator, eine Verbesserung der katalytischen Performance. Begründet wird diese Beobachtung durch die mäßige Sinterung der Pt-Partikel. FSP-600 und SC-600 zeigen identische NO-

Konvertierung von 75 %. Zudem befand sich dieses Maximum bei niedrigerer Temperatur (300 °C vs. 330 °C für FSP-500 bzw. 350 °C für SC-500) als vor der hydrothermalen Behandlung. Diese Katalysatoren haben nach der Alterung Partikel mit 2,8 bzw. 3,8 nm. Diese Größe ist identisch zu der der LA-500 Probe. HCP-600 und PAA-600 zeigten zwar höhere Aktivität als vor der hydrothermalen Alterung, aber dennoch eine kleinere Aktivität als FSP-600 und SC-600. Die Pt-Partikel von HCP-600 sind 10 nm groß und die von PAA-20 nm. Die LA-600 zeigt ähnliche Partikelgrößen von 8,8 nm und folglich eine ähnliche NO-Konvertierungsrate.

Der nächste Alterungsschritt (700 °C) hat keine signifikanten Änderungen der Profile zur Folge, auch weil sich die Größe der Pt-Partikel von HCP-700 und PAA-700 kaum von denen der HCP-600 und PAA-600 Proben unterscheiden. FSP-700 und SC-700 weisen Partikelgrößen die zwischen 4-5,5 nm auf und zeigen daher eine um ca. 10 % niedrigere Umsatzrate.

Schließlich gehen die katalytischen Maximalumsätze nach der harschen Alterung bei 800 °C, außer von HCP-800, unter 55 %-Umsatz zurück. Anhand der in TEM-Analyse gefundenen Partikelgröße, die sich nach dem ersten Alterungsschritt nicht mehr verändert, kann auch das Verhalten während der NO-Oxidation erklärt werden. Demnach zeigen 10 nm große Partikeln einen NO-Umsatz von knapp 50 %. Eine plausible Erklärung liefert die Beobachtung von Marceau et al., die die Anwesenheit von Chlorid-Ionen im HCP-Katalysator, mit einer Verankerung der Pt-Partikel als (PtCl_x)-Komplexe auf der Aluminiumoxidoberfläche erklärt [170].

FSP-800 und SC-800 zeigen ähnliche Partikelgröße von 8 nm und auch analoge Umsatzrate. Sehr große Partikel > 50 nm haben einen Umsatz von ca. 40 %. Der Zusammenhang ist, dass das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis klein wird und es weniger Pt-Oberfläche mit für die Reaktion zu Verfügung steht.

8.8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu Pt-Pulverkatalysatoren

Die unterschiedliche Synthesemethoden liefern unterschiedliche Größen und Verteilung der Pt-Partikeln. Die Ergebnisse zeigen, dass eine unterschiedliche mittlere Pt-Teilchengröße durch verschiedene Herstellungsverfahren erfolgreich erhalten werden konnte. Diese vier verwendeten Synthesemethoden führen zu: i) sehr kleinen Nanopartikeln (NP) (1-2 nm) und homogener Partikelgrößenverteilung (PGV), erhalten durch imprägnierte HCP-Probe; ii) kleine NP (2-3 nm) und homogene PGV für SC- und FSP-Proben; iii) heterogene PGV (kleine NP+größere NP) für imprägnierte PAA-Probe und iv) heterogene PGV (große NP) für LA-Katalysator. Diese wurden unter sauerstoffreichen hydrothermalen Bedingungen gealtert und

durch XAS, Pulverdiffraktometrie und Elektronenmikroskopie charakterisiert. Für kalzinierte Katalysatoren wurde Pt, entweder in oxidierten (PAA-500 und HCP-500), teilweise oxidierten (FSP-500 und SC-500) oder für LA-500 in metallischen Zustand gefunden. Mit jeder weiterer Alterungsstufe (600 °C, 700 °C) ist der metallische Charakter für alle Proben ausgeprägt, bis schließlich nach 800 °C alle Katalysatoren nur metallisches Pt vorweisen. Diese Pt-Partikeln konnten für alle Proben auch in Röntgendiffraktogramm nach letztem Alterungsschritt eindeutig identifiziert werden.

Des Weiteren konnte anhand der TEM-Untersuchungen ein großer Einfluss der sauerstoffreichen hydrothermalen Alterung, besonders bei Katalysatoren mit heterogenverteilten der Pt-Partikel, beobachtet werden. Diese startet schon bei milden Bedingungen bei 600 °C, wie die Literaturdaten auch belegten [178].

Eine Veränderung der Pt-Partikelgröße beeinflusst die relative Anzahl von Ecken-, Rand-, Stufen- und Terrassenatomen, und da der Beitrag dieser Oberflächen-Pt-Atome zur katalytischen Aktivität unterschiedlich sein kann, wird die katalytische Aktivität von der Pt-Teilchengröße abhängig. Eine optimale Partikelgröße für eine effiziente CO-Oxidation ist ein sehr scharfer Bereich zwischen 2-3 nm. Pt/Al₂O₃-Katalysatoren mit homogener Partikelverteilung sind aktiver als die mit heterogener. Somit konnte die Beziehung zwischen Partikelgröße und der katalytischen Aktivität bestimmt werden. Im Gegensatz dazu wurde für die NO-Oxidation eine optimale Pt-Partikelgröße in einem Bereich von 3-4 nm im Durchmesser erhalten.

Die erzielten Ergebnisse können dazu beitragen, einen sinterfesten Katalysator zu entwickeln. Die Empfehlung dazu lautet: große thermisch stabile Oberfläche des Trägers und hochdispergierte homogenverteilte Metallpartikel mit einer Größe von 2-3 nm für die CO-Oxidation und mit 3-4 nm für die NO-Oxidation eignen sich am besten für sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen.

9 Komplementäre Alterungsstudie mit monolithischen Pt-Katalysatoren²

9.1 Motivation

Das Design der Abgaskatalysatoren impliziert abgesehen vom Verständnis von ablaufenden Prozessen auf der molekularen Ebene [28, 179] auch Prozesse, die im Makrometerbereich stattfinden. Dieses Wissen ist essentiell, um die Katalysatorsysteme effizienter und resistenter gegen Sinterung zu gestalten [28]. Im vorangegangenen Abschnitt lag der Fokus auf der Sinterung der Pt-Partikel auf der Nanometer-Skala. Elektronenmikroskopie, die für die Untersuchungen im atomaren Bereich eingesetzt wurde, hat interessante Ergebnisse über den Sinterungsgrad geliefert sowie über die Verteilung der Partikel Aufschluss gegeben. Um die Prozesse jedoch im globalen Maßstab, welcher für Abgasnachbehandlungssysteme eine obligatorische Betrachtungsweise darstellt, zu verstehen, werden makroskopische Untersuchungen unumgänglich. Wie im Kapitel 2.4 beschrieben, befindet sich Pt auf einer porösen Trägeroberfläche, dem sogenannten Washcoat, der auf einem Monolithen aufgebracht ist und im Vergleich zum Pulverkatalysator vorteilhafte Eigenschaften aufweist. Abgesehen von Vergiftungsprozessen verursacht die thermische Alterung (wie schon im vorangegangenen Kapitel herausgearbeitet) irreversible Veränderungen. Damit diese Prozesse konventionell analysiert werden können (XRD, BET, TEM) ist das Abkratzen der Wabenkörperbeschichtungen unumgänglich. Diese Maßnahme bietet jedoch nur bedingt Aufschluss über die ablaufenden Prozesse. Zudem kann durch die mechanische Zerstörung dieselbe Probe nicht vor und nach Alterung untersucht werden. Eine zerstörungsfreie Analyse ganzer Wabenkanäle ist beispielsweise durch die Röntgen-Mikro-Computer-Tomographie (μ -CT) möglich [180, 181]. Diese Technik wurde in Studien der Sinterung zur 50 μm großen Cu-Partikeln [182] und für eine Alterungsstudie von 120 μm großen Glaskugeln erfolgreich eingesetzt [183]. In jüngster Zeit wurde auch die sogenannte TEM-Tomographie genutzt, um die Porenstruktur einer Modellprobe mit einer nm-Auflösung zu erhalten [184]. Anhand der Tomographie-Daten von Wabenkörpern lassen sich Verbesserungen der Simulation von Temperaturgradienten [185], Poren-Diffusion [184, 186], katalytischer Umwandlung [187] unter Berücksichtigung realistischer Variationen der Metallbeladung im Washcoat und zur Rußablagerung realisieren [188, 189]. In unserer

² Computertomographische Ergebnisse wurden in folgender Publikation veröffentlicht:

G. Hofmann, A. Rochet, E. Ogel, M. Casapu, S. Ritter, M. Ogurreck, and J.-D. Grunwaldt, Aging of a Pt/Al₂O₃ exhaust gas catalyst monitored by quasi in situ X-ray micro computed tomography, RSC Adv. 5 (2015) 6893-6905; Zusammenarbeit von E. Ogel (Präparation, Testung) und G. Hofmann (Aufnahme Tomogramme und Auswertung).

Gruppe wurde an Methoden zur quasi *in-situ* Tomographie gearbeitet, die die Prozesse während der sequenziellen Alterung am Beispiel eines Monolithenkanals demonstriert. Die Motivation war präzise 3D-Strukturen der Abgasmonolithen für die Modellierung zu liefern [28].

9.2 Röntgentomographie

Die Synchrotronstrahlung kann für die dreidimensionale Abbildung der Monolithkanäle benutzt werden. Somit können mittels röntgenmikroskopischer Methoden die Alterungsprozesse des Washcoats auf der Mikrometerskala verfolgt werden.

Die Erfassung der tomographischen Daten ist in Abbildung 9-1 schematisch dargestellt. Die Probe wird auf einen rotierenden Probenhalter gelegt und durch Röntgenstrahlen bestrahlt, die beim Durchlaufen gedämpft werden. Ein Szintillator wandelt die Röntgenstrahlen in sichtbares Licht um, das anschließend detektiert wird. Somit wird die Probe unter mehreren Winkeln auf den Photodetektor projiziert. Dieser Stapel von Bildern wird verwendet, um das Objekt Schnitt für Schnitt für jede Zeile im Projektionsbild tomographisch zu rekonstruieren, was zu einer dreidimensionalen Darstellung des Objekts führt.

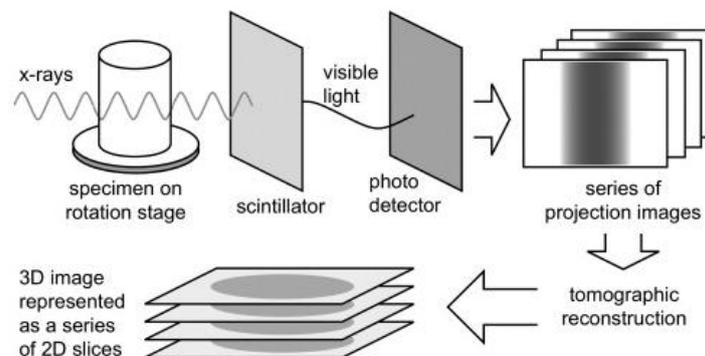


Abbildung 9-1: Schematische Darstellung der Röntgen-CT-Erfassung und der Rekonstruktionsprozesse. Um eine 3D-Karte der Röntgenabsorption im Volumen zu erzeugen wird eine Reihe von Röntgenprojektionsbildern erfasst und mathematisch rekonstruiert. Die 3D-Karte wird typischerweise als eine Reihe von 2D-Schnitt-Bildern dargestellt; mit Genehmigung entnommen aus [190].

Die in diesem Kapitel vorgestellten quasi *in-situ* und *ex-situ* Messungen wurden an der P05 Strahllinie, [191, 192] betrieben vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG), an der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III (Deutsches Elektronen-Synchrotron, DESY, Hamburg) von Georg Hofmann (KIT) durchgeführt.

Für die *ex-situ* μ -CT wurde die Röntgenstrahllinie auf 14 keV Photonenenergie eingestellt und es wurde kein Decoder verwendet. Um die Phaseneffekte zu minimieren wurde die Probe

in 6 mm Abstand zur Vorderseite des Szintillators platziert. Die Mikroskopoptik wurde auf 10fach -Vergrößerung eingestellt, was zu einer effektiven Pixelgröße von 1,27 μm führte. Die Probe wurde über 180° gedreht und in $n = 1500$ Schritten von 0,12° mit einer Belichtungszeit von 2 s pro Projektion abgetastet.

Die *in-situ* Proben wurden bei 16 keV Photonenenergie in 900 Winkelschritten von 0,2° über eine 180° -Drehung gescannt. Es wurde eine kurze Distanz von 3 bis 5 mm zum Szintillator-Bildschirm gewählt und es wurde ein Decoder verwendet, um Kohärenz-Effekte zu minimieren. Die Projektionsbilder wurden mit einer Belichtungszeit von 700 ms mit einer 10fachen, optischen Vergrößerung aufgenommen, was zu einer Pixelgröße von 1,27 μm führte. Insgesamt wurde eine Scanzeit von ca. 4 Stunden pro Probe benötigt.

9.3 Vorgehensweise

Diese Ergebnisse stellen zur Alterungsstudie komplementäre Untersuchungen der pulverförmigen Katalysatoren dar. Um die ablaufenden Prozesse makroskopisch untersuchen zu können, wurde zur Optimierung des Bildgebungscontrasts ein Wabenkörper mit etwas höherer Pt-Beladung (4 Gew.-%) hergestellt und dieser dann unterschiedlichen Alterungsprozessen (4 h bei 750 °C, 950 °C) unterzogen. Die katalytische Aktivität in Bezug auf die CO-Oxidation wird mit den Ergebnissen der tomographischen Methoden korreliert, wodurch ein Einblick in realistische Vorgänge ermöglicht wird.

Die Synthese von Pt/ γ -Al₂O₃ wurde mittels der konventionellen IWI-Methode realisiert. Dazu wurde vorbehandeltes γ -Al₂O₃ ($m = 10$ g, 5 h bei 700 °C) mit einer 9 ml einer wässrigen Lösung von Hexachloroplatinsäure ($m = 1$ g, Sigma-Aldrich) beschichtet. Dabei entsprach die Lösungsmenge genau dem Porenvolumen der Al₂O₃-Trägersubstanz. Das resultierende 4 Gew.-% Pt/ γ -Al₂O₃-Pulver wurde für 12 h bei 80 °C getrocknet und für 2 h bei 500 °C in statischer Luft kalziniert.

Im zweiten Schritt wurde der Katalysator auf einen keramischen Cordierit-Monolith übertragen. Das Aufbringen des pulverförmigen Katalysators auf einen Wabenkörper ist im Folgenden beschrieben.

9.4 Monolithbeschichtung

Für diese Studie wurde ein Katalysator mit einer Platinbeladung von 4 Gew.-% verwendet. Aus einem kommerziell erhältlichen, unbeschichteten Wabenkörper aus Cordierit (Umicore) mit 400 cpsi (channels per square inch) wurde ein Bohrkern mit 2,1 cm Durchmesser und 2,5 cm Länge entnommen. Anschließend wurden 5 g der pulverförmigen Washcoats in einem Mörser fein gemahlen und mit einer geringen Menge demineralisierten Wasser zu einer Paste vermischt. Zu dieser Mischung wurden ca. 15 ml demineralisiertes Wasser und 0,75 ml Ludox[®] (40 Gew.-% SiO₂-Suspension), das als Bindemittel fungierte, hinzugefügt. Für eine gute Durchmischung wurde das Stoffgemisch für 10 Minuten im Ultraschallbad platziert. Mittels der „Dip-Coating“-Technik wurden die Monolithen in die gut durchmischte Suspension eingetaucht, herausgenommen und durch vorsichtiges Freiblasen der Kanäle von überflüssiger Lösung befreit. Der Trockenvorgang erfolgte mittels einer Heißluftpistole (ca. 120 °C). Der Prozess der Beschichtung wurde mehrmals wiederholt, bis die Probeladung auf dem Wabenkörper ca. 0,5 g betrug. Der getrocknete Wabenkörper wurde bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Schlussendlich wurden die Proben für 4 h bei 400 °C in 5 Vol.-% H₂ in N₂ konditioniert.

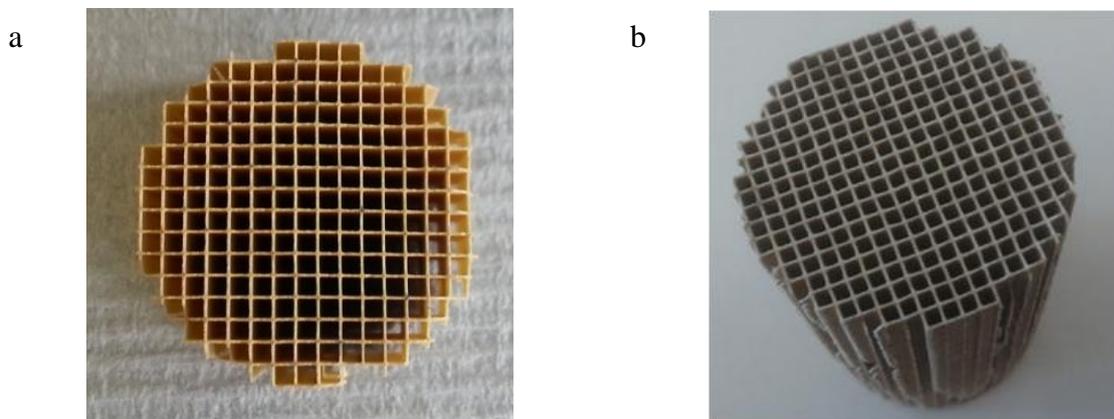


Abbildung 9-2: a) Unbeschichteter Bohrkern sowie b) mit Katalysatorsubstanz beschichteter monolithischer Wabenkörper.

9.5 Thermische Alterung

Bei Methoden, die erstmalig eingesetzt werden, wird anfangs nur eine geringe Anzahl an Parametern variiert, um einzelne Einflüsse eingehend untersuchen zu können. Folgend liegt das Augenmerk nur auf der Validierung der thermischen Behandlungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Einfluss unterschiedlicher Atmosphären (z.B. Alterung in Gegenwart von H₂O) kann bei späteren Studien erfolgen.

9.6 Katalytische Aktivität während der CO-Oxidation

Folgende Reaktionsbedingungen wurden für die katalytischen Aktivitätsmessungen gewählt: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in N₂ mit einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 30.000 h⁻¹. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9-3 dargestellt.

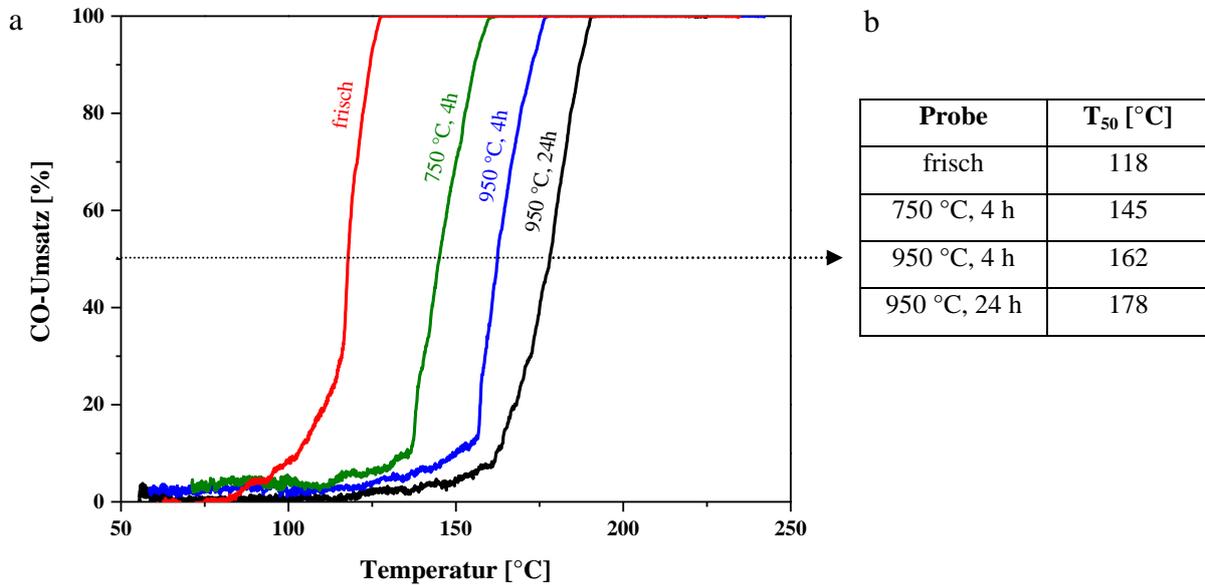


Abbildung 9-3: a) CO-Umsatzkurven der unterschiedlich behandelten Monolithen: frisch (rot; wurde vorreduziert bei 400 °C, 4 h mit 5 % H₂), 4 h bei 750 °C (grün) und 950 °C (blau) schließlich 24 h 950 °C (schwarz); b) Tabelle mit entsprechenden Light-Off-Temperaturen.

Analog zu den katalytischen Aktivitäten der Pt-Pulverkatalysatoren wurde bei monolithischen Katalysatoren ein ähnlicher Verlauf der CO-Umsatzkurven beobachtet. Auch hier ist die starke Exothermie der Reaktion deutlich ausgeprägt (steiler Anstieg des Umsatzes nach der Anspringtemperatur). Der Reaktionsbereich liegt zwischen 100 °C und 180 °C. Die frische Probe zeigte eine Light-Off-Temperatur von 118 °C und entsprach der T₅₀ des Pulverkatalysators der zuvor bereits vorgestellten Studie. Der Pt-Gehalt der Probe lag jedoch bei 4 Gew.-% anstatt bei 2 Gew.-% der Pulverkatalysatoren. Des Weiteren unterscheidet sich die Raumgeschwindigkeit (GHSV) und ist nur halb so groß wie für Pulverkatalysatoren (30.000 h⁻¹ vs. 60.000 h⁻¹). Aufgrund der Stofftransportlimitierungen in einem Monolithkanal ist es wichtig, dass die Kontaktzeit (Verhältnis Katalysatormasse zu Gesamtvolumen an Gasmischung) groß ist, sodass die Eduktgase ausreichend Zeit haben durch die Washcoatporen zu den aktiven Zentren der Pt-Spezies hindurchdiffundieren zu können, weswegen die Raumgeschwindigkeit reduziert wurde. Die thermische Behandlung bei 750 °C verursachte eine starke Deaktivierung des Katalysators. T₅₀ erhöhte sich um 27 °C und zeigte im Vergleich zu Pulverkatalysatoren einen viel stärker ausgeprägten Effekt. Der nächste Alterungsschritt bei 950 °C für 4 h bewirkte eine T₅₀-Erhöhung um weitere 17 °C. Wurde bei isothermer Temperatur die Alte-

rungsdauer von 4 h auf 24 h erhöht, so war eine weitere Verschiebung der Light-Off-Temperatur um den beinahe gleichen Betrag wie zuvor (16 °C) zu beobachten. Infolgedessen war nicht nur die Temperatur, sondern die Dauer der Alterung bei der Sinterung der Pt-Partikel von Bedeutung. Von Chan et al. wurde an DOC-Systemen ein starker Effekt der Deaktivierung in oxidativen Atmosphären beobachtet [193]. Der fortlaufende Deaktivierungsprozess bewirkte nach 96 h bei 950 °C eine Verschiebung der T_{50} in der CO-Oxidation. Somit kann die Zeit als weiterer für die Pt-Sinterung in oxidativen Atmosphären entscheidender Faktor identifiziert werden.

9.7 Charakterisierungsergebnisse

Vor der Beschichtung wurde die Pulverprobe eingehend charakterisiert, was an dieser Stelle nur als Zusatzinformation dienen soll [107]. Die mittels STEM erhaltene Pt-Partikelgrößen (> 400 Partikel gezählt) lagen bei einem mittleren Durchmesser von 1,5 nm mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung. Die mittels H_2 -Chemisorption bestimmte Dispersion der Pt-Partikel betrug 63 %. Die Alterung bei 950 °C für 24 h hat zu einer starken Sinterung der Pt-Partikel geführt, wobei anhand einer REM-Analyse (Rastertunnel-Elektronen-Mikroskopie) teilweise flache Pt-Einkristalle (ca. 5 μm) gefunden werden konnten [79]. Daraus resultiert ein kleines Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Pt-Spezies, womit die schlechte katalytische Leistung in Bezug auf die CO-Oxidation erklärt werden kann.

9.8 Mikro-Computer-Tomographie (μ -CT)

9.8.1 Ex-situ Studie

Um erste Erkenntnisse zu erlangen, wurden drei unterschiedlich behandelte Monolithe in einer ersten Messreihe ex-situ untersucht. Drei frisch beschichtete Monolithe, von denen einer reduktiv bei 400 °C für 4 h mit 5 % H_2 , einer hydrothermal mit 10 % H_2O bei 950 °C behandelt und einer verblieb im frischen Zustand (s. Abbildung 9-4) wurden untersucht. Schließlich wurde ein einziger Kanal aus jedem Wabenzylinder für die CT-Messungen extrahiert.

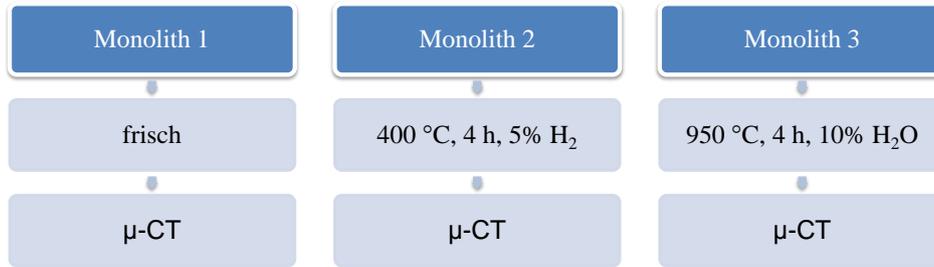


Abbildung 9-4: Überblick der untersuchten Proben im Rahmen der ex-situ Computer-Tomographie.

Durch einen tomographisch rekonstruierten Schnitt senkrecht zur Längskanalachse konnte ein vollständiger 1,4x1,4 mm² Kanal für jede Probe grafisch in Abbildung 9-5 dargestellt werden.

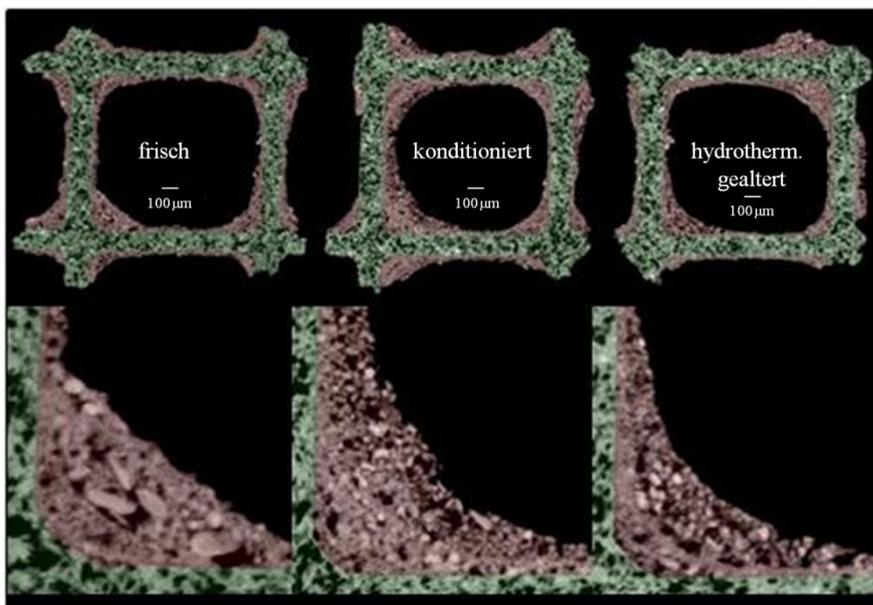


Abbildung 9-5: Drei verschiedene Wabenkanäle im frischen, konditionierten und hydrothermal gealterten Zustand. Obere Reihe: virtueller Schnitt senkrecht zur Längskanalachse; untere Reihe: Vergrößerung der unteren linken Ecke; entnommen aus [181].

Zur besseren visuellen Unterscheidung hat die Monolithwand einen grünen Farbton und der Washcoat ist rötlich gekennzeichnet. Der Cordierit ist in allen Fällen hoch porös und aufgrund des Herstellungsverfahrens (hohe Temperaturen) durch die Vorbehandlungen nicht beeinflusst. Demgegenüber konnten große Unterschiede beim Vergleich des Washcoats identifiziert werden. Es traten starke Variationen in den Schichtdicken und der Verteilung im jeweiligen Probenkanal auf. Zudem ist eine deutliche Unterteilung des Washcoats in zwei Schichten zu beobachten. Die untere Reihe der Abbildung zeigt vergrößerte Probenecken. Die erste Schicht in Wandnähe ist ziemlich glatt und kompakt, während die zweite, oben auf der ersten gelegen, weniger kompakt ist und aus größeren Körnern mit höherer Absorption und zahlreichen Hohlräumen besteht. Der Grund für diese Inhomogenität ist die zur Beschichtung ver-

wendete Methode des Dip-Coatings. Diese manuelle Methode zeigt Limitierungen in der Reproduzierbarkeit der Monolithproben. Ein weiterer Aspekt ist die eingeschränkte Ausnutzung der aktiven Spezies, die damit in den Kanalecken für die Reaktanden während der CO-Oxidation nicht erreichbar sind [194]. Die Gase werden durch die Stofftransportlimitierung zu der wandnahen Schicht beschränkt. Diese Tatsache kann durch eine explizite Doppelbeschichtung (mit einer inneren inaktiven und einer äußeren aktiven Schicht) gelöst werden.

Des Weiteren zeigt die frische Probe keine helleren Areale, die einer höheren Adsorption gleichzusetzen sind und deswegen einen Hinweis auf die Pt-Partikel geben könnten. Diese Beobachtung lässt sich durch die früheren Charakterisierungen der frischen Proben als Pulver, die eine hohe Dispersion (63 %) und kleine Pt-Partikel von 1,5 nm Durchmesser erklären. Die reduktiv konditionierte Probe dagegen zeigt kleine hellere Bereiche mit verkleinerter Körnung der Trägersubstanz. Schließlich kann in der hydrothermal gealterten Probe eine größere Anzahl an hellen Stellen gefunden werden, die zudem ein größeres Volumen als in der konditionierten Probe aufzeigen.

Aufgrund der Verwendung von drei unterschiedlichen Kanälen ist der Einfluss der Behandlungen schwierig zu interpretieren, da sich die Ausgangs- und Endsituation nicht untersuchen lassen und darum eine quantitative Aussage nicht möglich ist. Zu diesem Zweck wurde eine zweite Untersuchungsreihe mit einem einzigen Wabenkanal, der unter quasi *in-situ* Bedingungen Mikro-Computer-tomographisch untersucht wurde, durchgeführt.

9.8.2 Quasi *in-situ* Studie

Um die Veränderung einer bestimmten Probe aufgrund unterschiedlicher Vorbehandlungen präzise zu identifizieren und quantitativ zu bewerten, muss der Anfangs- und Endzustand bekannt sein. Zu diesem Zweck wurde die gleiche Probe (Einzelkanal) vor und nach der Behandlung durch die Tomographie untersucht. Da für die Alterung der Abgaskatalysatoren bei bis zu 950 °C kein geeigneter *in-situ* Ofen zur Verfügung stand, mussten die Thermalbehandlungen *ex-situ* mit einem herkömmlichen Ofen durchgeführt werden. Daher wird der Begriff „quasi *in-situ* Experiment“ verwendet (s. Abbildung 9-6).

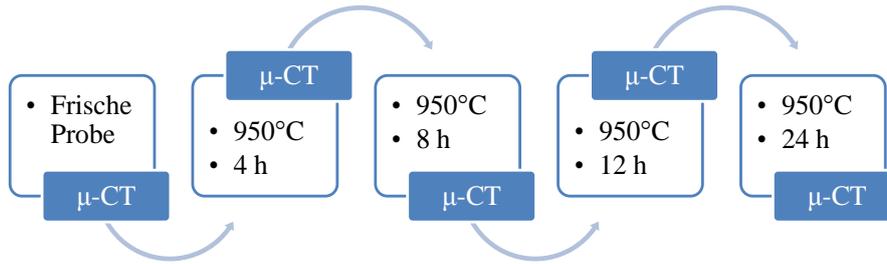


Abbildung 9-6: Darstellung des quasi *in-situ* Ansatzes.

Ein Einzelkanal eines frisch hergestellten Monolithen wurde einer Sequenz-Tomographie-Untersuchung mit thermischen *ex-situ* Zwischenbehandlungen unterzogen. Die für 4 h, 8 h, 12 h und 24 h bei 950 °C durchgeführte isotherme Alterung (Heizrate 20 °C min⁻¹) sollte Aufschlüsse über den Einfluss der Alterungsdauer liefern. Der wichtigste Teil während der Messungen war die richtige und sorgfältige Neuinstallation und Ausrichtung der Probe vor dem nächsten Tomographie-Scan. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9-7 illustriert.

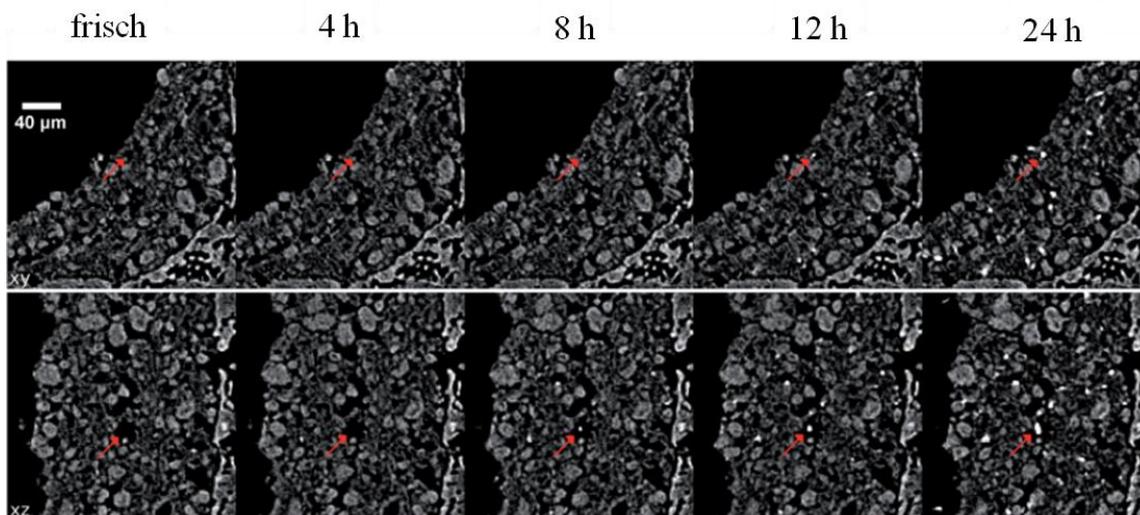


Abbildung 9-7: Virtuelle Querschnitte durch tomographische Rekonstruktionen für jeden Alterungsschritt bei 950 °C. Ansichten werden für Ebenen entlang der xy- (obere Reihe) und xz- (untere Reihe) Achsen dargestellt. Die Vergrößerung, der 40 μm Maßstab und die Graustufen sind für alle Schnittscheiben identisch. Rote Pfeile weisen auf Veränderungen der Partikelgröße hin; entnommen aus [79].

Zu sehen ist die gleiche Stelle des Kanals nach den jeweiligen Alterungsschritten. Die obere Reihe zeigt die Probe in der xy-Ebene und die untere Reihe in der xz-Ebene. Das Auftreten der hellen Punkte (höhere Absorption) als Funktion der Alterungsdauer kann visuell verfolgt werden. Es ist ersichtlich, dass die Anzahl und die Größe der Punkte stetig mit der Alterungsdauer zunehmen. Diese konnten als Pt-Partikel während des Sintervorgangs identifiziert werden. Die frische Probe zeigt nur wenige Pt-Partikel, was sich mit den Ergebnissen der *ex-situ* μ-CT Studie der frischen Probe deckt. Diese sind 1,5 nm klein (TEM) und homogen im

Washcoat verteilt. Nach 4 h bei 950 °C entstehen vorzugsweise in größeren Hohlräumen des Washcoats einige Pt-Partikel, die im Laufe der Alterung stetig an Volumen zunehmen. Dieser Wachstumsprozess entspricht der für Pt-Al₂O₃-Systeme gefundenen Ostwald-Reifung [195]. Somit ist Pt-Sinterung ein fortlaufender Vorgang und zeigt eine starke zeitliche Abhängigkeit bei isothermer Behandlung. Die Diffusion der Pt-Partikel in die Monolithwand wurde nicht beobachtet. In Bezug auf die Struktur der Trägersubstanz konnte eine interessante Beobachtung gefunden werden. Die Struktur und Porosität veränderte sich im Laufe der Alterungsschritte nicht. Damit ließ sich die hohe thermische Stabilität des Washcoats bestätigen. Jedoch zeigten komplementäre Untersuchungen der Pulverkatalysatoren mittels XRD die Anwesenheit von θ -Al₂O₃ nach 4 h bei 950 °C und nach 24 h bei derselben Temperatur waren sogar zwei Reflexe der α -Modifikation zu sehen, die eine wesentlich geringere BET-Oberfläche (5 m²g⁻¹) im Vergleich zur γ -Modifikation aufweist (Ergebnisse sind in der Dissertation von G. Hofmann zu finden [196]). Diese Strukturtransformation konnte mittels der im reinen Absorptions-Modus gemessenen μ -CT nicht nachgewiesen werden. Abhilfen können tomografischen Experimente im Fluoreszenz- oder Diffraktions-Modus schaffen.

Weiterhin wurde reines Al₂O₃-Trägermaterial auf einen Monolithen abgeschieden und tomographisch nach der Alterung bei 950 °C untersucht. Es zeigte sich eine durch die thermische Alterung bedingte Bildung von Rissen im Washcoat-Material, die im schlimmsten Fall zu einem schnellen Materialverlust im Kanal führen kann.

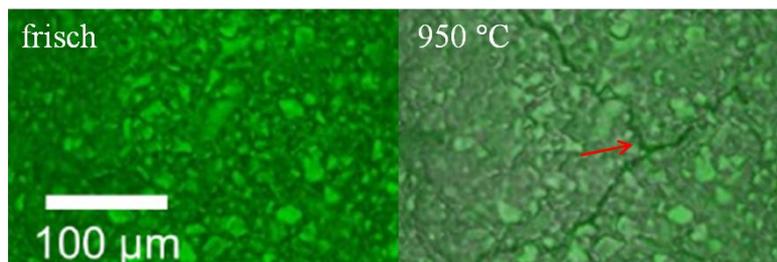


Abbildung 9-8: Kanalwand einer frischen reinen Al₂O₃ Probe (links) und Risse des Washcoats der thermisch behandelten (4 h bei 950 °C) Probe (rechts).

9.9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu monolithischen Pt-Katalysatoren

Diese Ergebnisse zeigen in erster Linie das erfolgreiche Einsetzen der Röntgen-Computertomographischen Analyse zur Beobachtung von Alterungsprozessen monolithischer DOC Katalysatoren auf der Makroskala. Anhand quasi *in-situ* μ -CT können gleiche Proben

nach Vorbehandlungen an bevorzugten Stellen analysiert werden, um repräsentative Aussagen über die Ergebnisse treffen zu können. Der größte Vorteil der μ -CT-Methode liegt dabei in der zerstörungsfreien Untersuchung von Proben.

Die ex-situ Untersuchungen der drei unterschiedlich behandelten Proben gaben wichtige Einblicke in die Washcoatbeschaffenheit. Sowohl die Beschichtungsdicke als auch die Porosität zeigten starke Unterschiede. Die keramischen Monolithwände des Wabenkanals wiesen überall die gleiche Beschaffenheit auf und konnten bei 950 °C als thermisch stabil identifiziert werden. Im Gegensatz wurde bei der reinen Trägerschicht unter diesen Bedingungen eine starke Rissbildung beobachtet, die Hinweise auf eventuelle Veränderungen in der Al_2O_3 -Struktur (Sintern der Al_2O_3 Partikel; Verlust der großen BET-Oberfläche) gaben. Die quasi *in-situ* Messungen deuten durch sichtbares Anwachsen großer Partikel eine Sinterung Pt-Spezies mittels Ostwaldreifung an. Die Sinterung hat sich als dynamischer Prozess, welcher bei isothermer Behandlung in oxidativer Umgebung stark von der Alterungsdauer beeinflusst war, herausgestellt.

Die Erkenntnisse dieser Untersuchungen können zur Verbesserung von Katalysatorherstellung und -design verwendet werden. Durch die Anwendung fortschrittlicher Präparationsmethoden können einheitlichere und reproduzierbarere Beschichtungsergebnisse für eine optimierte Katalysatorausnutzung erzielt werden. Verbesserte Stabilität und Haltbarkeit können durch die Einführung von Trägern erreicht werden, die weniger anfällig auf Sinterprozesse und Rissbildung sind. Darüber hinaus kann die Tomographie zur Charakterisierung von Mehrschichtkatalysatoren verwendet werden, um deren Struktur und die Position der aktiven Spezies aufzuklären, bei der Entwicklung optimierter Katalysatorsysteme Input und Feedback zum Katalysatordesign zu geben, um hochstabile und hochaktive Katalysatoren mit höherer Leistung zu erhalten.

