

**Herstellung geträgerter metallischer
Nanopartikel mittels gepulster Laserdeposition
für die Untersuchung in
Modelloxidationsreaktionen zur
Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Mischa Bachmann
aus Rheine

Heidelberg 2011

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen-Mathematischen
Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Misha Bachmann
aus Rheine

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 2011

**Herstellung geträgerter metallischer
Nanopartikel mittels gepulster Laserdeposition
für die Untersuchung in
Modelloxidationsreaktionen zur
Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren**

Gutachter:

Prof. Dr. Hans-Robert Volpp

Prof. Dr. Michael Zharnikov



Meiner Familie

Zitat:

The truth is rarely pure and never simple.

aus:

Oscar Wilde, *The Importance of Being Earnest*, 1895, Act I

Irish dramatist, novelist, & poet (1854 - 1900)

Kurzfassung:

Herstellung geträgerter metallischer Nanopartikel mittels gepulster Laserdeposition für die Untersuchung in Modelloxidationsreaktionen zur Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren

In der vorliegenden Arbeit wurden mono- und bimetallische geträgerte Nanopartikel für Untersuchungen zur katalytischen Ruß- und Propanoxidation hergestellt. Dabei wurden sowohl konventionelle Platingruppenmetalle, wie Platin und Palladium, als auch geeignete Nichtedelmetalle wie Mangan, Eisen, oder Cobalt untersucht. Für die Herstellung der metallischen Nanopartikel in einem Partikelgrößenbereich von 2-20 nm wurde das Verfahren der gepulsten Laserdeposition eingesetzt. Dabei wurden die metallischen Nanopartikel auf nanoskaligen, oxidischen Trägermaterialien aufgebracht. Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren wurden die Rastertunnelmikroskopie zur Bestimmung der mittleren Partikelgrößen und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Analyse der Oxidationszustände der metallischen Nanopartikel eingesetzt. Thermogravimetrischen Messungen zur katalytischen Rußoxidation in einem dieselähnlichen Modellabgas haben gezeigt, dass die zum Rußabbau mit Sauerstoff notwendigen Temperaturen von etwa 600°C durch den Einsatz der hergestellten Katalysatoren um mehr als 100°C abgesenkt werden können.

Untersuchungen zur katalytischen Propanoxidation zeigten unterschiedliche Sensitivitäten der katalytischen Systeme bezüglich der Partikelgröße der eingesetzten Metalle. Unter den Nichtedelmetallen konnte in der Propanoxidation Cobalt geträgert auf Cerdioxid als sehr aktiv identifiziert werden

Abstract:

Preparation of supported metallic nanoparticles using pulsed laser deposition technique and their investigation in model oxidation reactions towards diesel exhaust gas aftertreatment applications

In the present work mono- and bimetallic supported nanoparticles in a size range from 2-20 nm have been prepared by means of pulsed laser deposition technique to investigate their catalytic activity towards soot and propane combustion. Therefore nanoparticles from conventional platinum group metals as well as from base metals were supported on nanoscaled oxidic supports. Scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy measurements were used to describe the influence of laser ablation parameters on the Nanoparticle formation, particles size distribution as well as information about their chemical state. Thermogravimetric analysis, accomplished in a diesel model exhaust gas, showed high potential materials for the catalytic soot oxidation lowering the temperature for this reaction more than 100 °C. The investigation of the supported nanoparticles in the oxidation of propane revealed much different sensitivities in reference to the mean particle size of the nanoparticles. In case of the base metals cobalt nanoparticles supported on ceria was identified as the most active catalyst.

1	<i>Einleitung</i>	3
2	<i>Grundlagen</i>	9
2.1	Schadstoffbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung	9
2.1.1	Unverbrannte Kohlenwasserstoffe	11
2.1.2	Kohlenmonoxid	11
2.1.3	Stickoxide	11
2.1.4	Ruß	12
2.2	Grundlagen der Abgasnachbehandlung	15
2.2.1	Abgasnachbehandlung bei Diesel-PKW	17
2.2.2	Katalytische Beschichtungen	21
2.2.3	Partikelfiltertechnologien	22
2.3	Grundlagen der heterogenen Katalyse	29
2.3.1	Oberflächenreaktionen	31
2.3.2	Katalysatoranalyse	34
2.3.3	Definition und Bestimmung katalytischer Aktivität	36
2.3.4	Metallische Nanopartikel in der heterogenen Katalyse	37
2.4	Katalytische Modellreaktionen	40
2.4.1	Katalytische Rußoxidation	41
2.4.2	Katalytische Propanoxidation	43
3	<i>Experimentelle Methoden</i>	45
3.1	Nano-gepulste Laserdeposition (PLD)	45
3.2	Emissionskorrigierte IR-Thermographie (ec-IRT)	48
3.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	50
3.4	Messungen im konventionellen Strömungsreaktor	51
3.5	Rastertunnelmikroskopie (RTM)	52
3.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	57
4	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	62
4.1	Katalysatorsynthese mittels gepulster Laserdeposition (PLD)	62
4.1.1	Verwendete Trägermaterialien	69
4.1.2	Herstellung geträgerter Platingruppenmetall-Katalysatoren	72
4.1.3	Herstellung geträgerter Übergangsmetall-Katalysatoren	74
4.2	Katalysatorscreening mittels IR-Thermographie	77

4.2.1	Platingruppenmetalle	78
4.2.2	Nichtedelmetalle	82
4.3	Thermogravimetrische Analyse zur katalytischen Rußoxidation	84
4.3.1	Untersuchung geträgerter Platingruppenmetall-Katalysatoren	86
4.3.2	Untersuchung geträgerter edelmetallfreier Katalysatoren	89
4.4	Katalytische Propan-Oxidation im Strömungsreaktor	93
4.4.1	Untersuchung geträgerter Platin- und Platin/Palladium Nanopartikel	94
4.4.2	STM-Untersuchungen mittels PLD erzeugter Nanopartikel auf Si(111)	100
4.4.3	XPS-Untersuchungen der Platingruppenmetall-Katalysatoren	102
4.4.4	Untersuchung edelmetallfreier geträgerter Katalysatoren	111
4.4.5	STM-Messungen an Chrom/Cobalt- und Cobalt-Nanopartikeln auf Si(111)	114
4.4.6	XPS-Untersuchungen der edelmetallfreien Katalysatoren	115
5	Zusammenfassung und Ausblick	117
6	Literaturverzeichnis	119

1 Einleitung

Die Erforschung neuer, katalytisch aktiver Materialien, ihrer Eigenschaften und Wirkungsweise, ist für bestehende sowie für neue chemische Prozesse von großer Bedeutung. Als Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie ist die Katalyse für die Herstellung chemischer Produkte von hohem ökonomischem und ökologischem Wert, denn als Teil unserer biochemischen Lebensgrundlagen ist sie an wesentlichen biologischen Stoffumwandlungsprozessen beteiligt. Darüber hinaus ist der Einsatz von Katalysatoren essentieller Bestandteil zukünftiger Energiekonzepte wie zum Beispiel der Wasserstofftechnik. In mobilen Abgasreinigungsanlagen, zum Beispiel in Fahrzeug-Katalysatoren, und Großfeuerungsanlagen (Rauchgasreinigung) liefern Katalysatoren durch die Reduzierung von klima- und umweltschädlichen Emissionen einen erheblichen Beitrag zum Immissionsschutz.

Neben der unumstrittenen Maxime der Luftreinhaltung, ist die Energieeffizienz vermehrt in der öffentlichen Diskussion und wird in Zukunft unser tägliches Denken und Handeln im Umgang mit Energieträgern bestimmen. Im Kontext der globalen Klimastrategie der Industrieländer, die Emissionen des Treibhausgases Kohlendioxid (CO₂) zu reduzieren, wird die Ökoeffizienz als Erfolgsfaktor in der gesamten Wertschöpfungskette industrieller Prozesse an Bedeutung gewinnen.

Die Automobilhersteller im Europäischen wie auch in anderen Wirtschaftsräumen streben daher eine Reduzierung der CO₂-Emissionen, d.h. ihres durchschnittlichen Flottenverbrauchs, auf 120 g/km bis 2012 an [1]. Das Erreichen dieser Ziele ist vor allem im Kontext prognostizierter, weltweiter Zunahme des Wunsches nach individueller Mobilität eine große Herausforderung (vgl. Abb. 1).

Die Entwicklung von Verbrennungsmotoren mit höheren Wirkungsgraden, die Verwendung von Biokraftstoffen, die Hybridisierung beziehungsweise Elektrifizierung des Antriebstranges und ein konsequenter Leichtbau sind Tätigkeitsfelder, die ein Erreichen der strategischen Ziele in Bezug auf die CO₂-Emissionen ermöglichen werden.

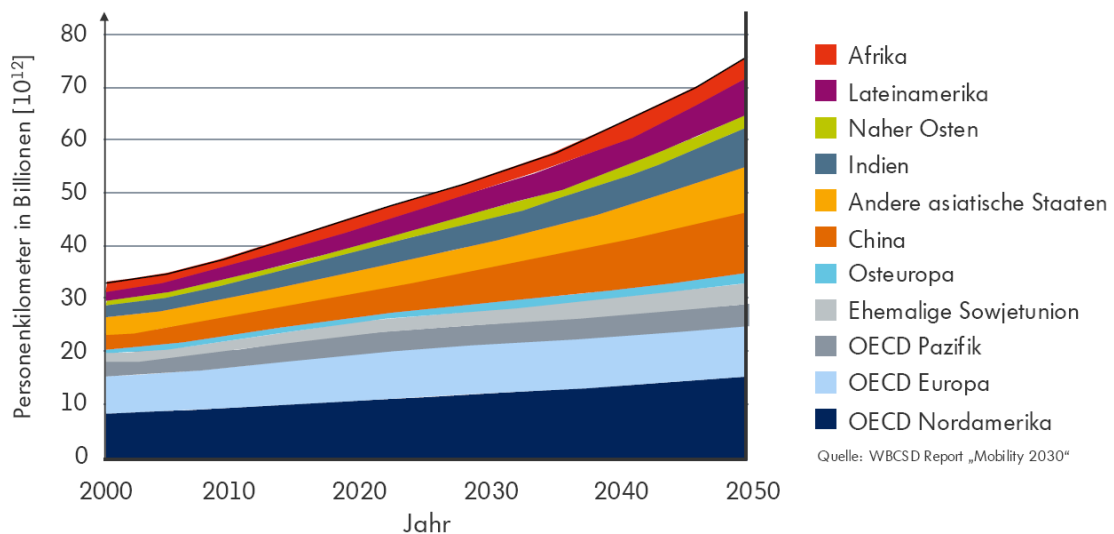


Abb. 1: Zunahme der individuellen Mobilität weltweit in Personenkilometer pro Jahr prognostiziert für die nächsten Dekaden in unterschiedlichen Wirtschaftsräumen der Erde [2].

Neben der Emission des Treibhausgases CO_2 trägt der Straßenverkehr, als eine anthropogene Quelle, nach wie vor zur Schadstoffbelastung der Luft bei.

Seit den achtziger Jahren sind daher technische Katalysatoren zur Konvertierung schädlicher Abgase aus Verbrennungsprozessen im Einsatz. Sie haben seitdem maßgeblich zur Verbesserung der Luftqualität beigetragen [3]. Für die Emission von Luftschadstoffen gelten gesetzliche Richtlinien und Grenzwerte. Die gesetzlichen Rahmenbedingungen für die Schadstofflimitierung von Kraftfahrzeugen werden in Europa durch die EU-Abgasnormen vorgegeben (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2) [4, 5]. Die erstmals 1970 eingeführten Grenzwerte (ECE-R15/00) regelten nur die Kohlenwasserstoff (HC) und Kohlenmonoxid (CO) Emissionen. Erst mit Einführung der Euro 4 Norm wurden die NO_x -Emissionen separat limitiert.

Die Einhaltung zukünftiger, weltweiter Abgasgrenzwerte stellt eine große technische Herausforderung dar. Die gleichzeitige Optimierung der innermotorischen Verbrennung und der Abgasnachbehandlungssysteme sind notwendig, um die gesteckten Ziele zu erreichen [4-6].

Dieselmotoren mit direkter Kraftstoffeinspritzung sind nach dem aktuellen technischen Stand die effizienteren Antriebsaggregate, da sie im Vergleich zu Ottomotoren durch ihre höhere Verbrauchseffizienz über einen geringeren Kohlendioxidausstoß verfügen. Der Anteil an Diesel-Pkw hat deshalb in jüngster Vergangenheit aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen in Europa stark zugenommen [6]. Die vergleichsweise hohen

Emissionen von Stickoxiden (NO_x) und Partikeln (Particulate Matter, PM) sind konzeptbedingte Nachteile des Dieselmotors. Die Partikelemissionen tragen zur Feinstaubbelastung bei und gelten aufgrund ihrer Zusammensetzung als toxikologisch bedenklich [7].

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte in Europa für PKW mit Dieselmotor

Diesel						
EU-Norm	CO (mg/km)	NO _x (mg/km)	HC+NO _x (mg/km)	PM (mg/km)	PN (#/km)	gültig ab
Euro 4	500	250	300	25	-	01.01.2005
Euro 5	500	180	230	5	-	01.09.2009
				4,5 ¹⁾	6*10 ¹¹	01.01.2011
Euro 6	500	80	170	5	-	01.09.2014
				4,5 ¹⁾	6*10 ¹¹	01.01.2015

¹⁾ ein Messverfahren muss noch festgelegt werden Quelle: [5]. CO (Kohlenmonoxid), NO_x (Stickoxide), HC (Kohlenwasserstoffe), PM (Partikel, particulate matter), PN (Partikelanzahl, particulate number)

Tabelle 2: Emissionsgrenzwerte in Europa für PKW mit Ottomotor

Otto							
EU-Norm	CO (mg/km)	THC (mg/km)	NMHC (mg/km)	NO _x (mg/km)	PM (mg/km)	PN (#/km)	gültig ab
Euro 4	1000	100	*	80	*	--	01.01.2005
Euro 5	1000	100	68	60	5	--	01.01.2009
					4,5 ¹⁾	--	01.01.2011
Euro 6	1000	100	68	60	5	²⁾	01.01.2015
					4,5 ¹⁾		

¹⁾ ein Messverfahren muss noch festgelegt werden, ²⁾ noch nicht festgelegt; Quelle: [5]. CO (Kohlenmonoxid), NO_x (Stickoxide), THC (Kohlenwasserstoffe, total hydrocarbon), NMHC (Kohlenwasserstoffe ohne Methan, non methane hydrocarbons), PM (Partikel, particulate matter), PN (Partikelanzahl, particulate number)

Für den Dieselmotor haben sich in den letzten Jahren verschiedene Katalysator Technologien auf dem Markt etabliert [8]. Zur Reduzierung von Kohlenwasserstoff- (HC), Kohlenmonoxid- (CO) und Partikel- (PM) Emissionen werden Oxidationskatalysatoren und

Partikelfilter eingesetzt. Für die NO_x-Reduzierung werden NO_x-Speicherkatalysatoren und die SCR-Technologie (Selective Catalytic Reduction) eingesetzt [8-11]. Im Oxidationskatalysator werden Kohlenmonoxid, unverbrannte und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Die HC und CO-Konvertierungsraten heutiger Oxidations- und Dreiwegekatalysatoren sind auf sehr hohem Niveau. Problematisch ist nach wie vor die mangelhafte Aktivität der edelmetallbeladene Konverter bei nicht ausreichender Betriebstemperatur der katalytischen Konverter während des Kaltstarts. Neben den alternativen Möglichkeiten der Isolierung oder Zuheizung ist grundsätzlich ein verbessertes „Light-off“-Verhalten (Anspringverhalten) und somit eine bessere Gesamtkonvertierung der Katalysatoren anzustreben.