Aufgrund der Verbesserung des Auflösungsvermögens (bis zu wenigen nm) werden von unserer Gruppe aktuell neue Mikro-Computer-Tomographie-Messungen durchgeführt, die noch tiefere Einblicke in die Prozesse bei der Alterung von monolithischen Katalysatoren ermöglichen. Die Korrelation zwischen Washcoatbeschaffenheit und katalytischer Performance in Bezug auf CO- und zusätzlicher NO-Oxidation unter Dieselaabgas-Bedingungen (die Ergebnisse wurden in dieser Studie nicht präsentiert) liefert essentielle Daten für die Modellierung solcher Prozesse.

Für die Etablierung der Methode als komplementäres Werkzeug bei der Entschlüsselung der Vorgänge im Mikro- und Makrobereich müssen zukünftig spezielle Meßzellen für *in-situ* Messungen entsprechend der Anwendung entwickelt werden.

KAPITEL V - BIMETALLISCHE KOMPOSITE

10 Bimetallische Platin und Palladium Katalysatoren³

10.1 Einleitung

Aufgrund des in vorhergehenden Kapiteln diskutierten Sinterns der geträgerten Pt-Partikel, das mit höheren Edelmetallverbrauch und somit höheren Kosten verbunden ist, kommen in Abgaskatalysatoren Legierungen aus Platin und Palladium zum Einsatz, da Palladium einerseits kostengünstiger und zudem die PtO₂-Bildung hemmen kann [197], wodurch sich die thermische Stabilität der Pt-Partikel erhöhen lässt. Solche bimetallicen Systeme zeigen zudem höhere katalytische Aktivität [27, 56, 198]. In dieser Hinsicht wurde ein starker Einfluss der Katalysatorzusammensetzung auf die Leistungsfähigkeit und Deaktivierung beobachtet [199]. Watanabe et al. [200] berichteten für ein Pt-Pd-Verhältnis von 3:1 eine niedrigere Light-Off-Temperatur in Bezug auf CO-Oxidation im Vergleich zu einem reinen Pt-Katalysator oder Pt-Pd-Katalysatoren mit einem 2:1- oder 1:1-Verhältnis. Eine weitere Studie hat im Gegensatz dazu gezeigt, dass sogar kleine Beimischungen von Pt zu einem Pd-Katalysator (Pt:Pd-1:4) die CO-Oxidation begünstigen [201]. Flammensynthetisierte Pt-Pd-Al₂O₃-Systeme wurden von Strobel et al. [56] in Bezug auf die Methanverbrennung untersucht, wobei ein positiver Einfluss des Platins auf die Thermostabilität und das Redox-Verhalten des Palladiums festgestellt werden konnte. Auch bei dem bimetallicen Pt/CuO/Al₂O₃-Katalysator, der mittels überkritischer Abscheidung hergestellt wurde, konnte ein positiver Einfluss auf die Aktivität in der CO-Oxidation beobachtet werden [59]. Bei der NO-Oxidation wurde von Graham et al. [197] über einen positiven Legierungseffekt von Pt und Pd berichtet. Für die NO-Oxidation wurde von Kaneeda et al. [202] folgende Aktivitätsreihe der Edelmetallkatalysatoren geträgert auf Al₂O₃ aufgestellt: Pt-Pd > Pt >> Pd und für die Metalldispersion gilt: Pd > Pt-Pd > Pt. Die Bildung von homogenen Legierungen, bimetallicen Clustern neben PdO oder Kern-Schale-Pt-Pd-Nanopartikeln mit Pd-Anreicherung an der Oberfläche wurde in verschiedenen Studien beschrieben [203-207]. Dementsprechend wurden auch große Variationen in der katalytischen Aktivität gefunden, die zu einer starken Debatte über die Synergie zwischen Pt und Pd führten [197].

³ Die Ergebnisse dieses Kapitels sollen in folgender Publikation veröffentlicht werden:

E. Ogel, A. Fischer, M. Casapu, H.W.P. Carvalho, M. Türk, J.-D. Grunwaldt, "Bimetallic catalysts prepared by novel preparation methods for CO/NO oxidation", *in Vorbereitung*.

Eine der Herausforderungen beim Umgang mit bimetallic Pt-Pd-Katalysatoren ist die Synthese von eher kleinen Edelmetallpartikeln mit definierter Partikelgrößenverteilung und einer möglichst homogenen Mischung beider Komponente. Auf der anderen Seite sollte die Bildung von monometallischen Partikeln verhindert werden.

10.2 Vorgehensweise

In der vorliegenden Studie liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung des Einflusses der Herstellungsmethode auf die Bildung von Pt-Pd-Bimetallpartikeln und folglich auf der resultierenden katalytischen Aktivität bei der CO- und NO-Oxidation und insbesondere der CO/NO-Oxidation. Besonderes Augenmerk wurde auf die daraus resultierenden Variationen der Aktivität gelegt. Zusätzlich wurden für diese Untersuchung die monometallischen Pt/Al₂O₃ und Pd/Al₂O₃ Proben als Referenzkatalysatoren hergestellt. Neben der konventionellen Trockenimprägnierung von Nitrat- oder Acetylacetonat-basierten Edelmetall-Vorläufern wurden wieder neue Methoden wie die Flammen-Sprüh-Pyrolyse [208] und die überkritische Abscheidung [60] getestet. Zyklische Zünd/Extinktions-Messungen wurden in einem Festbettreaktor unter Modellgasbedingungen durchgeführt (s. Tabelle 10-7). Tabelle 10-1 gibt eine Übersicht über die hergestellten Katalysatoren und die jeweils verwendete Synthesemethode.

Tabelle 10-1: Überblick über die für die bimetallic Studie verwendeten Katalysatoren, mit * markierte Katalysatorsysteme wurden in einer früheren Arbeit [209] bereits vorgestellt und dienen an dieser Stelle als Referenzproben.

Katalysator	Präparation und Edelmetall-Vorläufer
Pt-Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Nitrat	IWI, Pt(NO ₃) ₂ und Pd(NO ₃) ₂
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -Nitrat	IWI, Pt(NO ₃) ₂
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -Nitrat	IWI, Pd(NO ₃) ₂
Pt-Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -AcAc	WI, Pt(acac) ₂ und Pd(acac) ₂
Pt-Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -SC*	SFRD, Pt(cod)(Me) ₂ ; Pd(cod)(Me) ₂
Pt-Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -FSP*	FSP, Pt(acac) ₂ ; Pd(acac) ₂ ; Al(acac) ₃

Die Katalysatoren aus einer früheren Studie wurden von Anna Fischer am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie im Rahmen ihrer Diplomarbeit [209] hergestellt und wurden teilweise erst in dieser Studie katalytisch untersucht und auch charakterisiert. Sie dienen als Referenzproben und werden daher nicht vollständig vorgestellt.

10.3 Synthese

Um die Wirkung verschiedener Vorläuferverbindungen auf die Teilchengröße und Zusammensetzung zu untersuchen, wurden zwei Vorläuferverbindungen für die IWI-Proben benutzt. Die Präparation der bimetallicen Komposite erfolgte unter Verwendung von entweder Pt- bzw. Pd-Nitrat oder Pt- bzw. Pd-bis-Acetylacetonat. Im Falle der monometallicen Katalysatoren wurden Nitrat-Vorläuferverbindungen der entsprechenden Edelmetalle benutzt. Es wurde stets eine wässrige Lösung (bzw. für den AcAc-Vorläufer Aceton) für die Imprägnierung des bei 700 °C für 5 h vorbehandelten γ -Al₂O₃-Trägers (Puralox SCFA-230 von Sasol) verwendet. Alle Syntheseschritte entsprechen dem bereits im Kapitel 8.2 für monometalliche Systeme beschriebenen Ablauf. Nach der Imprägnierung wurden die resultierenden Pulver bei 80 °C für 12 h getrocknet und in statischer Luft bei 500 °C für 5 h kalziniert. Die reduktive Vorbehandlung wurde mittels 5 % reinem H₂ in N₂ bei 400 °C für 4 h realisiert.

Der bimetalliche SFRD-Katalysator wurde unter Verwendung von Dimethyl (1,5-Cyclooctadien) Platin(II) und Pd(II)-Hexafluoroacetylacetonat Vorläuferverbindungen und des γ -Al₂O₃-Substrats (Puralox SCFA-230 von Sasol, wie bei IWI verwendet) in einen rostfreien Stahlreaktor (V = 49 cm³) in zwei separate offene Gefäße gefüllt. Nach der Evakuierung wurde das System in überkritischem CO₂ bei 15,5 MPa und 80 °C für 20 h behandelt. Die in CO₂ gelösten Edelmetall-Vorläuferverbindungen wurden auf dem Substrat adsorbiert. Im nächsten Schritt wurde dem System isobar und isotherm 5 vol% H₂ (im Überschuss) zugesetzt, und die Mischung für weitere 2 h bei 15,5 MPa und 80 °C gehalten, um die Edelmetall-Vorläufer in ihre Metallform umzuwandeln. Schließlich wurde das System langsam entspannt und auf Umgebungsbedingungen abgekühlt.

10.4 Charakterisierungsergebnisse

Die Katalysatoren wurden unter Verwendung von BET, Röntgenbeugung und Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenstrahlung zur lokalen Analyse der Pt- und Pd-Konzentration charakterisiert. Für ausgewählte Proben wurde *in-situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Pd K-Kante an der schweizerisch-norwegischen Strahllinie (SNBL, BM31) des ESRF (Grenoble, Frankreich) durchgeführt.

Die Untersuchung der spezifischen Oberfläche ergab, dass alle Proben wie erwartet die identische Größe von 165 m²g⁻¹ vorweisen, aufgrund der Verwendung derselben Trägersubstanz γ -Al₂O₃ (Puralox SCFA-230 von Sasol). Die Referenzprobe, die mit Flammen-Sprüh-Pyrolyse

hergestellt wurde, zeigte ebenfalls wie erwartet eine signifikant höhere spezifische Oberfläche von $236 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Tabelle 10-2 gibt eine Zusammenfassung des Pt- und bzw. des Pd-Gehalts, bestimmt mittels ICP-OES, und daraus resultierende Pt zu Pd Mol-Verhältnisse sowie die BET-Oberflächen der untersuchten Katalysatoren wieder. Die resultierende Pt:Pd-Mol-Verhältnisse lagen für Pt-Pd-AcAc und -FSP Katalysatoren bei 2:1, für Pt-Pd-SC bei 2:1 und für Pt-Pd-Nitrat bei 1,5:1.

Tabelle 10-2: Überblick des Edelmetallgehalts, des Mol-Verhältnisses und der spezifischen Oberfläche der untersuchten Katalysatoren.

Katalysator	Pt [Gew. %]	Pd [Gew. %]	Mol-Verhältnis Pt:Pd	BET-Oberfläche [m^2g^{-1}]
Pt-Pd-Nitrat	1,4	1,9	1,5:1	165
Pt-Nitrat	2,7	-	-	165
Pd-Nitrat	-	4,1	-	164
Pt-Pd-SC*	0,5	0,4	2:1	164
Pt-Pd-AcAc	0,8	0,8	2:1	165
Pt-Pd-FSP*	0,7	0,7	2:1	236

Die Ergebnisse der XRD-Messungen sind in Abbildung 10-1 dargestellt. Im Pulverdiffraktogramm werden drei mittels Nitrat-Vorläufer imprägnierte Katalysatoren gezeigt. Die Zuordnung der Beugungsreflexe erfolgte anhand der in der Datenbank des Joint Committee for Powder Diffraction Standards für Pt, Pd und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vorhandenen Beugungsmuster. Der Nachweis der Kristallstrukturen des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnte für alle Proben realisiert werden. Allerdings sind die Reflexe verbreitert und haben zudem eine niedrige Reflexintensität. Die Variation der Intensitäten relativ zueinander kann durch eine andere Syntheseroute begründet werden, da das unterschiedlich stark ausgeprägte Wachstum in verschiedene Richtungen des Kristalls die Reflexintensitäten und -halbwertsbreiten beeinflusst. Sowohl beim monometallischen Pt- als auch Pd-Katalysator sind charakteristische Reflexe für metallisches Pt bzw. Pd zu sehen. Diese Tatsache ist auf das Vorhandensein größerer Partikel hinzudeuten. Vergleicht man die bimetallische Pt-Pd-Nitrat Probe mit den monometallischen Analogons, so zeigt sie Reflexe für beide Edelmetalle (s. Abbildung 10-1). Erwähneswert ist auch, dass weitere Pt und Pd-Reflexe in den selben Bereichen liegen, deswegen überlappen und auch von Trägerreflexen bedeckt werden, was die Identifikation erschwert. Aufgrund eingehender Untersuchung der Nanopartikel der bimetallischen Proben

mit STEM und EDX-Linie-Scans wurde auf Kristallitgrößenberechnung nach der Scherrer-Gleichung verzichtet. Jedoch wurde die Kristallitgröße für monometallische Katalysatoren Pt-Nitrat (Pt-Reflexe bei $2\theta = 45,8^\circ$) und Pd-Nitrat (Pd-Reflex bei $2\theta = 40,1^\circ$) berechnet. Bei der Berechnung der Partikelgröße wurde der instrumentell bedingte Anteil der Reflexverbreiterung berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10-3 dargestellt und zeigen das Vorhandensein kleiner Pt-Partikel für Pt-Nitrat (~ 5 nm). Im Gegensatz dazu wurde für Pd-Nitrat eine Kristallitgröße von ca. 140 nm bestimmt.

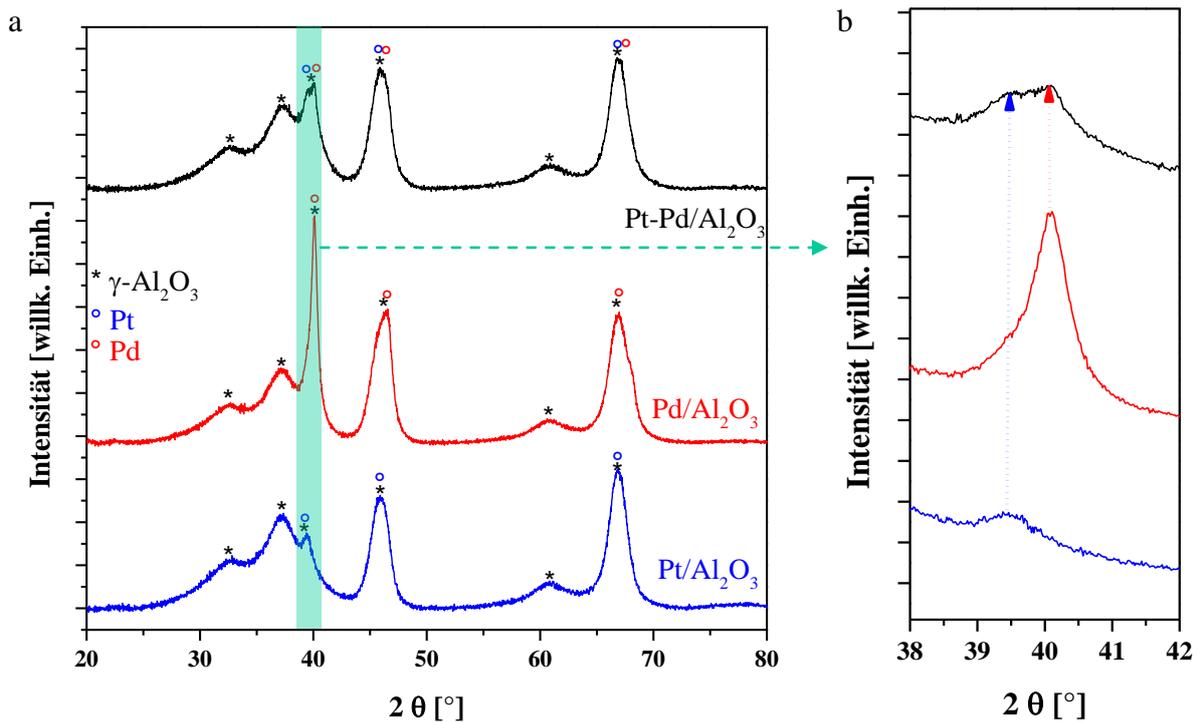


Abbildung 10-1: a) Pulverdiffraktogramme von mittels Nitrat-Vorläuferverbindungen imprägnierten Katalysatoren; oben: 1,4 Gew.-% Pt- 1,9 Gew.-% Pd-Nitrat, Mitte: 4,1 Gew.-% Pd-Nitrat, unten: 2,7 Gew.-% Pt-Nitrat (* = γ -Al₂O₃, ° = Pt-Reflexe, ◦ = Pd-Reflexe); b) grün-markierter Ausschnitt von $2\theta = 38-42^\circ$.

Tabelle 10-3: Mittels Scherrer-Gleichung ermittelte Pt-bzw. Pd-Kristallitgröße von mit Nitratvorläufer imprägnierten monometallischen Proben.

Katalysator	Edelmetall	Reflex bei 2θ [°]	hkl	Kristallitgröße [nm]
Pt-Nitrat	Pt	45,8	200	5
Pd-Nitrat	Pd	40,1	111	140

Eine ausführliche Analyse der Partikelgröße und Partikelzusammensetzung wurde mittels HAADF-STEM und EDX für zwei Kompositkatalysatoren realisiert (Dr. Radian Popescu, LEM, KIT). Im Folgenden werden die Ergebnisse für den Pt-Pd-Nitrat- und den Pt-Pd-AcAc Katalysator vorgestellt. Abbildung 10-2 zeigt chronologisch die in ihrer Größe zunehmenden

bimetallischen Partikel und die mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung der Pt-Pd-Nitrat Probe.

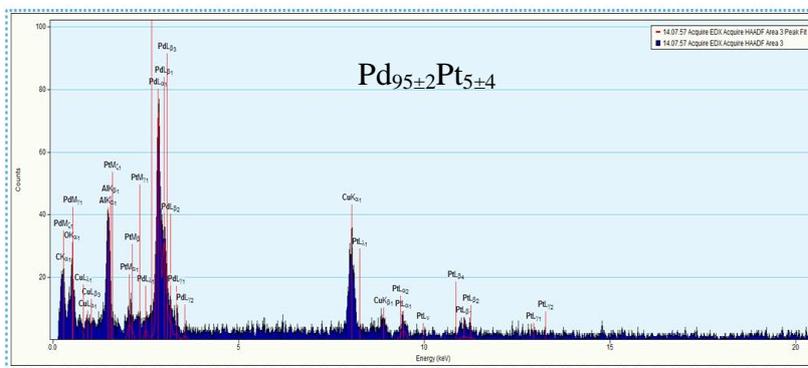
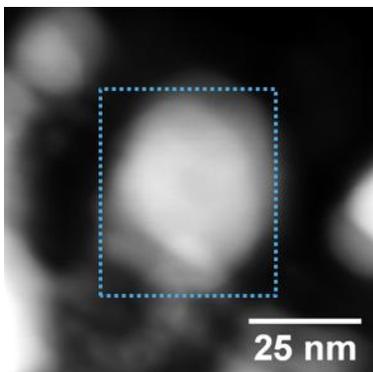
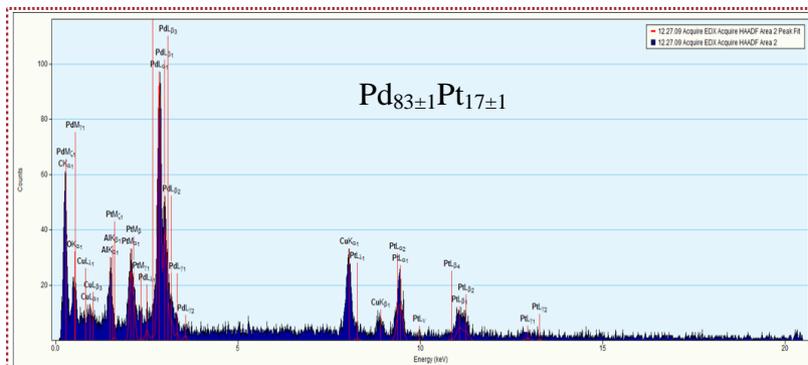
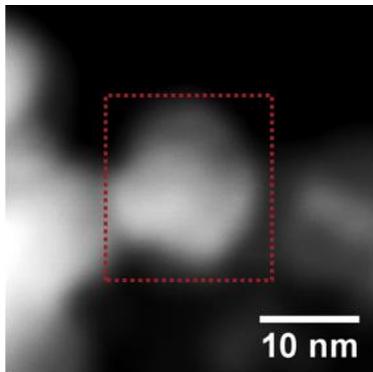
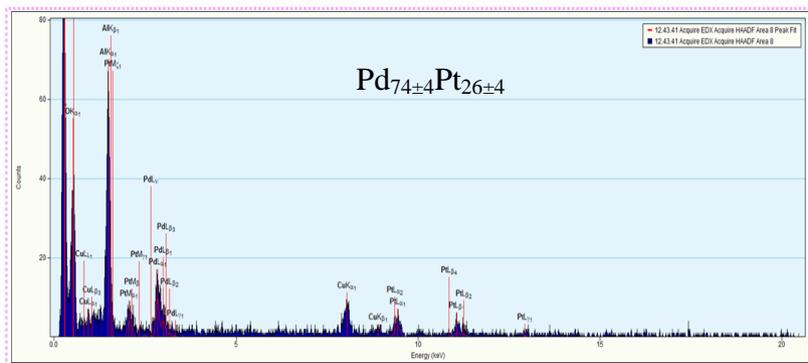
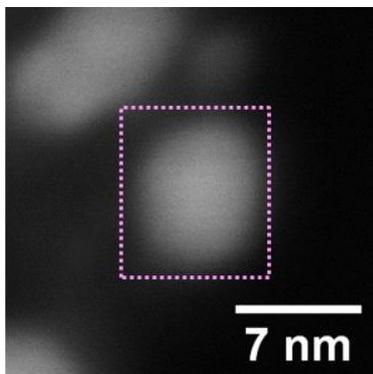
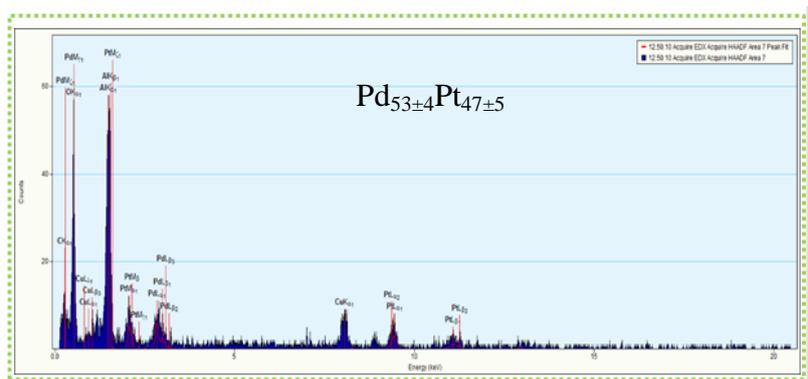
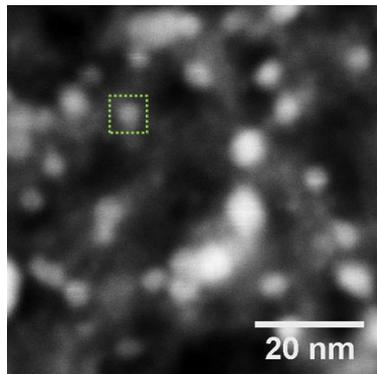


Abbildung 10-2: HAADF-STEM-Aufnahme der Nanopartikel des bimetallichen Pt-Pd/Al₂O₃-Nitrat Katalysators und deren chemische Komposition resultierend aus den EDX-Daten. Mit dem Wachstum der NP wird auch der Pd-Gehalt höher.

Zu diesem Zweck wurden 61 Partikel analysiert. Die Edelmetallzusammensetzung des Mischkatalysators ist stark von der Größe der einzelnen Partikel abhängig. Die meisten der gefundenen (38 %) Pd-Pt-Nanopartikel (NP) waren sehr klein mit einem mittleren Durchmesser (D_m) von 5 nm und mit einer durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung (durch EDX-Bereichsscan bestimmt) von etwa Pd-50 % zu Pt-50 %. Somit zeigen 5 nm Partikel eine perfekte 1:1-Legierung. Weiterhin zeigten 36 % der untersuchten Pd-Pt-Nanopartikel mit D_m von 10 nm eine durchschnittliche chemische Zusammensetzung von $Pd_{74\pm 2}Pt_{26\pm 3}$ (vgl. Abbildung 10-2). Diese Partikel zeigen eine eindeutige Kern-Schale-Struktur mit einer 1-2 nm dicken reinen Pd-Schale und einem Kern mit der Dimension von $D \sim 8$ nm und $Pd_{60}Pt_{40}$ chemischer Zusammensetzung. Außerdem sind 18 % der untersuchten Pd-Pt-NP groß, mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm und durchschnittlicher chemischer Zusammensetzung aus dem EDX-Bereichsscan von $Pd_{85\pm 1}Pt_{15\pm 2}$. Die Kern-Schale-Struktur, die sich daraus ergibt zeigt eine 2-3 nm dicke reine Pd-Schale und einen Kern mit einer Größe von $D \sim 14$ nm und einer chemischen Zusammensetzung von $Pd_{75}Pt_{25}$. Schließlich waren 8 % der NP des Pt-Pd-Nitrat Katalysators größer 25 nm und bestanden fast ausschließlich aus reinem Pd ($Pd_{95\pm 4}Pt_{5\pm 5} \sim Pd_{100}$). Reine Pt-Partikel konnten nicht nachgewiesen werden. Somit ist die wesentliche Erkenntnis aus der Partikelmorphologieanalyse, dass diese Probe Partikel mit sehr heterogenem Charakter zeigt, und dass der Pd-Gehalt von der Größe der Partikel abhängt. Des Weiteren impliziert dies, dass nur Pd als katalytisch aktive Stelle fungieren kann.

Anhand der EDXS-Analysen konnte ein Strukturmodell für die Nanopartikel abgeleitet werden. In Abbildung 10-3 sind die Strukturmodelle zweier Nanopartikel des bimetallichen Pt-Pd/ Al_2O_3 -Nitrat Katalysators dargestellt. Die Bildsequenz zeigt zuerst die HAADF-STEM-Aufnahmen des entsprechenden Partikels und die EDX-Scan-Richtung. Der EDX-Linien-Scan zeigt graphisch die Edelmetall-Anteile entlang des Partikelquerschnitts, wodurch sich darauf basierend ein Strukturmodell des Partikels entwerfen lässt. Beide Partikel zeigen eine Kern-Schale-Struktur mit einer reinen Pd-Schale. Jedoch zeigt der größere beider Partikel eine dickere Schale. Die Kerne zeigen keine Legierung, sondern sind in beiden Fällen mit Pd angereichert (s. Abbildung 10-3). Morlang et al. berichteten erst nach einer hydrothermalen Behandlung über eine Pd-Anreicherung in der Schale der Pt-Pd-Legierungspartikel [203].

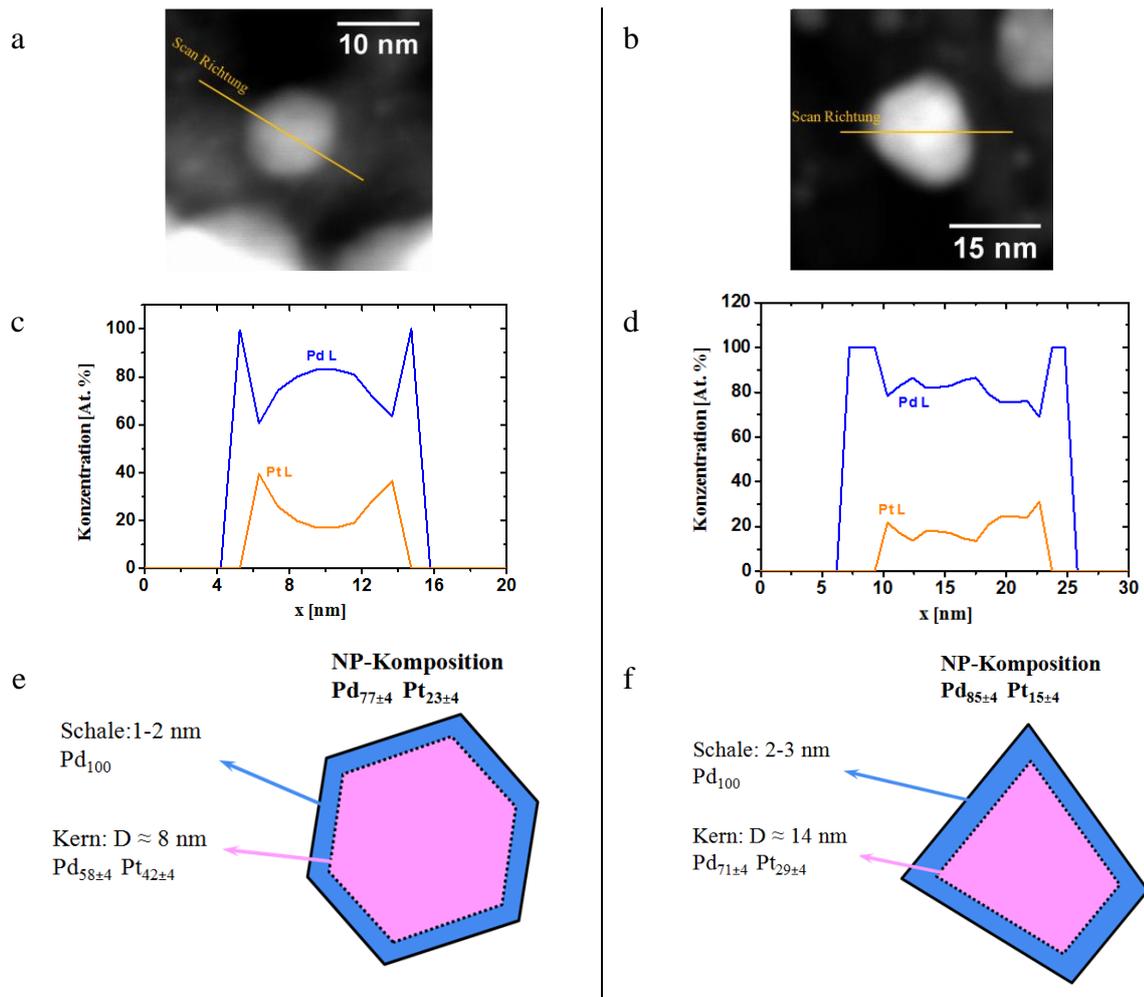


Abbildung 10-3: Strukturmodell zweier Nanopartikel abgeleitet von EDXS-Analysen eines bimetallichen Pt-Pd/Al₂O₃-Nitrat Katalysators; a) und b) HAADF-STEM-Aufnahmen der Nanopartikel; c) und d) EDX-Linienscans; e) und f) Strukturmodelle mit Angaben zur genauen Zusammensetzung der Schale (in beiden Fällen 100 % Pd) und des Kernes (Pd_{58±4}Pt_{42±4} bzw. Pd_{71±4}Pt_{29±4}).

Analoge Untersuchungen wurden mit einer weiteren imprägnierten Probe durchgeführt, um den Einfluss der Vorläuferverbindung zu evaluieren. Die Ergebnisse für die Pt-Pd-AcAc-Probe können im Anhang unter Kapitel 15.2 Abbildung 15-1 gefunden werden. HAADF-STEM-Bilder zeigen die Hauptpräsenz von sehr kleinen Pt-Pd-NP mit $D_m = 4-6$ nm. Die chemische Zusammensetzung solch kleiner NP wurde durch EDX-Bereichsscan bestimmt (neben EDX-Linien von Pd und Pt wurden auch EDX-Linien von C und Cu aus dem Film und Gitter sowie aus Al und O aus dem Al₂O₃-Träger beobachtet). Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von isolierten kleinen Pd-Pt-NP zeigt im Gegensatz zu der Pt-Pd-Nitrat-Probe einen hohen Anteil an Pd mit einer mittleren Zusammensetzung von Pd_{90±6}Pt_{10±5}. Der EDX-Bereichs-Scan von einem großem Bereich, der keine großen Nanopartikel zeigt (mit rotem Rahmen auf dem HAADF-STEM-Bild in Abbildung 15-1 markiert), wurde verwendet, um die durchschnittliche Zusammensetzung der kleinen Pd-Pt-NP innerhalb der Markierung zu bestimmen. Alle NP zeigten ein Pd-Pt-Verhältnis von 9:1.

Weiterhin wurden große Pd-Pt-Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm gefunden. EDX-Linien-Scans zeigen, dass diese Nanopartikel eine Kern-Schale-Struktur mit einer dünnen legierten Schale mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Pd}_{25}\text{Pt}_{75}$ ($\text{Pd}_1:\text{Pt}_3$) und einem nahezu reinen Pt-Kern $\text{Pd}_5\text{Pt}_{95}$ aufweisen (vgl. Abbildung 10-4a). Des Weiteren konnten sehr große Pd-Pt-NP mit Durchmessern von bis zu 90 nm beobachtet werden. Analog zu großen Teilchen wurde eine Kern-Schale-Struktur, mit einer legierten Schale aus einem Pd_1Pt_3 -Verhältnis und einem reinen Pt-Kern, identifiziert (vgl. Abbildung 10-4b).

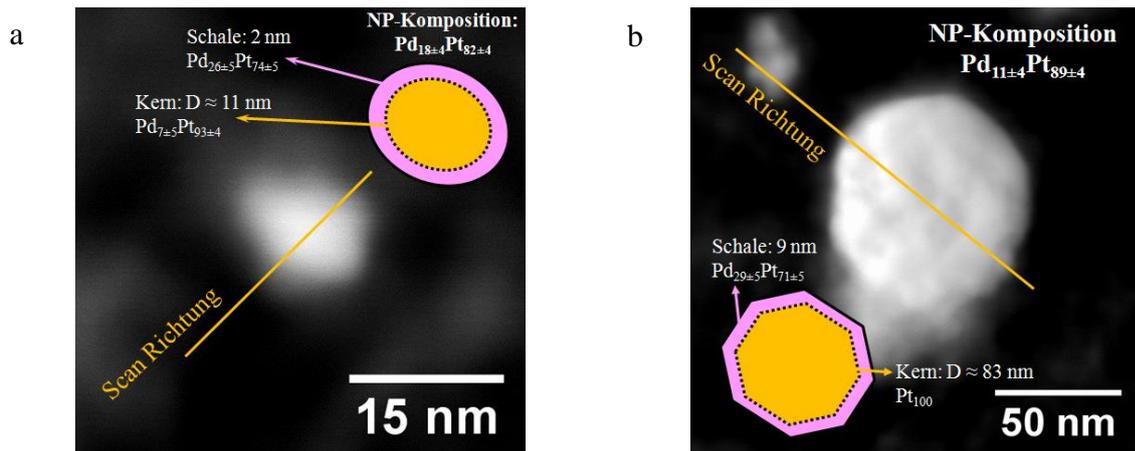


Abbildung 10-4: HAADF-STEM-Bilder von a) großen Pd-Pt Nanopartikeln (13 nm) b) sehr großen (100 nm) Pd-Pt Partikel und der aus EDX-Scan resultierenden chemischen Zusammensetzung der Pt-Pd-AcAc-Probe.

Fazit der Ergebnisse der Pt-Pd-AcAc-Probe zeigt dagegen, dass innerhalb kleiner Pd-Pt-NP der Pt-Gehalt mit zunehmender Partikelgröße rasch zunimmt: Nanopartikel, die durch $D_m = 6$ nm charakterisiert sind, haben eine chemische Zusammensetzung von $\text{Pd}_{90}\text{Pt}_{10}$, während Partikel mit $D > 15$ nm bereits $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{80}$ haben. Dann ändert sich die NP-Zusammensetzung mit weiterer Zunahme der Größe nur wenig und erreicht $\text{Pd}_{10}\text{Pt}_{90}$ für sehr große Partikel mit einem Durchmesser bis zu 100 nm.

Für einen besseren visuellen Vergleich wurden diese Ergebnisse in einer Grafik dargestellt, die die Partikeldurchmesser der einzelnen Partikel gegen den atomaren Pd-Anteil [%] illustriert. Abbildung 10-5 zeigt, dass viele kleine legierte 5 nm-NP, wenige Partikel mit einem immer höher werdenden Pd-Anteil und schließlich nur wenige isolierte große Pd-Partikel in der Pt-Pd-Nitrat-Probe vorliegen.

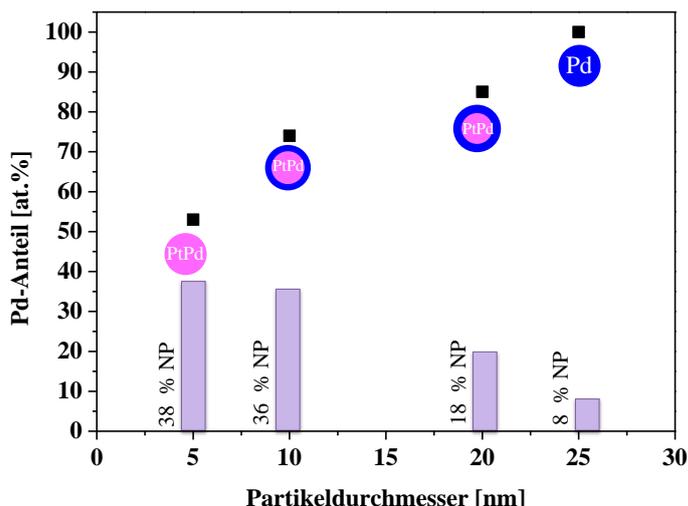


Abbildung 10-5: Partikelzusammensetzung des bimetallichen Pt-Pd-(1,5:1)-Nitrat Katalysators (HAADF-STEM- und EDX-Untersuchung an 61 Nanopartikeln); untere Balken zeigen die prozentuale Anzahl der untersuchten Partikel.

Dementgegen hat die Pt-Pd-AcAc-Probe reine 5 nm-Pd-Partikel. Die genaue Anzahl der untersuchten Partikel wurde nicht angegeben. Einige 20 nm große Partikel haben eine Kern-Schale-Struktur mit einer legierten Schale und einem reinen Pt-Kern. Diese Zusammensetzung zeigen auch sehr große Partikel von bis zu 100 nm. Die flammensynthetisierte Pt-Pd-Probe zeigt einen ähnlichen Trend und dient an dieser Stelle als zusätzlicher Vergleich (vgl. Abbildung 10-6b).

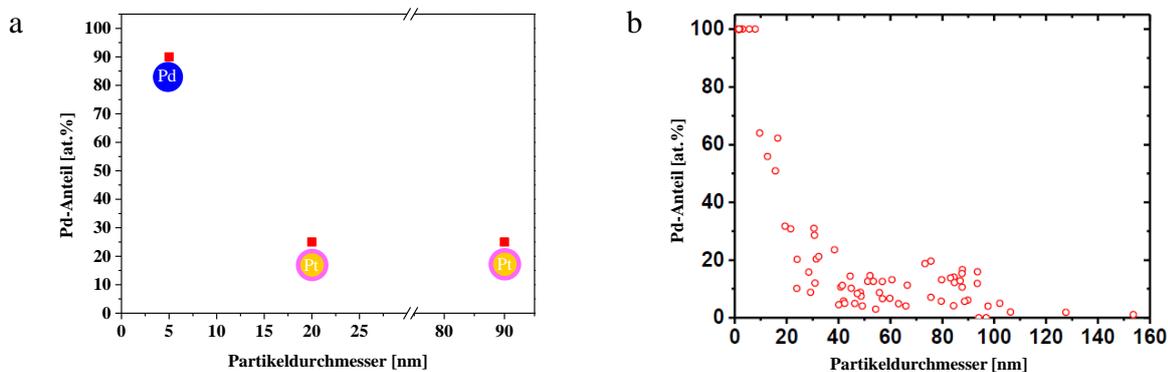


Abbildung 10-6: a) Partikelzusammensetzung des bimetallichen Pt-Pd-(2:1)-AcAc Katalysators und zum Vergleich b) Pd-Anteil von Pt-Pd-FSP Katalysator (aus HAADF-STEM- und EDX-Untersuchung).

Auch diese Probe zeigt für sehr kleine Partikel reines Pd und mit Zunahme der Größe der Partikel reduziert sich der Pd-Anteil, bis bei sehr großen Partikeln von > 100 nm reine Pt-Partikel vorzufinden sind. Obwohl sich die Präparationsmethoden sehr unterscheiden und für monometallische komplett unterschiedliche Pt-Partikelgrößenverteilung zeigen, scheinen sie für bimetalliche Gemischkomposite identische Partikelmorphologien zu liefern.

10.4.1 *In-situ* Studie

Die *in-situ* Studie wird an dieser Stelle exemplarisch an drei Katalysatoren vorgestellt. Bimetallische Katalysatoren wurden durch Trockenimprägnierung mittels Nitrat-Vorläuferverbindungen und eins mittels überkritischer Abscheidung in CO₂ hergestellt. Zum Vergleich stand monometallischer trockenimprägnierter Pd-Nitrat-Katalysator. Der experimentelle Aufbau umfasste einen 1 mm Quarzkapillarreaktor, der mit 6-9 mg des unverdünnten Katalysator der 100-200 µm Siebfraktion beladen und von beiden Seiten mittels Glaswolle im Rohr fixiert wurde und einen Heißluft-Ofen. Anhand zweier Thermoelemente, eines am Austrittspunkt der Luft und das zweite direkt unter der Kapillare angebracht, wurde die Temperaturregelung realisiert. Die Messungen fanden an der SNBL BM31 Strahllinie am ESRF Synchrotron (Grenoble, Frankreich) statt. Die Proben wurden an der Pd-K Kante (24350 eV) in einem Energiebereich von 24250-25250 eV in 1 eV-Schritten in 160 s, nach folgendem Messablauf gemessen (Abbildung 10-7):

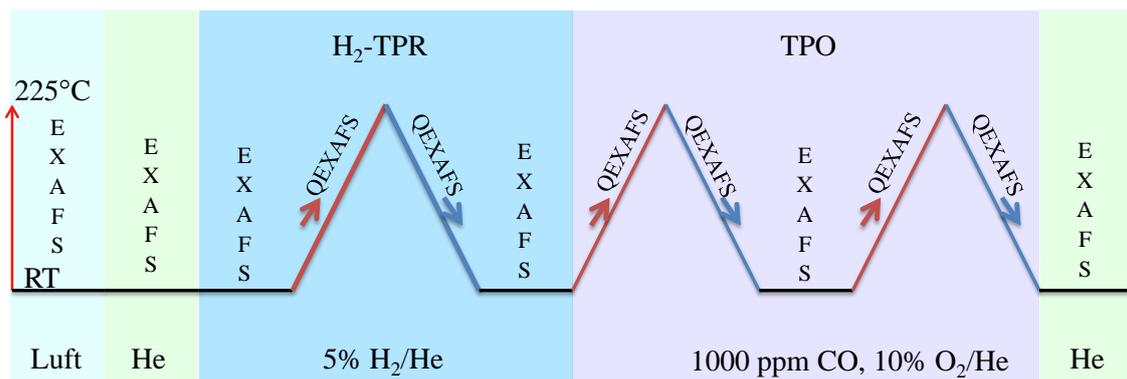


Abbildung 10-7: Messablauf der *in-situ* Experimente.

Für die *in-situ* Experimente wurden von dem Katalysator zunächst bei Raumtemperatur (RT) in Luft und in He XAS-Spektren aufgenommen, und anschließend Spektren in reduzierender (5 % H₂ in He) Atmosphäre. Dabei wurde eine H₂-temperaturprogrammierte Reduktion (H₂-TPR) durchgeführt. Dafür wurde mit einer Heizrampe von 5 °Cmin⁻¹ auf 225 °C erhitzt und wieder abgekühlt. An dieser Stelle wurde das EXAFS-Spektrum aufgezeichnet. Anschließend wurde auf die Gasmischung der CO-Oxidation gewechselt (1000 ppm CO; 10 % O₂; He), auf 225 °C erwärmt und dabei schnelle Spektren um die Kante aufgenommen. Dazu wurde der Monochromator kontinuierlich gescannt (sogenannter quick scanning EXAFS-Modus [210], der zu QEXAFS-Spektren führt). Nach erstem Zyklus erfolgte die Aufnahme eines EXAFS-Spektrums bei RT. Danach folgte bei gleichen Bedingungen der zweite Zyklus. Für die H₂-TPR wurde ein Gesamtfluss von 25 mlmin⁻¹ und für die TPO-Experimente einer von 50 mlmin⁻¹ gewählt.

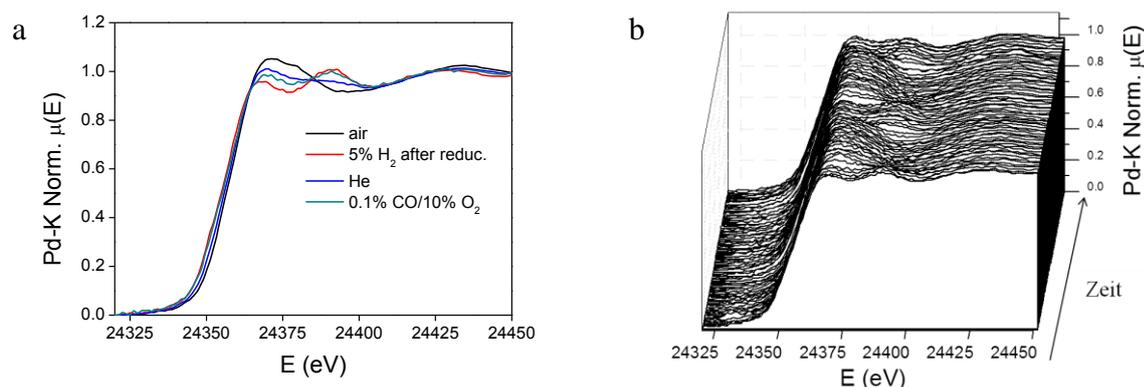


Abbildung 10-8: XANES-Spektren an der Pd K-Kante des Pt-Pd-Nitrat Katalysators a) XANES-Spektren unter unterschiedlichen Atmosphären bei Raumtemperatur (RT) aufgenommen; b) zyklische (2) temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in He; Gesamtfluss: 50 ml min⁻¹; Heizrate 5 °Cmin⁻¹.

In Abbildung 10-8a sind die Ergebnisse der XANES-Spektren bei Raumtemperatur (RT) in unterschiedlichen Atmosphären gezeigt. Dabei waren die Whiteline Intensitäten unterschiedlich stark ausgeprägt. In reiner Luft war die Pd-Spezies dieser Probe mehr oxidiert, als in reiner He-Atmosphäre. Wiederum bedingte der Wechsel auf die Reaktionsgasmischung die Abnahme der Whiteline-Intensität, bis bei reduzierenden Bedingungen Pd in Oxidationsstufe 0 vorlag. Die Durchführung der temperaturprogrammierten CO-Oxidation (TPR) zeigt Abbildung 10-8b. Hier wird ersichtlich, wie sich die Whiteline während der Reaktion in Temperaturabhängigkeit ändert. Somit offenbarte die *in-situ*-Messung, dass Pd sich nicht in einer bestimmten Oxidationsstufe während der Reaktion befindet, sondern sich dynamisch und zyklisch mit der Temperatur von der reduzierten Form in die oxidierte ändert. In Abbildung 10-9 sind entsprechende Ergebnisse der EXAFS-Auswertungen dargestellt.

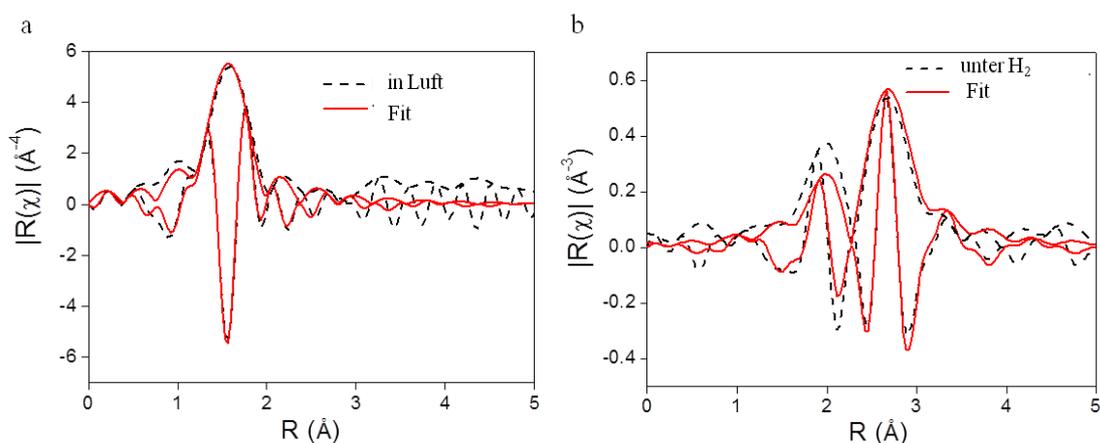


Abbildung 10-9: FT k^3 und k^2 gewichtete EXAFS-Spektren eines unterschiedlich behandelten (a) in Luft, b) unter H₂) bimetallicen Pt-Pd-Nitrat Katalysators an der Pd-K-Kante; rote Linie = Anpassungskurve.

Die Grafik in Abbildung 10-9a zeigt EXAFS-Spektren der Probe in Luft mit einem Peak unterhalb der 2 Å, der sich auf die Pd-O-Bindung in Pd-O zurückführen lässt. Der bimetallische Pt-Pd-Nitrat Katalysator zeigt in reduktiver Atmosphäre einen stark ausgeprägten Peak unter 3 Å, der der ersten Koordinationsschale in einer metallischen kfz-Struktur, hier Pt und Pd, entspricht. Eine Pd-O Rückstreuung wurde mit dieser Behandlung nicht gesehen. Werte, die aus der EXAFS-Analyse extrahiert werden konnten, werden in Tabelle 10-4 zusammengefasst. Im Rahmen der Methodengenauigkeit stimmen diese Strukturparameter mit Literaturwerten überein: KZ: Pd-Pd = 12,0, Abstand-R: Pd-Pd = 2.7505 Å.

Tabelle 10-4: Strukturparameter für die atomare Umgebung um das Pd-Absorberatom extrahiert aus angefitteten EXAFS-Daten (N: Anzahl benachbarter Atome im Abstand R vom absorbierenden Atom, σ^2 : mittlere quadratische Unordnung im atomaren Abstand (Debye-Waller-Faktor). k^3 und k^2 gewichtete EXAFS-Daten und resultierende Anpassungskurven dargestellt in Abbildung 10-9.

			KZ	R [Å]	$\sigma^2 \times 10^{-3} [\text{Å}^2]$	ρ [%]	ΔE
Pt-Pd-Nitrat	1-Schale	O	$2,75 \pm 0,3^a$	$2,02 \pm 0,01^a$	$2,7 \pm 1,4$	0,9	$8,05 \pm 1,2$
An der Luft							
Pt-Pd-Nitrat	2-Schale	Pd	$5,8 \pm 1,3^a$	$2,79 \pm 0,004^a$	$13,1 \pm 2,9^a$	4,8	$5,09 \pm 1,6$
Unter H ₂							

* $S_0^2 = 0,85$; a = angepasst.

Dementgegen soll am Beispiel des bimetallischen Katalysators, hergestellt mit überkritischer Abscheidung, das unterschiedliche Verhalten des Palladiums unter denselben Bedingungen aufgezeigt werden. XANES und *in-situ*-Ergebnisse zeigt Abbildung 10-10.

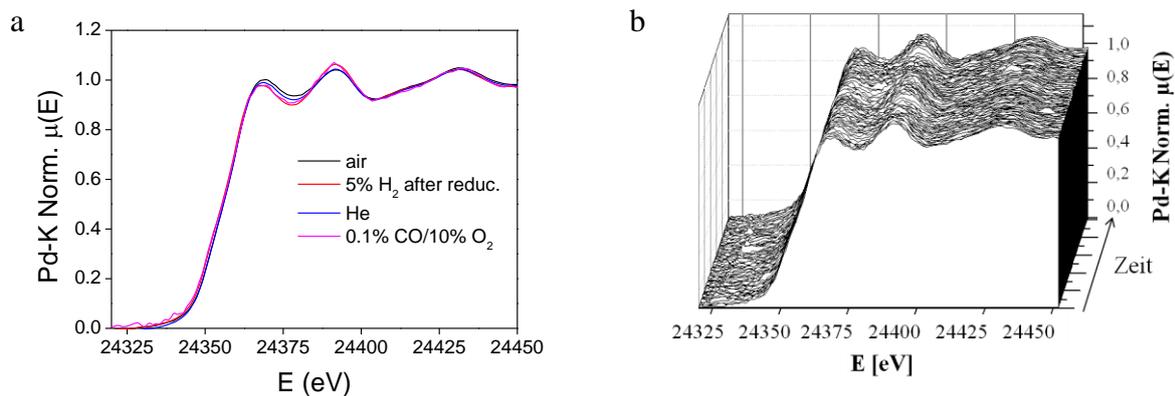


Abbildung 10-10: XANES-Spektren an der Pd K-Kante des Pt-Pd-SC Katalysators a) XANES-Spektren unter unterschiedlichen Atmosphären bei Raumtemperatur (RT) aufgenommen; b) zyklische (2) temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in He; Gesamtfluss: 50 ml min⁻¹; Heizrate 5 °C min⁻¹.

In dieser Probe änderte sich der Pd-Oxidationsgrad bei Variation der umgebenden Atmosphäre nicht, da Pd schon von Beginn an in reduzierter Form vorlag. Diese Tatsache hängt mit der Größe der Pd-Partikel zusammen und zeigt, dass diese sehr groß sind und nicht leicht durch oxidierende Atmosphären reduziert werden können. Die zyklische CO-TPR zeigt nur sehr kleine Veränderungen der Whiteline. Somit scheint Pd während der gesamten CO-Oxidation immer im reduzierten Zustand vorzuliegen. In Übereinstimmung stehen auch die EXAFS-Daten (Abbildung 10-11), die sich nicht unterscheiden lassen. Ein kleiner Peak unter 2 Å ist bei der Probe in Luft zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass nicht alle Pd-Atome reduziert vorlagen. Die extrahierten Daten zeigen für Pd in erster Koordinationsschale das Pd-Atom mit einer Koordinationszahl von 8 Nachbaratomen. Der Abstand zwischen Pd-Pd beträgt 2,75 Å und entspricht somit der Pd-Pd-Rückstreuung. Nach reduktiver Behandlung vergrößerte sich die Koordinationszahl von Pd auf 9 Nachbarn, was dem metallischen Pd mit KZ = 12 näher kommt (Tabelle 10-5).

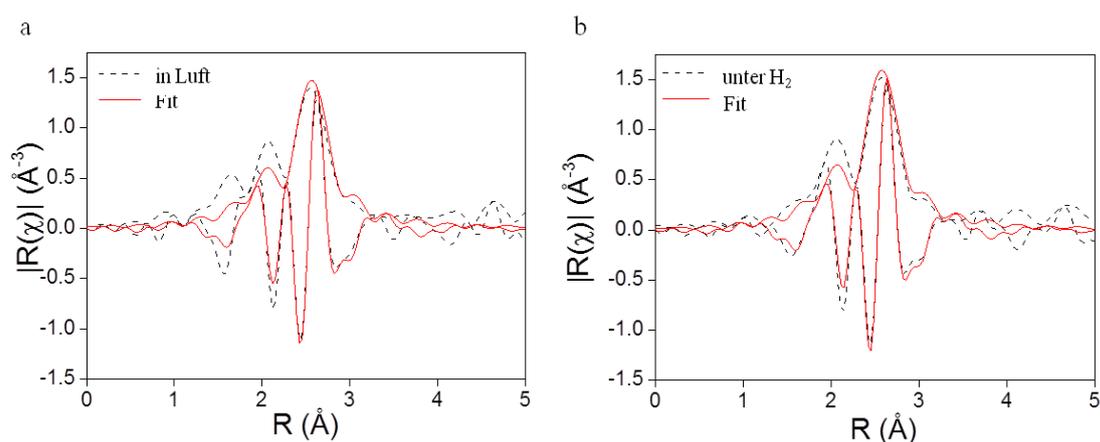


Abbildung 10-11: FT k^3 und k^2 gewichtete EXAFS-Spektren des unterschiedlich behandelten (a) in Luft, b) in H_2) bimetallichen Pt-Pd-SC Katalysators an der Pd-K-Kante; rote Linie = Anpassungskurve.

Tabelle 10-5: Strukturparameter für die atomare Umgebung des Pd-Absorberatoms extrahiert aus angefütteten EXAFS-Daten (N: Anzahl benachbarter Atome im Abstand R vom absorbierenden Atom, σ^2 : mittlere quadratische Unordnung im atomaren Abstand (Debye-Waller-Faktor). k^2 gewichtete EXAFS-Daten und resultierende Anpassungskurven in Abbildung 10-11 dargestellt.

			KZ	R [Å]	$\sigma^2 \times 10^{-3} [\text{Å}^2]$	ρ [%]	ΔE
Pt-Pd-SC	1-Schale	Pd	$7,7 \pm 1,1^a$	$2,75 \pm 0,01^a$	$8,2 \pm 1,2^a$	3,1	$2,9 \pm 1,0$
In Luft							
Pt-Pd-SC	1-Schale	Pd	$9,0 \pm 1,2^a$	$2,76 \pm 0,001^a$	$8,7 \pm 1,3^a$	3,2	$3,05 \pm 0,9$
In H_2							

* $S_0^2 = 0,85$; a = angepasst.

Als Vergleichssystem diente ein monometallischer Pd-Katalysator. Dieser zeigt, ähnlich dem bimetallichen Pt-Pd-Nitrat-Katalysator, unterschiedliche Whiteline Intensitäten (s. Abbildung 10-12a). Jedoch ist hier sogar eine gemischte Reaktionsatmosphäre ausreichend, um Pd vollständig zu reduzieren (vergleiche grüne Linie und rote Linie in Abbildung 10-12). Die *in-situ* gemessene CO-Oxidation zeigte analog zur bimetallichen Probe ein dynamisches Verhalten der Pd-Oxidationsstufe.

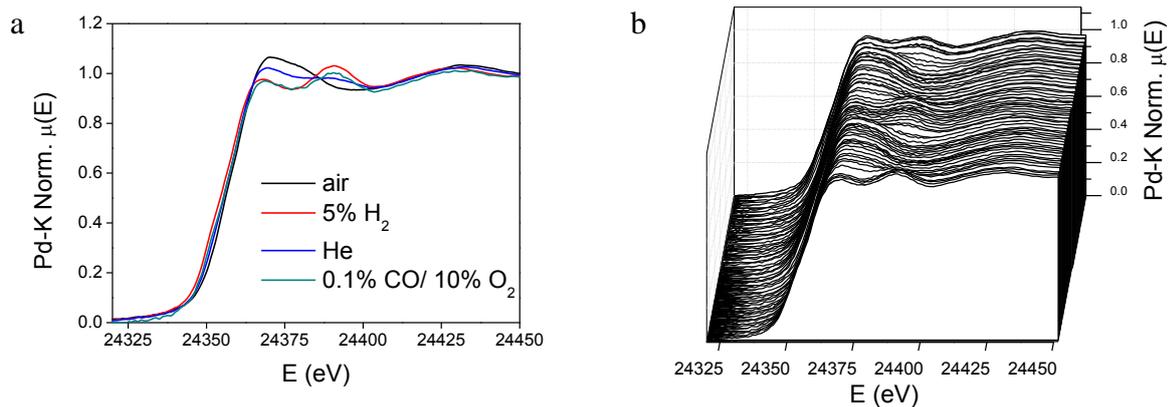


Abbildung 10-12: XANES-Spektren an der Pd K-Kante des Pd-IWI-Nitrat Katalysators a) XANES-Spektren in unterschiedlichen Atmosphären bei Raumtemperatur (RT) aufgenommen; b) zyklische (2) temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in He; Gesamtfluss: 50 ml min⁻¹; Heizrate 5 °C min⁻¹.

Die EXAFS-Spektren der Probe zeigen einen deutlichen Peak unter 2 Å in oxidierender Atmosphäre, welcher der Pd-O Rückstreuung entspricht. Durch die reduktive Atmosphäre zeigte das Pd-Absorberatom ein Pd-Atom in der nächsten Koordinationssphäre mit einer Bindungslänge von 2,77 Å. Die Koordinationszahl lag bei 7 Nachbarn, und wies auf eine unvollständige Bulk-Struktur von Pd hin.

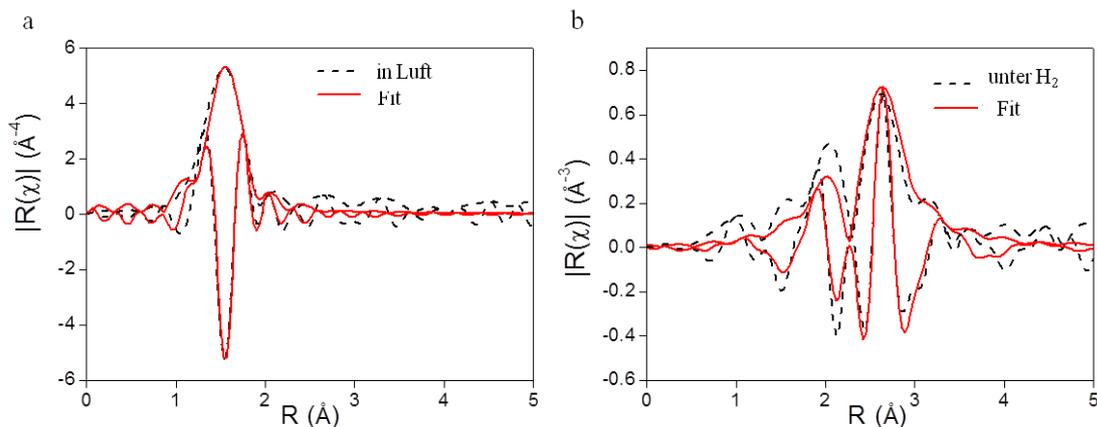


Abbildung 10-13: EXAFS-Spektren des unterschiedlich behandelten (a) in Luft, b) in H₂) monometallischen Pd-Nitrat Katalysators an der Pd-K-Kante; rote Linie = Anpassungskurve.

Tabelle 10-6: Strukturparameter für die atomare Umgebung des Pd-Absorberatoms aus verfeinerten EXAFS-Daten (N: Anzahl benachbarter Atome im Abstand R vom absorbierenden Atom, σ^2 : mittlere quadratische Unordnung im atomaren Abstand (Debye-Waller-Faktor). k^3 und k^2 gewichtete EXAFS-Daten und Anpassungskurven dargestellt in Abbildung 10-13.

			KZ	R [Å]	$\sigma^2 \times 10^{-3} [\text{Å}^2]$	ρ [%]	ΔE
Pd-Nitrat	1-Schale	O	$2,4 \pm 0,3^a$	$2,02 \pm 0,01^a$	$2,3 \pm 1,8$	2,2	$5,5 \pm 1,3$
In Luft							
Pd-Nitrat	1-Schale	Pd	$7,04 \pm 1,2^a$	$2,77 \pm 0,02^a$	$13,4 \pm 2,4^a$	4,7	$6,9 \pm 1,2$
In H ₂							

* $S_0^2 = 0,85$; a = angepasst.

Zudem zeigte die temperaturprogrammierte CO-Oxidation, dass Pd der Pt-Pd-SC-Probe bei Raumtemperatur in vollständig reduzierter Form vorlag und selbst bei 225 °C nur etwa 50 % der Stellen oxidiert wurden. Im Gegensatz dazu zeigte der Pt-Pd-Nitrat Katalysator bei Raumtemperatur nur 40 % der Pd-Spezies in reduzierter Form, die bei 225 °C vollständig oxidiert wurden. Solche Unterschiede werden höchstwahrscheinlich durch die Bildung der Kern-Schale-Einheiten mit einer Pt- oder Pd-angereicherten Oberfläche verursacht.

10.5 Untersuchung der katalytischen Aktivität unter Modell-DOC-Bedingungen

Zuerst werden die Hauptreaktionen, CO- und NO-Oxidation, einzeln betrachtet. Jedoch müssen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität eines Materials auch die Wechselwirkungen mit einzelnen Reaktanden betrachtet werden, um ein besseres Verständnis zu erlangen. Dazu wurde die CO/NO-Oxidation als Modellreaktion für alle Katalysatoren einzeln untersucht. In Tabelle 10-7 sind alle Experimente und die verwendeten Gaszusammensetzungen vorgestellt.

Tabelle 10-7: Übersicht über die durchgeführten Experimente und die verwendeten Gaszusammensetzungen.

Experiment-Reihenfolge	H ₂ [%]	CO [ppm]	NO [ppm]	O ₂ [%]	Trägergas	Rampe [°C]	T-Bereich [°C]
Reduktion	5	-	-	-	N ₂	10	50-200
CO-Oxidation	-	1000	-	10	N ₂	5	50-250
Reduktion	5	-	-	-	N ₂	10	50-200
NO-Oxidation	-	-	1000	10	N ₂	5	50-500
Reduktion	5	-	-	-	N ₂	10	50-200
CO/NO-Oxidation	-	1000	1000	10	N ₂	5	50-500

An dieser Stelle wird ein qualitativer Vergleich der Katalysatoren vorgestellt. Die Katalysatormenge in einem Katalysatorbett lag immer bei 50 mg verdünnt mit 950 mg Quarzsand. Da sich die Pt bzw. Pd-Gehalte in einzelnen Proben unterscheiden, ist eine quantitative Aussage nicht möglich. Darüber hinaus sollte bei der Interpretation der Ergebnisse bedacht werden, dass je nach Herstellungsmethode eine ziemlich breite Partikelgrößenverteilung, heterogene Pd-Pt-Mischungen sowie die Anwesenheit von monometallischen Pd- und Pt-Partikeln beobachtet wurden. Alle diese Parameter haben bekanntermaßen einen großen Einfluss auf die Light-Off-Temperaturen der CO- und NO-Oxidation.

Die Ergebnisse der CO-Oxidationsmessungen der bimetallicen, sowie der monometallischen Katalysatorproben sind in Abbildung 10-14 dargestellt. Tabelle 10-8 fasst die daraus ermittelten T_{50} zusammen und gibt zur Übersicht und zum Vergleich die Ergebnisse, der an dieser Stelle nicht gezeigten weiteren bimetallicen Systemen (hergestellt mittels FSP und SC) wieder.

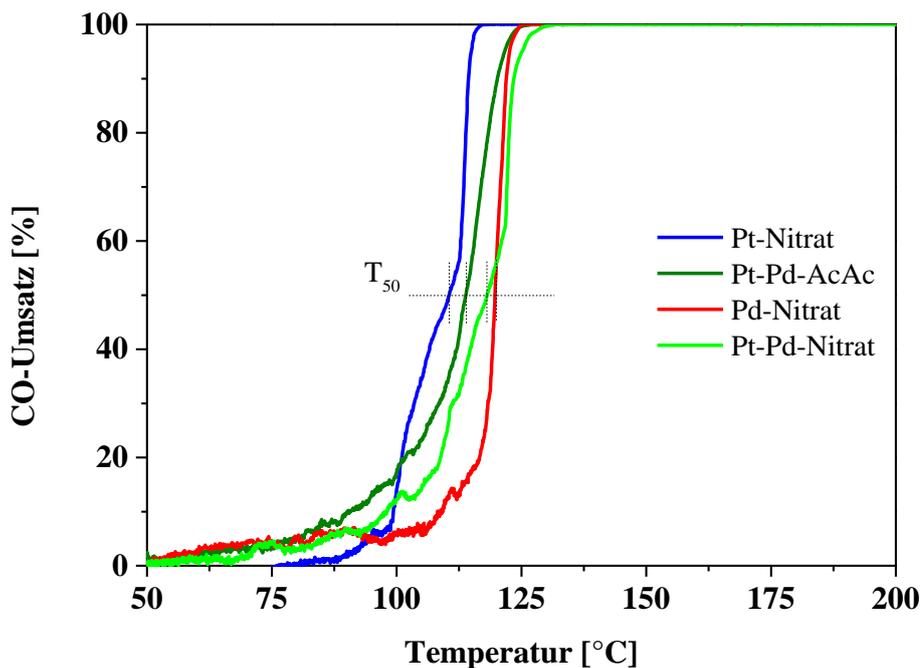


Abbildung 10-14: CO-Umsatzkurven für die bimetallicen-Proben, hergestellt mittels IWI Pt-Pd-Nitrat und Pt-Pd/Al₂O₃-AcAc, sowie monometallische Proben: Pd-Nitrat und Pt-Nitrat; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in N₂; Fluss = 500 ml min⁻¹; Heizrate: 5 °C min⁻¹ zwischen 50-250 °C; präsentiert sind jeweils Aufheizkurven des 2. Zyklus.

Aus dieser Serie an Katalysatoren zeigt die monometallische Pt-Nitrat Probe mit einer T_{50} von 110 °C der zweiten Anspringtemperatur die höchste Aktivität in Bezug auf die CO-Oxidation. Der bimetalliche imprägnierte Pt-Pd-AcAc Katalysator zeigt eine leicht höhere Light-Off-Temperatur. Der Analoge, imprägniert mit dem Nitrat-Vorläufer, zeigt eine identische Aktivi-

tät wie die monometallische Pd-Nitrat Probe. Überraschend hat die überkritische Probe, die für monometallische Systeme stets die besten Ergebnisse aufzeigte (vgl. Kapitel 8.7.1 Abbildung 8-14), die schlechteste Aktivität mit T_{50} von 134 °C. Dieser Katalysator zeigte in der *in-situ* XAS-Messung während der temperaturprogrammierten CO-Oxidation stets das Vorliegen von reduziertem Pd. Die Pd-Oxidationsstufe wird aus der Literatur durch die Anwesenheit von Pt, zur Begünstigung der reduzierter Form, beeinflusst [56]. Da der beste Katalysator nur Pt enthält wird auch die höhere Aktivität des Pt-Pd-AcAc gegenüber der Pt-Pd-Nitrat Probe erklärt. Anhand von HAADF-STEM-Untersuchungen kombiniert mit EDX zeigte diese Probe eine Anreicherung des Pt in den Kern-Schale-Partikeln. Im Gegensatz dazu zeigten bimetallische Nitrat Partikel mit höherer Anreicherung von Pd in den Kern-Schale-Partikeln. Somit hängt die katalytische Performance während der CO-Oxidation nur von der Pt-Spezies ab.

Jedoch variieren die Edelmetallgehalte der Proben stark, so dass der Pt-Pd-AcAc Katalysator nur 1,6 Gew.-% der Edelmetalle enthält im Vergleich zu Pt-Pd-Nitrat mit 3,3 Gew.-%, Pt-Nitrat 2,7 Gew.-% und Pd-Nitrat mit 4 Gew.-%. Daraus folgt, dass der bimetallische AcAc-Katalysator eine höhere Aktivität mit weniger Pt-Gehalt vorweist.

Tabelle 10-8: Light-Off-Temperaturen der CO-Umsatzkurven des ersten und zweiten Zyklus.

Katalysator	CO-Oxidation: T_{50} [°C]	
	Zyklus 1	Zyklus 2
	Aufheizen (Abkühlen)	Aufheizen (Abkühlen)
Pt-IWI-Nitrat	108 (106)	111 (-)
Pd-IWI-Nitrat	112 (120)	120 (122)
Pt-Pd-IWI-Nitrat	119 (118)	118 (120)
Pt-Pd-IWI-AcAc	115 (123)	114 (121)
Pt-Pd-SC	140 (133)	134 (131)

Bei Betrachtung der NO-Oxidation lässt sich eine merklich hohe Aktivität des monometallischen Pt-Nitrat Katalysators herausstellen. 66 % NO werden schon bei 319 °C zu NO₂ konvertiert. Im Einklang mit der Literatur [211] zeigt die Pd-Nitrat-Probe einen 30 %igen Umsatz bei Temperaturen über 450 °C. Der bimetallische Pt-Pd-AcAc-Katalysator zeigt eine maximale NO-Konvertierung von 49 %. Bei 343 °C zeigt dieser eine katalytische Aktivität, die genau zwischen denen der monometallischen Systeme liegt. Dieser Katalysator zeigt durch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen eine Pt-Anreicherung in der Schale des Kern-Schale-Partikels und ist deswegen aktiver als der monometallische Pd-Nitrat Katalysator.

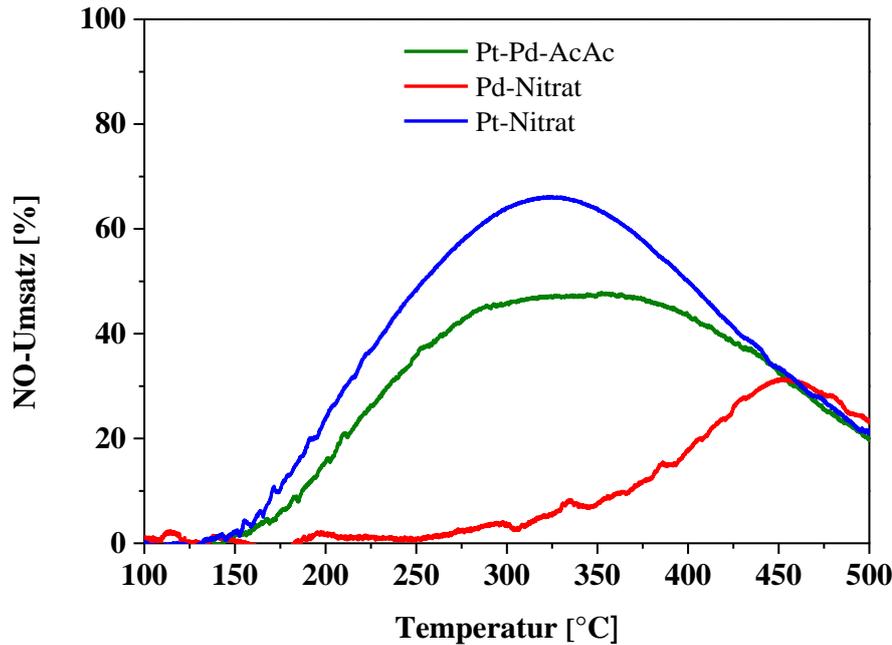


Abbildung 10-15: NO-Umsatzkurven für die bimetallische Probe Pt-Pd-AcAc und die monometallischen Proben: Pd-Nitrat und Pt-Nitrat; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO, 10 % O₂ in N₂; Fluss = 500 ml min⁻¹; Heizrate: 5 °C min⁻¹ zwischen 50-500 °C; präsentiert sind jeweils Aufheizkurven des 2. Zyklus.

Maximale Umsatzraten zusammen mit der dazugehörigen Temperatur werden mit weiteren Katalysatoren in Tabelle 10-9 gezeigt. Interessanterweise zeigte Pt-Pd-SC in Bezug auf die NO-Oxidation eine identische Aktivität wie die monometallische Pt-Nitrat Probe, obwohl diese, anhand von ICP-OES-Ergebnissen verdeutlicht, am wenigsten Edelmetallgehalt (0,9 Gew.-%) enthält. Auvray [211] beschreibt in seiner Studie einen bimetallischen Pt-Pd-Katalysator, der sogar eine höhere Aktivität als der monometallische Pt-Al₂O₃ während NO-Oxidation zeigte. Somit wird Pt durch die Anwesenheit von Pd nicht leicht oxidiert, wodurch die verbesserte NO-Oxidation resultiert. Jedoch besitzen Bimetallpartikel der Pt-Pd-SC Probe eine reine Pt-Schale, wodurch sich die hohe katalytische Aktivität erklären lässt.

Tabelle 10-9: Maximaler NO-Umsatz (mit X bezeichnet) der Katalysatoren und entsprechende Temperaturen (T_{MaxX}) während beider Zyklen bei der NO-Oxidation.

Katalysator	NO-Oxidation			
	Zyklus 1		Zyklus 2	
	Aufheizen (Abkühlen)		Aufheizen (Abkühlen)	
	T _{MaxX} in [°C]	Max. X in [%]	T _{MaxX} in [°C]	Max. X in [%]
Pt-IWI-Nitrat	303 (324)	70 (67)	319 (324)	66 (67)
Pd-IWI-Nitrat	442 (454)	34 (31)	455	31
Pt-Pd-IWI-Nitrat	335 (356)	43 (40)	374 (370)	40 (36)
Pt-Pd-IWI-AcAc	335 (382)	53 (51)	343 (381)	54 (49)
Pt-Pd-SC	320 (340)	65 (63)	339 (323)	64 (65)

Die Ergebnisse der CO/NO Modellgasmessungen werden in Abbildung 10-16 dargestellt. Das Umsatzverhalten bei der CO/NO-Oxidation zeigt einen Einfluss der Gasmischung auf die katalytische Aktivität der untersuchten bimetalischen und monometallischen Katalysatorsysteme. Vergleicht man im Allgemeinen die CO-Light-Off-Temperaturen mit den T_{50} der CO-Oxidation, so sind diese Werte signifikant höher ($\Delta = 30-60\text{ °C}$). Ähnlich Ergebnisse werden in der Literatur berichtet [27, 212]. Schlussfolgernd zeigt die kombinierte Messung für CO-Konvertierung keine verbesserte Aktivität. Im Gegensatz dazu, lässt sich für die NO-Konvertierung eine signifikante Steigerung der katalytischen Leistung der Katalysatoren beobachten. Für das monometallische Pt- Al_2O_3 -System hat der NO-Umsatz um 10 % zugenommen, wobei die T_{MAX} ($X = \text{maximaler Umsatz}$) um 30 °C niedriger liegt. Für bimetalische Systeme lässt sich die Aktivitätszunahme in der NO-Umsetzung ebenfalls beobachten, wobei diese noch stärker ausgeprägt ist, was sich durch die positive Wirkung der Pd-Spezies auf Pt interpretieren lässt. Pt-Pd-Nitrat Modellkatalysator zeigt bei einer um 30 °C tieferen Temperatur einen um 20 % höheren NO-Umsatz. Der bimetalische Pt-Pd-AcAc-Katalysator zeigt im Gegensatz dazu keine Steigerung des Umsatzes aber dafür eine um 100 °C niedrigere Temperatur. Des Weiteren konnte der durch SC hergestellte Katalysator bei 288 °C 73 % NO eines CO/NO-Gasgemisches zu NO_2 umwandeln. Die aus Flammen-Sprüh-Pyrolyse erhaltene Pt-Pd/ Al_2O_3 -Probe zeigte eine ähnliche T_{50} -Temperatur in der CO-Oxidation, jedoch konnten lediglich 50 % des NO bei 353 °C umgewandelt werden. In der Literatur wird berichtet, dass die Pt-Pd-Partikel eine Synergie zeigen, die besonders bei der NO-Oxidation ausgeprägt zu sein scheint. Von Graham et al. [197] wurde von einem positiven Effekt der Pt-Partikel auf die Pd-Partikel berichtet, so dass sich die metallische Phase des Palladiums durch die Anwesenheit des Pt stabilisiert wird, wodurch auch die NO-Konvertierung verbessert wird. In dieser Arbeit spielt die Schalenkomposition eine entscheidende Rolle bei der katalytischen Aktivität.

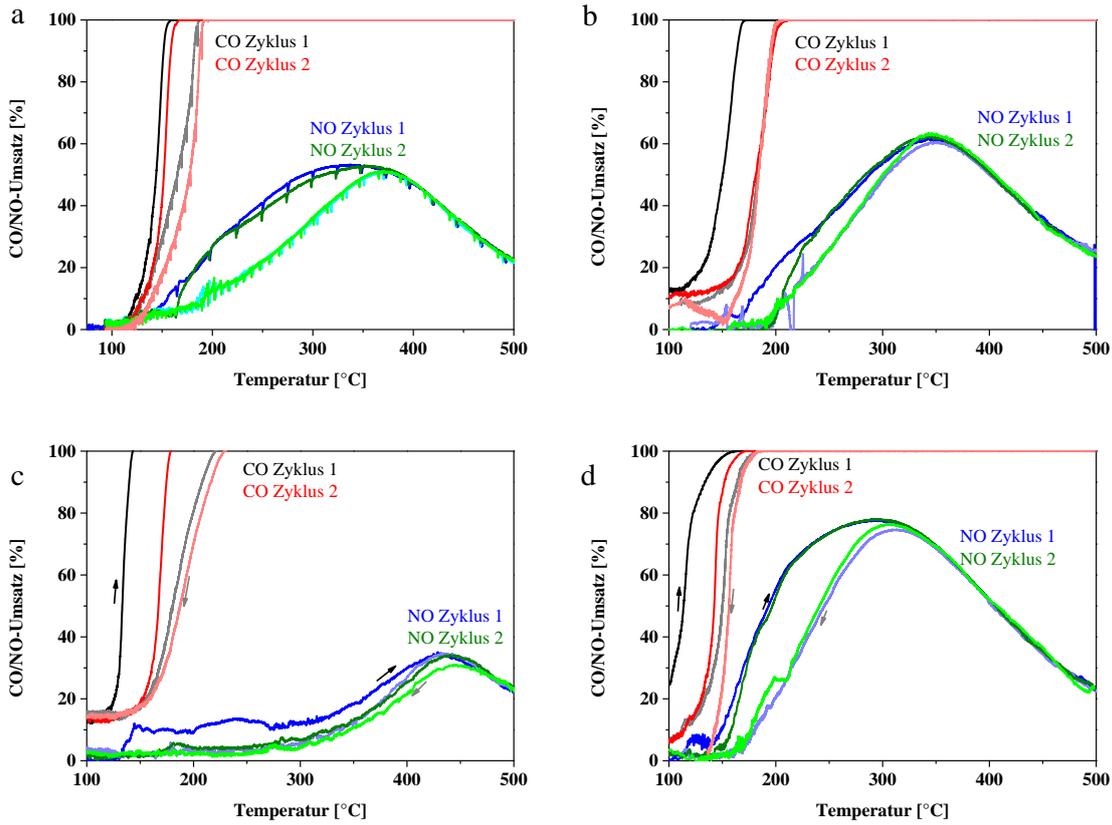


Abbildung 10-16: CO/NO-Umsatzkurven für bimetallische Proben, hergestellt mittels IWI a) Pt-Pd-AcAc und b) Pt-Pd/Al₂O₃-Nitrat, sowie monometallische Proben: c) Pd-Nitrat und d) Pt-Nitrat; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 1000 ppm NO, 10 % O₂ in N₂; Fluss = 500 ml min⁻¹; Heizrate: 5 °C min⁻¹ zwischen 50-500 °C; präsentiert sind 2 Zyklen.

Tabelle 10-10: Light-Off-Temperaturen der CO-Umsatzkurven des zweiten Zyklus während CO/NO-Oxidation und maximaler NO-Umsatz (mit X bezeichnet) der Katalysatoren sowie entsprechende Temperaturen während zweiten Zyklus bei der CO/NO-Oxidation.