Der Dieselpartikelfilter ist heute fester Bestandteil moderner Aggregate in Dieselfahrzeugen und die Optimierung der Filtertechnik wird stetig vorangetrieben [9]. Die Partikelemissionen werden durch keramische Wandflussfilter mit Abscheideraten von bis zu 99% aus dem Abgasstrom entfernt, womit Partikelkonzentrationen erreicht werden, die der Qualität der Umgebungsluft entsprechen [7]. Die Herausforderung bei heutigen Dieselpartikelfiltern ist deren periodisch notwendige Regeneration. Bei entsprechender Gegendruckerhöhung werden die mit Ruß beladenen Partikelfilter thermisch regeneriert. Die thermische Filterregeneration wird über eine motorseitige Steuerung geregelt. Durch eine Kraftstoffnacheinspritzung in den Abgasstrang wird die Temperatur vor dem Partikelfilter gezielt auf ca. 600°C angehoben [10]. Dazu wird der nacheingespritzte Kraftstoff am Oxidationskatalysator umgesetzt. Die Exothermie dieser Umsetzung liefert die notwendigen Temperaturen, die im Normalbetrieb eines PKW-Dieselmotors selten erreicht werden [11]. Zur Absenkung der notwendigen hohen Temperaturen für den thermischen Rußabbrand setzen einige Systeme katalytisch wirksame Additive auf Cer- oder Eisenbasis ein, die dem Brennstoff über ein Dosiersystem zugefügt werden. Andere Systeme arbeiten mit katalytisch beschichteten Partikelfiltern, um den Abbrand der Partikel zu beschleunigen [12, 13].

Die Abgasnachbehandlung von Dieselfahrzeugen ist im Hinblick auf die Einhaltung zukünftiger Grenzwerte technisch aufwendig und ihr Anteil an den Gesamtkosten eines Aggregates steigt damit beträchtlich [14]. Dabei sind die Edelmetallkosten ein wesentlicher Kostenfaktor.

Die wichtigsten Metalle, die in katalytischen Konvertern zur Abgasnachbehandlung eingesetzt werden sind die Edelmetalle der Platingruppen (PGMs) Platin, Palladium und

Rhodium. Die Automobilindustrie ist zurzeit der weltweit größte Verbraucher von Platingruppenmetallen und die Nachfrage wird voraussichtlich weiter steigen [15]. Es werden daher große Anstrengungen unternommen, den Gehalt an Platingruppenmetallen in den Fahrzeugkatalysatoren zu senken. Nanotechnologische Ansätze bilden dabei einen vielversprechenden Forschungsschwerpunkt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die gepulste Laserdeposition (pulsed laser deposition, PLD) zur Präparation nanostrukturierter geträgerter Oxidationskatalysatoren auf Basis der konventionellen Platingruppenmetalle und weiterer redoxaktiver Übergangsmetalle eingesetzt. Dabei wurden monometallische und bimetallische Nanopartikel in einem Partikelgrößenbereich von 2-20 nm auf nanoskalige Trägermaterialien aufgebracht. Die gezielte Einstellung der Partikelgrößen ist dabei durch die Variation der Prozessparameter Laserenergie, Puffergas und Puffergasdruck möglich [16].

Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren wurden überwiegend die Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) eingesetzt.

Durch die gezielte Nanostrukturierung über das Verfahren der PLD sollen aktive Materialkombinationen für die katalytisch unterstützte Oxidation von Dieselruß und Kohlenwasserstoffen identifiziert werden. Dieses wurde anhand von Modellreaktionen zur Ruß- und Propanoxidation untersucht. Als Charakterisierungsmethode für den Rußabbrand wurde die Thermogravimetrie eingesetzt. Sie ermöglicht in einfacher Weise die Bestimmung des T_{50} -Wertes, der Temperatur, bei der 50 % des Rußes verbrannt sind.

Speziell galt es im Rahmen dieser Arbeit Materialien zu finden, die die direkte Oxidation von Ruß mit Sauerstoff katalysieren.

In heutigen Dieselpartikelfiltern wird die Rußoxidation bei niedrigen Temperaturen durch Stickstoffdioxid (NO_2) unterstützt. Dazu wird am Platinkontakt eine hohe NO_2 -Konzentration der motorischen Stickoxide eingestellt. Diese technische Lösung ist insbesondere im Hinblick auf die weitere innermotorische Reduzierung der Stickoxidemissionen, nicht ausreichend.

Ein thermischer Rußabbrand durch Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen und in einem erweiterten Temperaturbereich würde daher die Einsparung von Kraftstoff und die Reduzierung von technischem Mehraufwand bedeuten.

Die Versuche zur Propanoxidation wurden in einem konventionellen Strömungsreaktor durchgeführt. Hier wurden hauptsächlich Struktur-Aktivität-Korrelationen untersucht, indem die Partikelgröße der Metalle gezielt variiert wurde.

Im Anschluss an die experimentellen Untersuchungen werden die Ergebnisse im Bezug auf ihre Relevanz und ihr Potential für die Anwendung in der Abgasnachbehandlung ausgewertet und diskutiert.

2 Grundlagen

Der Wunsch nach zumindest lokal emissionsfreiem Fahren durch den partiellen Einsatz des Elektroantriebs wird in den kommenden Jahren durch unterschiedlichste Hybridisierungskonzepte schrittweise realisiert werden. In Zukunft werden die verschiedenen Antriebsformen bishin zu reinen Elektroantrieb parallel existieren, für die nächsten zwei bis drei Dekaden wird der Verbrennungsmotor, aufgrund der geringeren Reichweite des Elektroantriebs, voraussichtlich die wichtigste Antriebsquelle für Kraftfahrzeuge bleiben. Die Steigerung der Energieeffizienz sowie die weitere Schadstoffoptimierung bleiben daher treibende Kräfte bei der Weiterentwicklung der Verbrennungsmotoren. Bei den Abgasnachbehandlungssystemen sind neben den verfahrenstechnischen Herausforderungen vor allem die physikalisch-chemischen Vorgänge und die verwendeten aktiven Materialien in den katalytisch beschichteten Konvertern Gegenstand kontinuierlicher Forschung. Dazu sind Kenntnisse der relevanten mikro- und makrokinetischen Abläufe notwendig, da die Wirkungsweise und Aktivität eines Katalysators von seinen strukturellen und chemischen Eigenschaften abhängig ist. Materialwissenschaftliche, grundlegende Arbeiten, die zur Energie- und Ressourceneffizienz beitragen, sind daher für die Weiterentwicklung der chemischen Umsetzungsreaktionen in der Abgasnachbehandlung entscheidend. Dazu zählen auch neue Ansätze aus der Nanotechnologie [15-17].

2.1 Schadstoffbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung

Bei einer idealen Verbrennung in einem homogenen Kraftstoff-Luft-Gemisch würden die eingesetzten Kohlenwasserstoffe quantitativ mit dem Luftsauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt. Bei der realen Verbrennung entstehen jedoch weitere Produkte wie Kohlenmonoxid CO, unverbrannte und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe HC, Stickoxide NO_x, und Partikel, die zu den limitierten Schadstoffen zählen. Neben den limitierten Schadstoffemissionen, die im Fall der Kohlenwasserstoffe (HCs) nur einen Summenwert darstellen, existiert der Begriff der nicht limitierten Schadstoffe (NILIS). Darunter werden beispielsweise besonders toxische Fraktionen und Verbindungen der HCs verstanden, wie

Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), Aldehyde, Ketone oder Sekundäremissionen wie H_2S und NH_3 .

Die Bildung der primären Emissionen ist maßgeblich durch das Luftverhältnis λ und die Verbrennungstemperatur bestimmt. Das Verbrennungsluftverhältnis λ ist definiert als:

$$\lambda = \frac{\text{tatsächliche Luftmasse}}{\text{stöchiometrische Luftmasse}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Für Werte $\lambda < 1$ spricht man von einem fetten und entsprechend für $\lambda > 1$ von einem mageren Kraftstoff-Luft-Gemisch.

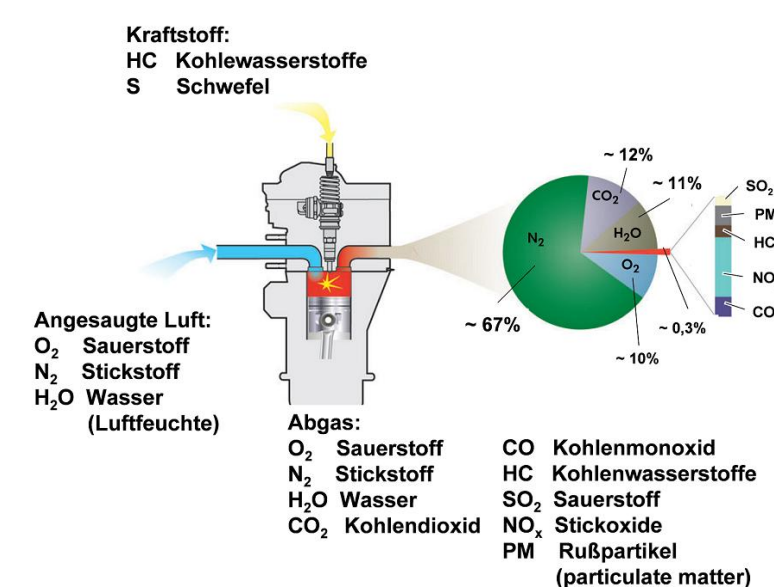


Abb. 2: Überblick über die Ein- und Ausgangskomponenten des Dieselmotors beim Verbrennungsablauf

Neben den limitierten Schadstoffen (NO_x , CO , HCs) resultieren schwefelhaltige Emissionen aus dem Schwefelgehalt des Kraftstoffs. Der Schwefelgehalt variiert stark in Abhängigkeit von der jeweiligen Erdölquelle bzw. dem Förderort. Bei der Raffination wird der Schwefelgehalt durch Hydrierung reduziert. Der im Kraftstoff verbleibende Schwefel bzw. dessen Oxidationsprodukte gelten als toxisch und führen zur Vergiftung, der in der Abgasnachbehandlung eingesetzten Katalysatoren. Gebildete Schwefelsäure spielt aufgrund ihres geringen Dampfdrucks eine Rolle bei Feinstaubemission durch Kondensation oder Nukleation. Die Schwefelgehalte hochwertiger Dieselmotorkraftstoffe sind stark rückläufig und liegen zwischen 1 und 10 ppm.

2.1.1 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe

Unverbrannte und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) entstehen als Produkte einer unvollständigen Verbrennung, deren Ursache größtenteils die lokale Flammenlöschung oder die Flammenlöschung an der Brennraumwand sind. Weitere HC Quellen sind unter anderem der Ölfilm auf der Zylinderlauffläche, an den Brennraumwänden angelagerter Kraftstoff und Einflüsse des Einspritzsystems. Bereiche des Brennraums, wie z.B. der Spalt zwischen Zylinderwand und Feuersteg, in die die Flamme nicht eindringen kann, führen ebenfalls zu erhöhten HC Emissionen. Die chemische Zusammensetzung der THC (total hydrocarbon components) ist umfangreich und abhängig vom Aggregat und Betriebsparametern. Wesentliche Komponenten sind Alkene, Alkane, Aromaten (u.a. Benzol, Toluol) und Carbonylverbindungen (Ketone, Aldehyde) [19].

2.1.2 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxidemissionen heutiger Dieselmotoren sind relativ niedrig und steigen lediglich bei der Annäherung an die Rußgrenze an [17]. Die Rußgrenze beschreibt dabei die Rußbildung als Funktion der Parameter Druck, Temperatur und Luftverhältnis. Bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff ist die Oxidation des CO zu CO₂ der letzte Reaktionsschritt. Bei hohen Flammentemperaturen liegt die Gleichgewichtskonzentration von CO gegenüber CO₂ im ppm Bereich. Bei sehr schneller Abkühlung der Flamme am Ende der Verbrennung, ist die Zeit für eine vollständige Umsetzung nicht mehr ausreichend [18]. Prinzipiell entsteht CO in Bereichen unvollständiger Verbrennung unter Sauerstoffmangel. In überstöchiometrischen Bereichen kann es z.B. durch Flammenlöschung an der Brennraumwand entstehen.

2.1.3 Stickoxide

Die Bildung von Stickoxiden wird durch hohe Verbrennungstemperaturen bei ausreichendem Sauerstoffangebot begünstigt. Die Stickoxide beschreiben ein Gemisch aus Stickstoffoxiden, das als NO_x bezeichnet wird. Die wichtigsten Oxide sind das NO, NO₂ und N₂O. Sie können als *promptes NO*, *thermisches NO* und *Brennstoff-NO* nach entsprechenden Mechanismen gebildet werden [17]. Bei der motorischen Verbrennung

entsteht überwiegend *thermisches NO*, dessen Bildungsmechanismus zuerst durch *Zeldovich* [19] beschrieben wurde:



Die Bildung des *thermischen NO* benötigt hohe Aktivierungsenergien aufgrund der zu spaltenden Dreifachbindung des Stickstoffs. Deshalb läuft die Reaktion erst bei ausreichend hohen Temperaturen (ca. 2000 K) schnell ab. Die Spaltung der Dreifachbindung ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Neben der thermischen NO_2 Bildung entsteht NO als so genanntes *promptes NO* vor allem unter brennstoffreichen Bedingungen in der Flammenfront. Die Bildung des *prompten NO* erfolgt bereits bei geringeren Temperaturen über einen radikalischen Bildungsmechanismus und benötigt eine geringere Aktivierungsenergie [20]. Die Konzentrationen und Anteile aus unterschiedlichen Bildungsmechanismen sind abhängig vom Dieselmotorenverfahren und den jeweiligen Motorbetriebsparametern.

2.1.4 Ruß

Als Partikelemissionen beim Dieselmotor werden feste und flüssige Bestandteile des Abgases bezeichnet. Die Partikelemissionen (Feinstaub, particulate matter, PM) werden nach ihren aerodynamischen in unterschiedliche Fraktionen aufgeteilt. Unter PM10 versteht man die Partikelfraktion mit einem Durchmesser bis $10\mu\text{m}$. Diese Feinstaubfraktion stellt den überwiegenden inhalierbaren Anteil an der Gesamtstaubmasse dar. Die Partikelfraktion PM2.5 ist die Feinfraktion der PM10-Fraktion, und wird auch als lungengängiger Feinstaub bezeichnet. Partikel mit einer Größe kleiner $0,1\ \mu\text{m}$ werden als ultrafeine Partikel bezeichnet. Der Anteil der Dieselmotorkrußpartikel am Feinstaub ist schwer abzuschätzen. Neben natürlichen und weiteren anthropogenen Quellen spielen die Dieselmotorkrußpartikel insbesondere in Ballungsgebieten mit hohem Verkehrsaufkommen eine Rolle [17].

Die Ursachen für den höheren Rußausstoß liegen in der teilweise vorgemischten, lokal fetten Flamme und am höheren Kohlenstoffgehalt des Dieselkraftstoffes im Vergleich zu Benzin.

Die Begriffe Dieselruß und Dieselpartikel werden häufig synonym verwendet. Unter Dieselruß versteht man rußhaltige Partikel, die durch weitere adsorbierte Spezies in ihrer chemischen Zusammensetzung komplex sind. Sie bestehen im Kern aus elementarem Kohlenstoff, an den sich verschiedene Abgaskomponenten anlagern. Zu den adsorbierten Stoffen gehören Kohlenwasserstoffe (z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, PAK), Sulfate, Wasser und Metalloxide aus Motorverschleiß und Motoröl (vgl. Abb. 3).

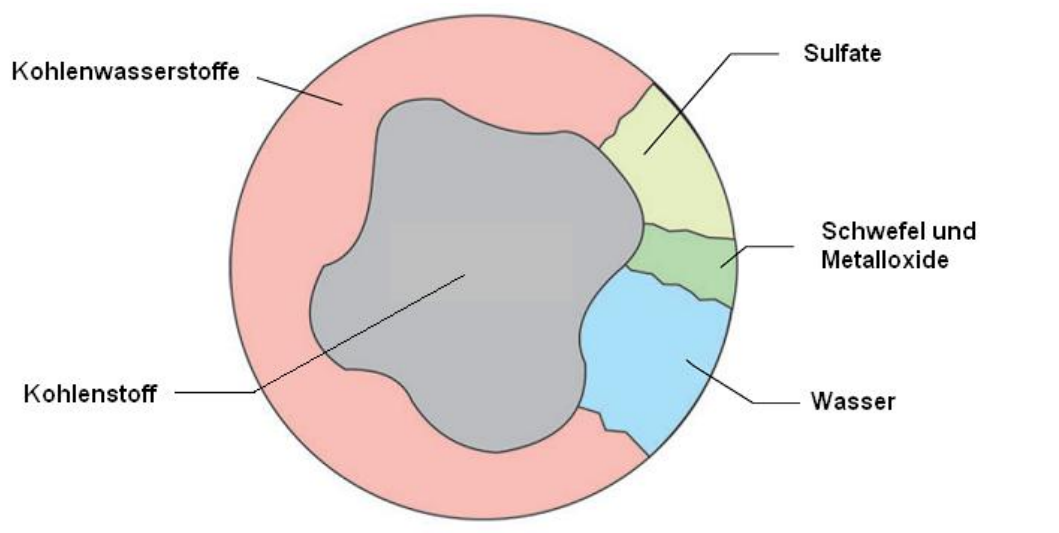


Abb. 3: Schematische Zusammensetzung von Dieselruß: An einem vornehmlich aus Ruß bestehendem Kern sind Komponenten aus der Verbrennung, und zu einem geringen Teil aus dem Motoröl, adsorbiert. Abbildung aus [21].