Katalysator	CO/NO-Oxidation		
	CO T ₅₀ [°C]	NO-Oxidation	
		Zyklus 2	
	Zyklus 2 Aufheizen (Abkühlen)	Zyklus 2 Aufheizen (Abkühlen)	
		T in [°C]	Max. X in [%]
Pt-IWI-Nitrat	142 (156)	287 (290)	77 (78)
Pd-IWI-Nitrat	167 (188)	436 (438)	34 (35)
Pt-Pd-IWI-Nitrat	181 (184)	344 (347)	61 (64)
Pt-Pd-IWI-AcAc	151 (178)	344 (370)	52 (51)
Pt-Pd-SC	177 (190)	288 (290)	73 (74)
Pt-Pd-FSP	167(196)	353 (367)	50 (50)

10.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu bimetallicen Kompositen

Pt-Pd/Al₂O₃-Katalysatoren mit unterschiedlichen Mol-Verhältnissen (Pt:Pd – 1:0, 2:1, 1,5:1, 0:1) wurden mittels Trockenimprägnierung mit unterschiedlichen Vorläuferverbindungen hergestellt. Als Referenz dienten bimetalliche Katalysatoren aus der Flammen-Sprüh-Pyrolyse und der überkritischen Abscheidung. Diese wurden mittels ICP-OES, BET, XRD sowie HAADF-STEM kombiniert mit EDX eingehend charakterisiert. Die Analyse der Partikelmorphologie zeigte große Variationen in Zusammensetzung und Größe und war unabhängig von der Präparationsmethode. Um einen tieferen Einblick zu erhalten, muss noch ein weiteres eingehendes Katalysatorscreening durchgeführt und die Präparationsmethoden optimiert werden. Die STEM-Ergebnisse zeigten eine recht heterogene Partikelgrößenverteilung und starke Variationen der Pt-Pd-Zusammensetzung bei den bimetallicen Partikeln sowie die Bildung von isolierten monometallicen Pt- oder Pd-Einheiten. Abhängig von der Edelmetall-Vorläuferverbindung wurden Pd- oder Pt-angereicherte kleine (2-5 nm), aber auch mehrere große Partikel (bis zu 50 nm) für die so hergestellten Katalysatoren beobachtet. Für die imprägnierten Proben wurden Kern-Schale-Strukturen mit einer äußeren Schicht mit höheren Pd-Konzentrationen durch EDX-Linien-Scan-Analyse nachgewiesen. Diese Anreicherung scheint oft typisch bei solchen Systemen, insbesondere, wenn sie sauerstoffreichen Bedingungen ausgesetzt sind. Im Gegensatz wurde für den flammensynthetisierten Pt-Pd/Al₂O₃-Katalysator eine Pt-angereicherte Schale für die Kern-Schale-Nanopartikel gefunden. Diese strukturelle Vielfalt muss bei der Korrelation mit der katalytischen Aktivität berücksichtigt werden. Die katalytischen Tests der CO-Oxidation ergaben eine ähnliche Light-Off-Temperatur der untersuchten Katalysatoren, die tendenziell für die Pt-angereicherte Probe bei niedrigeren Temperaturen lag. Für die NO-Oxidation wurde ebenfalls die höchste Aktivität beim monometallicen Pt-Katalysator gefunden. Jedoch konnte ein positiver Effekt der bimetallicen Proben in der kombinierten CO/NO-Oxidation beobachtet werden. In CO/NO-Oxidationsmessungen wurde bei allen Katalysatoren eine globale Abnahme der CO-Konvertierung beobachtet. Jedoch nahm die NO-Umsatzrate sowohl für mono- als auch für bimetalliche Systeme zu. Einerseits ist diese Tatsache mit der positiven Wirkung des CO auf die aktiven Pt-Zentren, die durch stärkere Bindung mit CO nicht von O₂ oxidiert werden können, verbunden. Andererseits scheinen Pt und Pd eine Synergie zu erfahren, wodurch der NO-Umsatz erhöht wird und die Temperatur des maximalen Umsatzes um bis zu 100 °C reduziert wird.

Aufgrund der Veränderung der Struktur der Katalysatoren und ihrer unterschiedlichen Gesamtdispersion, wurden signifikante Unterschiede in der Aktivität für CO und NO-Oxidation gefunden. Mittels *in-situ*-XAS-Messungen wurde eine Variation des Pd-Redoxverhaltens während der Zündung/Lösch-Zyklen der CO-Oxidation, die von der Herstellungsmethode abhängt, beobachtet.

Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass das Herstellungsverfahren einen dramatischen Effekt auf die Bildung von bimetallicen Teilchen, die Teilchengrößenverteilung, die Komposition und die Bildung von Kern-Schale-Einheiten hat. Alle diese Aspekte führen schließlich zu großen Schwankungen der katalytischen Aktivität.

KAPITEL VI - KERN@SCHALE-NANOKOMPOSITE

11 Motivation und Literaturübersicht

Bei den bisher vorgestellten Modellkatalysatoren handelt es sich um konventionelle Form der Katalysatorsysteme. Von besonderem Interesse war die Untersuchung der Positionierung der aktiven Spezies auf dem Träger, da diese das katalytische Verhalten maßgeblich beeinflusst. Geträgertes Platin und Palladium sind aktive Bestandteile bei der Schadstoffentfernung, insbesondere der CO- und NO-Oxidation. Jedoch aus ökonomischen Gründen ist man bestrebt die Menge der Edelmetalle zu reduzieren. Wie aus vorhergehenden Kapiteln bekannt, neigen Pt- und Pd-basierte Katalysatoren durch den Verlust der spezifischen Oberfläche bei den Sinterprozessen zu deaktivieren [213]. Das Interesse an Kern-Schale-Strukturen begann bereits in den 90er Jahren, als die Gruppe von Kishida in Japan die Herstellung von mit Siliciumdioxid beschichteten metallischen Partikeln unter Verwendung eines Mikroemulsionsansatzes erstmals vorstellte [214, 215]. Das Kern@Schale-System ermöglicht durch die Schale das aktive Edelmetall gegen hohe Mobilität zu schützen und verhindert somit die Agglomeration durch thermische Sinterung [216]. Des Weiteren ist Palladium ein gegenüber Schwefelvergiftungen anfälliges Edelmetall. Die Schale erlaubt potentiell, das Edelmetall mit einer Schicht Metalloxid zu bedecken und somit seine Suszeptibilität, leicht durch Schwefel deaktiviert zu werden, zu vermeiden.

Cargnello et al. [217] berichteten eine Verbesserung der Stabilität von Pd@CeO₂ bei der Water-Gas-Shift-Reaktion. Einige frühe Berichte über Verkapselungsverfahren zur Verbesserung der thermischen Beständigkeit von Katalysatoren gegenüber Sintern beinhalteten die umfangreiche Verwendung von Siliciumdioxid als Schalenmaterial. Dies war vor allem auf die bekannte Chemie der Siliziumvorläufer und auf das Verständnis von Synthesetechniken mit Silizium zurückzuführen [218]. Lee et al. [66] konnten bereits durch den Einsatz einer porösen Schale aus Siliziumdioxid die Sinterung von Nanopartikeln eines auf SiO₂ geträgerten Platin-Katalysators erfolgreich vermeiden. In dieser Studie war beim Kern-Schale-System eine Sinterung erst bei etwa 200 °C höheren Temperaturen als beim konventionell hergestellten Referenz-Katalysator zu beobachten. Adijanto et al. [219] ist es gelungen eine Monoschicht Pd@CeO₂ auf silanisieretes mit Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) aufzubringen und damit eine bessere thermische Stabilität bis 700 °C zu erhalten.

In der Literatur gibt es bezüglich der CO-Oxidation mit Kern@Schale-Nanopartikeln nur wenige Studien, die sich mit diesem Thema beschäftigen. Yu et al. [220] berichteten über ein Au@SnO₂-System und dessen besseres katalytisches Verhalten bezüglich der CO Umsetzung im Vergleich zu einer nicht eingekapselten Probe. Qi et al. [221] berichteten über einen sehr aktiven Au@CeO₂-Katalysator, der bei ca. 150 °C einen vollen CO-Umsatz erreicht. Ceroxid-Schalen in Pd@CeO₂-Nanostrukturen sind wesentlich reduzierbarer als Bulk-Ceroxid [222]. Eine solche Kern-Schale-Struktur verstärkt die Metall-Träger-Wechselwirkung aufgrund großer Kontaktbereiche zwischen Edelmetall und Metalloxid. Die Mesoporen ($d_p = 2-50$ nm) [223] von CeO₂ begünstigen den Stofftransfer während der CO-Oxidation [221]. Die Inhibierung der Pt-Sinterung wird nach [130, 131] von der Stärke der Bindung zwischen Edelmetall und Trägermaterial (Pt-O-M) beeinflusst. Im Fall von Pt/Al₂O₃ ist die Wechselwirkung zwischen Pt und Al₂O₃ schwach, so dass die Pt-Partikel im Vergleich zu Pt auf Ce-basiertem Trägermaterial einfacher sintern. Das Sintern der Edelmetalle wird weiterhin durch die Form und Größe der Kristalle, der Rauigkeit des Trägers und die Porengröße, sowie die Atmosphäre und die Metall-Träger-Wechselwirkung beeinflusst.

Kern@Schale-Systeme stellen einen interessanten Forschungsbereich dar und eröffnen neue Wege, die katalytische Leistung und thermische Stabilität zu verbessern. Solche Kern@Schale-Systeme sind auch im Bereich der Sensorik kürzlich untersucht worden. Hierbei zeigte das System Pd@SnO₂ außerordentlich gute sensorische Eigenschaften in Hinblick auf reduzierende Gase wie CO und H₂ [224]. Dieser Abschnitt der Dissertationsschrift befasst sich mit Untersuchungen dieser Systeme.

12 Platin basierte Kern@Schale-Nanokomposite

Im Fall der Pt-basierten Kern@Schale-Systemen wurde Platin durch gezielte Variation der Syntheseschritte entweder innerhalb des Al₂O₃-Träger-Substanz, mit Pt@Al₂O₃ oder auf bzw. nahe der Trägeroberfläche, mit Al₂O₃@Pt bezeichnet, positioniert. Die Nanokomposite wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Anorganische Chemie (AOC) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) im Arbeitskreis Prof. Feldmann von Dr. Mareike Poß hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hergestellten Kern@Schale-Nanokomposite dann in Hinblick auf die katalytische Aktivität während der CO-Oxidation und der Alterung untersucht.

12.1 Vorgehensweise

Aufgrund des Sinterverhaltens der aktiven Spezies wurde ein neuer Lösungsweg gesucht, um diese vor thermischer Alterung zu schützen. Das Kern@Schale-System schien für diese Art der Anwendung perfekt zu sein [216]. Analog zu den vorangegangenen Kapiteln wurden in erster Instanz Pt-Al₂O₃-Kern@Schale-Systeme untersucht. Anhand unterschiedlicher Vorbehandlungen wurde der Effekt der Schale validiert. Im ersten Schritt wurde die katalytische Performance der frisch hergestellten Katalysatoren bei der CO-Oxidation betrachtet. Anschließend wurde die Probe bei 400 bzw. 500 °C getempert um den Temperatureinfluss auf die Schale und Pt-Partikel zu ermitteln. Letztendlich wurde der Katalysator bei 850 °C behandelt um die Schale vollständig zu zerstören. Die Ergebnisse werden nachfolgend vorgestellt.

12.2 Synthese von Pt@Al₂O₃-Nanokompositen

Als Synthese der Kompositmaterialien diente das im Abschnitt 5.2.1 vorgestellte Mikroemulsion-Verfahren, konkret die Methanol-in-Dodekan-Mikroemulsion. Grundlage hierfür ist die getrennte Zugabe der Edukte über die polare bzw. unpolare Phase der Mikroemulsion. Um Pt auf bzw. in der Schale zu positionieren, ist die Reihenfolge der Zugabe der Pt-Vorläuferverbindung entscheidend. Zuerst wurde CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) als Tensid und Hexanol als Co-Tensid in Dodekan als unpolare Ölphase gelöst. Zu diesem Mizellen-System wird eine Lösung aus dem Pt-Vorläufer (Pt(NO₃)₂) in Methanol und NaOH als polare Phase bei Raumtemperatur zugegeben. Im Anschluss daran wurde Al(O-*s*Bu)₃ Lösung in Dodekan hinzugefügt und die Mikroemulsion 12 h stehen gelassen. Die Hydrolyse des Aluminiumalkoholats läuft an der Phasengrenze ab, wodurch γ -AlO(OH)-Hohlkugeln sich bilden. Nach der Aufarbeitung mit einer Wasser-Ethanol-Mischung wurde die Probe bei 250 °C im Vakuum für 8 h getrocknet. Zusätzlich kann die Probe durch Reduktion im Formiergasstrom (H₂/N₂-Verhältnis: 1 : 9) 1 h bei 100 °C behandelt werden. Das erhaltene graue Pulvermaterial wird als Pt@Al₂O₃ (Kern@Schale) bezeichnet. Um Pt auf der Oberfläche zu erhalten, wurde die Platin-Vorläuferverbindung erst der Reaktionsmischung nach der AlO(OH)-Hohlkugel-Bildung zugegeben. Diese Kompositverbindung wird dementsprechend als Al₂O₃@Pt abgekürzt.

Die Synthese wurde von Dr. Marieke Poß in der Gruppe von Prof. Dr. Claus Feldmann am Institut für Anorganische Chemie des KIT durchgeführt.

12.3 Charakterisierungsergebnisse

Die Herausforderung der erhaltenen Kern@Schale-Systeme bestand in sehr kleinen Herstellungsmengen einer Charge. Damit musste bei der Charakterisierung sorgsam umgegangen werden, um Engpässe bei der Analyse dieser Nanokomposite zu vermeiden. In Tabelle 12-1 sind die Nanokomposite mit der entsprechenden Positionierung der Pt-Partikel zusammengefasst. Die ersten Chargen wurden direkt nach der Synthese reduktiv mit Formiergas behandelt. Die zweite Charge jedoch nicht. Auffällig ist der von Charge zu Charge variierende Pt-Gehalt (erhalten mittels ICP-OES), welches zeigt, dass die Reproduzierbarkeit bei dieser neuen Syntheseroute noch verbessert werden muss. Zur einfacheren Identifizierung der einzelnen Proben und Chargen, wird dem Akronym zusätzlich die Chargennummer angehängt (z.B. Pt@Al₂O₃-1).

Tabelle 12-1: Chargennummer und Pt-Gehalt der untersuchten Kern@Schale-Systeme und verwendete Akronyme.

Akronym	Charge	Postsynthetische Vorbehandlung	Pt-Gehalt [Gew.-%] ICP-OES
Pt@Al ₂ O ₃	1	1 h im H ₂ /N ₂ bei 100 °C	2,4
	2	Keine Vorbehandlung	0,4
Al ₂ O ₃ @Pt	1	1 h im H ₂ /N ₂ bei 100 °C	1,5
	2	Keine Vorbehandlung	1,0

Die Pulverdiffraktogramme beider Kern@Schale-Systeme zeigten keinerlei kristalline Phasen, da die Reflexe breit und von geringer Intensität sind (s. Abbildung 15-2). In der Literatur werden diese Beobachtungen für Böhmit-Holkugeln bestätigt [65]. Charakteristische Reflexe für Pt-Oxid bzw. metallisches Platin wurden nicht gefunden. Diese Tatsache lässt vermuten, dass Pt in Form sehr kleiner Partikel vorliegt. Die entsprechenden Diffraktogramme können im Anhang unter dem Kapitel 15.3 in Abbildung 15-2 gefunden werden.

Die lokale Struktur und der Oxidationszustand der Metallatome wurden weiter mit Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt. Dazu wurden ex-situ XAS-Untersuchungen an für 5 h bei 500 °C kalzinierten Proben der Charge 2 durchgeführt. Es zeigte sich, dass sich die Al₂O₃@Pt-2 und Pt@Al₂O₃-2 Proben nach Behandlung bei 500 °C für 5 Stunden sehr ähnlich waren. Im Bereich der Absorptionskante zeigen beide Nanokomposite keinen augenmerklichen Unterschied in der Intensität des Hauptsignals (Whiteline). Beide weisen starke Ähnlichkeiten zur PtO₂-Referenz auf, weshalb Pt folglich in beiden Proben im identischen Oxidationszustand Pt⁴⁺ vorliegt. Selbst der Bereich im EXAFS zeigt gleiches Profil der Proben.

Somit weisen die Platin-Atome identische Nachbarn auf. In der ersten Koordinationssphäre zeigen beide Pt-Al₂O₃-Kern@Schale-Systeme 2 Sauerstoffnachbarn mit einem charakteristischen Abstand von 1,70 Å, welcher für eine Pt-O Rückstreuung typisch ist (Abbildung 12-1).

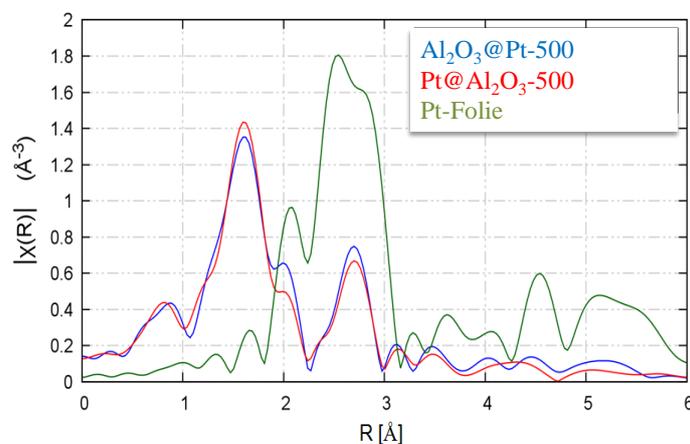


Abbildung 12-1: k^2 -gewichtete FT-EXAFS-Spektren von Al₂O₃@Pt und Pt@Al₂O₃ (Charge 2) im Vergleich zur Referenz-Pt-Folie. Die Spektren wurden an DORIS III in Hamburg aufgenommen.

Mittels Elektronenmikroskopie wurden Größe und Morphologie der synthetisierten Kern@Schale-Komposite untersucht (aufgenommen von Jens Treptow, AOC, AK Feldmann). Die in Abbildung 12-2 dargestellte HAADF-STEM-Aufnahmen von Al₂O₃@Pt-1 (Pt außen) zeigen deutlich erkennbare sphärische Nanopartikel, die einen Durchmesser zwischen 20 und 30 nm aufweisen. Jedoch sind diese zum Teil als größere Agglomerate sichtbar (s. Abbildung 12-2b). Die komplementäre EDX-Elementkarte (s. Abbildung 12-2c) zeigt eine homogene Verteilung der Pt-Partikel.

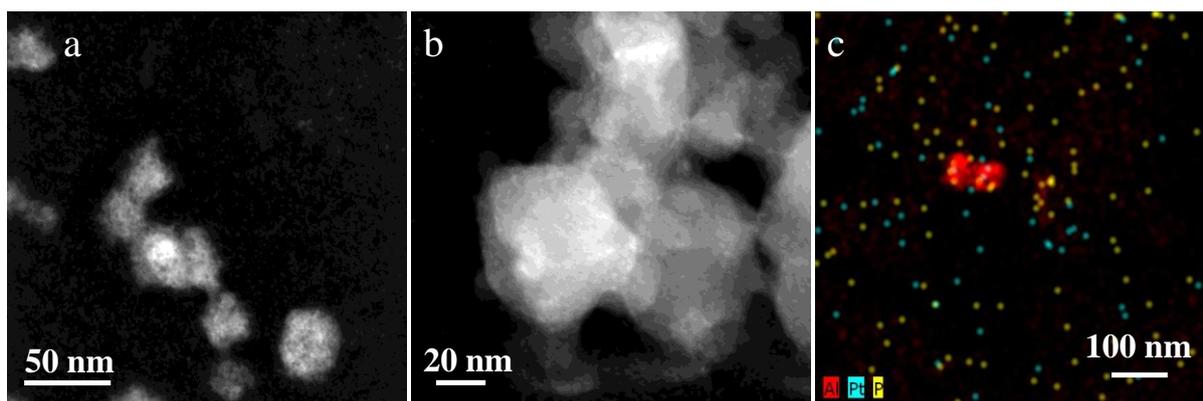


Abbildung 12-2: a) + b) HAADF-STEM-Aufnahmen c) EDX-Elementkarte von reduzierten Al₂O₃@Pt-1 Probe.

Die hier untersuchten Nanokomposite wurden in Anlehnung an die aus der Literatur bekannte Synthese der Böhmit-Hohlkugeln von Buchold et al. [65] präpariert. Sie fanden nichtagglomerierte Hohlkugeln mit einem Außendurchmesser von etwa 30 nm mit einer Wanddicke von 5-6 nm.

Die Kalzinierung bei 500 °C für 5 Stunden in Luft hat die Dehydratisierung des Böhmits zu γ - Al_2O_3 zur Folge. Wie aus einer früheren Studienarbeit bekannt, wurde mittels Thermogravimetrie die Umwandlung zu γ - Al_2O_3 zwischen 200 °C und 600 °C beobachtet. Beide Nanokomposite zeigten nach Tempern bei 800 °C einen Gewichtsverlust von ca. 40 %. Des Weiteren wird die Hohlkugelstruktur bei Temperaturen um 500 °C aufgebrochen, bzw. das Porengefüge geweitet, wodurch das Sintern der Pt-Partikel stattfinden kann.

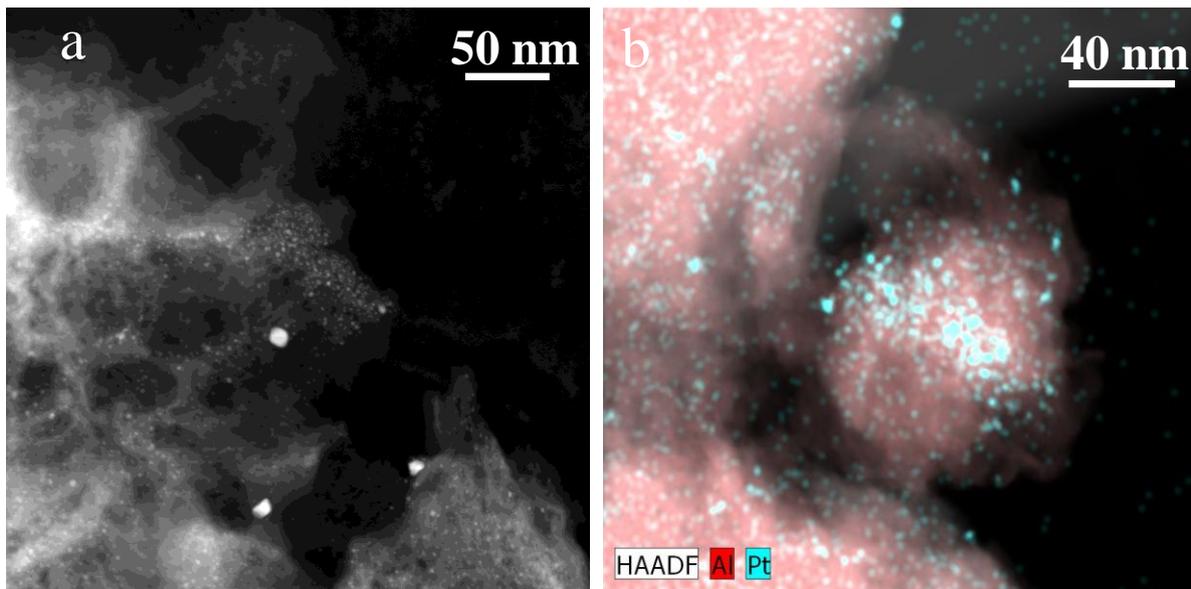


Abbildung 12-3: a) HAADF-STEM-Aufnahme b) EDX-Elementkarte von einer bei 500 °C behandelten Al_2O_3 @Pt-1 Probe.

In Abbildung 12-3a ist ein HAADF-STEM-Bild des Al_2O_3 @Pt-1-Komposites nach der Kalzinierung bei 500 °C dargestellt. Hierbei sind die Pt-Partikel mit Größen bis zu 10 nm erkennbar. Jedoch sind viele sehr kleine (< 1 nm) Partikel vorzufinden, die sich homogen auf der Oberfläche verteilen. Die mittels EDX erstellte Elementkarte identifiziert, dass die Pt-Partikel vorwiegend auf den Al_2O_3 -Hohlkugeln liegen (s. Abbildung 12-3b). Die auf der Al_2O_3 -Schalenoberfläche konzentrierten Pt-Nanopartikel sind teilweise zu größeren oxidierten Pt-Spezies (bis zu 10 nm) zusammengewachsen, wie auch komplementäre Untersuchungen mit EXAFS (vgl. Abbildung 12-1) bestätigten.

Im Gegensatz dazu zeigt das Pt@ Al_2O_3 -System bereits im frischen Zustand eine konzentriertere Verteilung der Edelmetallpartikel (s. Abbildung 12-4a). Anscheinend bedingt durch die Syntheseroute werden Pt-Agglomerate durch die sich später bildende $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugel eingeschlossen und können keine homogene Verteilung wie im Falle des Pt-außen-Systems erreichen. Jedoch trennen die Schalen die einzelnen Kristallite räumlich voneinander, so dass die Platinkristallite bei Tempern bis zu einer bestimmten Temperatur immobilisiert bleiben.

Dies wird durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen gestützt, da die Pt-Kristallite nach Tempern bei 500 °C eine ähnliche Größe wie nach der Synthese vorweisen (vgl. Abbildung 12-4a und b).

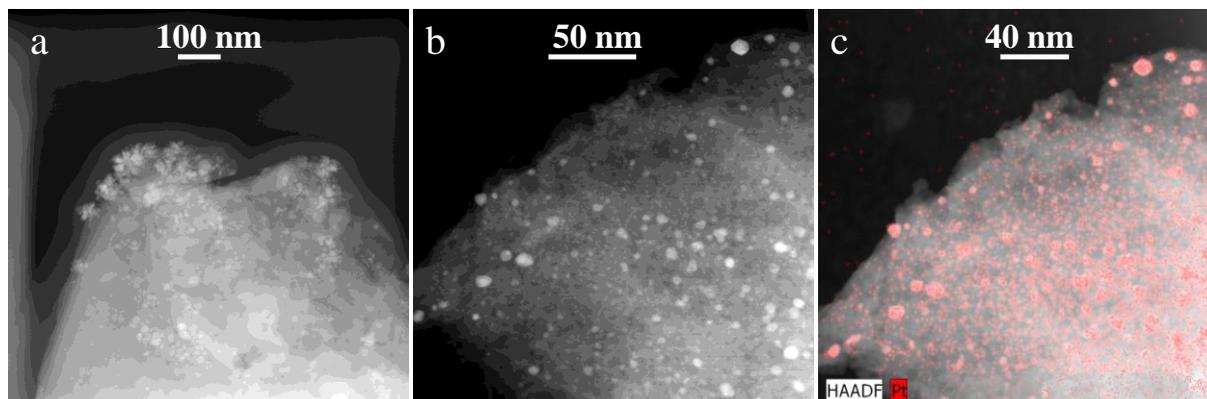


Abbildung 12-4: a) HAADF-STEM-Aufnahme von reduzierter b) bei 500 °C behandelte und c) EDX-Elementkarte von Pt@Al₂O₃-1 Probe.

12.4 CO-Oxidation

Die Ergebnisse der Katalyseexperimente werden nach Chargen vorgestellt, da diese sowohl unterschiedliche Vorbehandlungen erfahren haben, als auch einen unterschiedlichen Pt-Gehalt aufweisen. Die gewählten Reaktionsbedingungen sind im Abschnitt 7.1.1 beschrieben. Der Pt-Gehalt pro Katalysatorbett der jeweiligen Charge kann aus der Tabelle 12-2 entnommen werden.

Tabelle 12-2: Überblick des Pt-Gehalts pro Katalysatorbett.

Katalysator	Al ₂ O ₃ @Pt		Pt@Al ₂ O ₃	
	1	2	1	2
Synthesecharge	1	2	1	2
Pt-Gehalt pro Katalysatorbett [mg]	1,0	0,7	1,0	0,2

Wie erwartet zeigt die reduzierte Al₂O₃@Pt-Probe eine hohe katalytische Performance. Abbildung 12-5a zeigt im ersten Zyklus keinen Hystereseverlauf der Umsatzkurve. Im Gegensatz dazu wird im zweiten Zyklus eine inverse Hysterese, mit deutlichen Oszillationen in der Abkühlkurve erkennbar. Da der Hystereseverlauf stark mit der Größe der Pt-Partikeln zusammenhängt, lässt sich auch schließen, dass diese vorwiegend einen Durchmesser unter 2 nm aufweisen [225]. Der Ursprung der Oszillationen geht auf den Wechsel zwischen aktiveren reduzierten Pt-Spezies und weniger aktiven oxidierten Pt-Spezies während der katalytischen Reaktion zurück [80, 107]. Nach fünfstündiger Alterung bei 850 °C war die

Hystereseschleife bei beiden Zyklen verbreitert, hatte einen normalen Verlauf und war in Richtung höherer Temperaturen verschoben. Alle Indizien sprechen für gesinterte Pt-Partikel.

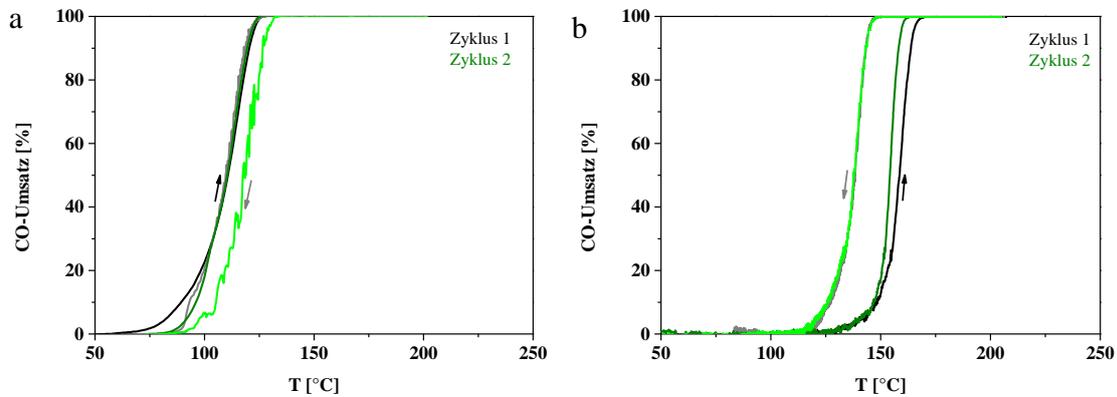


Abbildung 12-5: CO-Konvertierung von $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Pt}$ -1 a) nach der Reduktion bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und b) Alterung bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ 5 h; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O_2 in N_2 bei Gesamtstrom von 500 ml min^{-1} .

Dagegen zeigte die $\text{Pt}@\text{Al}_2\text{O}_3$ -1-Probe eine viel niedrigere katalytische CO-Umsatzung, da die Umsatzkurven bei höheren Temperaturen lagen. Die Edukte müssen durch die Poren der Hohlkugeln des Böhmits hindurch diffundieren um die aktiven Zentren erreichen zu können. Die schlechtere Aktivität im Vergleich zum Pt-außen-Nanokomposit lässt sich zudem durch die schlechtere Dispersion der Pt-Teilchen erklären. Dies wurde auch mit den TEM-Untersuchungen bestätigt. Interessanterweise ist nach dem Alterungsschritt fast keine Verschiebung zu höheren Temperaturen beobachtbar. Daraus lässt sich schließen, dass die Schale das Sintern der Pt-Partikel verhindert, obwohl Temperaturen über $800\text{ }^\circ\text{C}$ die Schale stark zerstören. Somit stehen diese Untersuchungen im Einklang mit der Literatur.

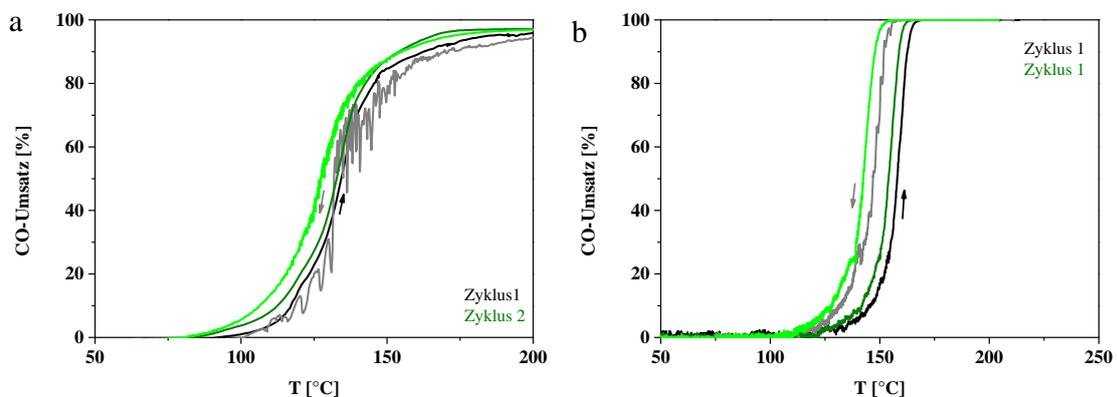


Abbildung 12-6: CO-Konvertierung von $\text{Pt}@\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 a) nach der Reduktion bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und b) Alterung bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ 5 h; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O_2 in N_2 bei Gesamtstrom von 500 ml min^{-1} .

Abbildung 12-7 verdeutlicht ein weiteres Mal die Verschiebung der katalytischen Aktivitäten der reduzierten versus der gealterten Kern@Schale Katalysatorarten. Die $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Pt}$ erfährt

stärkere Deaktivierung (angedeutet mit großem Pfeil, Abbildung 12-7a) als die Pt-innen-Probe (angedeutet mit kleinem Pfeil, Abbildung 12-7b).

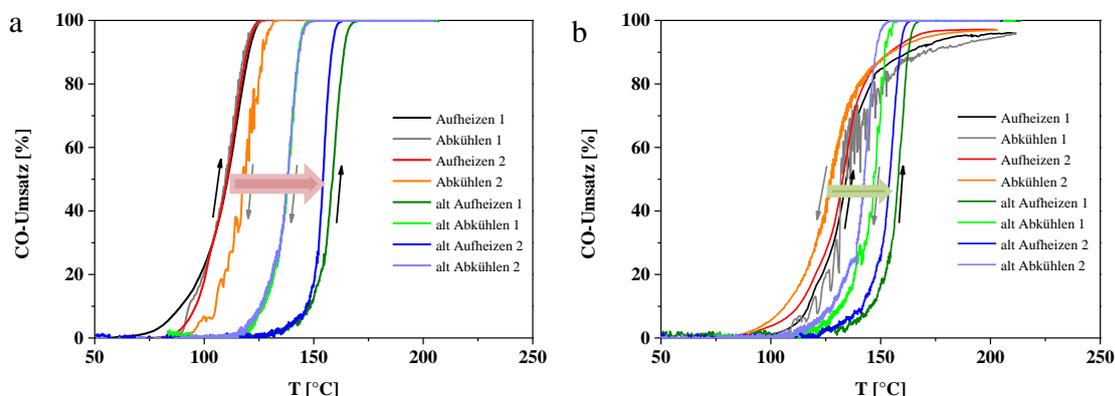


Abbildung 12-7: Vergleich von frisch kalzinierten und bei 850 °C gealterten Proben während der CO-Oxidation auf a) $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Pt}$ -1 und b) von $\text{Pt}@\text{Al}_2\text{O}_3$ -1; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O_2 in N_2 bei Gesamtstrom von 500 ml min^{-1} .

Ein direkter Vergleich mit konventionellen geträgerten $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren lässt ein hohes Potential der Kern@Schale-Nanokomposite vermuten. Nach reduktiver Behandlung ist die katalytische Performance eines der besten Katalysatoren dieser Arbeit, konkret des überkritisch hergestellten $\text{SC-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ gleichzusetzen. Abbildung 12-8a zeigt eine Grafik, welche die Light-Off-Temperaturen des zweiten Zyklus der entsprechenden Proben mit einander vergleicht.

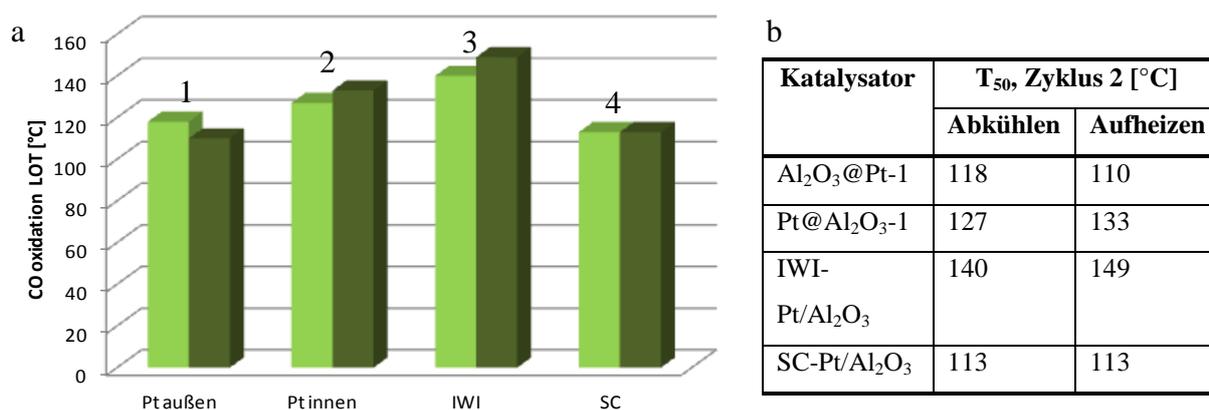


Abbildung 12-8: a) Light-Off-Temperaturen des 2. Zyklus im Vergleich mit Referenzkatalysatoren: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Pt}$ -1, 2) $\text{Pt}@\text{Al}_2\text{O}_3$ -1, 3) IWI- $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 4) $\text{SC-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Dunkelgrüner Balken = Zündkurve; hellgrüner Balken = Löschkurve) und b) Tabelle mit zugehörigen T_{50} -Werten.

Die zweite Charge wurde reduktiv nicht vorbehandelt. Die $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Pt}$ Probe erreicht nach Tempern bei 400 °C maximal 50 % des Umsatzes und diesen zudem erst ab einer höheren Temperatur von 300 °C. Die Kalzinierung bei 500 °C für 5 Stunden hatte eine Verbesserung im Konvertierungsgrad ergeben, jedoch wurde 100 % Umsatz nicht erreicht. Generell war

dieser signifikante Unterschied der katalytischen Performance auf einen Einschluss der Pt-Partikel in das Trägermaterial zurückzuführen. Der Pt-Gehalt bei dieser Probe lag nicht wie in Charge 1 bei 1,5 Gew.-%, sondern nur bei 1 Gew.-% Pt. Somit befanden sich im Reaktor nur 0,7 mg Pt anstatt wie berechnet (mit 1,5 Gew.-%) 1 mg Pt pro Katalysatorbett. Des Weiteren reicht die reduzierende Wirkung des CO-Moleküls anscheinend nicht aus um Pt-Oxid zu reduzieren. Die Reduktion mit H₂ ist viel effektiver, wie im Fall der Chargen 1 gezeigt wurde. Nichtsdestotrotz, scheint die aktive Pt-Spezies bei diesem Komposit nicht ausreichend zur Verfügung zu stehen.

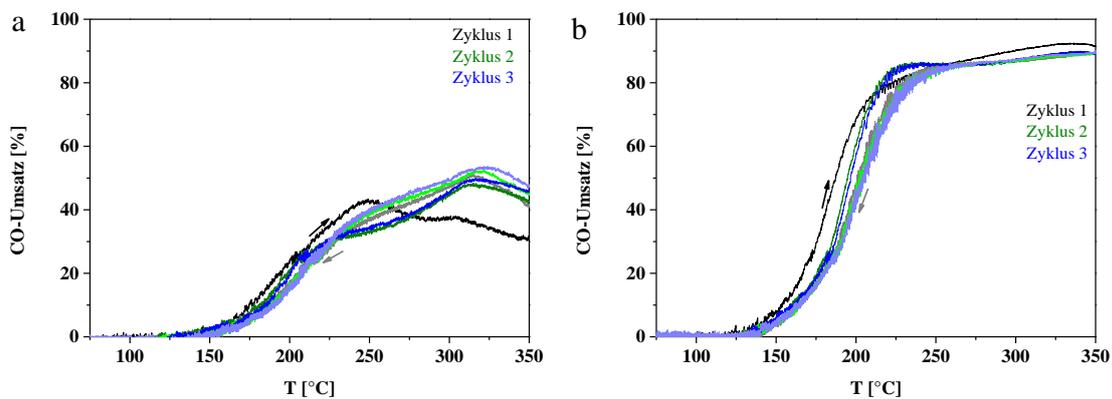


Abbildung 12-9: CO-Konvertierung von Al₂O₃@Pt-2 kalziniert über: a) 5 h bei 400 °C und b) 5 h bei 500 °C; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in N₂ bei Gesamtstrom von 500 ml min⁻¹.

Ein ähnlicher Verlauf wurde für die Pt-innen-Probe zweiter Charge gefunden. Der CO-Umsatz nach dem Tempern bei 400 °C erreichte auch hier nicht 100 %, sondern nur knapp 60 %. Jedoch hat in diesem Fall die thermische Behandlung bei 500 °C einen positiven Effekt auf das katalytische Verhalten, welches danach eine inverse Hysterese für die CO-Oxidation aufweist mit T₅₀ bei 150 °C, welche mit der Light-Off-Temperatur eines imprägnierten Pt/Al₂O₃-Katalysator vergleichbar ist. In diesem Fall scheint die Schale die CO-Oxidation zu limitieren. Die nächste thermische Behandlung hat die Hohlkugel soweit aufgebrochen, dass die Edukte ohne Transportlimitierung bis an die aktiven Pt-Spezies diffundieren konnten. Von der Charge 2 konnten keine TEM-Aufnahmen angefertigt werden, weswegen sich die Ergebnisse von Charge 1 und Charge 2 nur bedingt vergleichen lassen können. Weitere Katalysatormaterialien mit optimierter Syntheseroute, die zu einem einheitlichen Metallgehalt und unterschiedlicher Porosität führen, sind erforderlich um die Struktur-Aktivitäts-Korrelation zu erklären.

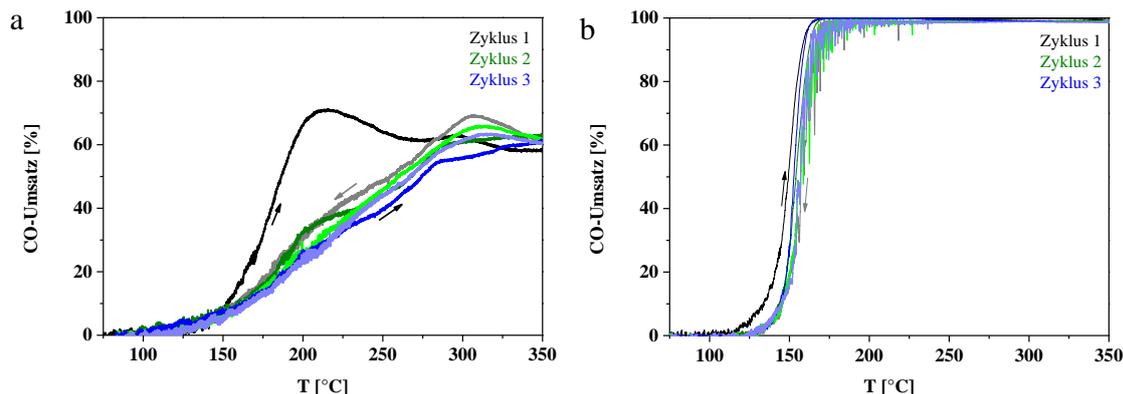


Abbildung 12-10: CO-Konvertierung von von Pt@Al₂O₃-2 kalzinert über a) 5 h, 400 °C und b) 5 h bei 500 °C; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O₂ in N₂ bei Gesamtstrom von 500 ml min⁻¹.

12.5 Schlussfolgerung zu Pt-Al₂O₃-Kern@Schale-Systemen

Die Mikroemulsionssynthese erlaubt Pt-Partikel in oder auf Al₂O₃-Hohlkugeln abzuscheiden. Somit können definierte Nanokomposite mit nanoskaligen Pt-Teilchen erhalten werden, die ein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen. Die Charakterisierung hat ergeben, dass beide Nanokomposite nach der Kalzinierung in synthetischer Luft bei 500 °C röntgenamorph sind und ähnliche chemische Umgebung der Pt-Atome aufweisen. Mithilfe der Elektronenmikroskopie konnten die strukturellen Unterschiede der Kern@Schale-Systeme nachgewiesen werden. Das sphärische Schalengefüge konnte mit HAADF-STEM-Aufnahmen abgebildet werden, wobei die Schalen im Einklang mit Literaturdaten einen Außendurchmesser von 20-30 nm zeigten [65]. Die 1-2 nm kleinen Pt-Partikel waren auf der Oberfläche der Schalen hoch dispergiert (EDX-Elementkarten) und wuchsen erst durch die thermische Behandlung bei 500 °C zu größeren Partikeln von 10 nm zusammen. Im Gegensatz dazu zeigten die Pt-Partikel innerhalb der Hohlkugel eine höhere Partikelgröße. Schon direkt nach der Synthese zeigt diese Probe größere Pt-Teilchen (8-12 nm). Jedoch werden diese Kristallite durch die Schale davon abgehalten bei höherer Temperatur zu sintern, was auch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen bewiesen.

Bei Betrachtung der katalytischen Aktivität der Proben lassen sich klare Trends innerhalb der gleichen Chargen erkennen. Die Charge 1, die einerseits einen höheren Pt-Gehalt (Pt-innen = 2,4 und Pt-außen = 1,5 Gew.-%) und reduktive Vorbehandlung aufwies hat für Pt-außen-System ähnliche CO-Umsätze wie ein die konventionell hergestellter Pt/Al₂O₃-Katalysator gezeigt. Die thermische Alterung bei 850 °C hatte eine starke Verschiebung der CO-Light-Offs zu höherem Temperaturbereich zur Folge. Zwar war die katalytische Perfor-

mance des Pt@Al₂O₃-Systems deutlich schlechter (ca. 20 °C) im Vergleich zur Al₂O₃@Pt, jedoch hatte die Schale ihre Funktion erfüllt und die Edelmetallpartikel vor Sintern bewahrt, was durch die Verschiebung zu einer kleineren T₅₀ verdeutlicht wurde.

Die zweite Charge dieser Nanokomposite hatte einen niedrigeren Pt-Gehalt (Pt-innen = 0,4 und Pt-außen = 1,0 Gew.-%), wodurch die CO-Oxidationsrate deutlich niedriger ausfiel als bei den vorangegangenen Proben. Das Oxidationsvermögen in der CO-Oxidation stieg sobald die unbehandelten Proben eine thermische Behandlung bei 500 °C für 5 Stunden erfuhren. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass aktive Zentren im Fall von Pt-innen-Komposit durch Limitierungen bei der Diffusion der Edukte durch die Schale behindert werden. Bei thermischer Vorbehandlung bei 400 °C war keine relevante Verbesserung der katalytischen Performance im Vergleich zur frischen Probe zu verzeichnen. Die Al₂O₃-Schale schien jedoch größere Poren auszubilden oder sogar ganz ihre Struktur zu verlieren, wodurch die Pt-Partikel an die Oberfläche des Trägers kamen und somit für die Edukte erreichbar waren. Die harsche Behandlung bei 850 °C führte jedoch zum Einschluss der Pt-Komponente in die gesinterte Trägerstruktur, wodurch diese gar nicht mehr zur Verfügung stand, die katalytische Aktivität sank dramatisch und selbst bei 300 °C konnte nur maximal 50 % Umsatz erreicht werden. Ein weiterer Grund für die Deaktivierung könnte das Anwachsen der aktiven Metallpartikel sein. Im Fall der Pt-außen Nanokomposite, scheint Pt bereits während der Synthese in die Struktur des Trägers eingeschlossen zu werden. Eine thermische Behandlung bei 500 °C hatte eine Verbesserung der katalytischen Aktivität zur Folge. Dennoch wurde der volle Umsatz nicht erreicht. Diese Tatsache bekräftigt die Vermutung des Einschlusses der Edelmetalle in die Al₂O₃ Struktur.

Durch die Verwendung von Kern-Schale-Systemen kann das thermische Sintern durch den Einsatz einer schützenden Schale um die fein dispergierten Partikel der Aktivkomponente vermieden werden. Jedoch ist die Optimierung der Kern-Schalen-Systeme im Hinblick auf die Porosität, durch welche die Reaktionsedukte ohne Transportlimitierung hindurchdiffundieren können, erforderlich.

13 Palladium basierte Kern@Schale-Katalysatoren⁴

13.1 Synthese von Pd-SnO₂-Kern@Schale-Nanokompositen

Diese Materialien wurden von F. Gyger während seiner Doktorarbeit nach der Syntheseroute der im Abschnitt 12.2 beschriebenen Pt-Al₂O₃-Kern@Schale-Systeme synthetisiert. Analog wurde auch hierbei zunächst ein Ansatz für eine Methanol-in-Dodekan-Mikroemulsion hergestellt. Als Palladium Vorläufer-Verbindung wurde Pd(NO₃)₂ und für die Zinnoxid-Schale das Sn(O-t-Bu)₄ gewählt. Anders als bei Pt-basierten Kern@Schale-Kompositen wurde die Pd²⁺-Spezies bereits beim Aufarbeiten zu Pd⁰ reduziert. Hierbei war Ethanol als Reduktionsmittel ausreichend und die orange Farbe der Mikroemulsion wechselte auf grau (bei Pt-innen) bzw. schwarz (bei Pt-außen). Der reduktive Vorbehandlungsschritt vor der katalytischen Reaktion wurde somit überflüssig. Die Bezeichnungen waren entsprechend Pd@SnO₂ für den Pd-innen- und SnO₂@Pd für den Pd-außen-Nanokomposit. In Abbildung 13-1 sind die Strukturen dieser Nanokomposite graphisch illustriert.

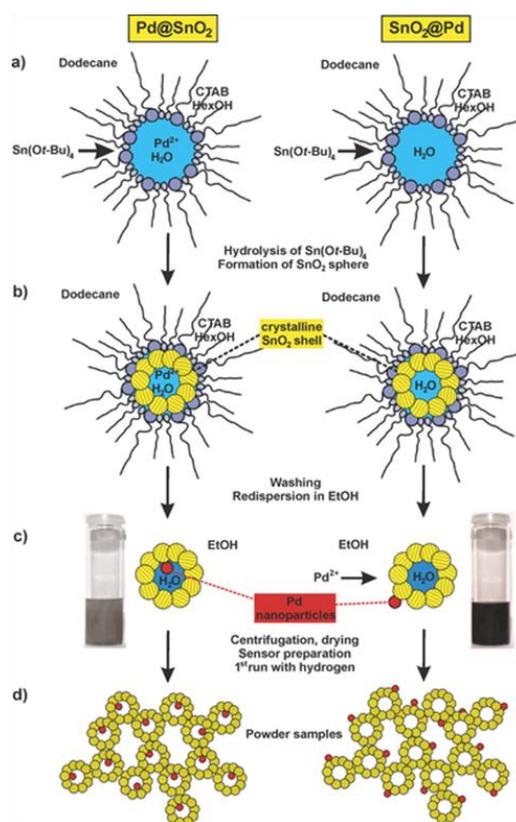


Abbildung 13-1: Syntheseroute von Kern@Schale-Nanokomposite mit Pd innerlich (Pd@SnO₂) oder außerhalb (SnO₂@Pd) der SnO₂-Hohlkugeln, mit Genehmigung entnommen aus [64].

⁴ Dieses Kapitel wurde in folgender Publikation veröffentlicht:

E. Ogel, S. A. Müller, F. Gyger, P. Bockstaller, E. Brose, M. Casapu, L. Schöttner, D. Gerthsen, C. Feldmann, J.-D. Grunwaldt, "Comparison of the Catalytic Performance and Carbon Monoxide Sensing Behavior of Pd-SnO₂ Core@Shell Nanocomposites", ChemCatChem, 9 (2017) 407-413.

13.2 Komplementäre Anwendung - Sensorik

Analog zur CO-Entfernung in der Abgasnachbehandlung werden auch bei der Detektion von reduzierenden Gasen, wie beispielsweise CO, Pt- und Pd-basierte Metalloxid-Materialien verwendet [226, 227]. Bisher wurde jedoch die Katalyse und Sensorik der edelmetalldotierten Metalloxide weitgehend unabhängig voneinander betrachtet, obwohl sich beide Forschungsgebiete mit ähnlichen Vorgängen, wie Adsorption, Reaktion und Desorption der Reaktanten und Produkte beschäftigen.

Die Mechanismen auf molekularer oder atomarer Skala wurden sowohl in der Katalyse als auch in der Sensorik eingehend untersucht. Es gibt mehrere akzeptierte Mechanismen, die versuchen, die Ergebnisse in der CO-Oxidation über geträgerte Pd-Nanokatalysatoren zu erklären [228-230]. Das Hand-in-Hand-Zusammenarbeiten der Katalyse und Sensorik ist mehr als offensichtlich, aber es scheint, dass es keine allgemeingültige Aussage gibt, die die elektronischen und die katalytischen Effekte miteinander verknüpft. Folglich war die kombinierte Untersuchung von funktionalisierten halbleitenden Materialien, welche in beiden Anwendungsfeldern zu einem besseren Verständnis der Materialperformance führen und ein wissensbasiertes Sensor und Katalysatordesign ermöglichen kann, im Blickpunkt dieses Abschnitts.

Um im Falle von Sensoren die Stabilität, Selektivität und Empfindlichkeit zu erhöhen, wird das halbleitende Material üblicherweise mit Edelmetall-Nanopartikeln dotiert. Dies verringert die Betriebstemperatur und die Ansprechzeit des Sensors [231]. Im Falle von Abgaskatalysatoren werden die Edelmetall- oder Metalloxidpartikel als die aktive Spezies, an der die Reaktanten umgesetzt werden [232-234]. Aber die genauen Mechanismen, die während des Zusammenwirkens der umgebenden Atmosphäre mit der aktiven Oberfläche stattfinden, sind teils noch unklar und müssen weiter aufgeklärt werden.

Unter diesen funktionalisierten Materialien haben Kern-Schale-Nanostrukturen, die außergewöhnliche Stabilität und Leistungsfähigkeit zeigten, besonders Interesse zur Anwendung als Katalysatoren [217] und Sensoren [224] erlangt. Kürzlich wurden SnO₂-Hohlkugeln mit Pd-Partikeln, die innerhalb der Schale platziert waren als neues Sensormaterial für die Detektion von reduzierenden Gasen (CO und H₂) mit einer sehr guten Sensorleistung bei 250 °C vorgestellt [224]. Kern@Schale-Systeme mit CeO₂ und Pd erwiesen sich weiterhin als sehr stabile und aktive Katalysatoren in der Wasser-Gas-Shift-(WGS)-Reaktion [235]. Die Edelmetall-Nanopartikel in der porösen CeO₂-Schale waren besser vor Vergiftung, Sintern und Alterung geschützt. Chemische Reaktionen, die bei der Sensorik eines reduzierenden Gases, wie CO, auf der Materialoberfläche stattfinden, sind die gleichen wie bei der katalytischen Reaktion,

jedoch ist zudem der Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften für die Sensorik von entscheidender Bedeutung [125]. Bei Sensoren als auch bei Katalysatoren werden Sauerstoff und das Kohlenmonoxid auf der Oberfläche des Trägeroxids und des Edelmetalls adsorbiert. Im Falle eines n-Halbleiters, wie SnO_2 , werden freie Ladungsträger vom Bulkmaterial auf die Oberfläche des Oxids übertragen, wo adsorbierter Sauerstoff typischerweise als O^{2-} , O^- oder O_2^- vorliegt. Diese Ionisation führt zur Bildung einer Verarmungsschicht an Elektronen in Oberflächennähe und somit zu einer Erhöhung des elektrischen Gesamtwiderstandes des Sensormaterials [228]. In reduzierenden Atmosphären reagieren die adsorbierten Sauerstoffspezies und Elektronen werden an das halbleitende Oxid zurückgegeben, wodurch der Widerstand des Sensormaterials wieder verringert wird. Diese Änderung des Widerstandes oder der Leitfähigkeit kann als Sensorsignal aufgezeichnet und direkt mit der Konzentration der zu detektierenden Gase korreliert werden, welche an der Sensoroberfläche umgesetzt werden [236]. Wenn der halbleitende Träger mit Edelmetallen dotiert ist, können zwei allgemein akzeptierte Mechanismen zu einer Änderung der Leitfähigkeit führen: „Spill-over-Prozess“ von aktivierten Reaktanten von Metallclustern auf die Trägeroberfläche, wo sie mit ionisierten Sauerstoffspezies reagieren, wodurch Elektronen wieder zurück zum Träger freigegeben werden oder „Fermi-Level-Kontrolle“, bei der die Reaktanten an partiell oxidierten Metallclustern umgesetzt werden, wodurch ihre Stöchiometrie beeinflusst wird, was zu einem Elektronentransfer durch den Partikel zum Träger führt [237]. Für einen besseren Einblick in die Struktur-Funktions-Beziehung von Katalysatoren und Sensoren sind die Lage und der chemische Zustand des Edelmetalls offensichtlich die wichtigsten Parameter [237, 238]. Die Sensorleistung und die katalytische Aktivität werden im Allgemeinen durch die Größe und den Gehalt der Edelmetallteilchen, deren Dispersion und Wechselwirkung mit dem Träger beeinflusst [231, 238-242]. Um den Einfluss dieser Parameter auf die Sensorik und Katalyse von Pd-dotierten SnO_2 -Materialien zu untersuchen, wurden Kern-Schale-Nanokomposite mit Pd-Nanoclustern gewählt, die sich wie schon bei der Synthese beschrieben, entweder innerhalb ($\text{Pd}@ \text{SnO}_2$) oder außerhalb ($\text{SnO}_2@ \text{Pd}$) der SnO_2 -Hohlkugeln befanden.

13.3 Herstellung der SnO_2 -basierten Sensoren

Poröse Sensorschichten wurden durch Dispergieren der Materialien in Ethanol und anschließenden Siebdruck auf einer interdigitierten Elektrodenstruktur (Pt) auf einem planaren Al_2O_3 -Substrat realisiert. Ein Heizmäander (Pt) auf der Rückseite jedes Substrats erlaubt den Betrieb bei kontrollierten Temperaturen. Die Sensoren wurden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h getrocknet, um das verbleibende Lösungsmittel zu verdampfen. Es wurde keine weitere Wärmebehandlung

durchgeführt. Der für DC-Widerstandsmessungen verwendete Aufbau bestand aus einer hausgemachten Gasmischstation mit Massendurchflussreglern, um den Volumenstrom der Gase einzustellen. Ein Keithley 199 Scanning Multimeter wurde verwendet, um die Daten aufzuzeichnen. Eine typische DC-Widerstandsmessesequenz bestand aus 12 h Äquilibration in trockener Luft oder in feuchter Luft (25 % relative Feuchtigkeit), gefolgt von 1 h Exposition mit 150 ml min^{-1} Luftströmung mit 150 ppm CO. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 60 bis 300 °C durchgeführt. Zur Bestimmung der Sensorreaktion wurde der Sensorwiderstand in CO-haltigen Atmosphären R_{gas} aufgezeichnet und auf den Hintergrundwiderstand des Sensors R_0 in reiner Luft (20,5 % O_2) bezogen: $\text{Sensor signal} = R_0 / R_{\text{gas}}$. In Abbildung 13-2 ist eine Fotografie der präparierten Sensorplatte abgebildet.



Abbildung 13-2: Sensorplatte mit IDE-Struktur, fotografiert von Dr. David Degler (IPC, Universität Tübingen).

Die Sensorik-Untersuchungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Udo Weimar und Dr. Nicolae Barsan von André Sackmann und Michael Hübner durchgeführt und ausgewertet.

13.4 Charakterisierungsergebnisse

Für die Bestimmung der Partikelgrößen, des Elementgehalts und der Verteilung der Metallpartikel auf und in dem Träger wurden neben der Rastertransmissionselektronenmikroskopie im Hochwinkel-Ring-Dunkelfeld-Modus wurde die STEM-Tomographie kombiniert mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDXS) als lokale Methoden und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zur globalen Strukturauflösung verwendet.

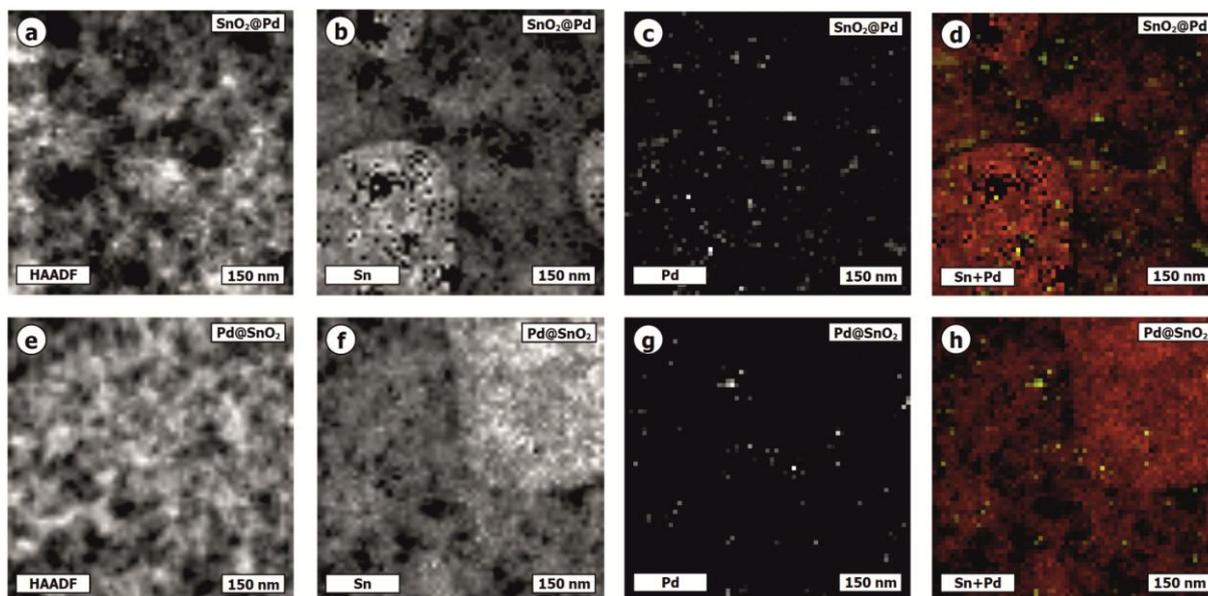


Abbildung 13-3: HAADF-STEM-Bilder, elementare Karten für Sn, Pd und kombiniertes Sn (rot) / Pd (gelb) aus EDXS-Bereichs-Scans frisch hergestelltem a-d) Pd@SnO₂ und e-h) SnO₂@Pd; mit Genehmigung entnommen aus [243].

Abbildung 13-3 zeigt HAADF-STEM-Aufnahmen und Elementarkarten von Sn-, Pd- und kombinierten Sn/Pd-Verteilungen in SnO₂@Pd (a-d) und Pd@SnO₂ (e-h). Die Intensität im HAADF-STEM-Bild wird durch die lokale Probenstärke und die Ordnungszahl des Materials bestimmt. Es zeigt, dass relativ dicke Probenbereiche für Pd@SnO₂ analysiert wurden. Die Pd (Abbildung 13-3c, g) und die kombinierten Pd/Sn-Elementarkarten (Abbildung 13-3d, h) bestätigten für beide Proben die Anwesenheit von kleinen Pd-Partikeln auf dem SnO₂-Träger. Die Edelmetallpartikel wurden über den Träger homogen verteilt. Im Falle von Pd@SnO₂ haben die Pd-Partikel einen Durchmesser unter 10 nm, während für die SnO₂@Pd Probe Partikel mit Größen bis zu 20 nm beobachtet wurden. Eine weitere strukturelle Aufklärung ähnlicher Kern-Schale-Materialien ist der Literatur zu entnehmen [224, 244].

Da die Position der Pd-Partikel einen starken Einfluss, sowohl auf die sensorische als auch auf die katalytische Leistung hat, wurden die Proben zusätzlich durch die HAADF-STEM-Tomographie zur genauen Lokalisierung des Edelmetalls untersucht. In Abbildung 13-4 sind dreidimensionale rekonstruierte Bereiche für jedes Material dargestellt. Das SnO₂ (gelb) wird halbtransparent dargestellt, um die Position der Pd-Partikel (rot) und deren Verteilung in und auf dem SnO₂-Träger zu verdeutlichen. Das analysierte Volumen von SnO₂@Pd (Abbildung 13-4a) enthielt deutlich mehr Pd-Partikel, die sich hauptsächlich auf der Oberfläche befanden, während die Pd-Partikel in Pd@SnO₂ (Abbildung 13-4b) im Inneren der untersuchten SnO₂-Matrix lagen. Um Daten über den Pd-Gehalt in Bezug auf das Zinn in den beiden Materialien zu erhalten, wurde das Intensitätsverhältnis der jeweiligen Röntgenlinien aus den EDXS-

Zuordnungen extrahiert und für die beiden Materialien verglichen. Analysen zeigen, dass der Pd-Gehalt in $\text{SnO}_2@Pd$ in Abhängigkeit von der spezifischen analysierten Region um einen Faktor 3-15 höher als in $Pd@SnO_2$ ist, wie z.B. durch die HAADF-STEM-Tomographie bestätigt wird (vgl. Abbildung 13-4).

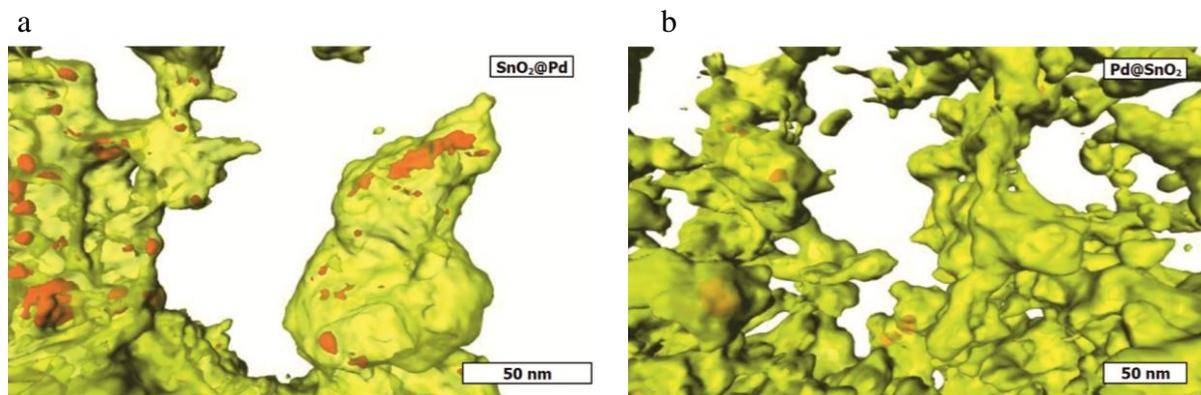


Abbildung 13-4: Dreidimensionale Struktur aus der HAADF-STEM-Tomographie-Rekonstruktion von a) $\text{SnO}_2@Pd$ mit Pd (rot) auf der SnO_2 -Oberfläche und b) $Pd@SnO_2$ mit Pd, bedeckt von SnO_2 -Schale; mit Genehmigung entnommen aus [243].

Um diese Morphologie weiter zu untermauern, wurde XPS als globale und oberflächenempfindliche Methode verwendet. Die Spektren (Abbildung 13-5) zeigen, dass nur für $\text{SnO}_2@Pd$ starke Pd-3d-Peaks erschienen (335 eV und 341 eV für Pd $3d_{5/2}$ bzw. $3d_{3/2}$). Im Gegensatz dazu erschienen keine deutlich sichtbaren Peaks des Pd-Kerns in den XPS-Spektren der $Pd@SnO_2$ -Probe, die den Einschluss von Pd innerhalb der SnO_2 -Matrix (wie in Abbildung 13-4b) unterstützen.

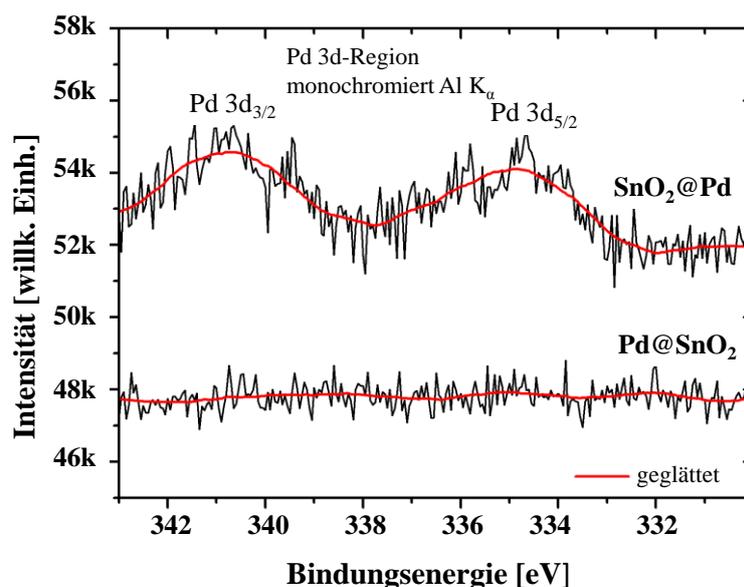


Abbildung 13-5: Röntgen-Photoelektronenspektren von $\text{SnO}_2@Pd$ und $Pd@SnO_2$ in der Pd-3d-Region; mit Genehmigung entnommen aus [243].

Zusätzliche Informationen über die Struktur der Kern-Schale-Materialien und den Oxidationszustand des Pd vor und nach einer reduktiven Vorbehandlung bei Raumtemperatur wurde durch XAS-Untersuchungen gewonnen. Es wurden signifikante Unterschiede zwischen den Pd-K-Kanten-XANES-Spektren von Pd@SnO₂ und SnO₂@Pd gefunden (s. Abbildung 13-6a). Der Vergleich der Fourier-transformierten EXAFS-Spektren der frisch hergestellten Kern@Schale-Nanokomposite und der Referenzproben (Pd-Folie, PdO) bestätigt, dass das SnO₂@Pd vollständig reduziertes Pd enthält, während es in Pd@SnO₂ teilweise oxidiert vorliegt. Die typische Pd-Pd-Streuung in einem Abstand ähnlich dem des Pd-Metalls (2,6 Å) ist deutlich in den EXAFS-Daten von SnO₂@Pd zu sehen (vgl. Abbildung 13-7a und b). Nach Reduktion mit Wasserstoff bei Raumtemperatur lagen die Pd-Partikel im reduzierten Zustand vor.

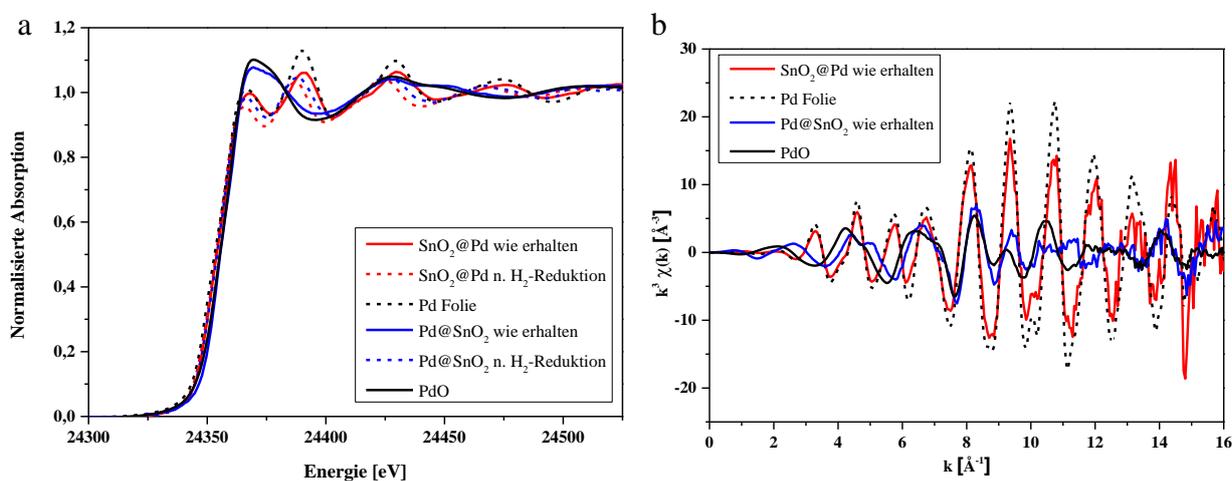


Abbildung 13-6: a) XANES-Spektren von Pd@SnO₂ frisch hergestellt (blau), nach Reduktion mit H₂ (blau gestrichelt) und SnO₂@Pd frisch hergestellt (rot), nach Reduktion mit H₂ (rot gestrichelt) und Referenzsubstanzen Pd-Folie (schwarz gestrichelt) und PdO (schwarz); b) k³-gewichtetes EXAFS-Spektrum.

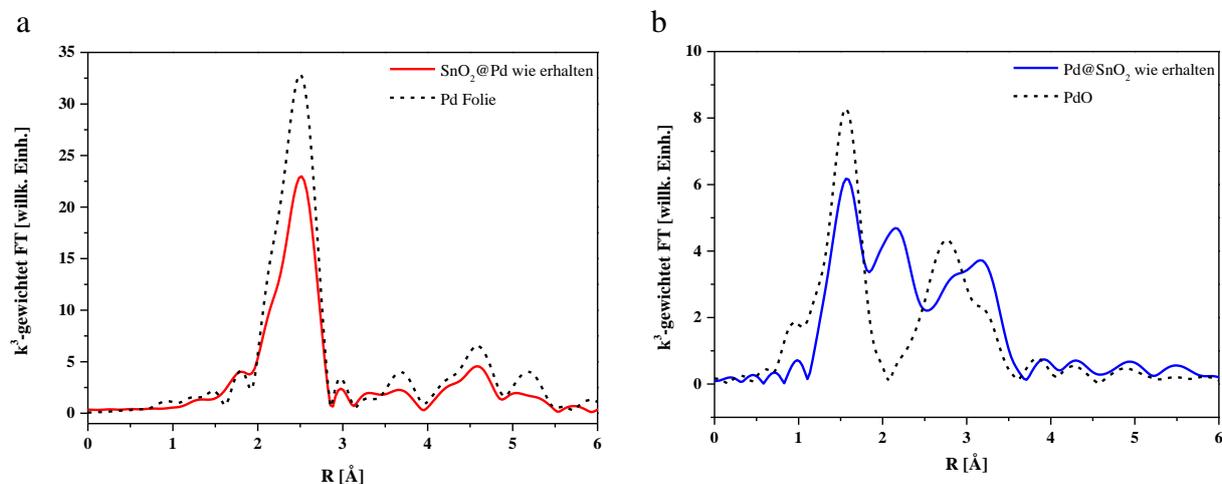


Abbildung 13-7: Fourier-transformierte k³-gewichtete EXAFS-Spektren im R-Raum von a) SnO₂@Pd frisch hergestellt und b) Pd@SnO₂ frisch hergestellt mit jeweils passender Referenz PdO oder Pd-Folie.

Zusammenfassend zeigen STEM, Elektronentomographie, EDXS und XPS die erfolgreiche Herstellung von Pd-SnO₂ Kern@Schale-Nanokompositen. Sie enthalten reduzierte oder leicht reduzierbare nm-skalige Pd-Partikel.

13.5 Katalytische Aktivität versus Sensorverhalten

Im nächsten Schritt wurden die katalytische Performance und das Sensorverhalten untersucht. Die katalytische Leistung wurde mit einem konventionell synthetisierten nassimprägnierten (WI) Pd-SnO₂-Katalysator verglichen (s. Abschnitt 15.3). Nach der Kalzinierung in Luft bei 500 °C wurden die Kern@Schale-Materialien und die WI-Probe in Bezug auf die CO-Oxidation getestet. Die Zünd- und Extinktionskurven der katalytischen Zyklen sind in Abbildung 13-8 gezeigt. Die Hysteresezyklen repräsentieren die Aufheiz- (dunkle Farbe) und die Abkühlkurve (helle Farbe) der Katalysatoren in einem 1000 ppm CO enthaltenden Gasfluss von 500 ml min⁻¹. Die CO-Umwandlung ist als Funktion der Gaseintrittstemperatur aufgetragen. Die Katalysatoren wurden mit einer Temperaturrampe von 5 °C min⁻¹ erhitzt. Das SnO₂@Pd-Material verhielt sich ähnlich dem nassimprägnierten Referenzkatalysator, während das Pd@SnO₂ CO kaum unter 200 °C umwandelt. Tabelle 13-1 fasst die beobachteten Light-Off-Temperaturen der Umsatzzyklen zusammen. Die SnO₂@Pd-Probe zeigte eine etwas bessere katalytische Leistung mit einer T₅₀ von 154 °C als der herkömmliche WI-Katalysator mit einer T₅₀ von 164 °C. Der Pd@SnO₂ hatte eine T₅₀, die mehr als 100 °C höher war. Während der Abkühlung von WI-Pd/SnO₂ konnten in der CO-Umwandlungskurve Oszillationen beobachtet werden, was auf eine schnelle Veränderung des chemischen Zustands der Pd-Partikel (vgl. graue Kurve in Abbildung 13-8) hindeutet. Im zweiten Konvertierungszyklus verlor SnO₂@Pd etwas an Aktivität, während die T₅₀ des imprägnierten Katalysators auf 145 °C abfiel. Ähnliche katalytische Leistung des SnO₂@Pd und des WI-Katalysators kann durch die Edelmetallposition erklärt werden, die entweder auf der Außenseite der SnO₂-Schale liegt oder auf der Oberfläche der SnO₂-Hohlkugel abgeschieden ist. In diesen Fällen kann CO leicht die aktiven Stellen der Pd-Partikel erreichen. Im Gegensatz zum SnO₂@Pd und dem WI-Katalysator, zeigte das Pd@SnO₂ eine signifikant niedrigere katalytische Performance mit einer hohen T₅₀ von fast 300 °C, die in beiden Zyklen nicht die 100 % CO-Umwandlung erreicht. Dieser signifikante Unterschied in der katalytischen Aktivität ist wahrscheinlich auf die Lage der Pd-Partikel zurückzuführen, die hauptsächlich in der SnO₂-Hohlkugel anzufinden sind. Gut geschützt gegen das Sintern und damit mit der Fähigkeit ausgestattet, lange Zeit sehr aktiv zu bleiben, scheint es, dass die Diffusion von CO zu den akti-

ven Stellen der Edelmetallpartikel durch die SnO₂-Schale limitiert ist. Allerdings können kleine Mengen hindurch diffundieren, die aktiven Stellen erreichen und an der Metalloberfläche umgewandelt werden, was zum Beginn der CO-Umwandlung bei einer Temperatur von bereits etwa 160 °C führt.

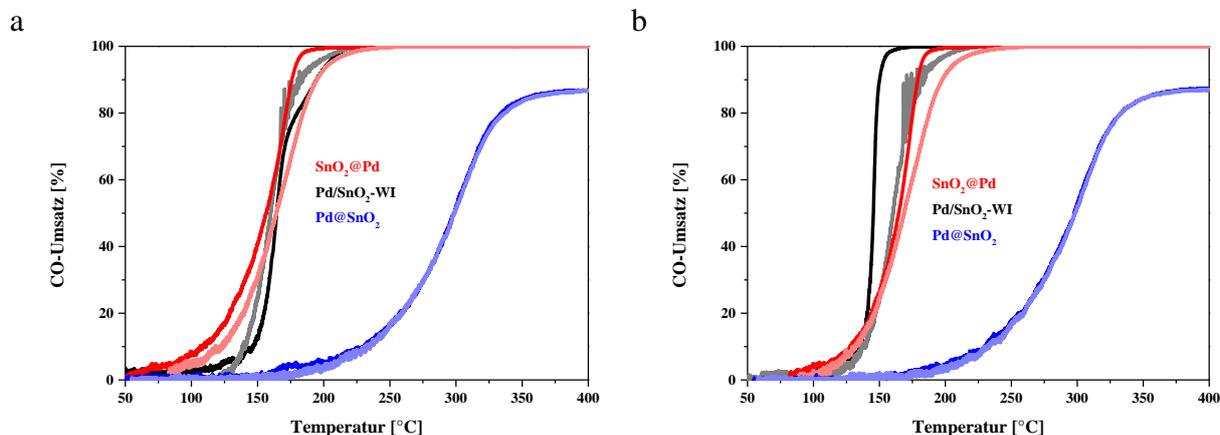


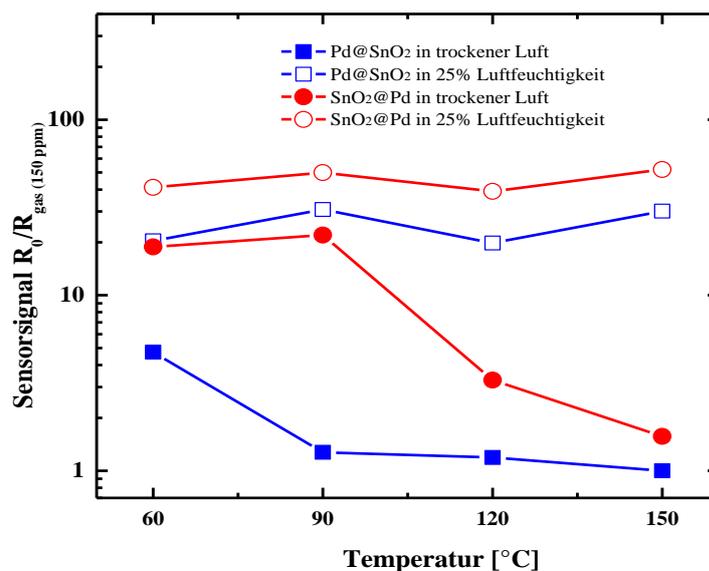
Abbildung 13-8: Einfluss der Katalysatortemperatur auf die CO-Umwandlung von Kern@Schale und Pd/SnO₂-WI nach Kalzinierung in Luft a) im ersten Zyklus b) im zweiten Zyklus (Menge der Aktivkomponente = 1 mg, Siebfraktion 125-250 mm, Gaszusammensetzung 1000 ppm CO, 10 Vol. % O₂, N₂ als Gleichgewicht, Gesamtdurchsatz 500 ml min⁻¹, GHSV = 60.000 h⁻¹).