Die Emission von Rußpartikeln aus der dieselmotorischen Verbrennung ist die Folge unvollständiger Verbrennung unter Sauerstoffmangel, d.h. in lokal fetten Bereichen in Folge inhomogener Gemischverteilung. Die Masse und Größenverteilung der emittierten Partikel kann in Abhängigkeit vom Brennverfahren, Luftzufuhr, Einspritzung und weiteren Betriebsparametern stark variieren. Moderne Dieselmotoren werden durch innermotorische Maßnahmen auf eine minimale Rußemissionsrate ausgelegt. Generell besteht ein Zielkonflikt bei der Reduzierung von NO_x - und Rußemissionen.

Die Rußbildung in der Verbrennung liegt im Temperaturbereich zwischen 1000-2000 K. Unterhalb dieses Temperaturbereichs ist die Konzentration benötigter radikalischer Vorläufer zu gering, darüber wird der Ruß pyrolysiert und oxidiert [20]. Ein Großteil des im

Brennraum gebildeten Rußes wird durch O-Atome, O_2 und OH-Radikale sofort wieder oxidativ abgebaut.

Die Teilchenneubildung oder Keimbildung, das Oberflächenwachstum, die Koagulation und Agglomeration bilden den Reaktionspfad zur Rußbildung (vergl. Abb. 4). Auf molekularer Ebene sind die Entstehung und das Wachstum der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) als Rußbildungsmechanismus weitestgehend akzeptiert.

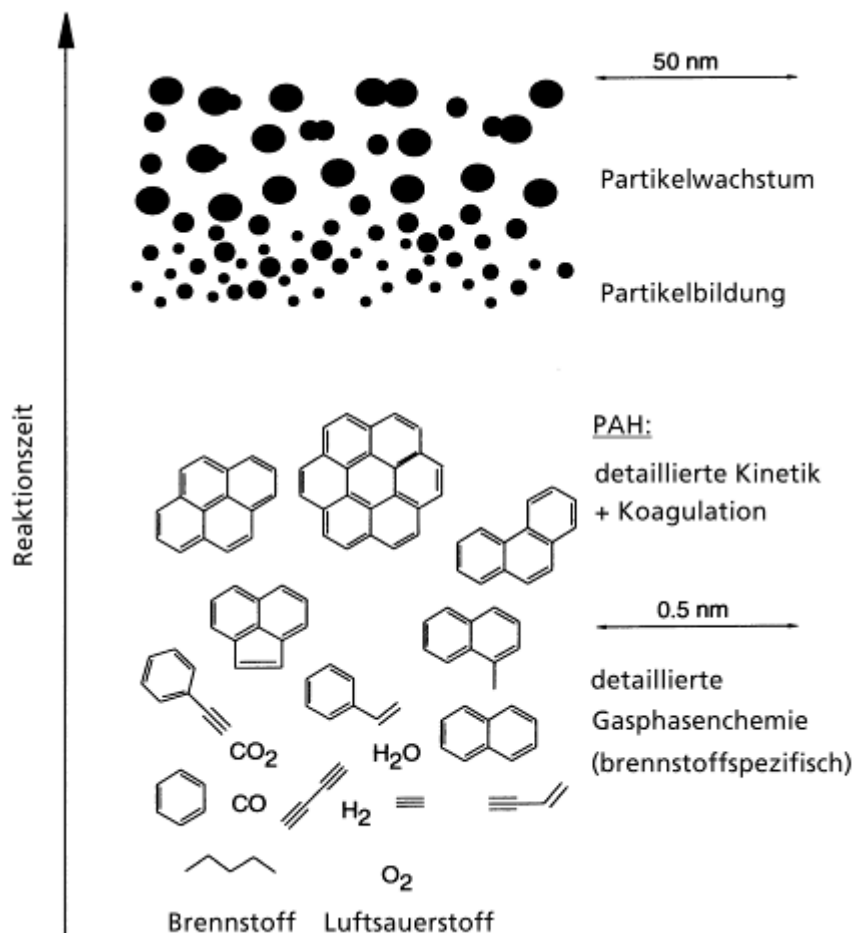


Abb. 4: Schematische Darstellung der Rußentstehung [22]

Die Aromaten entstehen aus einfachen C_1 - und C_2 - Bausteinen wie z.B. Ethin, das in brennstoffreichen Flammen in hohen Konzentrationen vorliegt. Ethin ist dabei einer der wichtigsten Intermediate für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe [22, 23]. Man geht davon aus, dass kleine Ringe wie Benzol und kleinere PAKs als Keime dienen. Diese reagieren dann mit Ethin und anderen Molekülen zu größeren PAKs weiter.

Als erster Schritt der eigentlichen Rußbildung gilt die Keimbildung bzw. Clusterbildung der PAKs, die bei molekularen Massen von 500-2000 u durch Kondensation stattfindet. Die anschließende Koagulation der Rußteilchen führt zu Oberflächenwachstum, das zum überwiegenden Teil zur Rußbildung beiträgt. In der späten Phase der Rußbildung entstehen Agglomerate von primären Rußteilchen. Frisch gebildeter Ruß besteht aus Polyzyklen mit einem H/C-Verhältnis von etwa eins. Nach Alterung unter thermischer Belastung entstehen graphitähnliche Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt.

In der späten Phase der Rußbildung entstehen größere Ruß-Agglomerate die durch eine logarithmisch-normale Größenverteilung gekennzeichnet sind. Die Agglomeration führt zu kettenförmigen Rußpartikeln und gleichzeitiger Abnahme des Oberflächenwachstums durch Verminderung der HC-Konzentration in der Gasphase.

2.2 Grundlagen der Abgasnachbehandlung

Bei der Nachbehandlung der motorischen Abgase kann man grundsätzlich zwischen sogenannten „ $\lambda < 1$ “- und „ $\lambda > 1$ “- Konzepten unterscheiden (vgl. Abb. 5).

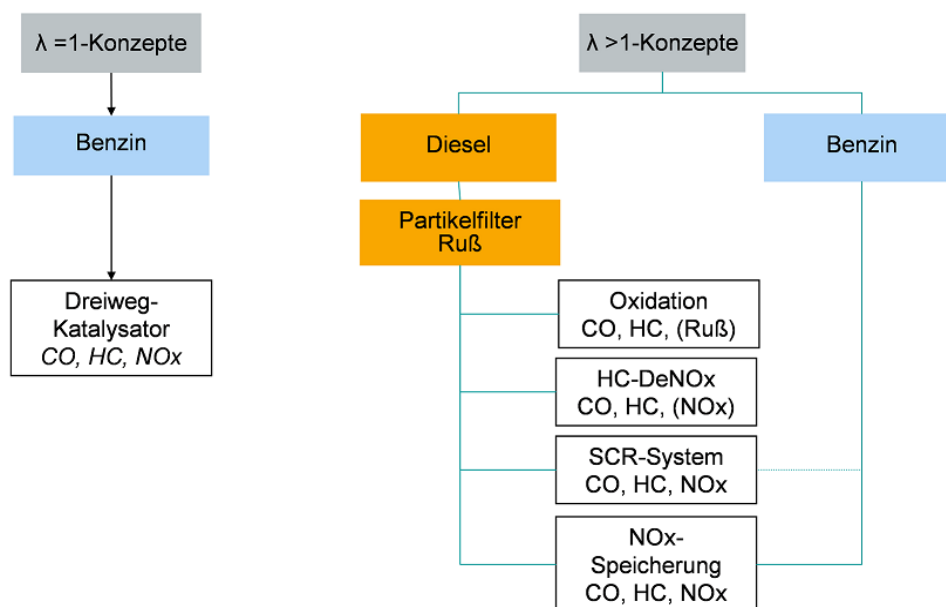


Abb. 5: Gegenüberstellung der Katalysatorkonzepte zur Reinigung von Autoabgasen. Die Luftzahl λ gibt das Verhältnis zwischen angebotener und stöchiometrischer Luftmasse an.

Bei stöchiometrisch betriebenen Ottomotoren ist die gleichzeitige Konvertierung von HCs, CO und NO_x in einem Konverter durch die sogenannte Lambda-Regelung möglich. Bei mit

magerem Kraftstoff-Luftverhältnis betriebenen Dieselmotoren kann das Dreiwegesystem nicht angewendet werden, da die Reduktion der Stickoxide aufgrund des überschüssigen Sauerstoffgehaltes im Abgas technisch nicht umsetzbar ist. Aus diesem Grund benötigen insbesondere Dieselmotoren eine gesonderte Stickoxidnachbehandlung. Durch die geforderte Reduzierung der CO₂-Emissionen werden ebenfalls im Ottomotorenbereich verstärkt Motoren mit magerem Brennverfahren entwickelt, was zusätzliche Maßnahmen zur Stickoxidreduzierung erfordert. Mit Einführung der Euro 6-Abgasnorm werden darüber hinaus auch für Benzinmotoren Maßnahmen zur Partikelreduzierung notwendig.

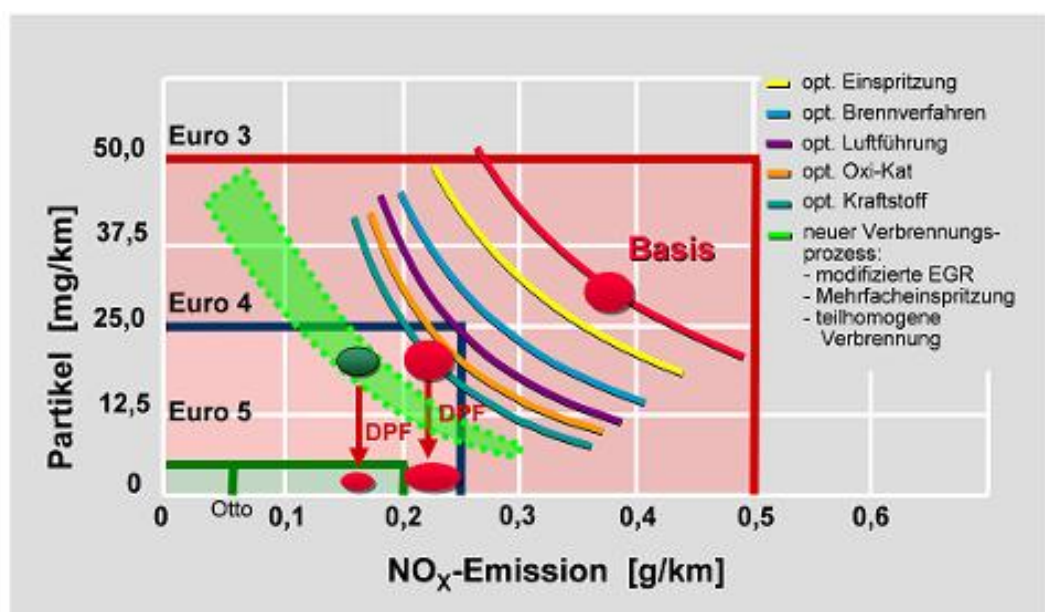


Abb. 6: Maßnahmen zur Erfüllung der PKW – Grenzwerte im Zielkonflikt von NO_x– und Partikelemissionen. Dargestellt sind die innermotorischen Maßnahmen, die durch simultane Reduzierung der Partikel- und NO_x-Emissionen zur Erfüllung der gesetzlichen Grenzwerte beigetragen haben. Zu erkennen ist, dass ausgehend vom Stand Euro 3 zur Erreichung der nächsten Abgasstufen Euro 4 und 5 zusätzliche Maßnahmen zur Partikelreduzierung notwendig waren. Ab der Euro 5 sind auch zusätzliche Systeme zur NO_x-Nachbehandlung erforderlich.

Durch Brennverfahrensentwicklungen und umfangreiche innermotorische Maßnahmen ist das Emissionsverhalten des Dieselmotors bereits verbessert worden. Zu den bekanntesten Maßnahmen zählen die Hochdruckeinspritzsysteme und die Abgasrückführung [24].

Bei der innermotorischen Auslegung des Dieselmotors besteht generell ein Zielkonflikt zwischen Verbrauchs- und Emissionsreduzierung unter Berücksichtigung der gewünschten akustischen und fahrdynamischen Eigenschaften. Weitere Zielkonflikte bestehen zwischen den Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung (vgl. Abb. 6). So wird beispielsweise die

Abgasrückführung (AGR) erfolgreich zur Reduzierung der NO_x Emissionen eingesetzt, da sie die Flammentemperatur im Brennraum und die Sauerstoffkonzentration in der Ansaugluft herabsetzt. Durch die geringeren Sauerstoffkonzentrationen erhöht sich jedoch der Ausstoß der Partikel.

Im Zusammenwirken mit den innermotorischen Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung kommt der Abgasnachbehandlung, und hier speziell den katalytischen Beschichtungen, eine zentrale Bedeutung zu.

2.2.1 Abgasnachbehandlung bei Diesel-PKW

Mitte der achtziger Jahre wurden die ersten Dieselfahrzeuge mit Oxidationskatalysatoren ausgerüstet. Mit der Einführung gesetzlich vorgeschriebener Emissionswerte wurden Katalysatoren ab 1989 serienmäßig Bestandteil von Otto- und Dieselmotoren. Für die Reduzierung der bei Dieselmotoren vergleichsweise hohen Stickoxidkonzentration wurde die Abgasrückführung eingeführt und später mit einer gesonderten NO_x Nachbehandlung ergänzt. Zur weiteren Absenkung der Partikelemissionen wird seit etwa zehn Jahren der Partikelfilter in Dieselmotoren eingesetzt.