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Umstrukturierung der Pd-SnO₂-Grenzfläche durch einen 2-stündigen Reduktionsschritt mit 5 % H₂/N₂ bei 400 °C nach dem ersten Oxidationszyklus vorgenommen. Danach wurde der CO-Oxidation mit beiden Kern-Schale-Materialien wiederholt. Wie erwartet, wurde ein starker Einfluss der reduktiven Behandlung beobachtet. Bei beiden Proben wurde die 50 % CO-Umwandlung nur erst bei ca. 300 °C erreicht. Der Grund für diese höhere CO-Light-Off-Temperatur lässt sich durch Migration von Pd in die SnO₂-Schale bei der Reduktion und Bildung von Pd-Partikeln innerhalb von SnO₂ oder mit einer SnO₂-Schicht erklären [245]. Wurde Pd@SnO₂ oxidierenden Bedingungen ausgesetzt (1. CO-Oxidationszyklus), wurden die Pd-Partikel teilweise wiedergewonnen und während des Abkühlens sowie für den zweiten CO-Oxidationszyklus eine niedrigere T₅₀ aufgezeichnet. Im Gegensatz dazu, nahm die CO-Umwandlung für das SnO₂@Pd weiter ab, da hier wahrscheinlich die O₂-Diffusion limitiert ist und Pd-Teilchen in der relativ dicken SnO₂-Hülle trotz oxidierenden Behandlung verkapselt bleiben.

Tabelle 13-1: Überblick der Light-Off-Temperaturen der Umsatzzyklen.

Katalysator	Vorbehandlung	T_{50} (Zyklus 1) [°C]		T_{50} (Zyklus 2) [°C]	
		Aufheizen	Abkühlen	Aufheizen	Abkühlen
Pd-SnO ₂ -WI	5 h 500 °C	164	158	145	159
SnO ₂ @Pd	5 h 500 °C	154	162	162	166
SnO ₂ @Pd	2 h red. 400 °C, 5 % H ₂ /N ₂	307	237	238	221
Pd@SnO ₂	5 h 500 °C	298	298	297	297
Pd@SnO ₂	2 h red. 400 °C, 5 % H ₂ /N ₂	308	333	340	338

Es wurde von Gyger et al. [224] berichtet, dass bei erhöhten Temperaturen von 200-300 °C Pd@SnO₂ eine sehr gute Sensorleistung zeigte, während SnO₂@Pd ein kleineres Sensorsignal aufwies. Angesichts der katalytischen Eigenschaften erscheint dies auf den ersten Blick überraschend. Da die Veränderung der katalytischen Aktivität um 150 °C startet, wird in dieser Studie auf die Niedrig-Temperaturdetektion der Nanokompositen konzentriert (Sensorpräparation, vgl. Abschnitt 13.3). Die frisch hergestellten Sensoren wurden in trockener oder feuchter Luft für 1 h CO ausgesetzt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Sensorikmessungen bei hohen Temperaturen, wurde hier nun ein umgekehrtes Sensorverhalten bei 60-150°C (Abbildung 13-9) beobachtet.


 Abbildung 13-9: Sensorverhalten von Pd@SnO₂ frisch hergestellt und SnO₂@Pd frisch hergestellt gegenüber 150 ppm CO in trockenen und feuchten Bedingungen (25 % Luftfeuchtigkeit).

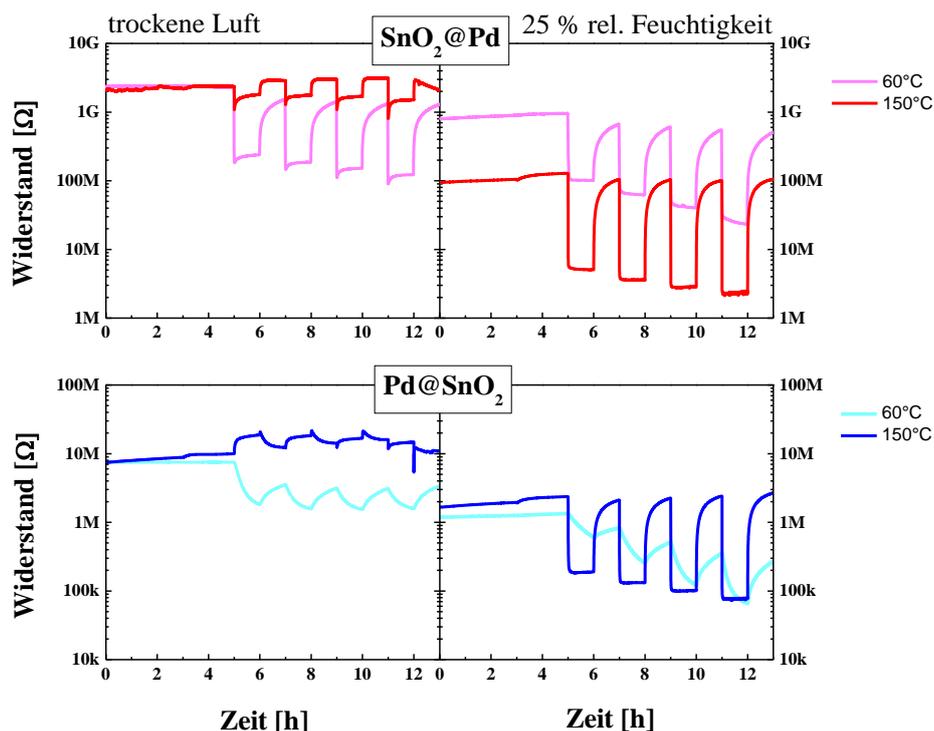


Abbildung 13-10: Sensorsignale in trockener und feuchter Atmosphäre im Niedertemperaturbereich (oben für SnO₂@Pd und unten für Pd@SnO₂).

In trockenen Atmosphären und bei Temperaturen, bei denen die katalytische CO-Umsetzung niedrig war, zeigte SnO₂@Pd ein höheres Sensorsignal gegenüber CO (Abbildung 13-9) als Pd@SnO₂, was auf den einfachen Zugang zu den Pd-Partikeln, die außerhalb der porösen Schale sitzen, zurückgeführt werden kann. Diese Pd-Partikel können Sauerstoff aktivieren und die Reaktion zwischen reduzierendem Gas und Sauerstoff fördern. Das niedrigere Sensorsignal von Pd@SnO₂ wird höchstwahrscheinlich durch die limitierte Diffusion von CO zu den aktiven Zentren innerhalb der SnO₂-Schale verursacht. In Gegenwart von H₂O-Dampf wiesen beide Materialien bei der CO-Sensorik ein sehr gutes Verhalten auf, was sich durch ein sehr stabiles Sensorsignal zeigte, wobei SnO₂@Pd ein etwas stärkeres Signal vorwies (vgl. Abbildung 13-10).

Vergleicht man das Sensorverhalten der Kern@Schale-Nanokomposite mit ihrer katalytischen Aktivität bei hohen Temperaturen in trockenen Bedingungen, so können signifikante Unterschiede beobachtet werden. Bei hohen Temperaturen zeigte das Pd@SnO₂ im Vergleich zu SnO₂@Pd in trockener und feuchter Atmosphäre eine bessere sensorische Leistung und übertraf sogar die kommerziellen Sensoren [224], wobei SnO₂@Pd jedoch die größere katalytische Aktivität in diesen Bedingungen und in diesem Temperaturbereich aufwies. Im Gegensatz dazu, zeigt SnO₂@Pd im niedrigen Temperaturbereich von 60-150 °C ein stärkeres Sensorsignal bei trockenen und besonders bei feuchten Bedingungen. Das katalytische Verhalten

der Materialien war über den gesamten Temperaturbereich komplementär zur der Sensorleistung. Das $\text{SnO}_2@\text{Pd}$, mit dem stärkeren Sensorsignal, zeigte auch den Beginn der CO-Umsetzung bei niedrigen Temperaturen von 50-130 °C. Grund hierfür ist, dass das CO vermutlich leicht mit der Sauerstoffspezies an der Pd/ SnO_2 -Oberfläche reagiert, die zur Rückgabe von Elektronen zum Trägermaterial führt und daher deren Leitfähigkeit verringert und den Sensorwiderstand bzw. das Sensorsignal erhöht. Der Anteil der O-Atome, die sich während der CO-Oxidation bei sehr niedrigen Temperaturen an der Edelmetall/Träger-Grenzfläche befinden, wurde auch bei anderen Trägern mit hoher Sauerstoffmobilität beobachtet [246]. Sobald jedoch die CO-Umwandlung mit zunehmender Temperatur (100 % bei etwa 190 °C) weiter erhöht wird, nimmt die Sensorfähigkeit ab. Das Sensorsignal steigt für 200 und 250 °C leicht an, ist aber niedriger als die Pd@ SnO_2 -Performance (ähnliches in Literaturstelle [224] enthalten). Für Pd@ SnO_2 beginnt die Umwandlung von CO bei etwa 150 °C (s. Abbildung 13-8). Über dieser Temperatur steigt das Sensorsignal an bis die Temperatur bei 10-20 % CO-Umwandlung erreicht ist. Angesichts dieser Beobachtungen scheint es, als ob die Position der Pd-Partikel die Umwandlung von CO steuert und teilweise mit der Sensorreaktion verbunden ist. Wenn die CO-Oxidation startet, nimmt das Sensorsignal für $\text{SnO}_2@\text{Pd}$ ab. Für Pd@ SnO_2 müssen Diffusionsbeschränkungen überwunden werden. Das Sensorsignal erhöht sich, was in einem Maximum des Sensorsignals zu sehen ist (Abbildung 13-9). In diesem Fall wurde auch eine Abnahme der Sensorfähigkeit, gleichzeitig verbunden mit einem Anstieg der CO-Umwandlung (100 % über 300 °C), festgestellt. Bei hohen Temperaturen wird die Umwandlung von CO wahrscheinlich von der SnO_2 -Oberfläche zu aktiven Zentren von Pd verschoben, was dazu führt, dass die Katalyse die Oberhand gewinnt und CO hauptsächlich an der Pd-Oberfläche konvertiert wird und ein elektronischer Transfer zu den halbleitendem Trägermaterial weniger wahrscheinlich wird, was in einem kleineren Sensorsignal resultiert. In Gegenwart von Wasser wurden ähnliche Verhaltensweisen beobachtet. Nun ist jedoch die Sensorreaktion bei niedrigen Temperaturen stabiler und für beide Proben höher als im Vergleich zu trockenen Bedingungen. Noch einmal nimmt das Signal bei hohen Temperaturen ab, für $\text{SnO}_2@\text{Pd}$, 50 °C früher als Pd@ SnO_2 . In diesem Fall kann die Diffusionslimitierung von CO wieder eine wichtige Rolle spielen. Das Sensorsignal bei niedrigen Temperaturen in feuchter Atmosphäre ist sehr stabil, aber noch nicht verstanden und bedarf einer weiteren Klärung. Auch die Katalyse in Gegenwart von Wasser kann in Zukunft dazu beitragen, das beobachtete Verhalten der Kern@Schale-Materialien besser zu verstehen.

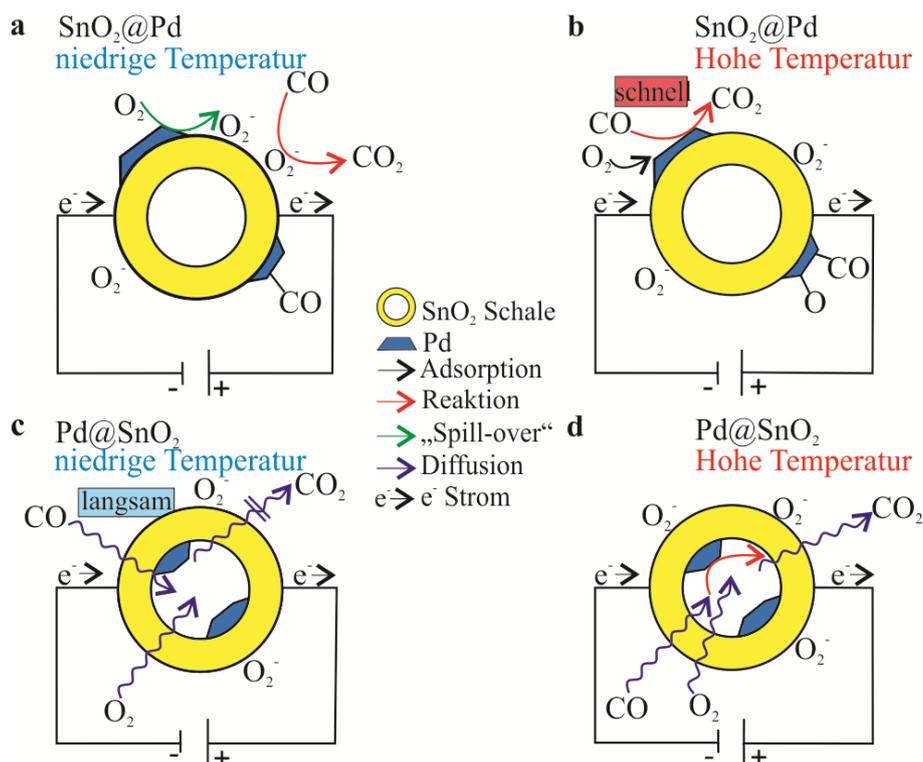


Abbildung 13-11: Schematische Darstellung der auftretenden Prozesse bei der Sensorik und Katalyse für a) + b) SnO₂@Pd und c) + d) Pd@SnO₂ bei niedrigen (60-150 °C) und hohen Temperaturen (250-300 °C); entnommen aus [243].

Folglich, scheint ein gutes Sensorverhalten dieser Kern-Schale-Pd-SnO₂-Nanokomposite im Temperaturbereich unterhalb oder gerade im Beginn der CO-Oxidation zu finden zu sein und beginnt zu sinken, wenn 10-20 % CO-Umwandlung erreicht sind. Das temperaturabhängige Zusammenspiel des Sensorsignals, der Rolle der Diffusionsbegrenzung und der CO-Umwandlung ist in Abbildung 13-11 illustriert. Bei niedrigen Temperaturen reagiert CO hauptsächlich an der Pd/SnO₂-Kontaktstelle, was zu einer hohen Sensorantwort (a) führt. Sobald die CO-Oxidationsrate zunimmt (b), wird das gesamte CO rasch auf der Oberfläche von Pd reagieren und die ionisierte Sauerstoffspezies an der Pd/SnO₂-Grenzfläche oder an der Oberfläche und den Korngrenzen in den Kompositen nicht beeinflussen. Weiterhin könnte bei höheren Temperaturen die Re-Oxidation während der CO-Oxidation auch schneller sein. Für eine Elektronenübertragung auf das halbleitende Material muss also die Umsetzung von CO klein sein, was im Szenario (d) der Fall ist. Daher ist die Leistung von Pd@SnO₂ ein Ergebnis einer Diffusionslimitierung von CO zu den aktiven Zentren, und daher ist Pd@SnO₂ aufgrund seiner niedrigen Oxidationsrate ein hochinteressanter Sensor bei höheren Temperaturen. Sowohl Pd@SnO₂ als auch SnO₂@Pd zeigten sehr stabile und hohe Sensorsignale in feuchter Atmosphäre bei niedrigen Temperaturen (vgl. Abbildung 13-10). Diese Beobachtungen sind noch nicht vollständig verstanden und bedürfen weiterer Untersuchung. Der Vergleich dieses Verhaltens mit der Katalyse unter feuchten Bedingungen könnte auch sehr hilfreich sein, um

die Ergebnisse eingehender zu verstehen. Darüber hinaus könnten weitere Reaktionen wie Methanoxidation [247] oder Methanol-Dampf-Reformierung über reines SnO₂ und Pd/SnO₂ [248, 249] und die Sensorik von Alkoholen [250] oder von Methan [251] weitere Ziele zukünftiger Studien sein.

13.6 Zusammenfassung zu Pd-Kern@Schale-Systemen

Die katalytische Aktivität bei der Oxidation von CO über Pd-SnO₂-Kern@Schale-Nanokomposite und deren CO-Sensorik-Verhalten wurden zum ersten Mal miteinander verglichen. Zu diesem Zweck wurden Pd-Partikel innerhalb und außerhalb von SnO₂-Hohlkugeln platziert, wie durch Elektronentomographie, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) gezeigt wurde. Sowohl die sensorische Leistung als auch die katalytische Wirkung wurden systematisch untersucht und lieferte signifikante Unterschiede in der katalytischen Performance bei der CO-Oxidation und CO-Sensorik. Bei niedrigen Temperaturen ist SnO₂@Pd ein guter Sensor und die Light-Off-Temperatur ist deutlich niedriger als bei Pd@SnO₂. Oberhalb der Zündtemperatur wird CO wahrscheinlich schnell aus dem Gas entfernt, so dass der Sensoreffekt verschwindet. Dies zeigt, dass das gemeinsame Verständnis des sensorischen und des katalytischen Verhaltens dazu beitragen kann, die funktionellen Eigenschaften von Kern@Schale und Pd-SnO₂ Nanokomposite näher zu entschlüsseln.

Die vorliegende Studie zeigt, dass Kern@Schale-Pd-SnO₂-Nanokomposite sehr interessante Kandidaten für die Niedertemperatur CO-Oxidation und eine niedrige Temperatursensorik von CO sind. In dem Hochtemperaturregime dominiert die Katalyse und die Sensorik verringert sich, außer wenn das Pd in SnO₂-Hohlkugeln eingebaut wird. Daher ist der Vergleich der katalytischen Aktivität und des Sensorverhaltens von Kern@Schale-Nanokompositen nicht so einfach wie es auf den ersten Blick erscheinen mag. Obwohl die Pd-SnO₂-Nanomaterialien ein sehr gutes Sensorverhalten aufweisen, zeigt ihre katalytische Aktivität während der CO-Oxidation umgekehrte Ergebnisse und hängt von der angewandten Temperatur ab. Die Lage der Pd-Partikel, entweder innerhalb oder außerhalb von SnO₂-Hohlkugeln, scheint die katalytische Aktivität sowie die Sensorleistung zu bestimmen. Die spezielle Nanostruktur kann zu Diffusionsbeschränkungen führen, die eine entscheidende Rolle spielen. Bei hohen Temperaturen wurde aber auch ein Gegenspiel der Katalyse und der Sensorik beobachtet. Somit ist eine gute katalytische Aktivität nicht zwingend erforderlich für ein verbessertes Sensorverhal-

ten. Weitere Untersuchungen sind künftig auf nanostrukturierten Katalysatoren mit definierten Hohlkugeln (Schalendicke, Porosität etc.) erforderlich, um die vereinfachten Schemata in Abbildung 13-11 zu begründen und einen tieferen Einblick in das Zwischen- und Gegenspiel des temperaturabhängigen Sensorsignals zu gewinnen, Diffusionslimitierungen und CO-Umwandlung (vor allem in feuchten Atmosphären). Ein kombinierter Ansatz sowohl der katalytischen als auch der Sensoreigenschaften wird für das Verständnis der Prozesse, die bei Edelmetall-Metalloxid-Grenzflächen auftreten, hilfreich sein.

KAPITEL VII – SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK

Der Einfluss konventioneller und moderner Herstellungsverfahren mono- und bimettallischer Pulverkatalysatoren auf die katalytische Performance wurde systematisch untersucht. Zudem wurden neuartige, ähnlich aufgebaute Kern@Schale-Systeme ebenfalls auf ihre katalytische und zusätzlich auf ihre sensorische Aktivität getestet. Durch die Nutzung komplementärer *ex-situ* und *in-situ* Charakterisierungsmethoden konnten wichtige Struktur-Wirkungs-Beziehungen für beide Strukturtypen abgeleitet werden. Darüber hinaus konnten verschiedene Stadien des thermischen Desaktivierungsprozesses für Pulverkatalysatoren sowie für katalytisch beschichtete Wabenkörper mittels Elektronen- oder Röntgenmikroskopie untersucht werden. Schließlich wurde für Kern@Schale-Systeme eine eindeutige Korrelation zwischen dem Einsetzen der katalytischen Aktivität und der Sensor-Sensitivität festgestellt.

Pt-Pulverkatalysatoren: Einfluss des Herstellungsverfahrens auf das hydrothermale Deaktivierungsverhalten

Für die Herstellung von DOC-Modellkatalysatoren wurden moderne Syntheserouten angewendet und mit konventionellen Methoden verglichen. Dabei zeigten monometallische Pt Katalysatoren, die mittels FSP oder mittels überkritischer Abscheidung synthetisiert wurden, die höchste Aktivität in Bezug auf die katalytische CO-Oxidation. Anhand von HAADF-STEM-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass Katalysatoren, welche mit diesen Methoden hergestellt wurden, eine heterogene Partikelverteilung mit einer maximalen Partikelgröße von 15 nm aufweisen. Des Weiteren wurde für beide imprägnierte Katalysatoren ein starker Einfluss der Vorläuferverbindung festgestellt. Im Fall von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ wurden neben vielen ca. 2 nm großen Pt-Partikeln auch einige über 60 nm große Partikel gefunden, die sich wahrscheinlich durch das eingesetzte Aceton erklären lassen, welches wegen schlechter Benetzung oder schneller Verdampfung als Lösungsmittel für die IWI ungeeignet erscheint. Ferner wurden im Einklang mit der Literatur negative Effekte bei der Verwendung der chlorhaltigen Vorläuferverbindung beobachtet. Zwar liefert die HCP-Trockenimprägnierung sehr homogene und etwa 1-1,5 nm kleine Pt-Partikel, die aktive Pt-Spezies wurde jedoch durch restliche Cl^- Spezies deaktiviert, was zu einer verminderten katalytischen Aktivität führte. Mit dem Ziel, das Sinterverhalten unterschiedlicher Pt-Partikel zu untersuchen, wurde eine systematische hydrothermale Alterungsstudie bei unterschiedlichen Temperaturen (600 °C, 700 °C

und 800 °C) durchgeführt. Sowohl ex-situ XAS als auch HAADF-STEM bestätigten ein signifikantes Partikelsintern, deren Beobachtungen am besten dem Mechanismus der Ostwald-Reifung zuzuschreiben sind. Einhergehend mit stufenweisem Partikelwachstum wurde auch bei der CO-Oxidation eine stufenweise Abnahme der Aktivität durch die Verschiebung von T_{50} zu höheren Temperaturen festgestellt. Bei der komplementären NO-Oxidation wurde dagegen eine leichte Erhöhung der NO-Konvertierung mit zunehmender Partikelgröße beobachtet. Nach harscher hydrothormaler Behandlung bei 800 °C zeigten alle untersuchten Proben eine starke Deaktivierung. Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte eine optimale Pt-Partikelgröße für die CO- und NO-Oxidation unter DOC-relevanten Reaktionsbedingungen gefunden werden. Diese beträgt 2-3 nm für eine effiziente CO-Oxidation, für die NO-Oxidation hingegen 3-4 nm (pro eingesetztes Edelmetall). Die modernen Syntheserouten ermöglichen aufgrund ihres einstufigen Prozesses nicht nur eine Zeitersparnis, sie liefern auch die besten Eigenschaften für die heterogenen Katalysatoren (hohe Oberfläche, optimale Pt-Partikelgröße und Pt-Partikelverteilung). Ferner zeigen durch Laserablation hergestellten Katalysatoren ein großes Potenzial. Diese einstufige Methode ist zudem ligandenfrei, und die gewünschte Partikelgröße kann leicht durch Zentrifugieren eingestellt werden. Bei der Übertragung der Nanopartikel auf das Trägermaterial muss jedoch eine Optimierung vorgenommen werden.

Zur weiteren Optimierung der Katalysatoreigenschaften wäre eine Studie mit dem Ziel, einen Katalysator mit Partikeln zwischen 2 und 4 nm herzustellen, interessant. Zu diesem Zweck könnte die Übertragung der Methodik auf eine roboterkontrollierte Synthese und damit verbundenen Katalysatorscreening erfolgen, welche schon in der Vergangenheit erfolgreich Anwendung fand.

Tomographische Studie an Pt-Monolithen

Durch Elektronen-Mikroskopie konnte bei der Alterungsstudie die Sinterung von Pt-Partikeln auf atomarer Ebene beobachtet werden. Da für die Anwendung im Abgasnachbehandlungssystem sowohl auf Makro- als auch auf Millimeterebene ablaufende Prozesse eine ebenfalls wichtige Rolle spielen, wurde ein Pt- Al_2O_3 -Katalysator auf einen wabenförmigen Monolith aufgebracht und mittels μ -CT untersucht. Im ersten Schritt wurde der Einfluss unterschiedlicher Behandlungen auf den Washcoat betrachtet. Diese Methode zeigte großes Potenzial für die Untersuchung der Wandkanäle des Monolithen. Es ist die einzige zerstörungsfreie Methode, die Einblicke in die Beschaffenheit des Washcoats ermöglicht. Nach Alterung bei 950 °C

waren große Unterschiede in Washcoatdicke und -beschaffenheit feststellbar, sogar Risse im Washcoat traten auf. Diese anwendungsorientierte Methode wurde zum ersten Mal von unserer Gruppe im quasi *in-situ* Modus durchgeführt und lieferte interessante Ergebnisse bei der Untersuchung des Einflusses der Alterungsdauer auf das Sintern der Partikel. Eine identische Kanalwand zeigte unter quasi *in-situ* Bedingungen ein fortlaufendes Wachstum der Partikel, welches auch während komplementärer CO-Oxidationsmessungen anhand einer ausgeprägten katalytischen Deaktivierung bestätigt werden konnte.

Zukünftig könnte diese Methode als wichtiges Werkzeug für die Charakterisierung monolithischer Katalysatoren etabliert werden. Die Parameter, die aus der Analyse gewonnen werden, können in Zukunft für eine detaillierte Modellierung solcher Systeme genutzt werden.

Einfluss der Synthesemethode auf die Bildung der bimetallischer Pt-Pd-Kompositionen

Ein weiterer Fokus der Studie lag auf der Untersuchung bimetallischer Katalysator-Systeme. Zu diesem Zweck wurde eine Serie von unterschiedlich präparierten Pt-Pd-Katalysatoren (Pt:Pd-Verhältnis von 1:0, 2:1, 1,5:1, 0:1) evaluiert, um den Effekt des Pt-Pd-Verhältnisses auf die Struktur und Aktivität bei der Oxidation von CO, NO und CO/NO zu untersuchen. Unter realitätsnahen DOC-Bedingungen konnte bei Anwendung bimetallischer Systeme eine deutliche Verbesserung der Aktivität in der CO/NO-Oxidation erreicht werden. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Synthesemethode als auch die gewählte Vorläuferverbindung einen starken Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Mischpartikel haben. Durch eingehende Analyse der Partikel mit HAADF-STEM kombiniert mit EDX-Linien-Scans wurde eine heterogene Zusammensetzung der Partikel nachgewiesen. Die Syntheserouten, die für die monometallischen Pt-Katalysatoren die besten Ergebnisse lieferten, waren für die Herstellung bimetallischer Systeme mit schmaler Partikelgrößenverteilung nicht geeignet. Mittels moderner synchrotronbasierter Messungen konnten große Unterschiede der Metalloxidationsstufen für bimetallischen Komposite gefunden werden. So trat bei einer Pt-Pd-SC-Probe während temperaturprogrammierter CO-Oxidation bei gleichzeitiger Messung von XAS-Spektren keine merkliche Änderung der Pd-Oxidationsstufe auf. Da Pd fast immer in reduzierter Form vorlag, kann auf große Pd-Partikel geschlossen werden. Die katalytische Aktivität war entsprechend geringer. Der Pt-Pd-Nitrat-Katalysator hingegen zeigte ein zyklisches Redox-Verhalten der Pd-Spezies, was mit einer höheren Aktivität bei der CO-Oxidation einherging.

Gleichzeitig zeigen die vorliegenden Untersuchungen starke Variationen bei der Verwendung verschiedener Synthesewege, die in der Katalysatorstruktur auftreten können und folglich auch die Aktivität beeinflussen. So sollte nicht nur die Zusammensetzung der Pt-Pd-Bimetall-Nanopartikel, die schwierig vorhersehbar mit den angewandten Methoden zu sein scheint, sondern auch die Bildung von Kern-Schale-Einheiten mit großen Variationen in den Zusammensetzungen bei der Interpretation der katalytischen Leistung, der thermischen Stabilität oder der Vergiftungsresistenz eines Katalysators berücksichtigt werden. Ausschließlich legierte Partikel konnten mit den verwendeten Synthesen nicht hergestellt werden. In dieser Hinsicht könnte eine Optimierung der Herstellungsmethode Abhilfe schaffen. Weiterhin wäre eine Alterungsstudie interessant, da diese in Anlehnung an die Literaturdaten für bimetallische Systeme hohe thermische Stabilität aufgrund der Synergieeffekte der Pt und Pd Komponente mit sich bringt. Dies ist auch bei Betrachtung der Entwicklung der mit verschiedenen Methoden hergestellten Katalysatoren interessant.

Neuartige Pt-basierte Kern@Schale Nanokomposite

Dank Mikroemulsionssynthese wurden am Institut für Anorganische Chemie (AK Feldmann) erfolgreich Kern@Schale-Strukturen realisiert. Diese Nanokomposite stellen eine Klasse faszinierender Materialien für die Katalyse dar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Käfig, der durch eine um den katalytisch aktiven Kern angeordnete, geeignete anorganische Barriere bereitgestellt wird, das Sintern der aktiven Phase verringern und die Aktivität oder Selektivität durch spezifische Kern-Schale-Wechselwirkungen verbessern kann.

Die in dieser Arbeit untersuchten neuartigen Pt-basierten Systeme weisen kleine, hoch dispergierte Pt Partikel auf, die sich entweder innerhalb oder außerhalb der Al_2O_3 -Hohlkugel befinden und deren hierarchische Struktur durch TEM und XRD-Analysen bestätigt wurden. Die katalytische Oxidation zeigte, dass diese Systeme signifikante Unterschiede in der katalytischen Performance vorweisen, abhängig von der Position der Pt-Partikel. Bei den $\text{Pt}@\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen wurde eine geringe katalytische Aktivität beobachtet, die Rückschlüsse auf eine Transportlimitierung der Edukte durch die Hohlkugel zuließ. Des Weiteren zeigten $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Pt}$ und die Referenz-Probe ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SC}$) vergleichbare Light-Off-Temperaturen. Die Funktion der Schale als Sinterschutz ließ sich auch durch einen Deaktivierungstest bestätigen. Diese neuartigen Systeme zeigen somit ein großes Potential, um in der heterogenen Katalyse etabliert zu werden.

Diese Studie macht deutlich, dass eine Optimierung der Kern@Schale-Systeme im Hinblick auf eine poröse Schalen-Struktur, durch die Reaktionsedukte ohne Transportlimitierung diffundieren können, eine zukünftige Herausforderung darstellt.

Neuartige Pd-basierte Kern@Schale Nanokomposite – Sensorik vs. Katalyse

In dieser Arbeit wurden weiter sowohl katalytische und sensorische Eigenschaften eines neuartigen Pd-SnO₂-Kern@Schale-Nanokomposits verglichen. Die mittels Mikroemulsion hergestellten Nanokomposite wurden erst kürzlich als hervorragend geeignetes Sensormaterial für die Detektion von reduzierenden Gasen bei 250 °C identifiziert. Da die CO-Oxidation in der heterogenen Katalyse im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 150 °C stattfindet, wurden die Pd-SnO₂-Kern@Schale-Systeme im gleichen Temperaturbereich während der Gassensorik von CO untersucht. Diese neuen Ergebnisse liefern zusammen mit den katalytischen Daten interessante Einblicke in die auf der Materialoberfläche ablaufenden Prozesse. Im ersten Schritt wurde die Position der Pd-Partikel durch eingehende Charakterisierung mittels elektronenmikroskopischen sowie oberflächensensitiven Methoden und Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Alle Methoden bestätigten die unterschiedliche Lage der Pd-Partikel. Der nächste Schritt beinhaltete die Untersuchung der katalytischen Aktivität in Bezug auf die CO-Oxidation. SnO₂@Pd zeigte eine vergleichbare Aktivität wie ein konventionell hergestellter Pd/SnO₂ Katalysator. Ein signifikanter Unterschied war jedoch für Pd@SnO₂ erkennbar. Somit konnten Rückschlüsse auf Transportlimitierungsprozesse der Reaktanden durch die SnO₂-Schale gezogen werden. Durch eine Umstrukturierung der Pd-SnO₂-Grenzfläche wurde ein negativer Effekt auf die CO-Oxidation ausgeübt. Die aktiven Pd-Zentren waren danach in der SnO₂-Grenzschicht eingekapselt, konnten jedoch teilweise durch oxidierende Bedingungen wieder zurückgewonnen werden. Beim Vergleich der Ergebnisse der Katalyse mit der Sensorik konnten zwei Temperaturbereiche unterschieden werden. Im Hochtemperaturbereich übertraf Pd@SnO₂ selbst kommerzielle Sensoren, wohingegen SnO₂@Pd eine höhere katalytische Aktivität aufwies. Für den Tieftemperaturbereich (60-150 °C) wurde ein umgekehrtes katalytisches und sensorisches Verhalten der Proben gefunden. Durch die Kombination mit katalytischen Ergebnissen konnte ein Mechanismus abgeleitet werden, der die ablaufenden Prozesse beschreibt. Ein gutes Sensorverhalten von SnO₂@Pd konnte im Temperaturbereich bis 10-20 % CO-Umsatz festgestellt werden. Danach steigt die katalytische Aktivität, wobei das Sensorsignal stark abnimmt. Im Fall von Pd@SnO₂ ist bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C die katalytische Aktivität durch eine Diffusionslimitierung der Edukte charakterisiert

und auch eine starke sensorische Leistung tritt nicht auf. Bei höheren Temperaturen findet eine Diffusion der Reaktionsprodukte durch die poröse Schale statt, einhergehend mit einem ausgeprägten Sensorsignal, wobei die katalytische Aktivität durch die Diffusion jedoch limitiert ist.

Die vorliegende Studie zeigt die systematische Untersuchung des Einflusses der Herstellungsmethode auf die katalytische und sensorische Aktivität monometallischer Edelmetallkatalysatoren. Das Potenzial konventioneller, insbesondere auch moderner Synthesemethoden, bei der Herstellung homogener Partikel mit engen Größenverteilungen, was für eine möglichst effiziente Nutzung der Edelmetallkomponente wichtig ist, konnte gefunden werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine höhere thermische Stabilität durch Herstellung von Katalysatoren mit geringfügig größeren Nanopartikeln (2-3 nm) oder durch Einkapselung der Edelmetallpartikel in Kern@Schale-Strukturen erreicht werden kann. Gleichwohl bewirken höhere Temperaturen, wie durch ex-situ Röntgenmikroskopie gezeigt wurde, nicht nur ein Sintern der Edelmetallteilchen, auf mikroskopischer Ebene sondern auch auf der Ebene der einzelnen Körner. Zudem konnte eine Ausbildung von Rissen im Trägermaterial sichtbar gemacht werden. Die im Fall von Kern@Schale-Nanokompositen starke Edelmetall-Träger-Wechselwirkung führt zu einer bemerkenswerten Sensoraktivität dieser Materialien, insbesondere bei Temperaturen, bei denen die katalytische CO-Oxidation einsetzt. Für bimetallische Pt-Pd-Proben wurde ein dramatischer Einfluss des Herstellungsverfahrens mit großer Variation der Partikelgrößenverteilung, der Edelmetallkomposition und der Bildung von Kern-Schale-Strukturen beobachtet. All diese Aspekte beeinflussen in signifikanter Weise die katalytische Aktivität.

14 Literaturverzeichnis

- [1] R.M. Heck, R.J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 443-457.
- [2] <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/244999/umfrage/weltweiter-pkw-und-nutzfahrzeugbestand/>, Zugriff: 06.09.17.
- [3] http://www.prognos.com/uploads/tx_atwpubdb/140900_Prognos_Shell_Studie_Pkw-Szenarien2040.pdf, Zugriff: 04.11.17.
- [4] M. Shelef, R.W. McCabe, Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?, *Catalysis Today*, 62 (2000) 35-50.
- [5] http://stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/dinh_03.htm, Zugriff: 04.11.17.
- [6] http://www.auto-umwelt.at/_emissionen/em_co.htm, Zugriff: 04.11.17.
- [7] Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, (2015).
- [8] M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff, Automobile Exhaust Control. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 4 (2000) 407-424.
- [9] <http://www.ngk.de/technik-im-detail/lambdasonden/grundlagen-abgaswissen/abgase-und-schadstoffe/>. Zugriff: 04.11.17.
- [10] Tricks beim Testverfahren: Hersteller schummeln immer mehr bei Angaben zum Spritverbrauch, *Der Spiegel*, (2014).
- [11] K. Mollenhauer, *Handbuch Dieselmotoren*, Springer, Berlin, (2007).
- [12] K.-H. Dietsche, *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, Vieweg, Wiesbaden, (2011).
- [13] http://www.ovgu.de/isut/TV/Download/Kapitel_10_Verbrennung_WS0910.pdf; Zugriff: 04.11.17.
- [14] B. Geringer, Skriptum zur Vorlesung 315.018 - Verbrennungskraftmaschinen Grundzüge, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Kraftfahrzeugbau der TU Wien, (2006).
- [15] R.A. Jones, J.A. Strickland, J.A. Stunkard, J. Siegel, Effects on experimental animals of long-term inhalation exposure to carbon monoxide, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 19 (1971) 46-53.
- [16] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, Stickoxid-Bildung, *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2001) 259-280.
- [17] http://www.auto-umwelt.at/_emissionen/em_nox.htm, Zugriff: 04.11.17.
- [18] D. Nowak, Luftverschmutzung - Asthma - Atemswegsallergien, *Zwischenergebnisse deutsch-deutscher epidemiologischer Studien*, *Deutsches Ärzteblatt* 91, (1994).
- [19] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, Detailed kinetic modeling of the NH₃-NO/NO₂ SCR reactions over a commercial Cu-zeolite catalyst for Diesel exhausts after treatment, *Catalysis Today*, 197 (2012) 243-255.
- [20] http://www.auto-umwelt.at/_emissionen/em_hc.htm, Zugriff: 04.11.17.
- [21] http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/dinh_03.htm, Zugriff: 04.11.17.
- [22] J.S. Gaffney, N.A. Marley, The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond, *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 23-36.
- [23] M.V. Twigg, Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (2007) 2-15.
- [24] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2008).

- [25] <http://dev.nsta.org/evwebs/3368/History/History.htm>, National Science Teacher Association: Historical evolution of powered vehicles and catalytic converters, Zugriff: 04.11.17.
- [26] A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catalysis Reviews*, 38 (1996) 439-520.
- [27] A. Russell, W.S. Epling, Diesel Oxidation Catalysts, *Catalysis Reviews*, 53 (2011) 337-423.
- [28] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven, *Chemie Ingenieur Technik*, 85 (2013) 595-617.
- [29] K. Hauff, W. Boll, S. Tischer, D. Chan, U. Tuttlies, G. Eigenberger, O. Deutschmann, U. Nieken, Macro- and Microkinetic Simulation of Diesel Oxidation Catalyst: Effect of Aging, Noble Metal Loading and Platinum Oxidation, *Chemie Ingenieur Technik*, 85 (2013) 673-685.
- [30] F. Haaß, H. Fuess, Structural characterization of automotive catalysts, *Advanced Engineering Materials*, 7 (2005) 899-913.
- [31] M. Chen, L. Schmidt, Morphology and composition of Pt • Pd alloy crystallites on SiO₂ in reactive atmospheres, *Journal of Catalysis*, 56 (1979) 198-218.
- [32] P. Lanzerath, A. Guethenke, A. Massner, U. Gaertner, Analytical investigations on ageing phenomena of catalytic exhaust gas aftertreatment components, *Catalysis Today*, 147 (2009) S265-S270.
- [33] A. Winkler, D. Ferri, M. Aguirre, The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 93 (2009) 177-184.
- [34] M. Iwamoto, *Handbook of environmental catalysis*, NTS, (2001) 268-274.
- [35] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, Diesel NO_x aftertreatment catalytic technologies: Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry, *Catalysis Today*, 151 (2010) 202-211.
- [36] S. Roy, A. Baiker, NO_x Storage–Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage–Reduction Performance, *Chemical Reviews*, 109 (2009) 4054-4091.
- [37] W. Weisweiler, Removal of NO_x from automotive exhaust under lean conditions, *Chemie Ingenieur Technik*, 72 (2000) 441-449.
- [38] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts, *Catalysis Reviews*, 50 (2008) 492-531.
- [39] M. Casanova, K. Scherzmann, J. Llorca, A. Trovarelli, Improved high temperature stability of NH₃-SCR catalysts based on rare earth vanadates supported on TiO₂WO₃SiO₂, *Catalysis Today*, 184 (2012) 227-236.
- [40] E. Aepler, Partikelemission und -Messtechnik der Dieselmotoren -Literaturstudie, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), 508 (1994).
- [41] J. Henn, H. Lüders, Dieselpartikelfilter - Potential und Chancen moderner Filtermaterialien für künftige Abgasnachbehandlungskonzepte, VDI-Gesellschaft Fahrzeug- und Verkehrstechnik, 7. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, VKA, IKA der RWTH-Aachen, 1061 (1998).
- [42] E. Pucher, S. Brandt, S. Siemund, S. Stiebels, U. Dahle, A. Bergmann, P. Scherm, T. Beutel, A.C. Mayer, M. Kasper, Abgasemissionen, *Handbuch Verbrennungsmotor*, Springer, (2015) 817-891.
- [43] O. Salvat, P. Marez, G. Belot, Passenger car serial application of a particulate filter system on a common rail direct injection diesel engine, SAE Paper, (2000).