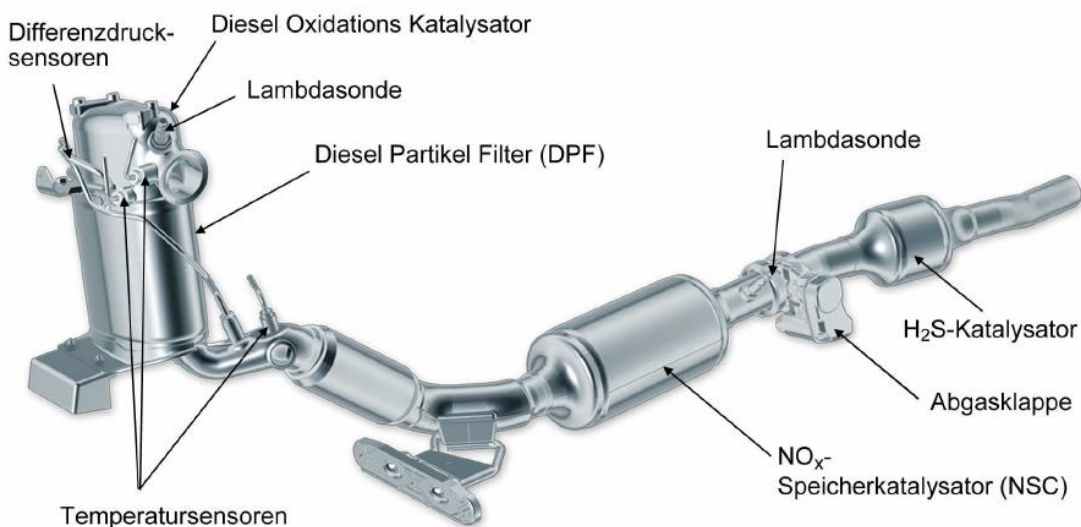


Abb. 7: Abgasanlagen für Dieselmotor bestehend aus Oxidationskatalysator/Partikelfilter Einheit und einer NO_x Nachbehandlung: NO_x -Speicher-katalysator mit H_2S Sperrkatalysator [25]

Die heutigen Systeme zur Nachbehandlung dieselmotorischer Abgase bestehen aus Oxidationskatalysatoren (DOC, Diesel Oxidation Catalyst), DeNO_xKatalysatoren und Partikelabscheidesystemen (Dieselpartikelfilter, DPF, Diesel Particulate Filter) [26] (vgl. Abb. 7)

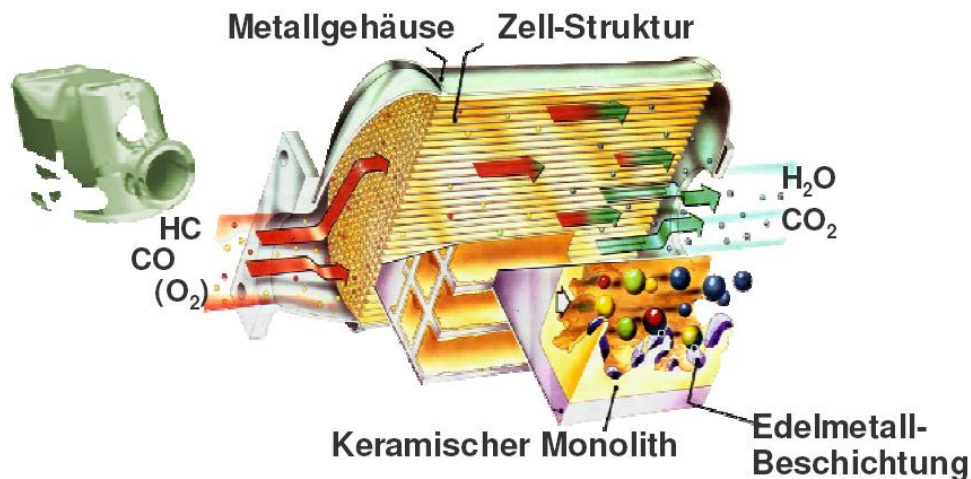
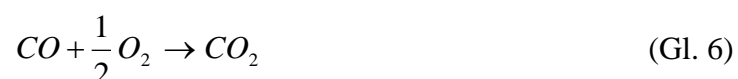
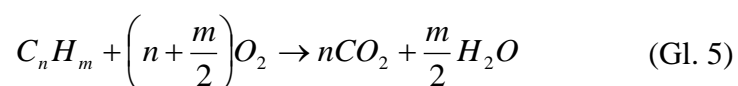


Abb. 8: Funktion eines Oxidationskatalysators: Der Oxidationskatalysator wird eingesetzt zur HC-, CO- Konvertierung zu CO₂ und H₂O bei niedrigen Temperaturen und zur Temperaturerhöhung des Abgases vor dem Dieselpartikelfilter durch erhöhten exothermen Umsatz von Kohlenwasserstoffen während der Regenerationsphasen. Quelle: [27]

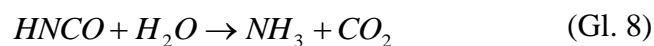
Der Oxidationskatalysator besteht aus einer keramischen oder metallischen Wabenstruktur (vgl. Abb. 8), die mit einem edelmetallhaltigem Washcoat beschichtet ist. Der Washcoat besteht aus einem oxidischen Trägermaterialien mit großer, spezifischer Oberfläche. Die Edelmetallmenge, die fein dispers im Washcoat verteilt vorliegt, beträgt ungefähr 1,3 bis 3 g/l. Als Edelmetalle kommen Platin oder bimetallische Platin/Palladium Beladungen zur Anwendung.

Die chemischen Umsetzungen am Oxidationskatalysator sind die Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Wasser.

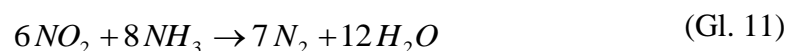
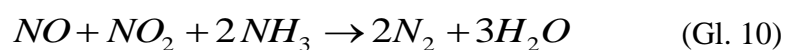
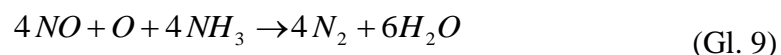


Zusätzlich wird am Oxidationskatalysator NO zu NO₂ oxidiert. Höhere NO₂ Konzentrationen sind für die nachfolgenden Schritte in der Abgasnachbehandlung wichtig. Zwar liegt das thermodynamische Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen (<670°K) auf Seiten des NO₂, da die Reaktion aber kinetisch gehemmt ist, werden zur Einstellung des Gleichgewichtes Katalysatoren eingesetzt.

In DeNO_x-Systemen, dazu zählen die NO_x-Speicher-katalysatoren und SCR-Katalysatoren, werden die Stickoxide zu Stickstoff reduziert. Im SCR-Prozess werden die Stickoxide mit NH₃ reduziert. Da die direkte Bereitstellung von Ammoniak im Fahrzeug aus Gründen der Sicherheit und technischen Umsetzung schwierig ist, wird Ammoniak aus Vorläufersubstanzen erzeugt. Konsens ist die Bereitstellung über eine 32,5 %ige wässrige Harnstofflösung (Adblue). Diese Lösung wird in einem separaten Tank mitgeführt und über die Motorsteuerung nach Bedarf in den Abgasstrang eingedüst. Dort entsteht bei Temperaturen ab 250°C durch Thermolyse und Hydrolyse der Harnstofflösung Ammoniak:

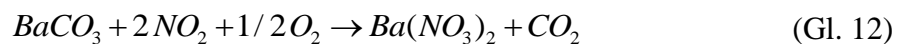


Die Betriebstemperatur liegt zwischen 250°C und 450°C. Anschließend wird der Ammoniak in einer Komproportionierungsreaktion mit den Stickoxiden an einem Katalysator zu Stickstoff und Wasser umgesetzt:



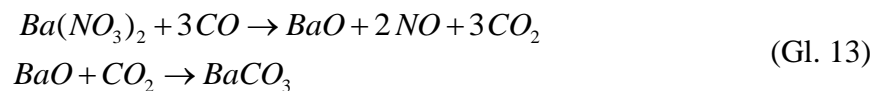
Über die vorgeschalteten Platin-beladenen Konverter (DOC, CDPF) wird ein höheres NO₂/NO_x-Verhältnis eingestellt um die Gesamtreaktion zu beschleunigen. Als SCR-Katalysatoren werden TiO₂ geträgerte Vanadiumpentoxid- Katalysatoren oder Eisen, Cobalt, Kupfer ausgetauschte Zeolithverbindungen eingesetzt [26]. Auch Übergangsmetalloxid-Katalysatoren basierend auf Cerdioxiden kommen in Betracht [28].

Der NO_x-Speicherkatalysator funktioniert über die Lambdaregelung, wobei während des Magerbetriebs NO₂ als Nitrat gespeichert wird. Als Speicherstoffe werden Alkali- und Erdalkalimetalloxide und -karbonate, zumeist Bariumcarbonat (BaCO₃), verwendet. Die stattfindende Gleichgewichtreaktion begünstigt die Nitratbildung während des Magerbetriebs:



Für die ausreichende Funktion sind Temperaturen im Bereich von 250°C bis 450°C notwendig, da unterhalb von 250°C die Reaktion von NO zu NO₂ zu langsam ist und über 450°C ist das Bariumnitrat thermisch instabil.

Im nächsten Schritt wird während einer kurzen, fetten Regenerationsphase das Bariumnitrat wieder in das Karbonat überführt und das NO freigesetzt:



Das NO wird dann durch die erhöhten Konzentrationen an CO und HCs an einem Rhodiumkontakt, analog zum Dreiwegekatalysator zu Stickstoff reduziert:



Die Erdalkalimetalle bilden mit Schwefeloxiden thermodynamisch sehr stabile Sulfate, daher ist der Betrieb von NO_x-Speicherkatalysatoren nur mit schwefelarmen Kraftstoffen wirkungsvoll. Die Sulfate können unter fetten Bedingungen bei hohen Temperaturen (> 600°C) regeneriert werden. Bei der katalysierten Reduktion von Stickoxiden entstehen, je nach Betriebsbedingungen und Katalysator, unerwünschte Sekundäremissionen wie organische Nitroverbindungen oder das klimaschädliche N₂O [29].

Zur Entfernung der Partikel aus den Dieselabgasen hat sich die Anwendung des Partikelfilters etabliert. Auf die Technologie der Partikelfilter, ihre Beschichtung und die notwendigen Regenerationsmaßnahmen wird in Kapitel 2.2.3 noch genauer eingegangen.

2.2.2 Katalytische Beschichtungen

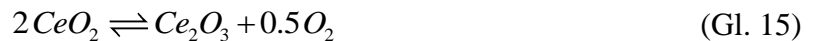
Katalytisch aktive Oberflächen für die Anwendung in keramischen, monolithischen Konvertern werden auf der Basis wässriger Dispersionen (Washcoat) hergestellt. Beim Washcoat Verfahren werden anorganische Oxide durch Eintauchen in eine Dispersion und anschließende thermische Behandlung auf das keramische Substrat aufgetragen. Um eine gleichmäßige Beschichtung zu erhalten werden die Kanäle der Monolithen nach dem Beschichtungsvorgang ausgeblasen. Der kalzinierte Washcoat bildet eine gleichmäßige mikroporöse Schicht mit großer spezifischer Oberfläche aus. Die Trägerschichten von ca. 10-100 μm Dicke erhöhen die Oberfläche des Keramiksubstrates um den Faktor $10^3 - 10^4$ [30]. Die Dotierung mit Edelmetallen kann durch Eindispersieren im Washcoatprozess selbst oder durch anschließende Imprägnierung durchgeführt werden.

Der Washcoat besteht aus so genannten Sekundärpartikeln mit einem Durchmesser von 2 μm bis 30 μm . Die Größe der Sekundärpartikel bestimmt dabei die Makroporosität des Washcoats. Die Sekundärpartikel wiederum bestehen aus Primärpartikeln der eingesetzten oxidischen Materialien mit einem Durchmesser von 10-20 nm. Die Dotierung des Washcoat Materials mit aktiven Metallen kann auch durch die Beschichtung der Primärpartikel erfolgen.

Die Aufgabe des Washcoats ist zum einen die Stabilisierung der fein dispersen Metalle zur Vermeidung von Edelmetallsinterung und damit einhergehendem Aktivitätsverlust und zum anderen die aktive oder passive Unterstützung der gewünschten chemischen Umsetzungen. Die Washcoatkomponenten selbst sind aufgrund ihrer großen Oberflächen häufig nur begrenzt stabil. Um den hohen thermischen Belastungen beim Betrieb eines Fahrzeugkatalysators standzuhalten werden diese häufig mit Seltenerdmetallen als Phasenumwandlungssperren (z.B. von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder von Anatas zu Rutil) dotiert [28, 29], um einen Verlust an aktiver Oberfläche zu vermeiden.

Die Beladung des Substrates mit Washcoat wird in Masse pro Konvertervolumen angegeben und beträgt üblicherweise 80-200 g/l. Der Washcoat kann als Einschicht- oder Mehrschichtsystem mit unterschiedlichen Zusammensetzungen appliziert werden. Das am häufigsten verwendete Oxid ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, weitere Oxide sind unter anderem, CeO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZrO_2 , bzw. Mischungen davon. Cerdioxid wird in Dreiwegekatalysatoren eingesetzt. Da im Abgas durch die Lambda-Regelung unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke vorliegen, verbessert das Ceroxid durch seine reversible Sauerstoffspeicherfähigkeit die

Funktion des Dreiwege-Katalysators. Während der NO_x -Reduktionsphase, die bei $\lambda < 1$ abläuft, wird der zuvor eingespeicherte Sauerstoff für die CO und HC Oxidation bereitstellt:



Die Eigenschaften von CeO_2 in der katalytischen Umsetzung von Kohlenmonoxid wurden von *Tschöpe et al.* [31] und die Oxidation von Kohlenstoff von *A. Bueno-López et al.* [32] untersucht.

Katalytische Beschichtungen werden unter anderem auch zur Unterstützung der Regeneration von Dieselpartikelfiltern eingesetzt [12, 33] und im Folgenden noch diskutiert.

2.2.3 Partikelfiltertechnologien

Als Serienapplikation in Diesel-PKW werden monolithische Wabenfilter als Oberflächenfilter eingesetzt. Die Kanäle sind wechselseitig verschlossen, dadurch wird der gesamte Abgasstrom durch die poröse Filterwand geführt. Als Filtermaterialien dienen zumeist poröse, keramische Extrudate aus Cordierit (Glaskeramik mit der Stöchiometrie: $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) oder Siliciumcarbid (SiC). Die Filtersubstrate werden mit einem Al_2O_3 basieren Washcoat beschichtet.

Die allgemeinen Anforderungen an Partikelfiltersysteme sind hohe Abscheideraten, geringer Abgasgedruck, hohe Lebensdauer, große Wartungsintervalle und geringer Kraftstoffmehrerbrauch. Zudem sollten keine toxischen Sekundäremissionen durch den Betrieb, insbesondere den Regenerationsbetrieb, entstehen. Um die Anforderungen zu erfüllen sind ein effizientes Regenerationskonzept und eine optimale Filtergeometrie notwendig.

Die Filtrationswirkungsgrade heutiger Wandflussfilter liegen bei bis zu 99% der Gesamtpartikelmasse. Die Auswahl der Filtermaterialien und -geometrien richtet sich nach den Anforderungen der unterschiedlichen Applikationen wie Fahrzeugart, maximale Rußbelastung und dem Temperaturmanagement bzw. der verwendeten Regenerationsstrategie [33].

Der Strömungswiderstand und der Filtrationswirkungsgrad sind von geometrischen Faktoren wie Kanaldichte, Kanalgestaltung, Wanddicke und Porengröße abhängig.

Partikelfiltersubstrate haben eine Zelldichte zwischen 100 – 300 cpsi (cells per square inch). Neuere Entwicklungen weisen eine asymmetrische Zellstruktur auf, die sich günstig auf die Strömungsverluste, insbesondere durch das Filtrat, und die Ascheverträglichkeit auswirken (vgl. Abb. 9).

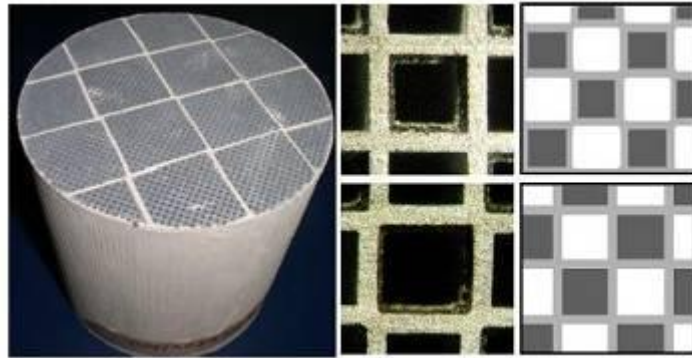


Abb. 9: SiC-Partikelfilter (143 mm*152 mm) aufgebaut aus Einzelsegmenten (links) und symmetrische und asymmetrische Zellstruktur (rechts) im Vergleich.

Grundsätzlich sind dünnwandige Substrate mit hohen Zelldichten günstiger für den Wanddurchtrittswiderstand und die innere Oberfläche des Filters. Da kleinere Kanalstrukturen allerdings höhere innere Reibwerte aufweisen ist für die jeweiligen Applikationen die optimale Struktur zu entwickeln. Dass die Geometrie und Strömungsverhältnisse in einem Monolithen durchaus Einfluss auf die Makrokinetik haben, veranschaulichen *Brück et al.* [34] anhand grundlegender Untersuchungen der Strömungsverhältnisse in Katalysatorträgern. Sie beschreiben die Vorteile turbulenter gegenüber laminarer Strömungsverhältnisse für den Stofftransport zur Washcoatoberfläche. Mit Ruß beladene Filter müssen bei Erreichen ihrer spezifischen maximalen Rußbelastung, regeneriert werden. Die Rußbelastung wird anhand des zunehmenden Abgasgedrucks gemessen. Die Regeneration ist je nach Auslegung und Fahrzeugbetrieb in Intervallen von 300 bis 1000 km erforderlich. Während der Regeneration wird der im Filter gesammelte Ruß abgebrannt, um hohe Staudrücke und Schäden am Motor zu vermeiden.

Prinzipiell kann die Regeneration in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur des Abgases passiv oder aktiv verlaufen. Bei aktiven Systemen wird die Regeneration über motorische Maßnahmen, d.h. durch Kraftstoffnacheinspritzung geregelt. Die unverbrannten HCs werden am Oxidationskatalysator umgesetzt, wodurch die notwendigen Temperaturen von etwa 600°C zum thermischen Rußabbrand mit Sauerstoff

erzeugt werden. Die passive Regeneration kommt ohne zusätzliche Maßnahmen zur Erhöhung der Abgastemperatur aus. Die Oxidation von Ruß mit NO_2 ist in einem Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C möglich. Während Sauerstoff ausreichend im Dieselaabgas vorhanden ist ($\sim 10\%$), liegt die Konzentration der Stickoxide im Bereich von $0.01\text{-}0.1\%$ und ist in der Regel für einen quantitativen Rußumsatz nicht ausreichend. Die Reaktion ist zudem wenig exotherm und läuft nur vergleichsweise langsam ab.

Das NO_2 wird am vorgeschalteten Oxidationskatalysator und/oder durch eine partielle Platin-Beladung auf dem Partikelfilter durch NO -Oxidation generiert. Die Katalyse über Platin ist notwendig, um das thermodynamische NO/NO_2 -Gleichgewicht einzustellen, da das thermische NO kinetisch relativ stabil ist.

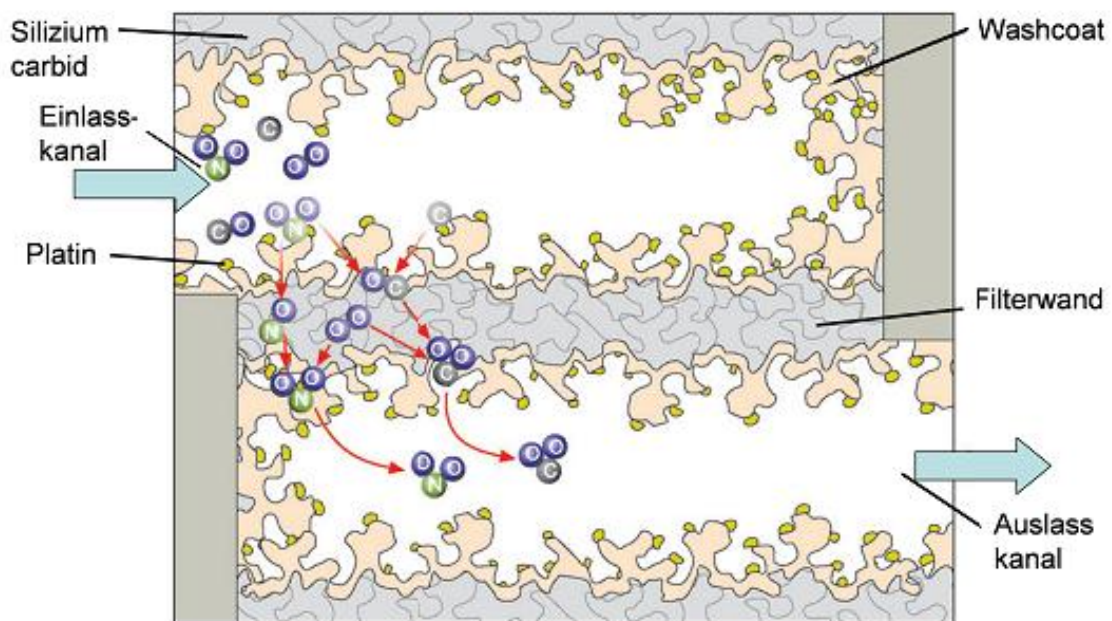


Abb. 10: Passive Regeneration durch NO_2 im Temperaturbereich von 250 °C - 450 °C (CRT-Regeneration), Das NO_2 oxidiert den Ruß zu CO . NO und CO werden am Pt-Kontakt mit Sauerstoff oxidiert. Quelle: [21]

Da sich das Gleichgewicht der exothermen NO -Oxidation bei höheren Temperaturen zu geringeren NO_2 -Konzentrationen verschiebt, ist der Temperaturbereich für die NO_2 gestützte Regeneration begrenzt. Bei Temperaturen $< 200\text{ °C}$ liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite von NO_2 . Oberhalb von 200 °C zerfällt NO_2 in NO und O_2 .



Die Geschwindigkeit der Rußoxidation steigt mit zunehmender Temperatur. Das heißt bei 200 °C ist zwar ausreichend NO₂ vorhanden, aber die Geschwindigkeit der Rußoxidation ist nicht ausreichend. Aus dieser Gegenläufigkeit resultiert das relativ enge Temperaturfenster, in der die Rußoxidation mit NO₂ mit nennenswerten Abbrandraten abläuft [35, 36].



Auf diesem Reaktionsmechanismus beruhen die Systeme wie *CRT* (continuously regeneration trap) [37, 38], *CSF* (catalytic soot filter) und *CCRT* (catalytic continuously regeneration trap) [39]. Bei der NO₂ unterstützten Rußoxidation spricht man in Anlehnung an diese Bezeichnungen auch häufig vom *CRT-Effekt*.

Eine weitere passive Regenerationsstrategie ist die Verwendung von katalytischen Additiven auf Cer- und Eisenbasis, die dem Kraftstoff hinzugefügt werden (Fuel Born Catalyst, FBC). Die Regeneration mit cer- und eisenhaltigem Additiv findet zurzeit Anwendung in Serien-Dieselfahrzeugen [40, 41]. Die durch die Additivierung verursachte Veraschung der Filter ist jedoch ein Nachteil dieser Technologie, sie führt dadurch zu einer begrenzten Lebensdauer des Filters (etwa 70-80 tkm). Zudem verursacht das System Mehrgewicht und Mehrkosten in Form des mitzuführenden Zusatztanks incl. Betriebsmittel und der notwendigen Steuerung.

Die auf Sauerstoff basierende Regeneration (vgl. Abb. 12) setzt ab 500 °C ein, für eine ausreichend schnelle und vollständige Rußoxidation sind Temperaturen von ~ 600 °C notwendig. Diese Temperaturen werden im Normalbetrieb eines Dieselfahrzeugs jedoch selten erreicht, dieses ist in Abb. 11 anhand eines Drehzahl-Lastdiagramms dargestellt.

Die Temperaturen von über 600 °C werden daher durch Nacheinspritzung von Kraftstoff in den Brennraum oder einer Eindüsung in den Abgasstrang erzielt. Bei der Nacheinspritzung in den Brennraum besteht die Gefahr der Motorölverdünnung durch Kraftstoffeintrag ins Motoröl, was negativen Einfluss auf die Ölwechselintervalle und gegebenenfalls auf die tribologischen Systeme im Motor haben kann. Bei dem Verfahren der Eindüsung in den Abgasstrang wird der Kraftstoff direkt vor den Oxidationskatalysator eingespritzt. Damit

wird unter anderem das Problem der Motorölverdünnung umgangen, allerdings mit apparativem Mehraufwand.

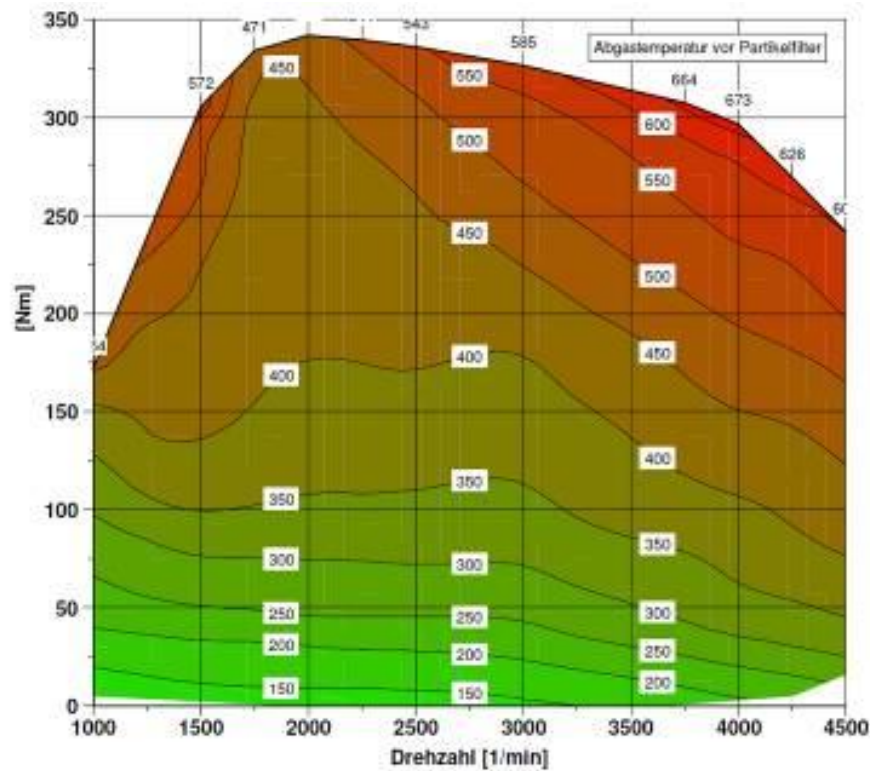


Abb. 11: Drehzahl – Last – Kollektiv eines 2.0 TDI Dieselmotors, die Isothermen geben die Temperatur vor dem Dieselpartikelfilter bei den entsprechenden Lastzuständen wieder. Quelle: [11]

Bei der thermischen Regeneration kann es nach der Zündung des Rußes unter ungünstigen Betriebsparametern zu einer selbstständigen Flammenausbreitung, d.h. zu einem thermischen Durchbrennen kommen, wodurch der Filter irreversiblen Schaden nimmt. Das ist der Fall, wenn der Ruß bei sehr hohen Beladungen unter hohen Sauerstoffkonzentrationen und niedrigen Gasflussraten gezündet wird. Die Reaktivität des Rußes ist je nach Struktur und chemischer Zusammensetzung unterschiedlich und variiert im instationären Betrieb eines Fahrzeugmotors.

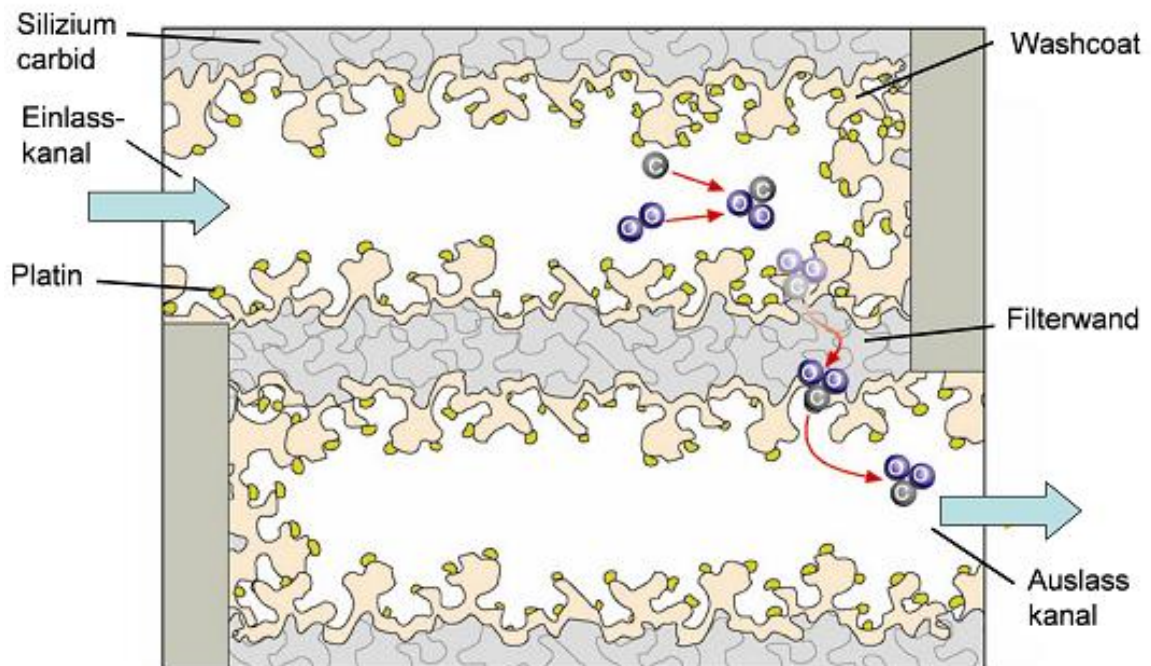
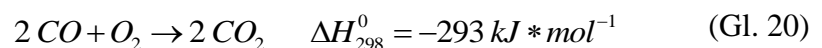
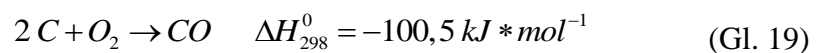


Abb. 12: Aktive Filterregeneration durch Rußoxidation mit O₂ bei über 600°C, Quelle: [21]

Die thermische Oxidation von Ruß verläuft vereinfacht nach folgenden chemischen Reaktionen ab:



Die Kinetik der Rußoxidation wird durch Wasser und adsorbierte Kohlenwasserstoffe auf der Rußoberfläche wie folgt beeinflusst:



Das gebildete CO steht auch im Gleichgewicht mit CO₂ über die Wassergas-Shiftreaktion:



Regenerationsstrategien, die zusätzliche thermische Energie benötigen, erhöhen prinzipiell den Kraftstoffverbrauch. Die Rußbelastung des Partikelfilters erhöht den Gegendruck und somit ebenfalls den Kraftstoffverbrauch. Bei der Konzeption von Partikelfiltersystemen gilt es energetisch günstige Lösungen von Filter und Regenerationskonzepten zu entwickeln. Ein motornahes Konzept mit katalytisch beschichteten Filtersystemen, die einen kontinuierlichen Rußabbrand bei niedrigen Temperaturen leisten, wäre eine energetisch günstige Lösung.

2.3 Grundlagen der heterogenen Katalyse

Unter Katalysatoren versteht man im Allgemeinen Stoffe, die die Geschwindigkeit von Reaktionen erhöhen ohne dabei verbraucht zu werden. Die Lage des chemischen Gleichgewichtes verändert sich nicht, lediglich die Geschwindigkeit erhöht sich, mit der das System diesem Gleichgewicht entgegenstrebt. Die Wirkungsweise eines heterogenen Katalysators beruht darauf, dass er für eine spezifische Reaktion einen zusätzlichen Reaktionsweg mit einer kleineren Aktivierungsenergie erschließt.

Katalytische Wirkungsmechanismen beruhen zumeist auf der Bildung leicht reagierender Intermediate bzw. auf Oberflächen- und Grenzflächenphänomenen. Die Bildung energiearmer Zwischenprodukte wird vor allem in der homogenen Katalyse beobachtet (Theorie des aktivierten Komplexes). Ein Charakteristikum heterogener, katalytischer Reaktionen ist die Kopplung von Diffusion und chemischer Reaktion. Die Edukte müssen zuerst zum Katalysator transportiert werden, damit der katalytische Prozess ablaufen kann. Die Aktivierung der Moleküle erfolgt normalerweise an der Katalysatoroberfläche, wodurch die Bindungen der Eduktmoleküle geschwächt oder gespalten werden. Die gesamte katalytische Reaktion unter Berücksichtigung der Mikro- und Makrokinetik kann in sieben Teilschritte aufgeteilt werden [42]:

1. *Die Diffusion der Edukte durch die Phasengrenzschicht zu den aktiven Zentren*
2. *Porendiffusion zur Herstellung des Edukt-Katalysator-Kontaktes, bei denen die katalytisch aktiven Zentren in porösen Materialien verteilt sind*
3. *Physisorption und Chemisorption der Edukte an die katalytischen Zentren, häufig besteht ein fließender Übergang von der Physisorption zur Chemisorption*
4. *katalytische Oberflächenreaktionen*
5. *Desorption der Produktmoleküle an den aktiven Zentren*
6. *Porendiffusion sowie der Transport der Produkte an die Phasengrenzschicht*
7. *Die Diffusion der Produkte in die Gasphase und Transport aus dem betrachteten System/Reaktor*

Neben der Aktivität zählen die Selektivität und die Stabilität zu den wichtigsten Eigenschaften von Katalysatoren. Durch selektive Katalysatoren ist es möglich aus mehreren Konkurrenzreaktionen eine möglicherweise thermodynamisch nicht bevorzugte Reaktion gezielt zu beschleunigen um das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute zu erhalten oder um eine Stereoselektivität zu beeinflussen. Eine thermische Stabilisierung der aktiven Metalle wird in der Regel durch eine feine Dispersion auf einem Trägermaterial erreicht, um ein Sintern bei hohen Temperaturen zu vermeiden.

Darüber hinaus ist die Stabilität gegenüber Katalysatorgiften, bzw. die Regeneration der Katalysatoren entscheidend für eine lange Nutzungsdauer der Katalysatoren. Im Fall der KFZ-Katalysatoren sollte die Lebensdauer der Katalysatorbeschichtungen idealerweise der des Fahrzeugs entsprechen.