- [44] <http://www.mpg.de/bilderBerichteDokumente/multimedial/mpForschung/>, Zugriff: 04.11.17.
- [45] R. Brück, P. Hirth, W. Maus, Sinkende Motor-Rohemissionen; Steigende Katalysatoreffektivität; Chancen für neue Nachbehandlungskonzepte, Emitec GmbH, (2008).
- [46] N. Mladenov, Modellierung von Autoabgaskatalysatoren, Dissertation, KIT Scientific Publishing, (2010).
- [47] C. Hagelüken, Autoabgaskatalysatoren : Grundlagen, Herstellung, Entwicklung, Recycling, Renningen, expert-Verl, 612 (2005).
- [48] A.F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Berlin New York: Walter de Gruyter, (2007).
- [49] O. Deutschmann, Modeling and simulation of heterogeneous catalytic reactions: from the molecular process to the technical system, John Wiley & Sons, (2013).
- [50] N. Mladenov, J. Koop, S. Tischer, O. Deutschmann, Modeling of transport and chemistry in channel flows of automotive catalytic converters, Chemical Engineering Science, 65 (2010) 812-826.
- [51] R.E. Hayes, B. Liu, M. Votsmeier, Calculating effectiveness factors in non-uniform washcoat shapes, Chemical Engineering Science, 60 (2005) 2037-2050.
- [52] L. Hu, K.A. Boateng, J.M. Hill, Sol-gel synthesis of Pt/Al₂O₃ catalysts: Effect of Pt precursor and calcination procedure on Pt dispersion, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 259 (2006) 51-60.
- [53] P. Reyes, M. Oportus, G. Pecchi, R. Fréty, B. Moraweck, Influence of the nature of the platinum precursor on the surface properties and catalytic activity of alumina-supported catalysts, Catalysis Letters, 37 (1996) 193-197.
- [54] M.A. Aramendía, J.A. Benítez, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F. Urbano, Study of MgO and Pt/MgO systems by XRD, TPR, and ¹H MAS NMR, Langmuir, 15 (1999) 1192-1197.
- [55] M. Oudenhuijzen, P. Kooyman, B. Tappel, J.A. van Bokhoven, D. Koningsberger, Understanding the influence of the pretreatment procedure on platinum particle size and particle-size distribution for SiO₂ impregnated with [Pt²⁺(NH₃)₄](NO₃⁻)₂: A combination of HRTEM, mass spectrometry, and Quick EXAFS, Journal of Catalysis, 205 (2002) 135-146.
- [56] R. Strobel, J.-D. Grunwaldt, A. Camenzind, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made Alumina Supported Pd-Pt Nanoparticles: Structural properties and catalytic behavior in methane combustion, Catalysis Letters, 104 (2005) 9-16.
- [57] S. Hannemann, J.-D. Grunwaldt, P. Lienemann, D. Günther, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Combination of flame synthesis and high-throughput experimentation: The preparation of alumina-supported noble metal particles and their application in the partial oxidation of methane, Applied Catalysis A: General, 316 (2007) 226-239.
- [58] G.I. Garrido, F.C. Patcas, G. Upper, M. Türk, S. Yilmaz, B. Kraushaar-Czarnetzki, Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: Phase behaviour and catalytic performance, Applied Catalysis A: General, 338 (2008) 58-65.
- [59] S. Lang, M. Türk, B. Kraushaar-Czarnetzki, Novel PtCuO/CeO₂/α-Al₂O₃ sponge catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) prepared by means of supercritical fluid reactive deposition (SFRD), Journal of Catalysis, 286 (2012) 78-87.
- [60] C. Erkey, Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition, The Journal of Supercritical Fluids, 47 (2009) 517-522.
- [61] S.E. Bozbağ, C. Erkey, Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures, The Journal of Supercritical Fluids, 96 (2015) 298-312.

- [62] A. Manasilp, E. Gulari, Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002) 17-25.
- [63] G. Marzun, J. Nakamura, X. Zhang, S. Barcikowski, P. Wagener, Size control and supporting of palladium nanoparticles made by laser ablation in saline solution as a facile route to heterogeneous catalysts, *Applied Surface Science*, 348 (2015) 75-84.
- [64] F. Gyger, A. Sackmann, M. Hübner, P. Bockstaller, D. Gerthsen, H. Lichtenberg, J.D. Grunwaldt, N. Barsan, U. Weimar, C. Feldmann, Pd@SnO₂ and SnO₂@Pd core@shell nanocomposite sensors, *Particle & Particle Systems Characterization*, 31 (2014) 591-596.
- [65] D.H.M. Buchold, C. Feldmann, Nanoscale γ -AlO(OH) Hollow Spheres: Synthesis and Container-Type Functionality, *Nano Letters*, 7 (2007) 3489-3492.
- [66] I. Lee, Q. Zhang, J. Ge, Y. Yin, F. Zaera, Encapsulation of supported Pt nanoparticles with mesoporous silica for increased catalyst stability, *Nano Research*, 4 (2011) 115-123.
- [67] D.L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, Deactivation of PdO–Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H₂O and SO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 21 (1999) 157-169.
- [68] H. Arai, M. Machida, Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion, *Applied Catalysis A: General*, 138 (1996) 161-176.
- [69] J. Van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff, E. Lox, Effect of support oxide and noble metal precursor on the activity of automotive diesel catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 10 (1996) 53-68.
- [70] <http://www.herkules oulu.fi/isbn9514269543/html/x546.html>, Zugriff: 04.11.17.
- [71] D.L. Trimm, Thermal Stability of Catalyst Supports, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 68 (1991) 29-51.
- [72] R. Burch, F. Urbano, Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane, *Applied Catalysis A: General*, 124 (1995) 121-138.
- [73] S.E. Wanke, P.C. Flynn, The Sintering of Supported Metal Catalysts, *Catalysis Reviews*, 12 (1975) 93-135.
- [74] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60.
- [75] E. Fridell, A. Amberntsson, L. Olsson, A.W. Grant, M. Skoglundh, Platinum oxidation and sulphur deactivation in NO_x storage catalysts, *Topics in Catalysis*, 30 (2004) 143-146.
- [76] A.K. Neyestanaki, F. Klingstedt, T. Salmi, D.Y. Murzin, Deactivation of postcombustion catalysts, a review, *Fuel*, 83 (2004) 395-408.
- [77] J. Chen, R.M. Heck, R.J. Farrauto, Deactivation regeneration and poison-resistant catalysts: commercial experience in stationary pollution abatement, *Catalysis Today*, 11 (1992) 517-545.
- [78] Z. Paál, K. Matusek, M. Muhler, Sulfur adsorbed on Pt catalyst: its chemical state and effect on catalytic properties as studied by electron spectroscopy and n-hexane test reactions, *Applied Catalysis A: General*, 149 (1997) 113-132.
- [79] G. Hofmann, A. Rochet, E. Ogel, M. Casapu, S. Ritter, M. Ogurreck, J.-D. Grunwaldt, Aging of a Pt/Al₂O₃ exhaust gas catalyst monitored by quasi in situ X-ray micro computed tomography, *RSC Advances*, 5 (2015) 6893-6905.

- [80] A.M. Gänzler, M. Casapu, A. Boubnov, O. Müller, S. Conrad, H. Lichtenberg, R. Frahm, J.-D. Grunwaldt, Operando spatially and time-resolved X-ray absorption spectroscopy and infrared thermography during oscillatory CO oxidation, *Journal of Catalysis*, 328 (2015) 216-224.
- [81] J.-D. Grunwaldt, C.G. Schroer, Hard and soft X-ray microscopy and tomography in catalysis: bridging the different time and length scales, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 4741-4753.
- [82] D.R. Merrill, C.C. Scalione, The catalytic oxidation of carbon monoxide at ordinary temperatures, *Journal of the American Chemical Society*, 43 (1921) 1982-2002.
- [83] I. Langmuir, The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, *Transactions of the Faraday Society*, 17 (1922) 621-654.
- [84] C. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface, *The Journal of Chemical Physics*, 73 (1980) 5862-5873.
- [85] <http://www.chemie-am-auto.de/abgase/>, Zugriff: 04.11.17.
- [86] T. Jiang, Catalytic activity trends of CO oxidation—A DFT study, Technical University of Denmark (DTU), (2011).
- [87] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl, Existence of a "Hot" Atom Mechanism for the Dissociation of O_2 on Pt(111), *Physical Review Letters*, 77 (1996) 123-126.
- [88] S. Salomons, R. Hayes, M. Votsmeier, A. Drochner, H. Vogel, S. Malmberg, J. Gieshoff, On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (2007) 305-313.
- [89] P.-A. Carlsson, L. Österlund, P. Thormählen, A. Palmqvist, E. Fridell, J. Jansson, M. Skoglundh, A transient in situ FTIR and XANES study of CO oxidation over Pt/ Al_2O_3 catalysts, *Journal of Catalysis*, 226 (2004) 422-434.
- [90] D. Macquarrie, I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet. Concepts of modern catalysis and kinetics. Wiley-VCH, *Applied Organometallic Chemistry*, 19 (2005) 696-696.
- [91] G. Ertl, P.R. Norton, J. Rüstig, Kinetic oscillations in the platinum-catalyzed oxidation of CO, *Physical Review Letters*, 49 (1982) 177-180.
- [92] M. Casapu, A. Fischer, A.M. Gänzler, R. Popescu, M. Crone, D. Gerthsen, M. Türk, J.-D. Grunwaldt, Origin of the Normal and Inverse Hysteresis Behavior during CO Oxidation over Pt/ Al_2O_3 , *ACS Catalysis*, 7 (2016) 343-355.
- [93] A. Abedi, R. Hayes, M. Votsmeier, W.S. Epling, Inverse Hysteresis Phenomena During CO and C_3H_6 Oxidation over a Pt/ Al_2O_3 Catalyst, *Catalysis Letters*, 142 (2012) 930-935.
- [94] I. Keren, M. Sheintuch, Modeling and analysis of spatiotemporal oscillatory patterns during CO oxidation in the catalytic converter, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 1461-1475.
- [95] B. Sales, J. Turner, M. Maple, Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: theory, *Surface Science*, 114 (1982) 381-394.
- [96] S. Salomons, M. Votsmeier, R. Hayes, A. Drochner, H. Vogel, J. Gieshof, CO and H_2 oxidation on a platinum monolith diesel oxidation catalyst, *Catalysis Today*, 117 (2006) 491-497.
- [97] S.M. McClure, D.W. Goodman, New insights into catalytic CO oxidation on Pt-group metals at elevated pressures, *Chemical Physics Letters*, 469 (2009) 1-13.
- [98] A.D. Allian, K. Takanabe, K.L. Fajdala, X. Hao, T.J. Truex, J. Cai, C. Buda, M. Neurock, E. Iglesia, Chemisorption of CO and Mechanism of CO Oxidation on Supported Platinum Nanoclusters, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 4498-4517.

- [99] B.L.M. Hendriksen, J.W.M. Frenken, CO Oxidation on Pt(110): Scanning Tunneling Microscopy Inside a High-Pressure Flow Reactor, *Physical Review Letters*, 89 (2002) 046101.
- [100] M.D. Ackermann, T.M. Pedersen, B.L.M. Hendriksen, O. Robach, S.C. Bobaru, I. Popa, C. Quiros, H. Kim, B. Hammer, S. Ferrer, J.W.M. Frenken, Structure and Reactivity of Surface Oxides on Pt(110) during Catalytic CO Oxidation, *Physical Review Letters*, 95 (2005) 255505.
- [101] J. Singh, E.M.C. Alayon, M. Tromp, O.V. Safonova, P. Glatzel, M. Nachtegaal, R. Frahm, J.A. van Bokhoven, Generating highly active partially oxidized platinum during oxidation of carbon monoxide over Pt/Al₂O₃: in situ, time-resolved, and high-energy-resolution X-Ray absorption spectroscopy, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 9260-9264.
- [102] E.M.C. Alayon, J. Singh, M. Nachtegaal, M. Harfouche, J.A. van Bokhoven, On highly active partially oxidized platinum in carbon monoxide oxidation over supported platinum catalysts, *Journal of Catalysis*, 263 (2009) 228-238.
- [103] J. Singh, J.A. van Bokhoven, Structure of alumina supported platinum catalysts of different particle size during CO oxidation using in situ IR and HERFD XAS, *Catalysis Today*, 155 (2010) 199-205.
- [104] O.V. Safonova, M. Tromp, J.A. van Bokhoven, F.M.F. de Groot, J. Evans, P. Glatzel, Identification of CO adsorption sites in supported Pt catalysts using high-energy-resolution fluorescence detection X-ray spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 16162-16164.
- [105] F.J. Gracia, L. Bollmann, E.E. Wolf, J.T. Miller, A.J. Kropf, In situ FTIR, EXAFS, and activity studies of the effect of crystallite size on silica-supported Pt oxidation catalysts, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 382-391.
- [106] C.-B. Wang, H.-K. Lin, S.-N. Hsu, T.-H. Huang, H.-C. Chiu, Enthalpies of reduction-oxidation of alumina-supported platinum, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188 (2002) 201-208.
- [107] A. Boubnov, A. Gänzler, S. Conrad, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, Oscillatory CO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts studied by in situ XAS and DRIFTS, *Topics in Catalysis*, 56 (2013) 333-338.
- [108] A. Boubnov, S. Dahl, E. Johnson, A.P. Molina, S.B. Simonsen, F.M. Cano, S. Helveg, L.J. Lemus-Yegres, J.-D. Grunwaldt, Structure-activity relationships of Pt/Al₂O₃ catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 126 (2012) 315-325.
- [109] P.-A. Carlsson, M. Skoglundh, Low-temperature oxidation of carbon monoxide and methane over alumina and ceria supported platinum catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 669-675.
- [110] F.J. Gracia, J.T. Miller, A.J. Kropf, E.E. Wolf, Kinetics, FTIR, and Controlled Atmosphere EXAFS Study of the Effect of Chlorine on Pt-Supported Catalysts during Oxidation Reactions, *Journal of Catalysis*, 209 (2002) 341-354.
- [111] W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel, Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 93 (2009) 22-29.
- [112] F.J. Williams, A. Palermo, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, The origin of electrochemical promotion in heterogeneous catalysis: photoelectron spectroscopy of solid state electrochemical cells, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 615-621.
- [113] L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, A kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 10433-10439.

- [114] E. Altman, R. Gorte, A comparison of the desorption of CO from Pt and Rh particles on α -Al₂O₃{0001}, *Surface Science*, 195 (1988) 392-402.
- [115] L. Olsson, E. Fridell, The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2\text{O}_2$ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 340-353.
- [116] D. Bhatia, R.W. McCabe, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 106-119.
- [117] R. Getman, W. Schneider, A. Smeltz, W. Delgass, F. Ribeiro, Oxygen-coverage effects on molecular dissociations at a Pt metal surface, *Physical Review Letters*, 102 (2009) 076101.
- [118] J.-H. Lee, H.H. Kung, Effect of Pt dispersion on the reduction of NO by propene over alumina-supported Pt catalysts under lean-burn conditions, *Catalysis Letters*, 51 (1998) 1-4.
- [119] M. Kaneeda, H. Iizuka, T. Hiratsuka, N. Shinotsuka, M. Arai, Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/Al₂O₃ catalyst by addition of Pd, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 564-569.
- [120] E. Xue, K. Seshan, J. Ross, Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO₂ and of SO₂ to SO₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 11 (1996) 65-79.
- [121] M.V. Twigg, Roles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions, *Catalysis Today*, 117 (2006) 407-418.
- [122] B.M. Weiss, E. Iglesia, Mechanism and site requirements for NO oxidation on Pd catalysts, *Journal of Catalysis*, 272 (2010) 74-81.
- [123] N. Barsan, G. Gauglitz, A. Oprea, E. Ostertag, G. Proll, K. Rebner, K. Schierbaum, F. Schleifenbaum, U. Weimar, *Chemical and Biochemical Sensors, 1. Fundamentals*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2000).
- [124] G. Heiland, Zum Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen, *Zeitschrift für Physik*, 138 (1954) 459-464.
- [125] S.J. Gentry, T.A. Jones, The role of catalysis in solid-state gas sensors, *Sensors and Actuators*, 10 (1986) 141-163.
- [126] V. Vorotyntsev, N. Maksimovich, L. Yemina, O. Kaskevich, N. Nikitina, Adsorption semiconductor gas sensors and heterogeneous catalytic reaction mechanisms, *Sensors and Actuators B*, 36 (1996) 333-337.
- [127] V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, G. Rupprechter, H.-J. Freund, Activation of the C-O bond on the surface of palladium: An In situ study by X-ray photoelectron spectroscopy and sum frequency generation, *Kinetics and Catalysis*, 46 (2005) 269-281.
- [128] S. Reiß, M. Wedemann, R. Moos, M. Rösch, Electrical In Situ characterization of Three-Way catalyst coatings, *Topics in Catalysis*, 52 (2009) 1898-1902.
- [129] D. Koziej, M. Hübner, N. Barsan, U. Weimar, M. Sikora, J.-D. Grunwaldt, Operando X-ray absorption spectroscopy studies on Pd-SnO₂ based sensors, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 8620-8625.
- [130] D.J. Yang, I. Kamienchick, D.Y. Youn, A. Rothschild, I.D. Kim, Ultrasensitive and highly selective gas sensors based on electrospun SnO₂ nanofibers modified by Pd loading, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 4258-4264.
- [131] A. Kolmakov, D. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles, *Nano Letters*, 5 (2005) 667-673.

- [132] M. Yuasa, T. Masaki, T. Kida, K. Shimanoe, N. Yamazoe, Nano-sized PdO loaded SnO₂ nanoparticles by reverse micelle method for highly sensitive CO gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136 (2009) 99-104.
- [133] C. Liangyuan, B. Shouli, Z. Guojun, L. Dianqing, C. Aifan, C.C. Liu, Synthesis of ZnO-SnO₂ nanocomposites by microemulsion and sensing properties for NO₂, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134 (2008) 360-366.
- [134] R. Strobel, A. Alfons, S.E. Pratsinis, Aerosol flame synthesis of catalysts, *Advanced Powder Technology*, 17 (2006) 457-480.
- [135] W.Y. Teoh, R. Amal, L. Madler, Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication, *Nanoscale*, 2 (2010) 1324-1347.
- [136] M. Tepluchin, M. Casapu, A. Boubnov, H. Lichtenberg, D. Wang, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt, Fe and Mn-based catalysts supported on γ -Al₂O₃ for CO oxidation under O₂-rich conditions, *ChemCatChem*, 6 (2014) 1763-1773.
- [137] J.J. Watkins, T.J. McCarthy, Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 1991-1994.
- [138] S.A. Müller, Untersuchungen zur Herstellung geträgerter mono-und bimetallischer Nanopartikel mithilfe von überkritischem CO₂, Dissertation, KIT Scientific Publishing, (2016).
- [139] A.H. Romang, J.J. Watkins, Supercritical fluids for the fabrication of semiconductor devices: emerging or missed opportunities?, *Chemical Reviews*, 110 (2009) 459-478.
- [140] M. Sihvonen, E. Järvenpää, V. Hietaniemi, R. Huopalahti, Advances in supercritical carbon dioxide technologies, *Trends in Food Science & Technology*, 10 (1999) 217-222.
- [141] P.G. Jessop, W. Leitner, *Chemical synthesis using supercritical fluids*, John Wiley & Sons, (2008).
- [142] O. Aschenbrenner, S. Kemper, N. Dahmen, K. Schaber, E. Dinjus, Solubility of β -diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, 41 (2007) 179-186.
- [143] C. Beyer, K. Mubarak, Mikroemulsionen, *Pharmazie in unserer Zeit*, 12 (1983) 55-60.
- [144] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [145] B.C. Lippens, J.H. de Boer, Studies on pore systems in catalysts, *Journal of Catalysis*, 4 (1965) 319-323.
- [146] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [147] C. Weidenthaler, Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials, *Nanoscale*, 3 (2011) 792-810.
- [148] A.L. Bail, Chapter 5 The profile of a Bragg reflection for extracting intensities, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, (2008) 134-165.
- [149] Joint Committee for Powder Diffraction Standards, <http://www.icdd.com/>.
- [150] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, (2007).
- [151] K. Wille, Synchrotron radiation sources, *Reports on Progress in Physics*, 54 (1991) 1005.
- [152] H.B. Donald, E. Pascal, W. Edgar, Review of third and next generation synchrotron light sources, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38 (2005) S773.
- [153] S. Calvin, *XAFS for Everyone*, CRC press, (2013).

- [154] M. Newville, *Fundamentals of XAFS*. Consortium for advanced radiation sources, University of Chicago, Chicago, IL, (2004).
- [155] D. Koningsberger, R. Prins, *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, (1988).
- [156] J.D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, A. Baiker, X-ray absorption spectroscopy under reaction conditions: suitability of different reaction cells for combined catalyst characterization and time-resolved studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 3037-3047.
- [157] J. Liu, Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticle systems, *Journal of Electron Microscopy*, 54 (2005) 251-278.
- [158] C.N. Banwell, E.M. McCash, *Molekülspektroskopie: ein Grundkurs*, R. Oldenbourg Verlag, (1999).
- [159] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, (2012).
- [160] G.P. Merker, C. Schwarz, R. Teichmann, *Grundlagen Verbrennungsmotoren : Funktionsweise, Simulation, Messtechnik*, Vieweg + Teubner, (2012).
- [161] <http://dev.nsta.org/evwebs/3368/History/History.htm>, National Science Teacher Association: Historical evolution of powered vehicles and catalytic converters, Zugriff: 04.11.17.
- [162] R. Strobel, F. Krumeich, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame spray synthesis of Pd/Al₂O₃ catalysts and their behavior in enantioselective hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 307-314.
- [163] M.D. Abràmoff, P.J. Magalhães, S.J. Ram, Image processing with ImageJ, *Biophotonics International*, 11 (2004) 36-42.
- [164] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation*, 12 (2005) 537-541.
- [165] J. Singh, C. Lamberti, J.A. van Bokhoven, Advanced X-ray absorption and emission spectroscopy: in situ catalytic studies, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 4754-4766.
- [166] P.J. Schmitz, R.J. Kudla, A.R. Drews, A.E. Chen, C.K. Lowe-Ma, R.W. McCabe, W.F. Schneider, C.T. Goralski, NO oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 246-256.
- [167] B.L. Mojet, D.E. Ramaker, J.T. Miller, D.C. Koningsberger, Observation of a hydrogen-induced shape resonance on Pt/LTL catalysts and its relation with support acidity/alkalinity, *Catalysis Letters*, 62 (1999) 15-20.
- [168] R. Strobel, W.J. Stark, L. Mädler, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made platinum/alumina: structural properties and catalytic behaviour in enantioselective hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 213 (2003) 296-304.
- [169] G. Marzun, C. Streich, S. Jendrzzej, S. Barcikowski, P. Wagener, Adsorption of colloidal platinum nanoparticles to supports: charge transfer and effects of electrostatic and steric interactions, *Langmuir*, 30 (2014) 11928-11936.
- [170] E. Marceau, H. Lauron-Pernot, M. Che, Influence of the metallic precursor and of the catalytic reaction on the activity and evolution of Pt(Cl)/ δ -Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 394-405.
- [171] S.B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, Ostwald ripening in a Pt/SiO₂ model catalyst studied by in situ TEM, *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 147-155.

- [172] C. Alcock, G. Hooper, Thermodynamics of the gaseous oxides of the platinum-group metals, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society, (1960) 551-561.
- [173] T.R. Johns, R.S. Goetze, V. Ashbacher, P.C. Thüne, J.W. Niemantsverdriet, B. Kiefer, C.H. Kim, M.P. Balogh, A.K. Datye, Relating adatom emission to improved durability of Pt–Pd diesel oxidation catalysts, *Journal of Catalysis*, 328 (2015) 151-164.
- [174] P.N. Plessow, F. Abild-Pedersen, Sintering of Pt nanoparticles via volatile PtO₂: Simulation and comparison with experiments, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 7098-7108.
- [175] S.B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, K. Meinander, T.N. Jensen, J.V. Lauritsen, S. Helveg, Effect of particle morphology on the ripening of supported Pt nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 5646-5653.
- [176] E. Marceau, M. Che, J. Saint-Just, J.M. Tatibouët, Influence of chlorine ions in Pt/Al₂O₃ catalysts for methane total oxidation, *Catalysis Today*, 29 (1996) 415-419.
- [177] T.K. Hansen, M. Høj, B.B. Hansen, T.V. Janssens, A.D. Jensen, The effect of Pt particle size on the oxidation of CO, C₃H₆, and NO over Pt/Al₂O₃ for diesel exhaust aftertreatment, *Topics in Catalysis*, 60 (2017) 1333-1344.
- [178] 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*, 83 (2008) 229-239.
- [179] A.T. Bell, The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis, *Science*, 299 (2003) 1688-1691.
- [180] S.R. Stock, Microcomputed tomography: methodology and applications, CRC press, (2008).
- [181] G. Hofmann, A. Rochet, S. Baier, M. Casapu, S. Ritter, F. Wilde, M. Ogurreck, F. Beckmann, J.-D. Grunwaldt, Ageing effects on exhaust gas catalysts: microscopic changes captured by X-ray tomography, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, (2014) 012017.
- [182] O. Lame, D. Bellet, M. Di Michiel, D. Bouvard, Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography, *Acta Materialia*, 52 (2004) 977-984.
- [183] D. Bernard, D. Gendron, J.-M. Heintz, S. Bordère, J. Etourneau, First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography, *Acta Materialia*, 53 (2005) 121-128.
- [184] V. Novák, E. Ortel, B. Winter, B. Butz, B. Paul, P. Kočí, M. Marek, E. Spiecker, R. Kraehnert, Prototyping of catalyst pore-systems by a combined synthetic, analytical and computational approach: Application to mesoporous TiO₂, *Chemical Engineering Journal*, 248 (2014) 49-62.
- [185] P. Kočí, F. Štěpánek, M. Kubíček, M. Marek, Modelling of micro/nano-scale concentration and temperature gradients in porous supported catalysts, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 5380-5385.
- [186] V. Novák, F. Štěpánek, P. Kočí, M. Marek, M. Kubíček, Evaluation of local pore sizes and transport properties in porous catalysts, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 2352-2360.
- [187] P. Kočí, F. Štěpánek, M. Kubíček, M. Marek, Meso-scale modelling of CO oxidation in digitally reconstructed porous Pt/γ-Al₂O₃ catalyst, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 3240-3249.
- [188] P. Kočí, V. Novák, F. Štěpánek, M. Marek, M. Kubíček, Multi-scale modelling of reaction and transport in porous catalysts, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 412-419.
- [189] K. Yamamoto, T. Sakai, Simulation of continuously regenerating trap with catalyzed DPF, *Catalysis Today*, 242 (2015) 357-362.

- [190] E.N. Landis, D.T. Keane, X-ray microtomography, *Materials Characterization*, 61 (2010) 1305-1316.
- [191] A. Haibel, F. Beckmann, T. Dose, J. Herzen, M. Ogurreck, M. Müller, A. Schreyer, Latest developments in microtomography and nanotomography at PETRA III, *Powder Diffraction*, 25 (2012) 161-164.
- [192] I. Greving, F. Wilde, M. Ogurreck, J. Herzen, J.U. Hammel, A. Hipp, F. Friedrich, L. Lottermoser, T. Dose, H. Burmester, M. Müller, F. Beckmann, P05 imaging beamline at PETRA III: first results, *SPIE Optical Engineering + Applications*, SPIE, (2014) 8.
- [193] D. Chan, S. Tischer, J. Heck, C. Diehm, O. Deutschmann, Correlation between catalytic activity and catalytic surface area of a Pt/Al₂O₃ DOC: An experimental and microkinetic modeling study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156 (2014) 153-165.
- [194] S. Roy, A. K. Heibel, W. Liu, T. Boger, Design of monolithic catalysts for multiphase reactions, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 957-966.
- [195] S.B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, Direct observations of oxygen-induced platinum nanoparticle ripening studied by In Situ TEM, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 7968-7975.
- [196] G.H. Hofmann, Development of Methods and Devices for Spatially and Temporally Resolved X-Ray Microscopy for Characterization in Heterogeneous Catalysis, Dissertation, KIT, 2015.
- [197] G.W. Graham, H.-W. Jen, O. Ezekoye, R.J. Kudla, W. Chun, X.Q. Pan, R.W. McCabe, Effect of alloy composition on dispersion stability and catalytic activity for NO oxidation over alumina-supported Pt–Pd catalysts, *Catalysis Letters*, 116 (2007) 1-8.
- [198] E.S. Lox, Automotive exhaust treatment, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (2008).
- [199] C.H. Kim, M. Schmid, S.J. Schmiege, J. Tan, W. Li, The effect of Pt-Pd ratio on oxidation catalysts under simulated diesel exhaust, *SAE International*, (2011).
- [200] T. Watanabe, K. Kawashima, Y. Tagawa, K. Tashiro, H. Anoda, K. Ichioka, S. Sumiya, G. Zhang, New DOC for light duty diesel DPF System, *SAE International*, (2007).
- [201] M. Skoglundh, L.O. Löwendahl, J.E. Otterstedt, Combinations of platinum and palladium on alumina supports as oxidation catalysts, *Applied Catalysis*, 77 (1991) 9-20.
- [202] M. Kaneeda, H. Iizuka, T. Hiratsuka, N. Shinotsuka, M. Arai, Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/Al₂O₃ catalyst by addition of Pd, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 564-569.
- [203] A. Morlang, U. Neuhausen, K.V. Klementiev, F.W. Schütze, G. Mieke, H. Fuess, E.S. Lox, Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: Structural characterisation and catalytic behaviour, *Applied Catalysis B: Environmental*, 60 (2005) 191-199.
- [204] M.H. Wiebenga, C.H. Kim, S.J. Schmiege, S.H. Oh, D.B. Brown, D.H. Kim, J.-H. Lee, C.H. Peden, Deactivation mechanisms of Pt/Pd-based diesel oxidation catalysts, *Catalysis Today*, 184 (2012) 197-204.
- [205] E. Slavinskaya, R. Gulyaev, O. Stonkus, A. Zadesenets, P. Plyusnin, Y.V. Shubin, S. Korenev, A. Ivanova, V. Zaikovskii, I. Danilova, Low-temperature oxidation of carbon monoxide on Pd (Pt)/CeO₂ catalysts prepared from complex salts, *Kinetics and Catalysis*, 52 (2011) 282.
- [206] F. Tao, M.E. Grass, Y. Zhang, D.R. Butcher, J.R. Renzas, Z. Liu, J.Y. Chung, B.S. Mun, M. Salmeron, G.A. Somorjai, Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles, *Science*, 322 (2008) 932-934.

- [207] L.C.A. van den Oetelaar, O.W. Nooij, S. Oerlemans, A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma, L. Lefferts, A.G. Roosenbrand, J.A.R. van Veen, Surface segregation in supported Pd–Pt nanoclusters and alloys, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 3445-3455.
- [208] L. Mädler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 33 (2002) 369-389.
- [209] A. Fischer, CO- und NO-Oxidation an konventionell und neuartig hergestellten Edelmetallkatalysatoren, Diplomarbeit, KIT, (2013).
- [210] R. Frahm, Annual HASYLAB users meeting, *Synchrotron Radiation News*, 2 (1989) 10-10.
- [211] X. Auvray, L. Olsson, Stability and activity of Pd-, Pt- and Pd–Pt catalysts supported on alumina for NO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168 (2015) 342-352.
- [212] M. Al-Harbi, R. Hayes, M. Votsmeier, W.S. Epling, Competitive NO, CO and hydrocarbon oxidation reactions over a diesel oxidation catalyst, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90 (2012) 1527-1538.
- [213] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane, *Applied Catalysis A: General*, 81 (1992) 227-237.
- [214] M. Kishida, K. Umakoshi, J.-i. Ishiyama, H. Nagata, K. Wakabayashi, Hydrogenation of carbon dioxide over metal catalysts prepared using microemulsion, *Catalysis Today*, 29 (1996) 355-359.
- [215] H. Hayashi, M. Kishida, K. Wakabayashi, Metal-support interaction and catalysis of the catalysts prepared using microemulsion, *Catalysis Surveys from Asia*, 6 (2002) 9-17.
- [216] Q. Zhang, I. Lee, J.B. Joo, F. Zaera, Y. Yin, Core-shell nanostructured catalysts, *Accounts of Chemical Research*, (2012) 1816–1824.
- [217] M. Cargnello, T. Montini, S. Polizzi, N.L. Wieder, R.J. Gorte, M. Graziani, P. Fornasiero, Novel embedded Pd@CeO₂ catalysts: a way to active and stable catalysts, *Dalton Transactions*, 39 (2010) 2122-2127.
- [218] L.M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, Synthesis of nanosized gold–silica core–shell particles, *Langmuir*, 12 (1996) 4329-4335.
- [219] L. Adijanto, D.A. Bennett, C. Chen, A.S. Yu, M. Cargnello, P. Fornasiero, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Exceptional thermal stability of Pd@CeO₂ core–shell catalyst nanostructures grafted onto an oxide surface, *Nano Letters*, 13 (2013) 2252-2257.
- [220] K. Yu, Z. Wu, Q. Zhao, B. Li, Y. Xie, High-temperature-stable Au@SnO₂ core/shell supported catalyst for CO oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 2244-2247.
- [221] J. Qi, J. Chen, G. Li, S. Li, Y. Gao, Z. Tang, Facile synthesis of core-shell Au@CeO₂ nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 8937-8941.
- [222] C. Chen, J. Cao, M. Cargnello, P. Fornasiero, R.J. Gorte, High-temperature calcination improves the catalytic properties of alumina-supported Pd@ceria prepared by self assembly, *Journal of Catalysis*, 306 (2013) 109-115.
- [223] B. Kraushaar-Czarnetzki, Heterogene Katalyse, Institut für Chemische Verfahrenstechnik CVT, KIT, (2012).

- [224] F. Gyger, A. Sackmann, M. Hübner, P. Bockstaller, D. Gerthsen, H. Lichtenberg, J.-D. Grunwaldt, N. Barsan, U. Weimar, C. Feldmann, Pd@SnO₂ and SnO₂@Pd Core@Shell Nanocomposite Sensors, *Particle and Particle Systems Characterization*, 31 (2014) 591-596.
- [225] M. Casapu, A. Fischer, A.M. Gänzler, R. Popescu, M. Crone, D. Gerthsen, M. Türk, J.-D. Grunwaldt, Origin of the normal and inverse hysteresis behavior during CO oxidation over Pt/Al₂O₃, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 343-355.
- [226] B. Kim, Y. Lu, A. Hannon, M. Meyyappan, J. Li, Low temperature Pd/SnO₂ sensor for carbon monoxide detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177 (2013) 770-775.
- [227] L. Mädler, T. Sahm, A. Gurlo, J.-D. Grunwaldt, N. Barsan, U. Weimar, S.E. Pratsinis, Sensing low concentrations of CO using flame-spray-made Pt/SnO₂ nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 8 (2006) 783-796.
- [228] N. Bârsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *Journal of Electroceramics*, 7 (2001) 143-167.
- [229] M.M. Gadgil, R. Sasikala, S.K. Kulshreshtha, CO oxidation over Pd/SnO₂ catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, 87 (1994) 297-309.
- [230] G. Hagen, K. Burger, S. Wiegärtner, D. Schönauer-Kamin, R. Moos, A mixed potential based sensor that measures directly catalyst conversion - A novel approach for catalyst on-board diagnostics, *Sensors and Actuators B*, 217 (2015) 158-164.
- [231] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, Effects of additives on semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, 4 (1983) 283-289.
- [232] R. Gholami, M. Alyani, K.J. Smith, Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters, *Catalysts*, 5 (2015) 561-594.
- [233] A.T. Gremminger, H.W. Pereira de Carvalho, R. Popescu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, Influence of gas composition on activity and durability of bimetallic Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane, *Catalysis Today*, 258 (2015) 470-480.
- [234] J. Jones, H. Xiong, A.T. DeLaRiva, E.J. Peterson, H. Pham, S.R. Challa, G. Qi, S. Oh, M.H. Wiebenga, X.I. Pereira Hernández, Y. Wang, A.K. Datye, Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping, *Science*, 353 (2016) 150-154.
- [235] N.L. Wieder, M. Cargnello, K. Bakhmutsky, T. Montini, P. Fornasiero, R.J. Gorte, Study of the water-gas-shift reaction on Pd@CeO₂Al₂O₃ core-shell catalysts, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 915-919.
- [236] N. Bârsan, D. Koziej, U. Weimar, Metal oxide-based gas sensor research: How to?, *Sensors and Actuators B*, 121 (2007) 18-35.
- [237] D. Koziej, M. Hübner, N. Bârsan, U. Weimar, M. Sikora, J.-D. Grunwaldt, Operando X-ray absorption spectroscopy studies on Pd-SnO₂ based sensors, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 8620-8625.
- [238] M. Hübner, A. Sackmann, F. Gyger, C. Feldmann, P. Bockstaller, D. Gerthsen, U. Weimar, N. Barsan, Location effect of Pd additives on the detection of reducing gases for nanoscale SnO₂ hollow spheres based gas sensors, *Procedia Engineering*, 47 (2012) 208-211.
- [239] E.Y. Sevastyanov, N.K. Maksimova, V.A. Novikov, F.V. Rudov, N.V. Sergeychenko, E.V. Chernikov, Effect of Pt, Pd, Au additives on the surface and in the bulk of tin dioxide thin films on the electrical and gas-sensitive properties, *Semiconductors*, 46 (2012) 801-809.
- [240] A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, N. Bârsan, Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances: Where and how stay the catalytic atoms?, *Sensors and Actuators B*, 79 (2001) 98-106.

- [241] S.D. Bakrania, M.S. Wooldridge, The effects of the location of Au additives on combustion-generated SnO₂ nanopowders for CO gas sensing, *Sensors (Basel)*, 10 (2010) 7002-7017.
- [242] D. Koziej, N. Bârsan, K. Shimano, N. Yamazoe, J. Szuber, U. Weimar, Spectroscopic insights into CO sensing of undoped and palladium doped tin dioxide sensors derived from hydrothermally treated tin oxide sol, *Sensors and Actuators B*, 118 (2006) 98-104.
- [243] E. Ogel, S.A. Müller, A. Sackmann, F. Gyger, P. Bockstaller, E. Brose, M. Casapu, L. Schöttner, D. Gerthsen, C. Feldmann, Comparison of the catalytic performance and carbon monoxide sensing behavior of Pd-SnO₂ core@shell nanocomposites, *ChemCatChem*, 9 (2017) 407-413.
- [244] F. Gyger, M. Hübner, C. Feldmann, N. Barsan, U. Weimar, Nanoscale SnO₂ hollow spheres and their application as a gas-sensing material, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 4821-4827.
- [245] A.Y. Stakheev, Y. Zhang, A.V. Ivanov, G.N. Baeva, D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger, Separation of geometric and electronic effects of the support on the CO and H₂ chemisorption properties of supported Pt particles: The effect of ionicity in modified alumina supports, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 3938-3948.
- [246] R. Moos, K. Sahner, M. Fleischer, U. Guth, N. Barsan, U. Weimar, Solid state gas sensor research in Germany – a status report, *Sensors*, 9 (2009) 4323-4365.
- [247] G. Zhang, C. Xie, A novel method in the gas identification by using WO₃ gas sensor based on the temperature-programmed technique, *Sensors and Actuators B*, 206 (2015) 220-229.
- [248] Q. Zhao, H. Lorenz, S. Turner, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, C. Rameshan, B. Klötzer, J. Konzett, S. Penner, Catalytic characterization of pure SnO₂ and GeO₂ in methanol steam reforming, *Applied Catalysis A: General*, 375 (2010) 188-195.
- [249] G.L. Chiarello, J.-D. Grunwaldt, D. Ferri, F. Krumeich, C. Oliva, L. Forni, A. Baiker, Flame-synthesized LaCoO₃-supported Pd: 1. Structure, thermal stability and reducibility, *Journal of Catalysis*, 252 (2007) 127-136.
- [250] G.L. Chiarello, D. Ferri, J.-D. Grunwaldt, L. Forni, A. Baiker, Flame-synthesized LaCoO₃-supported Pd: 2. Catalytic behavior in the reduction of NO by H₂ under lean conditions, *Journal of Catalysis*, 252 (2007) 137-147.
- [251] S. Vetter, S. Haffer, T. Wagner, M. Tiemann, Nanostructured Co₃O₄ as a CO gas sensor: Temperature-dependent behavior, *Sensors and Actuators B*, 206 (2015) 133-138.