Bei heterogen katalysierten Reaktionen sind physikalisch-chemische Eigenschaften des festen Katalysators und besonders dessen Oberfläche entscheidend. In Abb. 13 sind die wesentlichen Merkmale der Makro- und Mikrostruktur eines Katalysators schematisch dargestellt.

Für die Oberflächenreaktionen werden verschiedene Mechanismen diskutiert. Die wichtigsten sind der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, der Eley-Rideal-Mechanismus sowie der Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

Dort reagiert zumindest ein Reaktionspartner (Eley-Rideal-Mechanismus) aus einem adsorbierten Zustand mit einem weiteren aus der Gasphase oder ebenfalls an der Katalysatoroberfläche (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) [43]. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberfläche beeinflussen daher die Leistungsfähigkeit eines Katalysators ganz entscheidend. Ein wichtiger Parameter ist die spezifische Oberfläche eines Katalysatorträgermaterials in Bezug auf die Masse, die üblicherweise in m^2/g angegeben wird. Es gilt in der Regel, die aktiven Katalysatormaterialien wie Edelmetalle, fein verteilt auf die Oberfläche aufzubringen und dort zu stabilisieren. Ein Maß für die tatsächlich wirksamen Atome ist die Dispersion. Sie stellt das Verhältnis von Oberflächenatomen $N_{\text{Oberfl.}}$ zur Gesamtzahl der Atome $N_{\text{Vol.}}$ eines Materials dar. Eine Dispersion von 100% entspräche einer atomaren Verteilung [44].

$$D = \frac{N_{\text{Oberfl.}}}{N_{\text{Vol.}}} \quad (\text{Gl. 25})$$

Aus der Dispersion wird häufig die Partikelgröße unter Annahme einer bestimmten Geometrie berechnet.

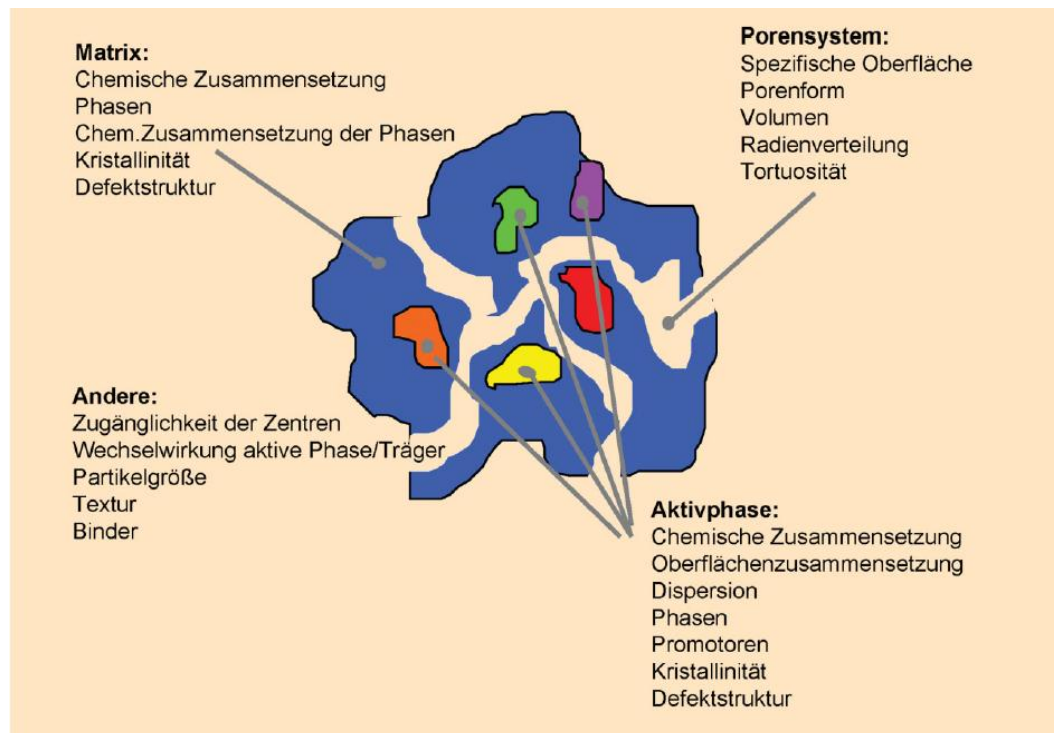


Abb. 13: Wesentliche Größen und Einflussfaktoren, die Aktivität, Selektivität und Stabilität eines Katalysators bestimmen [42].

Bei der Überführung eines kompakten Feststoffes in einen fein verteilten, nanoskaligen Zustand erhöht sich mit dessen Oberfläche auch dessen Energiegehalt. Atome und Moleküle an der Oberfläche sind bezüglich ihrer van der Waals- und chemischen Valenzen nicht abgesättigt. Die Katalysatorwirkung eines Feststoffes geht von Ecken und Kanten oder Terrassen als aktiven Zentren aus. Aktivierte Zustände liegen auch bei Kristallgitterstörungen (Fehlorderungen) und zerklüfteten Oberflächen vor. Durch die Einlagerung bzw. Zugabe von Fremdstoffen (Promotoren) kann die katalytische Aktivität häufig verstärkt werden.

2.3.1 Oberflächenreaktionen

Für die Reaktionen an der Katalysatoroberfläche sind neben der Oberflächendiffusion, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Bedeutung. Die Bindung eines Adsorbats an einer Oberfläche ist über Physisorption und Chemisorption möglich. Die Bindung über

Van-der-Waals-Wechselwirkungen (Dipol- oder Dispersionswechselwirkungen) bezeichnet man als Physisorption. Physisorptionsenthalpien liegen etwa bei 20 kJ/mol [45].

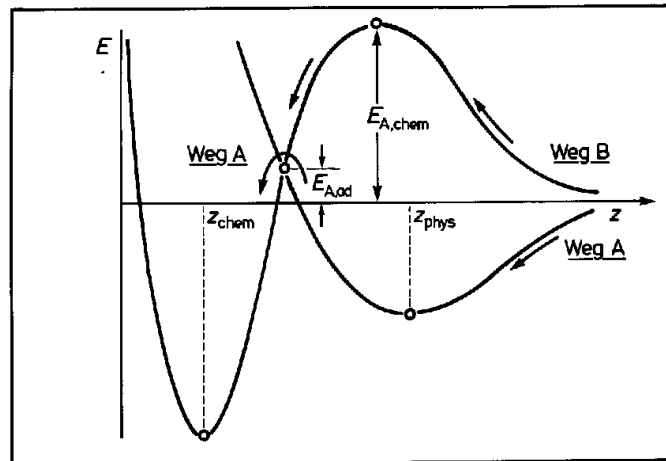


Abb. 14: Potentialverlauf eines nicht dissoziativ sorbierenden Moleküls zur Beschreibung von Physisorption und Chemisorption [46].

Bei der Chemisorption wird das Adsorbat durch eine chemische, meist kovalente Bindung an der Oberfläche fixiert. Chemisorptionsprozesse sind in der Regel exotherm. Die Enthalpien liegen in der Dimension um 200 kJ/mol. In Abb. 14 ist der Potentialverlauf eines Moleküls in der Nähe der Katalysatoroberfläche dargestellt. Der Ruheabstand z_{chem} eines chemisorbierten Moleküls ist kleiner als dessen Ruheabstand z_{phys} bei der Physisorption.

Die Anzahl der Stöße eines Gases mit der Oberfläche kann über Druck, Temperatur und Masse des Gases berechnet werden. Die Anzahl der erfolgreich zur Adsorption führenden Stöße ist von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberfläche abhängig, zum Beispiel haben geometrische Faktoren einen großen Einfluss.

In der heterogenen Katalyse wird mindestens einer der beiden Reaktanden adsorbiert, meistens chemisorbiert, und dadurch so verändert, dass eine chemische Reaktion mit geringerem energetischem Aufwand abläuft oder überhaupt erst möglich wird.

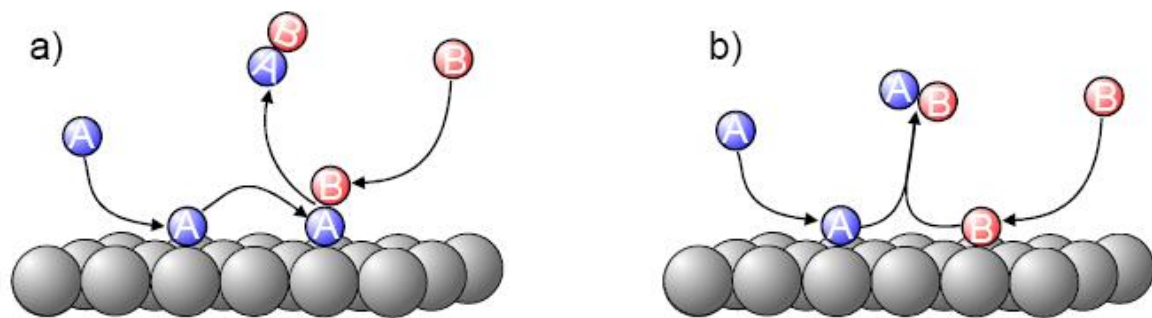
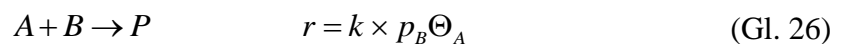
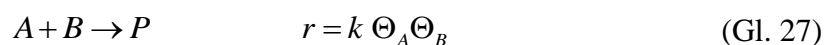


Abb. 15: Oberflächenreaktionen nach den Modellvorstellungen des a) Eley-Rideal- und b) des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [47]

Für den Ablauf solcher katalysierter Reaktionen existieren verschiedene Modellvorstellungen. Der Eley-Rideal-Mechanismus beruht auf der Annahme, dass ein Reaktandenmolekül aus der Gasphase mit einem an der Oberfläche adsorbierten Molekül zusammenstößt. Die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes ist demnach proportional zur Abnahme des Partialdruckes p_B des nicht adsorbierten Gases B und zum Bedeckungsgrad θ_A der Oberfläche mit A . Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich die Form:



Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus oberflächenkatalytischer Reaktionen beschreibt die Reaktion als Stöße zwischen Molekülfragmenten oder Atomen. Der Mechanismus geht davon aus, dass beide Edukte an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sind. Dadurch gelangt man zu einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung in den Bedeckungsgraden.



Beim Mars-van-Krevelen-Mechanismus wird zunächst ein Edukt aus der Gasphase an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und anschließend mit vorhandenem Gittersauerstoff oxidiert. Das Produkt desorbiert und hinterlässt eine Sauerstoffleerstelle die aus der Gasphase wieder aufgefüllt wird. Zum Beispiel verläuft die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen nach diesem Mechanismus.

2.3.2 Katalysatoranalyse

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Katalysators, die Morphologie und geometrische Struktur sind wesentlich zur Beschreibung von Katalysatoren. Mit sorptions- und oberflächenanalytischen Verfahren lassen sich die physikalisch-chemischen Verhältnisse der obersten Nanometer an der Oberfläche eines Katalysators beschreiben. Die spezifische Oberfläche, die Porosität, die chemische Zusammensetzung und die Bindungszustände sind Faktoren, die die Wirksamkeit eines Katalysators beeinflussen [48]. Für die Charakterisierung der Hohlraumstruktur eines Katalysators sind mehrere Parameter von Bedeutung. Man unterscheidet Mikroporen, Mesoporen und Makroporen. Die Unterscheidung kann anhand unterschiedlicher Adsorptionsisothermen beobachtet werden [46]. Das freie und das adsorbierte Gas stehen in einem dynamischen Gleichgewicht, wobei der Bedeckungsgrad der Oberfläche vom Partialdruck des freien Gases abhängig ist. Der Verlauf des Bedeckungsgrades als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet.

Mikroporen zeigen aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche eine stark ansteigende Isotherme, die einer Sättigung entgegenläuft. Solche Isothermen können durch den Ansatz von Langmuir beschrieben werden. Im Gleichgewicht ändert sich der Bedeckungsgrad Θ nicht mehr, d.h. die Änderungen des Bedeckungsgrades durch Adsorption und Desorption sind null und man erhält nach Auflösen der Geschwindigkeitgleichung nach Θ die Langmuir Isotherme:

$$\Theta = \frac{K \times p}{1 + K \times p} \quad \text{bzw.} \quad (\text{Gl. 28})$$

$$\Theta = \frac{\sqrt{K \times p}}{1 + \sqrt{K \times p}} \quad \text{für die dissoziative Adsorption (Gl. 29)}$$

$$\text{mit } K = \frac{k_{Ad}}{k_{De}}$$

Langmuirs Erklärung von Adsorptionsisothermen in Mikroporen geht von der Annahme energetischer Homogenität der Katalysatoroberfläche aus. Danach ist die Sorptionsenthalpie vom Bedeckungsgrad unabhängig.

Eine wichtige Methode zur Bestimmung von Katalysatoroberflächen ist die Bestimmung der Adsorptionsisotherme nach *Brunauer/Emmet/Teller* (BET). Die BET-Isotherme

(Gl. 30) beschreibt eine Mehrschichtadsorption, wobei von der Ausbildung einer monomolekularen Schicht gemäß *Langmuir* ausgegangen wird. Weitere Schichtbildung ist durch Kondensation möglich, hierbei verhält sich die kondensierte Phase wie der Teil eines verflüssigten Gases mit der Annahme von Van-der-Waals-Kräften.

$$\frac{V}{V_{mono}} = \frac{c \times z}{(1-z) \times \{1 - (1-c) \times z\}} \text{ mit } z = \frac{p}{p^*} \quad (\text{Gl. 30})$$

V/V_{mono} ist das Verhältnis von adsorbiertem Gasvolumen an der Oberfläche und dem Gasvolumen, das einer Monolage entspricht. p/p^* bezeichnet das Verhältnis von Gleichgewichtsdampfdruck zu Sättigungsdampfdruck, dem Dampfdruck über einer Adsorbatschicht von mehr als einer Monolage. und c ist eine Konstante, die für den Fall großer Desorptionsenthalpien, im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie, hohe Werte annimmt (Gl. 31).

$$c \approx \exp\left(\frac{\Delta_{De}H^\circ - \Delta_vH^\circ}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 31})$$

Die großen Oberflächen vieler Katalysatoren sind thermisch nur begrenzt stabil. Thermische Alterung kann zu unerwünschten Phasenumwandlungen und zum Sintern der aktiven Edelmetalle führen. Die Abnahme der Dispersion des aktiven Metalls und der Verlust aktiver Oberfläche führen in der Regel zum Aktivitätsverlust des Katalysators.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Katalysatoren ist die elektronische Struktur. Der Bruch und die Neubildung chemischer Bindungen geschehen durch elektronische Wechselwirkung zwischen Katalysator und Reaktand. Die Donor- und Akzeptoreigenschaften eines Katalysator-Reaktanden-Systems beeinflussen zum Beispiel das Adsorptions- und Desorptionsverhalten. Die Wirkung geometrischer Eigenschaften beruht auf der Heterogenität der Katalysatoroberfläche hervorgerufen durch Versetzungen, Kanten und Störstellen. Geometrische und elektronische Faktoren können häufig gemeinsam betrachtet werden, da sie in der Regel miteinander verknüpft sind. Im Gegensatz zu definierten Modellkatalysatoren oder Einkristalloberflächen liegen Katalysatoren in technischen Prozessen häufig polykristallin vor. Die Differenzen, die in der Übertragbarkeit von Untersuchungen zum Beispiel auf Einkristalloberflächen und

technischen polykristallinen Katalysatoren bestehen, werden in der Katalysatorforschung als *materials gap* (Materiallücke) bezeichnet [49].

2.3.3 Definition und Bestimmung katalytischer Aktivität

Die einzelnen Elementarschritte, die bei heterogenen katalytischen Reaktionen eine Rolle spielen, wurden in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben. Der Begriff der katalytischen Aktivität wird an dieser Stelle allgemein zusammengefasst. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer katalysierten gas-fest Reaktion besteht aus einem temperaturabhängigen Reaktionskoeffizienten $k(T)$ und einem druck- bzw. konzentrationsabhängigen Term $f(p_i)$:

$$r_v = k(T) f(c) \quad (\text{Gl. 32})$$

Die temperaturabhängige Funktion kann durch den Ansatz von *Arrhenius* beschrieben werden:

$$k(T) = k_0 A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Gl. 33})$$

Darin stellen E_a die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion und k_0 den Frequenzfaktor dar. Aus der logarithmierten Form erhält man die Darstellung, aus der man durch die Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ die Aktivierungsenergie aus der Geradensteigung $-E_a/R$ bestimmen kann.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Gl. 34})$$

$$A = P \times Z \quad (\text{Gl. 35})$$

Der präexponentielle Faktor setzt sich aus der Stoßzahl Z und dem geometrischen Faktor P zusammen. Da die Stoßzahl, d.h. die Anzahl der potentiell zur Reaktion führenden Stöße, in einer vergleichbaren Gasphasenreaktion in der Regel wesentlich höher sind als bei vergleichbaren katalysierten Oberflächenreaktionen, sollte ein Katalysator zur Kompensation dieses Effekts eine entsprechend geringere Aktivierungsenergie aufweisen (in der Größenordnung von mind. ~ 100 kJ/mol, [46]).

Aufgrund von Kompensationseffekten ist es daher möglich, dass in einer Reihe untersuchter Katalysatoren, derjenige mit der geringsten Aktivierungsenergie nicht zwangsläufig der aktivste ist.

Die Aktivierungsenergie E_A ist die Energie, die die Reaktionspartner besitzen müssen, um miteinander zu reagieren. Der Koeffizient k für die Gesamtreaktion ist aus den Koeffizienten der Einzelschritte zusammengesetzt. Entscheidend für die Gesamtkinetik ist jedoch der jeweils geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die Effizienz eines Katalysators kann auch durch die *Wechselzahl* (*Turn over Frequency*, *TOF*) dargestellt werden. Dabei wird der Stoffumsatz pro Zeit und Volumeneinheit in Relation zum eingesetzten Katalysator gesetzt. Ursprünglich stammt der Begriff aus der Enzymkinetik und bezieht sich dort auf ein aktives Zentrum. In der heterogenen Katalyse bezieht sich der Stoffumsatz auf aktive Zentren, die zuvor, z.B. durch Sorptionmethoden bestimmt wurden. Formal gesehen wird das stöchiometrische Verhältnis zwischen Edukt und Katalysator pro Zeiteinheit zur Bestimmung der Katalysatoraktivität herangezogen:

$$TOF = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (\text{Gl. 36})$$

S ist hier die Anzahl der *aktiven Zentren* eines Katalysators. Da die Bestimmung der aktiven Einheiten eines Katalysators in der heterogenen Katalyse häufig inhomogen oder schwer quantifizierbar ist, werden für S auch Größen wie Masse, Volumen oder Dispersion des Katalysators verwendet. Als Dispersion ist das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen definiert, der Wert der Dispersion ist im Fall eines ideal planaren zweidimensionalen Katalysators gleich eins.

2.3.4 Metallische Nanopartikel in der heterogenen Katalyse

Nanopartikel sind definiert als Partikel im Größenbereich unterhalb von 100 nm [50]. Der Begriff der Cluster (Metallcluster) wird ebenfalls für Strukturen verwendet, die eine Zwischenstufe auf dem Weg von atomaren bzw. molekularen zu Festkörperstrukturen darstellen. Der Begriff Cluster wird dann bevorzugt verwendet, wenn Atomanordnungen mit einer definierten äußeren Geometrie vorliegen. Dies ist je nach Metall für eine definierte Anzahl von Atomen, den sogenannten magischen Zahlen, der Fall (z.B. Au₅₅).

Die Herstellung und Untersuchung nanostrukturierter Katalysatoren erfährt in der wissenschaftlichen Forschung eine große Aufmerksamkeit. Die Kontrolle von Clustergröße und -struktur in Korrelation zu den entsprechenden chemisch-physikalischen Eigenschaften sind der Schlüssel zu effizienten maßgeschneiderten Katalysatoren.

Metallische Nanopartikel liegen in der Größenordnung der Nanometerskala von 1-100 nm. Das Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtanzahl der Atome nimmt in dieser Größenordnung mit geringerer Partikelgröße überproportional zu. Daraus folgt, dass die freie Oberflächenenergie im Vergleich zur Gitterenthalpie hoch ist. Nanopartikel sind daher thermodynamisch weniger stabil und weisen z.B. geringere Schmelztemperaturen auf [51], was zu einer erhöhten Mobilität an der Oberfläche führen kann. Eine besondere Herausforderung bei der Verwendung nanostrukturierter Katalysatoren ist es stets diese zu stabilisieren.

Metall-Trägermaterial Wechselwirkungen sind bei kleinen Partikeln häufig stärker, da sie eine größere Grenzfläche mit dem Trägermaterial bilden. Bei metallischen Nanopartikeln ändert sich die metallische Struktur. Die Zustandsdichte im Valenzband nimmt ab und die Anzahl diskreter Energiezustände nimmt zu. Dabei wird der metallische Charakter geringer. Diese Eigenschaft veränderter elektronischer Zustände wird in vielen Bereichen der Nanotechnologie beschrieben wie z.B. bei Quantenpunkten oder den Graphenen.

Besondere Aufmerksamkeit in der Forschung erhielt in der kürzeren Vergangenheit die katalytische Aktivität von Gold, die erst in der Dimension der Nanopartikel beobachtet wurde [52-54].

Bezüglich des Einflusses der Katalysatorstruktur wird zwischen Struktur-sensitiven und Struktur-insensitiven Reaktionen unterschieden [55, 56]. Die *Wechselzahlen (Turn-Over-Frequencies, TOF)* für struktursensitive Reaktionen können demnach positiv oder negativ mit der Partikelgröße korrelieren, oder ein Maximum durchlaufen. Strukturinsensitive Reaktionen sind definitionsgemäß näherungsweise unabhängig von der Partikelgröße. Der Begriff der Struktursensitivität bezieht sich grundsätzlich immer auf ein System aus Reaktanden und Katalysator. Das heißt eine zu betrachtende Reaktion kann nicht ausschließlich als struktursensitiv oder strukturinsensitiv eingeordnet werden [57]. Struktursensitivität wird in der Literatur häufig auf bestimmte Strukturparameter beschränkt. Bei der Untersuchung unterschiedlicher Partikelgrößen bzw. Dispersion des aktiven Metalls ist der Begriff des Partikelgrößeneffekts (*particle-size-effect*) zutreffend. Bei Untersuchungen auf Einkristallen kann zwischen Flächen mit unterschiedlicher

Indizierung oder definierten Defektstrukturen wie Kanten, Stufen oder Ecken unterschieden werden. Für diese strukturellen Merkmale ist der Begriff der Struktursensitivität (*structure-sensitivity*) zu verwenden. Auch hier kann noch unterschieden werden zwischen den unterschiedlich indizierten Flächen (vgl. Abb. 16), der Flächensensitivität (*face sensitivity*), und den Defektstrukturen [57].

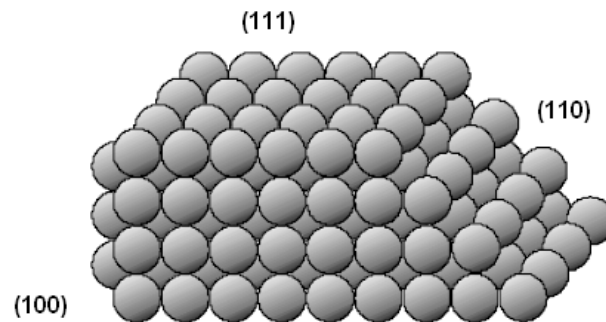


Abb. 16: Einkristallebenen eines kubisch flächenzentrierten Kristalls mit Miller Indizes (Bsp. Pt, Pd) [47]

Bimetallische Katalysatoren die Mischkristalle bilden, d.h. Metalle mit der gleichen Kristallstruktur und vergleichbaren Atomradien wie Pt und Pd (beide kfz), haben idealerweise eine Mischungsenthalpie von null, d.h. die Legierungsbildung ist entropiegetrieben, x ist die Molfraktion eines Metalls:

$$\Delta S_{\text{misch}} = R[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad (\text{Gl. 37})$$

Die elektronischen Eigenschaften von Metallen ändern sich ebenfalls durch Legierungsbildung.

Im Folgenden sollen einige Literaturstellen angeführt werden, deren Autoren die Strukturabhängigkeit anhand von Reaktionen und Katalysatoren untersucht haben.

Arnby et al. [58] haben den Einfluss der Platin Verteilung in einem Al_2O_3 Trägermaterial auf die Oxidation von CO, Propen und Propan untersucht. Dabei zeigte die heterogenste Verteilung des Platins, die mit einem Partikeldurchmesser von 5.6 nm angenommen wurde, die höchste Aktivität in der CO-Oxidation. Die vergleichenden Untersuchungen zur Totaloxidation von Propen und Propan zeigten hingegen nur eine geringe Abhängigkeit von der Platinverteilung, wobei die Proben mit höherer Platinverteilung, das heißt geringerer Partikelgröße, ein besseres Ansprungsverhalten (Light-off) zeigten [58].

Die Oxidation von Kohlenmonoxid an Platinkatalysatoren, die durch thermische Alterung gesintert wurden, ist von *Yang et al.* [48] als eine struktursensitive Reaktion beschrieben worden. *Yang et al.* beschreiben dort die Zunahme der Anspringtemperatur mit zunehmender Partikelgröße des Platins auf dem verwendeten Al_2O_3 -Trägermaterial.

Atalik und Uner [59, 60] beschreiben die CO Oxidation und die Präferenzielle CO-Oxidation ebenfalls als struktursensitiv, sie stellten höhere TOF und niedrigere Aktivierungsenergien für die CO-Oxidation mit zunehmender Pt-Partikelgröße fest. Das wurde auf die Abnahme planarer Oberflächen im Vergleich zu Oberflächen mit Ecken und Kanten mit Abnahme der Partikelgröße (<10nm) zurückgeführt. Die CO-Oxidation verläuft folglich an planaren Oberflächen schneller. Als zwei wesentliche Faktoren, die die CO-Oxidation beeinflussen wurden der generelle Verlust an spezifischer Oberfläche und die atomare Oberflächenstruktur der Platinkristalle festgestellt.

Morlang et al. [44] haben Platin und Pt/Pd-Systeme in einem Diesel Modelabgas in Bezug auf die Sinterstabilität untersucht. Die Pt/Pd-Systeme haben im Vergleich zu den reinen Pt-Systemen eine höhere Sinterstabilität gezeigt. Der Aktivitätsverlust im CO- und C_3H_6 -„Light-Off“ der Pt-Systeme korreliert mit dem Partikelwachstum des Platins und dem Verlust an aktiver Edelmetalloberfläche. Heutige Dieseloxydationskatalysatoren sind daher in der Regel mit bimetallic Pt/Pd Edelmetallbeladungen beschichtet.

2.4 Katalytische Modellreaktionen

Die Zusammensetzung der Schadstoffemissionen ist bei instationär betriebenen Verbrennungskraftmaschinen abhängig von den Betriebsparametern des Motors und den verwendeten Kraftstoffqualitäten. Für die grundlegenden Untersuchungen zur katalytischen Ruß- und Kohlenwasserstoffoxidation werden daher Modelsubstanzen verwendet um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Die verwendeten Modelsubstanzen und die jeweils gewählten Versuchsbedingungen haben ebenfalls Einfluss auf die Messergebnisse und sollten prinzipiell bei einem Vergleich von Messwerten aus der Literatur mit in Betracht gezogen werden.

2.4.1 Katalytische Rußoxidation

Die katalytische Rußoxidation wird im Zusammenhang mit der Einführung des Dieselpartikelfilters intensiv untersucht und diskutiert [12, 13]. Zu den grundsätzlichen Möglichkeiten Ruß im Dieselabgas entweder mit NO_2 oder mit O_2 zu oxidieren sind entsprechende katalytisch unterstützte Systeme und motorische Regelungen entworfen worden (siehe Abschnitt 2.2.3). Die Unterstützung des Rußumsatzes mit NO_2 ist technisch umgesetzt und findet Anwendung in den meisten Serienanwendungen. Neben der NO_2 gestützten Rußoxidation, die die Gefahr nitrierter Sekundäremissionen wie Nitro-PAHs erhöht, ist die Oxidation über Sauerstoff die quantitativ relevantere.

Neben den grundlegenden materialwissenschaftlichen Arbeiten zu den Katalysatoren sind die anwendungsrelevanten Aspekte in Bezug auf eine spätere Umsetzung in realen Komponenten der Abgasnachbehandlung entscheidend. Die direkte katalytische Rußoxidation findet bereits in der angewandten Forschung großes Interesse, denn sie ermöglicht perspektivisch höhere Abbrandraten bei geringeren Temperaturen [55, 56].

Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der katalytischen Rußoxidation lieferten *Simonsen et al.* [61]. Durch die in-situ Darstellung von CeO_2 und Al_2O_3 in Kontakt mit einem Modellruß konnte hier, mittels zeitlich aufgelöster TEM-Aufnahmen unter Atmosphärenbedingungen, der Mechanismus der katalytischen Rußoxidation im Interface zwischen CeO_2 und Ruß beschrieben werden.

Der Ruß-Katalysator-Kontakt ist für die kinetische Betrachtung von entscheidender Bedeutung. Denn nur bei ausreichendem Kontakt zum Katalysator kann der Ruß optimal umgesetzt werden. Das Problem des Stofftransports ins Interface kann dabei ein transportlimitierender Faktor sein.

Der Einfluss des Ruß-Katalysator-Kontakts wurde anhand eines *nassen Kontakts* für einen Modellruß vermischt mit Cerdioxid thermogravimetrisch analysiert [62]. Beobachtet wurde eine bimodale Struktur, die unterschiedliche Katalysator-Ruß Kontakte widerspiegelt [62].

Konstandopoulos et al. beschreiben die Kinetik der katalytischen Rußoxidation in einem Zwei-Zonen Modell [55]. Die Schicht mit der Rußmasse m_1 , die in direktem Kontakt zum Katalysator steht, kann katalytisch mit $k_{cat}\beta m_1$ reagieren, wobei β ein Faktor für die katalytisch oxidierte Fraktion dieser Schicht ist. Der übrige Ruß oxidiert thermisch mit $k_{th}(1-\beta)m_1$. Der Stofftransport aus der höher liegenden Rußschicht in die Schicht, die den

Katalysatorkontakt ermöglicht, wird durch den Wechselwirkungsparameter ξ beschrieben, der Werte von null bis eins annehmen kann. Wenn man die Gleichung betrachtet, so reagiert der Ruß in der oberen Schicht thermisch, zu einem Grad wird ein Stofftransport aus der oberen Schicht zur Katalysatorgrenzfläche, abhängig von ξ , berücksichtigt.

$$\frac{dm_1}{dt} = (-k_{cat}\beta m_1 - k_{th}(1-\beta)m_1)(1-\xi) \quad (\text{Gl. 38})$$

$$\frac{dm_2}{dt} = -(k_{th}m_2 + \xi(\beta k_{cat}m_1 + (1-\beta)k_{th}m_1)) \quad (\text{Gl. 39})$$

Die Gleichungen zeigen, dass neben der Aktivität des Katalysators die Art der Rußschicht, d.h. die Verteilung auf der Filteroberfläche und der Kontakt des Rußes zur Filteroberfläche, sowie die Stofftransportvorgänge innerhalb einer Rußschicht eine entscheidende Rolle bei der Betrachtung der Gesamtkinetik einnehmen.

Mit Seltenerdmetallen modifizierte Ceroxide wurden bezüglich ihrer selektiven katalytischen Aktivität zur Rußoxidation von *Krishna et al.* [63] untersucht. Hierbei zeigen mit Lanthan (La) und Praseodym (Pr) modifizierte Ceroxide bessere Ergebnisse beim oxidativen Rußumsatz, der primär auf strukturellen Eigenschaften beruht. Signifikante Absenkungen der Aktivierungsenergien, und somit ein alternativer Reaktionspfad werden nicht beobachtet.

K. Tikhomirov [64] untersuchte Mangan-Cer-Mischoxide als edelmetallfreie Katalysatoren zur NO_2 unterstützten Rußoxidation. Der Reaktionsmechanismus beruht auf der NO Aktivität und der Nitratspeicherung des oxidierten NO_2 . Die Nitrate sind thermisch nicht stabil und zerfallen bei Temperaturen oberhalb 280°C . Das freigesetzte NO_2 steht dann zur Rußoxidation zur Verfügung. Aufgrund der Schwefelempfindlichkeit der Katalysatoren ist der Einsatz in Dieselfahrzeugen vorerst kritisch. Die katalytische Rußoxidation mittels Platin wurde durch *K. Hinot* [65] untersucht, wobei Platin keine nennenswerte Aktivität in der direkten Rußoxidation mit Sauerstoff zeigte.