ANHANG

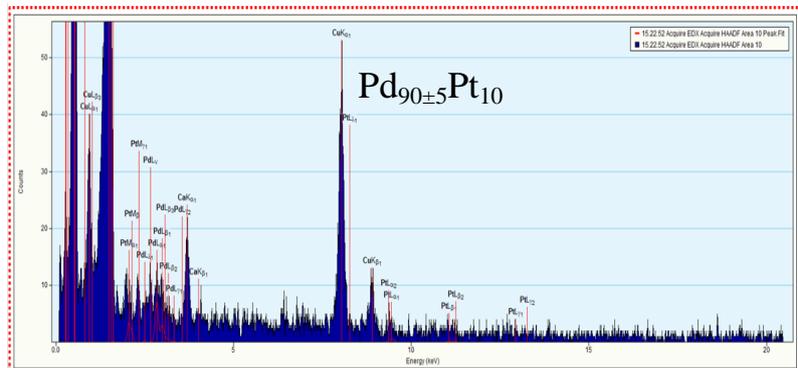
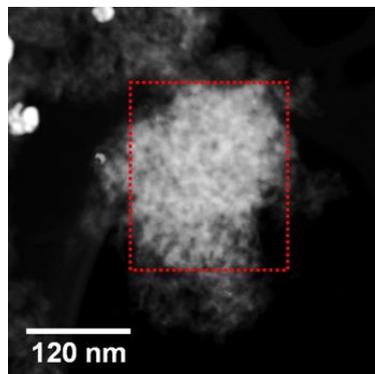
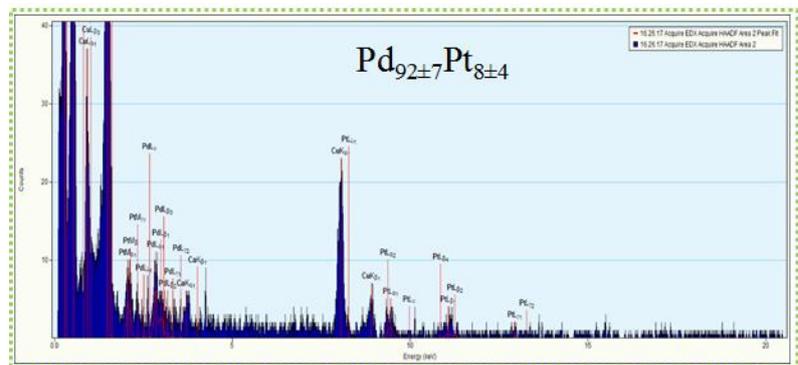
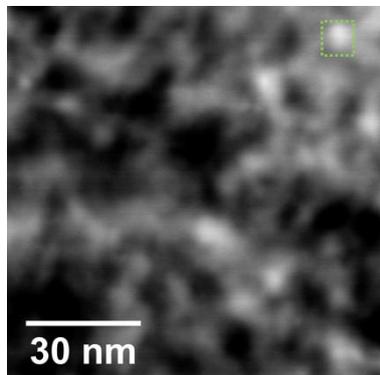
15 Zusätzliche Informationen

15.1 Syntheseansatz Angaben

Tabelle 15-1: Ansätze benutzt für die Trocken- bzw. Nass-Imprägnierung für die bimetallische Studie.

Akronym	m (Metall-Salz)[g]	m γ -Al ₂ O ₃ [g]	V Aceton [ml]	V Wasser [ml]
Pt-Nitrat	0,50	9,7	-	8,7
Pd-Nitrat	0,94	9,6	-	8,6
Pt-Pd-Nitrat	0,12 + 0,23	4,8	-	4,3
Pt-Pd-AcAc	0,20 + 0,29	9,8	74	-

15.2 TEM-Ergebnisse von bimetallicen Komposite



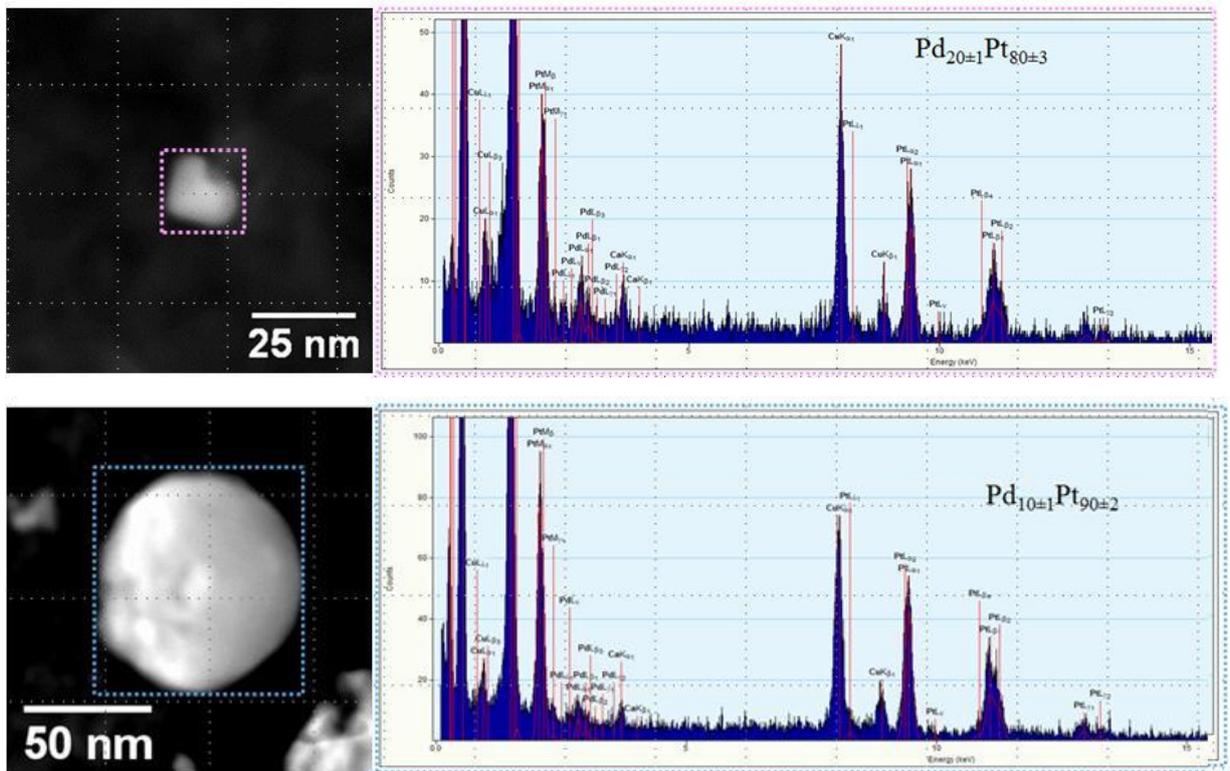


Abbildung 15-1: HAADF-STEM-Bilder des Pt-Pd-AcAc Katalysators mit dazugehörigem EDX-Bereichs-Scan und die resultierende chemische Zusammensetzung der Nanopartikel. Mit dem Wachstum der NP wird auch der Pt-Gehalt höher.

15.3 XRD-Daten von Pt/Al₂O₃-Kern@Schale-Nanokomposite

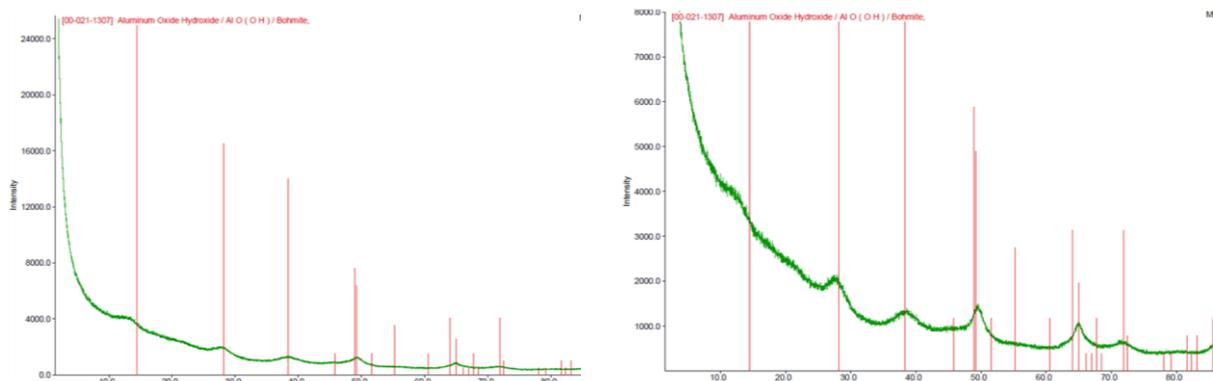


Abbildung 15-2: Röntgendiffraktogramm von a) Al₂O₃@Pt und b) Pt@Al₂O₃ (aufgenommen von Dr. Marieke Poß am AOC, KIT).

15.4 Synthese des Pd/SnO₂-WI-Referenzkatalysators

Als Referenz wurde ein Pd-SnO₂-Katalysator über ein herkömmliches Naßimprägnierungsverfahren (WI) hergestellt. Das Verhältnis des SnO₂-Trägers und des Pd-Vorläufers Pd(NO₃)₂•2H₂O wurde so gewählt, dass ein nominal Metallgehalt von 2,0 Gew. % Pd erhalten wurde. Nach dem Auflösen in 10 ml HNO₃ (10 %) und kontinuierlichem Rühren wurde die Lösung dem trockenen SnO₂-Pulver zugesetzt. Die Katalysatoren wurden auf 60-70 °C erhitzt, um das Lösungsmittel zu verdampfen und schließlich über Nacht zu trocknen.

15.5 XPS-Messung

Für XPS-Studien Pd@SnO₂ und SnO₂@Pd Pulverproben wurden auf den Standard-Prevac-Probenhalter gefropft und auf den bezeichneten Kohlenstoffstreifen aufgeklebt. Die XPS-Messungen wurden unter Ultrahochvakuumbedingungen mit einem Basisdruck im Bereich von 10⁻¹⁰ mbar durchgeführt. Core-Level-Spektren wurden mit einem Scienta R4000 Elektronenanalysator unter Verwendung von Al-K_α-Strahlung (monochromatisch, 1486,6 eV) aufgezeichnet.

16 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
ASC	Ammoniak-Schlupfkatalysator
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CNG	compressed natural gas
cp _{si}	cells per square inch
CRT	continuous regenerating trap
μ-CT	μ-Computer Tomographie
D _m	Mittlere Partikeldurchmesser
D _s	Oberflächengemittelte Partikeldurchmesser
DOC	diesel oxidation catalyst, Dieseloxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ER	Eley-Rideal
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure,
FBC	fuel borne catalyst
FSP	Flammen-Sprüh-Pyrolyse
FTIR	Fouier transformierte Infrarot Spektroskopie
FWHM	full width at half maximum, Halbwertsbreite
g	Gramm

GHSV	gas hourly space velocity
h	Stunden
IR	Infrarot
IWI	incipient wetness impregnation, Trockenimprägnierung
HAADF	high angle annular darkfield, weitwinkliges, ringförmiges Dunkelfeld
HCP	Hexachloroplatinsäure
ICP-OES	inductively coupled plasma with optical emission spectroscopy
ITCP	Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
IWI	incipient wetness impregnation, Trockenimprägnierung
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LA	Laserablation
LEM	Laboratorium für Elektronenmikroskopie
LH	Langmuir-Hinshelwood
LOT	Light-Off Temperatur
MFC	mass flow controller, Massendurchflussregler
min	Minuten
ml	Milliliter
MvK	Mars-van-Krevelen
nm	Nanometer
NP	Nanopartikel
PGV	Partikelgrößenverteilung

PLAL	pulsed laser ablation in liquids
PM	Partikel Masse
ppm	parts per million (10^{-6})
REM	Rasterelektronenmikroskop
SC	supercritical, überkritisch
SCR	selective catalytic reduction
SRFD	Supercritical fluid deposition
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie
t	Tonne
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
TWC	Three Way Catalyst, Drei-Wege-Katalysator
μ -CT	Mikrocomputertomographie
UHV	Ultrahochvakuum
μ m	Mikrometer
WI	wetness impregnation, Nassimprägnierung
XANES	X-Ray absorption near edge spectroscopy, Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie
XAS	X-Ray absorption spectroscopy, Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-Ray diffraction, Röntgendiffraktion

17 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: a) Weltweiter Kraftfahrzeugbestand bis 2015, angelehnt an [2]. b) Vergleich von Energiedichten verschiedener Kraftstoffe. Die Grafik gibt Auskunft über die Speicherbarkeit von Energie, d.h. Energiegehalt (in Megajoule) pro Volumeneinheit (Liter), (Liquified Petroleum Gas, LPG), angelehnt an [3].	1
Abbildung 1-2: Rohemissionen von konventionellen a) Diesel- und b) Otto-Motoren [9].	2
Abbildung 2-1: Fahrzeugbestand in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2014, angelehnt an [3].	3
Abbildung 2-2: Abhängigkeit der Schadstoffemissionen von der Luftzahl bei einem Otto- und einem Diesel-Motor, entnommen aus [13].	4
Abbildung 2-3: Grenzwerttrichtlinien für Otto- und Diesel-Motoren in der Europäischen Union bis zur letzten Verschärfung in 2014, angelehnt an [7].	7
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung eines typischen Diesel-Abgas-Nachbehandlungssystems.	8
Abbildung 2-5: Nitrat und Nitrit Bildung auf BaO des NSC Katalysators, mit Genehmigung entnommen aus [35].	10
Abbildung 2-6: Prinzip eines Dieselpartikelfilters, mit Genehmigung entnommen aus [23]. ..	11
Abbildung 2-7: Aufbau eines typischen Katalysators, entnommen aus [46].	13
Abbildung 2-8: Teilschritte während einer heterogenkatalytischen Reaktion.	15
Abbildung 3-1: a) Temperaturabhängige Phasenübergänge und spezifische Oberflächen des Böhmits, entnommen aus [70]; b) Aluminiumoxidphasen in Abhängigkeit von Temperatur und c) Oberfläche in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur, mit Genehmigung entnommen aus [71].	20
Abbildung 3-2: a) Ostwald-Reifung (Atommigration); Pt-Atome migrieren über die Al ₂ O ₃ -Oberfläche, wodurch kleine zu großen Partikel werden. b) Koaleszenz und Teilchenbewegung.	21
Abbildung 3-3: a) Energieprofil einer exothermen Reaktion mit (schwarze Linie) und ohne katalytische Substanz (graue Linie), entnommen aus [85]; b) Darstellung einer Vulkankurve nach dem Sabatier`schen Prinzip, angelehnt an [86].	25
Abbildung 3-4: Verlauf einer inversen Hysterese während der NO-Oxidation an Pt/Al ₂ O ₃ -Katalasator; Reaktionsmischung mit der angegebenen Konzentration von NO, 10 % O ₂ , 10 % CO ₂ und 10 % H ₂ O in N ₂ ; mit Genehmigung entnommen aus [27].	29

Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Partikelbildung. Die hohe lokale Temperatur fördert die Bildung von homogenen und hochkristallinen Materialien und fördert auch das Partikelwachstum durch Sinterung und Koaleszenz, während der große Temperaturgradient (und kurze Verweilzeit) bewahrt das nanoskalige Merkmal der Teilchen; angelehnt an [134].	34
Abbildung 5-2: Verwendete Apparatur zur Flammen-Sprüh-Pyrolyse (Bilder aufgenommen von Paul Sprenger (ITCP, KIT)).	35
Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der Prozessschritte während einer Metallabscheidung mit überkritischen CO ₂ ; angelehnt an [59].	35
Abbildung 5-4: Aufbau einer Laserablationsanlage, mit Genehmigung entnommen aus [63].	37
Abbildung 6-1: Schematische Illustration der Bragg-Reflexion.	40
Abbildung 6-2: Schematische Darstellung einer Strahllinie an der Synchrotronstrahlungsquelle.	42
Abbildung 6-3: XAS-Bereiche anhand eines Pt-Folie-Spektrums aufgenommen an PETRA III (DESY, Hamburg).	44
Abbildung 6-4: Schematische Darstellung von Prozessen bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Elektronen schwarz, Kern rot und eingehende Röntgenstrahlung mit $h\nu_1$ und emittierte Photonenstrahlung mit $h\nu_2$ bezeichnet.	45
Abbildung 6-5: <i>In-situ</i> Zelle-Aufbau mit entsprechenden Kapillaröfen; mit Genehmigung entnommen aus [156].	46
Abbildung 6-6: Schematische Darstellung zeigt die verschiedenen Signale, die innerhalb eines Rastertransmissionselektronenmikroskops erzeugt werden, die verwendet werden können, um hochauflösende Bilder, Nanodiffraktionsmuster oder Spektren der interessierenden Region zu erzeugen. Röntgenenergiedispersive Spektroskopie (XEDS); Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und Scanning-Auger-Mikroskopie (SAM); Sekundärelektronenspektroskopie (SES) und Sekundärelektronenmikroskopie (SEM); ringförmiges Dunkelfeld (ADF) und hochwinkliges ringförmiges Dunkelfeld (HAADF); kohärente Elektronen-Nano-Beugung (CEND); parallele Elektronenenergieverlustspektroskopie (PEELS); Hellfeld (BF) und Dunkelfeld (DF); für diese Studie relevante Detektoreinheit mit blauen Rand markiert; mit Genehmigung entnommen aus [158].	47
Abbildung 7-1: Applizierte Testanlage für Messungen an pulverförmigen Katalysatoren mit Gasdosierung (MFCs), Reaktor (Katalysatorbett mit 1,0 cm Länge) im Heizofen und Gasanalyse mittels FTIR-Spektrometer.	49

Abbildung 7-2: Fließschema der Testanlage mit einer Dosiereinheit mit MFC's (grün hervorgehoben), einer Reaktoreinheit (blau hervorgehoben) und der Gasanalytik mit FTIR-Spektrometer (orange hervorgehoben).....	49
Abbildung 7-3: a) Pulverkatalysator und b) Monolithkatalysator in einem Quarzreaktor.	50
Abbildung 7-4: Messverlauf während einer CO- bzw. NO-Oxidation.	51
Abbildung 7-5: Aufbau eines FTIR-Spektrometers mit einem implizierten Michelson-Interferometer.	53
Abbildung 8-1: Überblick über hergestellten Katalysatoren und resultierendes Pt-Gehalt.	56
Abbildung 8-2: Flussdiagramm des eingesetzten experimentellen Aufbaus für SFRD-Präparationsmethode (Pt/Al ₂ O ₃ -SC-Katalysator), mit Genehmigung entnommen aus [59]....	57
Abbildung 8-3: BET-Oberflächen der Modellkatalysatoren im frischen (kalziniert bei 500 °C) und harsch hydrothermal-gealterten (800 °C) Zustand.	58
Abbildung 8-4: Röntgendiffraktogramme von a) kalzinierten (500) und b) gealterten (800) Modellkatalysatoren.	59
Abbildung 8-5: STEM-HAADF-Bilder des HCP-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) HCP-500, b) HCP-600, c) HCP-700, d) HCP-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 101 für HCP-500, 1682 für HCP-600, 1031 für HCP-700 und 802 für HCP-800-Katalysatoren.....	61
Abbildung 8-6: STEM-HAADF-Bilder des PAA-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) PAA-500, b) PAA-600, c) PAA-700, d) PAA-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 124 für PAA-500, 324 für PAA-600, 518 für PAA-700 und 182 für PAA-800-Katalysatoren.	62
Abbildung 8-7: STEM-HAADF-Bilder des FSP-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) FSP-500, b) FSP-600, c) FSP-700, d) FSP-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 1499 für FSP-500, 1782 für FSP-600, 299 für FSP-700 und 296 für FSP-800-Katalysatoren.	63
Abbildung 8-8: STEM-HAADF-Bilder des SC-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) SC-500, b) SC-600, c) SC-700, d) SC-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 383 für SC-500, 661 für SC-600, 1623 für SC-700 und 299 für SC-800-Katalysatoren.....	64

Abbildung 8-9: STEM-HAADF-Bilder des LA-Katalysators mit entsprechenden Histogrammen der Teilchengrößenverteilung nach verschiedenen thermischen Behandlungen: a) LA-500, b) LA-600, c) LA-700, d) LA-800. Die Anzahl der Partikel, die analysiert wurden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten, betrug 1054 für LA-500, 636 für LA-600, 631 für LA-700 und 301 für LA-800-Katalysatoren.....	65
Abbildung 8-10: Vergleich der a-c) XANES-Spektren und d-f) k^3 -gewichteten FT-EXAFS-Spektren von bei a) + d) 500 °C, b) + e) 600 °C und c) + f) 800 °C behandelten Proben.	68
Abbildung 8-11: a) Durchschnittliche Partikelgröße, b) Partikelgröße nach der Auswertung der TEM-Analyse mit gefundene minimaler- (rot), mittlerer- (grün) maximaler- (grau) und durchschnittlicher (blau) Pt-Partikelgröße nach der Kalzinierung bei 500 °C.....	71
Abbildung 8-12: Entwicklung der mittleren Teilchengrößen (D_m) verschiedener Katalysatoren während Alterungsbehandlungen (Anmerkung: PGV der LA-Probe ignoriert die großen Agglomerate).....	74
Abbildung 8-13: Übersicht der durchgeführten Aktivitätsmessungen nach den hydrothermalen Behandlungen der Katalysatorproben.	75
Abbildung 8-14: CO-Umsatzkurven a) nach Kalzinierung bei 500 °C, nach hydrothermalen Alterung bei b) 600 °C, c) 700 °C und d) 800 °C. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in N ₂ bei 500 ml min ⁻¹ Gesamtfluss.....	76
Abbildung 8-15: Vergleich der CO-Umsatzkurven der unterschiedlich hergestellten Katalysatoren: kalziniert bei 500 °C mit geraden Linien und hydrothermal gealtert bei 800 °C mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.	78
Abbildung 8-16: NO-Umsatzkurven a) nach Kalzinierung bei 500 °C, nach hydrothermalen Alterung bei b) 600 °C, c) 700 °C und d) 800 °C. Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in N ₂ bei 500 ml min ⁻¹ Gesamtfluss.....	80
Abbildung 9-1: Schematische Darstellung der Röntgen-CT-Erfassung und der Rekonstruktionsprozesse. Um eine 3D-Karte der Röntgenabsorption im Volumen zu erzeugen wird eine Reihe von Röntgenprojektionsbildern erfasst und mathematisch rekonstruiert. Die 3D-Karte wird typischerweise als eine Reihe von 2D-Schnitt-Bildern dargestellt; mit Genehmigung entnommen aus [191].	84
Abbildung 9-2: a) Unbeschichteter Bohrkern sowie b) mit Katalysatorsubstanz beschichteter monolithischer Wabenkörper.	86
Abbildung 9-3: a) CO-Umsatzkurven der unterschiedlich behandelten Monolithen: frisch (rot; wurde vorreduziert bei 400 °C, 4 h mit 5 % H ₂), 4 h bei 750 °C (grün) und 950 °C (blau) schließlich 24 h 950 °C (schwarz); b) Tabelle mit entsprechenden Light-Off-Temperaturen. 87	

Abbildung 9-4: Überblick der untersuchten Proben im Rahmen der ex-situ Computer-Tomographie.	89
Abbildung 9-5: Drei verschiedene Wabenkanäle im frischen, konditionierten und hydrothermal gealterten Zustand. Obere Reihe: virtueller Schnitt senkrecht zur Längskanalachse; untere Reihe: Vergrößerung der unteren linken Ecke; entnommen aus [182].	89
Abbildung 9-6: Darstellung des quasi <i>in-situ</i> Ansatzes.	91
Abbildung 9-7: Virtuelle Querschnitte durch tomographische Rekonstruktionen für jeden Alterungsschritt bei 950 °C. Ansichten werden für Ebenen entlang der xy- (obere Reihe) und xz- (untere Reihe) Achsen dargestellt. Die Vergrößerung, der 40 µm Maßstab und die Graustufen sind für alle Schnittscheiben identisch. Rote Pfeile weisen auf Veränderungen der Partikelgröße hin; entnommen aus [79].	91
Abbildung 9-8: Kanalwand einer frischen reinen Al ₂ O ₃ Probe (links) und Risse des Washcoats der thermisch behandelten (4 h bei 950 °C) Probe (rechts).	92
Abbildung 10-1: a) Pulverdiffraktogramme von mittels Nitrat-Vorläuferverbindungen imprägnierten Katalysatoren; oben: 1,4 Gew.-% Pt- 1,9 Gew.-% Pd-Nitrat, Mitte: 4,1 Gew.-% Pd-Nitrat, unten: 2,7 Gew.-% Pt-Nitrat (* = γ-Al ₂ O ₃ , ° = Pt-Reflexe, ° = Pd-Reflexe); b) grünmarkierter Ausschnitt von 2θ = 38-42°.	99
Abbildung 10-2: HAADF-STEM-Aufnahme der Nanopartikel des bimetallichen Pt-Pd/Al ₂ O ₃ -Nitrat Katalysators und deren chemische Komposition resultierend aus den EDX-Daten. Mit dem Wachstum der NP wird auch der Pd-Gehalt höher.	100
Abbildung 10-3: Strukturmodell zweier Nanopartikel abgeleitet von EDXS-Analysen eines bimetallichen Pt-Pd/Al ₂ O ₃ -Nitrat Katalysators; a) und b) HAADF-STEM-Aufnahmen der Nanopartikel; c) und d) EDX-Linien-Scans; e) und f) Strukturmodelle mit Angaben zur genauen Zusammensetzung der Schale (in beiden Fällen 100 % Pd) und des Kernes (Pd _{58±4} Pt _{42±4} bzw. Pd _{71±4} Pt _{29±4}).	102
Abbildung 10-4: HAADF-STEM-Bilder von a) großen Pd-Pt Nanopartikeln (13 nm) b) sehr großen (100 nm) Pd-Pt Partikel und der aus EDX-Scan resultierenden chemischen Zusammensetzung der Pt-Pd-AcAc-Probe.	103
Abbildung 10-5: Partikelzusammensetzung des bimetallichen Pt-Pd-(1,5:1)-Nitrat Katalysators (HAADF-STEM- und EDX-Untersuchung an 61 Nanopartikeln); untere Balken zeigen die prozentuale Anzahl der untersuchten Partikel.	104

Abbildung 10-6: a) Partikelzusammensetzung des bimetallichen Pt-Pd-(2:1)-AcAc Katalysators und zum Vergleich b) Pd-Anteil von Pt-Pd-FSP Katalysator (aus HAADF-STEM- und EDX-Untersuchung).....	104
Abbildung 10-7: Messablauf der <i>in-situ</i> Experimente.	105
Abbildung 10-8: XANES-Spektren an der Pd K-Kante des Pt-Pd-Nitrat Katalysators a) XANES-Spektren unter unterschiedlichen Atmosphären bei Raumtemperatur (RT) aufgenommen; b) zyklische (2) temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) Reaktionskonditionen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in He; Gesamtfluss: 50 ml min ⁻¹ ; Heizrate 5 °Cmin ⁻¹	106
Abbildung 10-9: FT k^3 und k^2 gewichtete EXAFS-Spektren eines unterschiedlich behandelten (a) in Luft, b) unter H ₂) bimetallichen Pt-Pd-Nitrat Katalysators an der Pd-K-Kante; rote Linie = Anpassungskurve.	106
Abbildung 10-10: XANES-Spektren an der Pd K-Kante des Pt-Pd-SC Katalysators a) XANES-Spektren unter unterschiedlichen Atmosphären bei Raumtemperatur (RT) aufgenommen; b) zyklische (2) temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) Reaktionskonditionen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in He; Gesamtfluss: 50 ml min ⁻¹ ; Heizrate 5 °C min ⁻¹	107
Abbildung 10-11: FT k^3 und k^2 gewichtete EXAFS-Spektren des unterschiedlich behandelten (a) in Luft, b) in H ₂) bimetallichen Pt-Pd-SC Katalysators an der Pd-K-Kante; rote Linie = Anpassungskurve.	108
Abbildung 10-12: XANES-Spektren an der Pd K-Kante des Pd-IWI-Nitrat Katalysators a) XANES-Spektren in unterschiedlichen Atmosphären bei Raumtemperatur (RT) aufgenommen; b) zyklische (2) temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) Reaktionskonditionen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in He; Gesamtfluss: 50 ml min ⁻¹ ; Heizrate 5 °C min ⁻¹	109
Abbildung 10-13: EXAFS-Spektren des unterschiedlich behandelten (a) in Luft, b) in H ₂) monometallichen Pd-Nitrat Katalysators an der Pd-K-Kante; rote Linie = Anpassungskurve.	109
Abbildung 10-14: CO-Umsatzkurven für die bimetallichen-Proben, hergestellt mittels IWI Pt-Pd-Nitrat und Pt-Pd/Al ₂ O ₃ -AcAc, sowie monometalliche Proben: Pd-Nitrat und Pt-Nitrat; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in N ₂ ; Fluss = 500 ml min ⁻¹ ; Heizrate: 5 °C min ⁻¹ zwischen 50-250 °C; präsentiert sind jeweils Aufheizkurven des 2 Zyklus.	111
Abbildung 10-15: NO-Umsatzkurven für die bimetalliche Probe Pt-Pd-AcAc und die monometallichen Proben: Pd-Nitrat und Pt-Nitrat; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm NO,	

10 % O ₂ in N ₂ ; Fluss = 500 ml min ⁻¹ ; Heizrate: 5 °C min ⁻¹ zwischen 50-500 °C; präsentiert sind jeweils Aufheizkurven des 2 Zyklus.	113
Abbildung 10-16: CO/NO-Umsatzkurven für bimetallische Proben, hergestellt mittels IWI a) Pt-Pd-AcAc und b) Pt-Pd/Al ₂ O ₃ -Nitrat, sowie monometallische Proben: c) Pd-Nitrat und d) Pt-Nitrat; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 1000 ppm NO, 10 % O ₂ in N ₂ ; Fluss = 500 ml min ⁻¹ ; Heizrate: 5 °C min ⁻¹ zwischen 50-500 °C; präsentiert sind 2 Zyklen.	115
Abbildung 12-1: k ² -gewichtete FT-EXAFS-Spektren von Al ₂ O ₃ @Pt und Pt@Al ₂ O ₃ (Charge 2) im Vergleich zur Referenz-Pt-Folie. Die Spektren wurden an DORIS III in Hamburg aufgenommen.	123
Abbildung 12-2: a) + b) HAADF-STEM-Aufnahmen c) EDX-Elementkarte von reduzierten Al ₂ O ₃ @Pt-1 Probe.....	123
Abbildung 12-3: a) HAADF-STEM-Aufnahme b) EDX-Elementkarte von einer bei 500 °C behandelten Al ₂ O ₃ @Pt-1 Probe.	124
Abbildung 12-4: a) HAADF-STEM-Aufnahme von reduzierter b) bei 500 °C behandelte und c) EDX-Elementkarte von Pt@Al ₂ O ₃ -1 Probe.....	125
Abbildung 12-5: CO-Konvertierung von Al ₂ O ₃ @Pt-1 a) nach der Reduktion bei 100 °C und b) Alterung bei 850 °C 5 h; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in N ₂ bei Gesamtstrom von 500 ml min ⁻¹	126
Abbildung 12-6: CO-Konvertierung von Pt@Al ₂ O ₃ -1 a) nach der Reduktion bei 100 °C und b) Alterung bei 850 °C 5 h; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in N ₂ bei Gesamtstrom von 500 ml min ⁻¹	126
Abbildung 12-7: Vergleich von frisch kalzinierten und bei 850 °C gealterten Proben während der CO-Oxidation auf a) Al ₂ O ₃ @Pt-1 und b) von Pt@Al ₂ O ₃ -1; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in N ₂ bei Gesamtstrom von 500 ml min ⁻¹	127
Abbildung 12-8: a) Light-Off-Temperaturen des 2 Zyklus im Vergleich mit Referenzkatalysatoren: 1) Al ₂ O ₃ @Pt-1, 2) Pt@Al ₂ O ₃ -1, 3) IWI-Pt/Al ₂ O ₃ , 4) SC- Pt/Al ₂ O ₃ (Dunkelgrüner Balken = Zündkurve; hellgrüner Balken = Löschkurve) und b) Tabelle mit zugehörigen T ₅₀ -Werten.....	127
Abbildung 12-9: CO-Konvertierung von Al ₂ O ₃ @Pt-2 kalziniert über: a) 5 h bei 400 °C und b) 5 h bei 500 °C; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in N ₂ bei Gesamtstrom von 500 ml min ⁻¹	128
Abbildung 12-10: CO-Konvertierung von von Pt@Al ₂ O ₃ -2 kalziniert über a) 5 h, 400 °C und b) 5 h bei 500 °C; Reaktionsbedingungen: 1000 ppm CO, 10 % O ₂ in N ₂ bei Gesamtstrom von 500 ml min ⁻¹	129

Abbildung 13-1: Syntheseroute von Kern@Schale-Nanokomposite mit Pd innerhalb (Pd@SnO ₂) oder außerhalb (SnO ₂ @Pd) der SnO ₂ -Hohlkugeln, mit Genehmigung entnommen aus [64].	131
Abbildung 13-2: Sensorplatte mit IDE-Struktur, fotografiert von Dr. David Degler (IPC, Universität Tübingen).	134
Abbildung 13-3: HAADF-STEM-Bilder, elementare Karten für Sn, Pd und kombiniertes Sn (rot) / Pd (gelb) aus EDXS-Bereichs-Scans frisch hergestelltem a-d) Pd@SnO ₂ und e-h) SnO ₂ @Pd; mit Genehmigung entnommen aus [244].	135
Abbildung 13-4: Dreidimensionale Struktur aus der HAADF-STEM-Tomographie-Rekonstruktion von a) SnO ₂ @Pd mit Pd (rot) auf der SnO ₂ -Oberfläche und b) Pd@SnO ₂ mit Pd, bedeckt von SnO ₂ -Schale; mit Genehmigung entnommen aus [244].	136
Abbildung 13-5: Röntgen-Photoelektronenspektren von SnO ₂ @Pd und Pd@SnO ₂ in der Pd-3d-Region; mit Genehmigung entnommen aus [244].	136
Abbildung 13-6: a) XANES-Spektren von Pd@SnO ₂ frisch hergestellt (blau), nach Reduktion mit H ₂ (blau gestrichelt) und SnO ₂ @Pd frisch hergestellt (rot), nach Reduktion mit H ₂ (rot gestrichelt) und Referenzsubstanzen Pd-Folie (schwarz gestrichelt) und PdO (schwarz); b) <i>k</i> ³ -gewichtetes EXAFS-Spektrum.	137
Abbildung 13-7: Fourier-transformierte <i>k</i> ³ -gewichtete EXAFS-Spektren im R-Raum von a) SnO ₂ @Pd frisch hergestellt und b) Pd@SnO ₂ frisch hergestellt mit jeweils passender Referenz PdO oder Pd-Folie.	137
Abbildung 13-8: Einfluss der Katalysatortemperatur auf die CO-Umwandlung von Kern@Schale und Pd/SnO ₂ -WI nach Kalzinierung in Luft a) im ersten Zyklus b) im zweiten Zyklus (Menge der Aktivkomponente =1 mg, Siebfraktion 125-250 mm, Gaszusammensetzung 1000 ppm CO, 10 Vol. % O ₂ , N ₂ als Gleichgewicht, Gesamtdurchsatz 500 ml min ⁻¹ , GHSV = 60.000 h ⁻¹).	139
Abbildung 13-9: Sensorverhalten von Pd@SnO ₂ frisch hergestellt und SnO ₂ @Pd frisch hergestellt gegenüber 150 ppm CO in trockenen und feuchten Bedingungen (25 % Luftfeuchtigkeit).	140
Abbildung 13-10: Sensorsignale in trockener und feuchter Atmosphäre im Niedertemperaturbereich (oben für SnO ₂ @Pd und unten für Pd@SnO ₂).	141
Abbildung 13-11: Schematische Darstellung der auftretenden Prozesse bei der Sensorik und Katalyse für a) + b) SnO ₂ @Pd und c) + d) Pd@SnO ₂ bei niedrigen (60-150 °C) und hohen Temperaturen (250-300 °C); entnommen aus [244].	143

Abbildung 15-1: HAADF-STEM-Bilder des Pt-Pd-AcAc Katalysators mit dazugehörigem EDX-Bereichs-Scan und die resultierende chemische Zusammensetzung der Nanopartikel. Mit dem Wachstum der NP wird auch der Pt-Gehalt höher. xvi

Abbildung 15-2: Röntgendiffraktogramm von a) $\text{Al}_2\text{O}_3@Pt$ und b) $Pt@Al_2O_3$ (aufgenommen von Dr. Marieke Poß am AOC, KIT). xvi

18 Publikationsliste, Poster und Betreuung Bachelorarbeiten

18.1 Dissertationsrelevante Veröffentlichungen

G. Hofmann, A. Rochet, E. Ogel, M. Casapu, S. Ritter, M. Ogurreck, J.-D. Grunwaldt, "Aging of a Pt/Al₂O₃ exhaust gas catalyst monitored by quasi in situ X-ray micro computed tomography", RSC Adv., 5 (2015) 6893.

Ergebnisse werden im Kapitel 9 präsentiert und mit Genehmigung wiedergegeben.

E. Ogel, S. A. Müller, F. Gyger, P. Bockstaller, E. Brose, M. Casapu, L. Schöttner, D. Gerthsen, C. Feldmann, J.-D. Grunwaldt, "Comparison of the Catalytic Performance and Carbon Monoxide Sensing Behavior of Pd-SnO₂ Core@Shell Nanocomposites", ChemCatChem, 9 (2017) 407-413.

Ergebnisse werden im Kapitel 13 präsentiert und mit Genehmigung wiedergegeben.

E. Ogel, M. Casapu, D. E. Doronkin, R. Popescu, H. Störmer, C. Mechler, G. Marzun, S. Barcikowski, M. Türk, J.-D. Grunwaldt, "Impact of preparation method and hydrothermal aging on particle size distribution of Pt/ γ -Al₂O₃ and its performance in CO- and NO-oxidation", *eingereicht*.

Ergebnisse werden im Kapitel 8 präsentiert.

E. Ogel, A. Fischer, M. Casapu, H.W.P. Carvalho, M. Türk, J.-D. Grunwaldt, "Bimetallic catalysts prepared by novel preparation methods for CO/NO oxidation", *in Vorbereitung*.

Ergebnisse werden im Kapitel 10 präsentiert.

Weitere Veröffentlichungen:

M. Tepluchin, S. Kureti, M. Casapu, E. Ogel, S. Mangold, J.-D. Grunwaldt, "Study on the hydrothermal and SO₂ stability of Al₂O₃-supported manganese and iron oxide catalysts for lean CO oxidation", Catal. Today, 258 (2015) 498.

Posterbeitrag:

E. Ogel, S. A. Müller, A. Sackmann, E. Brose, F. Gyger, M. Casapu, P. Bockstaller, D. Gerthsen, C. Feldmann, N. Barsan, J.-D. Grunwaldt, „Sensing behavior and catalytic performance of WI-Pd/SnO₂ and core@shell Pd-SnO₂ nanocomposites in low temperature CO oxidation”, Deutsche Katalytiker Treffen in Weimar 2016.

Betreuung Bachelorarbeiten:

16.06.2014-16.09.2014

Eugen Brose: „Methan- und CO-Oxidation an neuartigen Edelmetall-Katalysatoren“

19 Danksagung

Für das Gelingen dieser Arbeit gilt mein besonderer Dank

- Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die interessante und breit gefächerte Aufgabenstellung, die Möglichkeit diese Studie in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen und sein stetiges Verständnis und Vertrauen in allen Lebenslagen zu erfahren.
- Dr. Maria Casapu für die hervorragende Betreuung, die zahlreichen fachliche Diskussionen, ihre Unterstützung bei vielen Fragestellungen und für das Korrekturlesen meiner Arbeit.
- Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Übernahme des Korreferats.
- Dr. Dmitry Doronkin und Dr. Hudson W. P. Carvalho für die Hilfe bei der Auswertung und Interpretation der erhaltenen XAS-Daten.
- Jan Pesek für seine stets freundliche und kompetente Unterstützung beim Umgang mit der Laborapparatur.
- Angela Beilmann für die Durchführung der BET-Messungen.
- Dr. Thomas Bergfeldt (IAM-AWP) für die Analyse mittels ICP-OES.
- Dr. Marieke Poß und Dr. Fabian Gyger (AOC, AK Feldmann) für die Synthese der Kern@Schale-Nanokomposite.
- Dr.-Ing. Heike Störmer und Dr. Radian Popescu (LEM) für die Durchführung der zahlreichen TEM-Untersuchungen.
- Ludger Schöttner (IFG) für die XPS-Messung.
- Dr. Galina Marzun (TC I, UDE) für die Herstellung der LA-Proben.
- Dr. Sabrina Müller, Dr. Henning Lichtenberg, Patrick Lott und Florian Maurer für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- dem virtuellem Institut VI-403 " In-situ Nano Imaging of Biological and Chemical Processes" für die finanzielle Unterstützung.

Gesonderter Dank geht an die Synchrotronstrahlungsquellen ANKA, ESRF und PETRA III für die zur Verfügung gestellte Messzeit, den Messlinienbetreuer Dr. Stefan Mangold und die Spektroskopiegruppe im AK Grunwaldt für die großartige Unterstützung während der Messzeiten.

Allen (ehemaligen) Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises Grunwaldt und des AK Deutschmann danke ich für die stete Hilfsbereitschaft, das nette Arbeitsklima und für die

zahlreichen Kuchen in der Kaffeeecke. Ceylan, Kathrin, Angela, Paul und Enrico haben die Mittagspausen immer durch informative Diskussionen verschönert. Gülperi und Ghazal danke ich für die mentale Unterstützung, besonders in der letzten Schreibphase dieser Arbeit.

Abschließend gilt ein ganz besonders herzlicher Dank meinen Eltern und meinem Ehemann Alexander für ihre Unterstützung während der Zeit meines Studiums und meiner Doktorarbeit. Im Besonderen gibt mein Sonnenschein Maxim all diesem noch einen Sinn, etwas, wofür es sich zu kämpfen lohnt.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, Elen Ogel, die vorliegende Doktorarbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Weiterhin habe ich die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der gültigen Fassung beachtet. Die Arbeit wurde in gleicher oder anderer Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den 06.11.2017