Die unterschiedliche Struktur und Morphologie des Rußes und deren Einfluss auf die Oxidationskinetik wurden ebenfalls untersucht [66] und sind Parameter, die die Rußoxidation stark beeinflussen können. Darüber hinaus sind zahlreiche Parameter beim Vergleich von Messwerten zu berücksichtigen, wie die Messmethode und ihre Konfiguration, die Zusammensetzung des Modellabgases, der verwendete Ruß und dessen

Massenverhältnis und Kontakt zum Katalysator [62]. Bei den Katalysatoren, die untersucht werden, sind neben der reinen Stöchiometrie und Struktur ebenfalls Einflussgrößen anzunehmen, die relevant sind. Dazu zählen die Präparationsmethode, eventuelle Verunreinigungen oder Rückstände aus der Präparation und Eigenschaften wie die spezifische Oberfläche.

2.4.2 Katalytische Propanoxidation

Die katalytische Oxidation von niederen Kohlenwasserstoffen ist für die Nachbehandlung von industriellen Abgasen und Fahrzeugabgasen von Bedeutung und trägt zum Emissionsschutz bei [67]. Die Platingruppenmetalle, speziell Platinkatalysatoren sind die aktivsten und meist verbreitetsten Katalysatoren für die Verbrennung von niederen Alkanen [58, 68-72].

Als erster Schritt in der katalytischen Oxidation von Methan gilt die Spaltung der C-H Bindung und die entsprechende Bildung von Radikalen [73].

Die C-H Aktivierung in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen an Edelmetall- und Übergangsmetallkatalysatoren ist abhängig von Materialparametern wie dem ausgewählten Metall, der Partikelgröße, dem Oxidationszustand, der Dispersion der Partikel und der Wechselwirkung mit Trägermaterialien und Additiven [74, 75].

Die Struktursensitivität von Platin bei der Verbrennung niederer Alkane ist in der wissenschaftlichen Diskussion [67]. *Burch und Loader* [76] beobachteten zum Beispiel keinen Größeneffekt in der katalytischen Methanoxidation auf Pt/Al₂O₃. *Hicks et al.* untersuchten Pt- und Pd- Katalysatoren in der Methanoxidation und fanden im Gegensatz dazu höhere Umsätze für größere Pt-Partikel.

Das Zündverhalten einfacher Alkane an Edelmetallkatalysatoren ist abhängig von der C-H Bindungsenergie. Daher wird für die Methanoxidation die höchste Zündtemperatur bzw. Aktivierungsenergie benötigt [72-74].

Für die Alkane Methan, Ethan, Propan und i-Butan wurden die Aktivierungsenergien auf einer Platinfolie bestimmt. Für niedrigere C-H Bindungsenergien der Alkane wurden geringere Aktivierungsenergien ermittelt [77]. Für Ethan wurde die Aktivität der Edelmetalle mit dem Ansteigen der jeweiligen Metall-Sauerstoff Bindungsenergien korreliert. Dabei zeigten die Edelmetalle mit niedrigerer Bindungsenergie zum Sauerstoff

eine geringere Zündtemperatur. Steigende Zündtemperaturen wurden in der Reihenfolge Pt<Pd<Rh<Ir beobachtet [77].

Für die katalytische Totaloxidation von Methan an Pt/Al₂O₃ wurde eine Korrelation zwischen Partikelgröße und Aktivierungsenergie beschrieben [78]. In einem Bereich von 1,3 bis 10 nm wurde für Platinpartikel mit 2,2 nm die niedrigste Aktivierungsenergie mit 67 kJ/mol angegeben.

Yazawa et al. zeigten den Einfluss des Trägermaterials auf die Aktivität des Platinkatalysators in der Propanoxidation. Trägeroxide und Additive mit einer höheren Elektronegativität unterstützen die Aktivität durch die Stabilisierung des Platins gegen Oxidation [70].

Die Abhängigkeit der Platinpartikelgrößen von SiO₂ geträgerten Pt-Katalysatoren zeigte für die Propen/NO_x-Umsetzung und NO-Oxidation eine höhere Aktivität für geringere Partikelgrößen [79].

Bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen, wie n-Hexan und Toluol, an Platin wurde eine Struktursensitivität beobachtet, die auf die unterschiedlich starke Bindung des Sauerstoffs an Platin zurückzuführen ist. Die Sauerstoffbindung an planaren Pt-Oberflächen ist schwächer und der so gebundene Sauerstoff reaktiver. Da in der Regel kleinere Partikel eine höhere Anzahl von Defekten aufweisen als größere, wurde für größere Platincluster eine höhere Aktivität nachgewiesen [80].

Neben den konventionellen Platingruppenmetallen werden alternative Katalysatoren für die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen diskutiert. In [72] beschreiben *Prasad et al.* die Oxidation von Propan an Cr₂O₃, Co₃O₄ und Cr₂O₃/Co₃O₄ Katalysatoren. In [71] beschreiben *Solsona et al.* Cobalt und Gold-Cobalt Katalysatoren für die Propanoxidation. Die Gold-Dotierung fördert dabei die Reoxidation des Cobalts. In [81] beschreiben *Solsona et al.* nanostrukturierte Cobalt-Katalysatoren zur Totaloxidation von Propen und Propan. Als Trägermaterialien wurden unterschiedliche Aluminiumoxide eingesetzt.

Liotta et al. [77-80] untersuchten in umfangreichen Studien geträgerte Cobaltsysteme zur Totaloxidation von Methan, Methan/Kohlenmonoxid und Propen. Dabei zeigten CeO₂/Co₃O₄-Systeme gute Ergebnisse in der Propanoxidation.

Rajagopalan [82] hat edelmetallfreie Katalysatoren für die selektive Propanoxidation identifiziert (Ce₁₉Ti₄₉Cr₂₉D₃ mit D= Sc, Si, Gd, Tm). Für den Katalysator Ce₁₉Ti₄₉Cr₂₉Sc₃ wurden Propanumsätze von 80% bei etwa 400°C, bei einer Modellgaszusammensetzung von C₃H₈/CO/CO₂/O₂/N₂ = 2/10,9/15,8/10/61,3) erzielt.

3 Experimentelle Methoden

Die Präparation geträgerter metallischer Nanopartikel ist über eine Vielzahl physikalischer und nasschemischer Verfahren möglich. Die Ansätze der Nanotechnologie werden in der Katalysatorforschung intensiv verfolgt, da sie im Bereich der Materialforschung großes Optimierungspotential bieten [50, 54, 83].

Die Charakterisierung von Katalysatoren mit modernen oberflächenanalytischen Verfahren übernimmt eine Schlüsselfunktion zur Aufklärung von Struktur-Aktivitäts Beziehungen und trägt zum Verständnis mikrokinetischer Abläufe bei. Die Erfindung der Rastersonden Techniken ermöglicht die graphische Darstellung von Oberflächen auf der Nanometerskala. Durch die Rastertunnelmikroskopie können Oberflächeneigenschaften wie Topographie, elektronische Struktur und teilweise auch chemische Zusammensetzungen untersucht werden. Die Photoelektronenmikroskopie ist eine oberflächensensitive Methode, die auf dem Photoeffekt beruht. Die Probe wird mit Röntgenstrahlung angeregt. Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen ist zum einen elementspezifisch und lässt zudem Aussagen über die chemische Umgebung zu, d.h. es können Informationen über den Bindungs- bzw. Oxidationszustand des Elements erhalten werden.

3.1 Nano-gepulste Laserdeposition (PLD)

Die gepulste Laserdeposition findet breite Anwendung in der Darstellung nanoskaliger Strukturen wie Metallcluster, allotrope Kohlenstoffstrukturen, wie zum Beispiel Nanotubes oder Fullerene [84]. Beim Verfahren der Laserdeposition oder Laserablation wird gepulste Strahlung (PLD = Pulsed Laser Deposition) eines Excimer-Lasers ($\text{KrF} = 248 \text{ nm}$) auf ein Ausgangsmaterial (Target) fokussiert (vgl. Abb. 17). Durch den Energieeintrag erfolgt ein explosionsartiger, gerichteter Abtrag des Targetmaterials. Aus dem entstehenden Plasma kondensiert das Material auf einem geeigneten Substrat in Form einer dünnen Schicht oder in Form von Nanoclustern. Das Verfahren der Laserablation findet unter Verwendung niedriger Drücke Anwendung im Bereich der Dünnschichttechnologie [85, 86], der Halbleitertechnologie [87] sowie zur Herstellung von Hochleistungskeramiken [88, 89].

Eine weitere Anwendung der PLD ist die Präparation von katalytischen Materialien mit einem breiten Spektrum von Nanopartikeln bis zu dünnen Schichten [16, 90]. Mittels

Laserablation hergestellte Edelmetall-Nanopulver zeigten bereits in vorangegangenen Untersuchungen für die NO_x -Umsetzung im Dieselabgas gute Aktivitäten [91]. Die auf SiO_2 geträgerten mono- und bimetallische Rhodium/Platin Katalysatoren wurden von *Savastenko et al.* [92] hinsichtlich ihrer Aktivität in der NO_x -Reduktion unter sauerstoffreichen Bedingungen, wie sie in der Dieselabgasnachbehandlung vorliegen, untersucht.

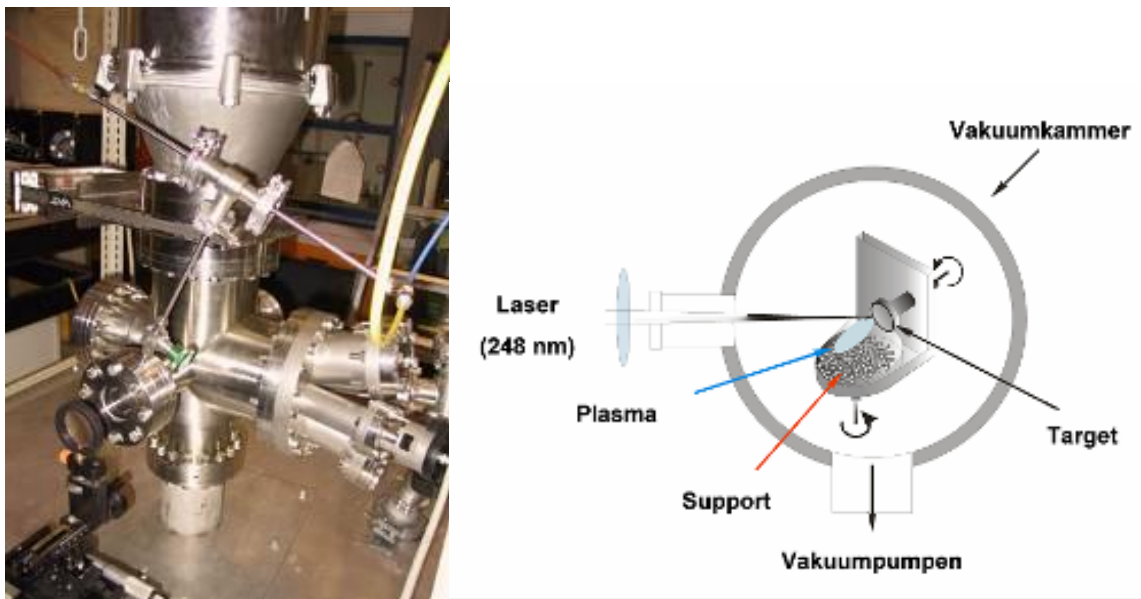


Abb. 17: Lichtbild der Laserablationsanlage und schematischer Aufbau zur gepulsten Laserablation.

Die Stärken der Laserdeposition liegen im exakt stöchiometrischen Materialübertrag vom Target auf das Substrat sowie der Möglichkeit der Verwendung nahezu aller festen Targetmaterialien, wie z.B. hochschmelzende Werkstoffe. Sie ermöglicht außerdem die Abscheidung in reaktiver Atmosphäre und liefert hohe und kontrollierbare Depositionsraten. Das Substrat muss bei der PLD im Vergleich zu anderen Gasphasenabscheidungen (Sputtertechniken) nicht geheizt werden. Die PLD ist im Vergleich zu nasschemischen Präparationsmethoden eine einfache Methode zur Herstellung von Dünnschichten oder Nanopartikeln, da sie weder Prekursormaterialien noch Lösemittel benötigt. Es entstehen keine Nebenprodukte und das Produkt enthält keine Rückstände, Nebenprodukte oder Verunreinigungen aus der Herstellung. Die Prozessparameter Target-Substrat-Abstand, Puffergas, Puffergasdruck und Laserparameter (Pulsdauer, Wellenlänge, Spotgröße) bieten eine hohe Flexibilität und Einflussmöglichkeit auf die Materialeigenschaften.

Die Ablationsrate ist materialabhängig und kann experimentell ermittelt werden. Unter der Annahme, dass die Laserenergie ohne Verluste für die Ablation genutzt wird, lässt sich die Ablationsrate während eines Laserpulses abschätzen:

$$(nv)_{abl} \approx \frac{A \times I_0}{\varepsilon_b} \left(\text{Atome} \times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1} \right) \quad (\text{Gl. 40})$$

$$A = \frac{4 \pi l_s}{\lambda} \quad \text{mit } l_s = \frac{c}{\nu \times k} \text{ Eindringtiefe}$$

mit ν = Laserfrequenz; k = Brechungsindex (Gl. 41)

Hierbei ist $(nv)_{abl}$ die Rate in Atomen pro Sekunde, A der Absorptionskoeffizient, der vom Material, der Wellenlänge und der Laserintensität abhängt. Für kleine Wellenlängen ist die Absorption größer. Für Metalle ist die Eindringtiefe l_s aufgrund der großen Packungsdichte geringer als die Wellenlänge λ des Lasers.

Die Energiedichte, die während des Ablationsprozesses zur Plasmaerzeugung vom Target absorbiert wird, errechnet sich aus dem Absorptionskoeffizienten A , der Laserenergie I_0 und der Pulsdauer t_p .

$$\rho_{abs.} = A I_0 t_p \quad (\text{Gl. 42})$$

Zur Verdampfung der Targetmaterialien müssen die spezifischen Bindungs- bzw. Gitterenergien ε_b überwunden werden.

Die Kondensation der gasförmigen Metallatome zu Clustern oder Nanopartikel kann durch die Verwendung eines Puffergases erreicht werden. Bei höherem Druck kommt es zu mehr Zusammenstößen der Metallatome im Plasma und somit zur Kondensation in der Gasphase. Je nach Wahl der Parameter Puffergas und Druck entstehen unterschiedliche Partikelgrößen. Oberhalb von etwa 1-2 nm erreichen die metallischen Nanopartikel Eigenschaften, die mit makroskopischem Material vergleichbar sind. Dabei wird die spezifische Oberfläche der Materialien ein entscheidender Parameter. Zur Herstellung von Metall-Nanoclustern sind Drücke von etwa 1-100 mbar notwendig, die eine entsprechend hohe Gasphasenkondensation ermöglichen. Das verwendete Puffergas bremst die Expansion des Plasmas und verringert das Volumen, indem sich die verdampften Atome befinden. Das Puffergas dient als zusätzlicher Stosspartner, der die Clusterbildung

stabilisiert. Der Einfluss kann durch die Verwendung unterschiedlicher Gase variiert werden. Argon beispielsweise führt zur Bildung größerer Cluster als die Verwendung von Helium [16]. Die Partikelgrößenverteilung lässt sich durch die Höhe des Puffergasdrucks einstellen. So führen niedrigere Drücke zu geringeren Clustergößen. Die Abkühlraten bei der PLD können hohe Werte bis zu 10^{10} K s^{-1} annehmen [93].

Aufgrund der relativ geringen kinetischen Energie der Atome im Plasma können trimolekulare Stöße zur Dimerbildung führen:



Die Dimerisierung ist der erste geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Keimbildung. Bei dem trimolekularen Zusammenstoß (Gl. 43) ist M ein Metallatom und A ein Puffergasatom. Die gebildeten Dimere bilden Kondensationskeime für ein weiteres Clusterwachstum. Die Bildung und der Zerfall der Dimere stehen im Gleichgewicht, bis ein kritischer Radius r erreicht wird:

$$r = \frac{2 \times \sigma \times M}{kT \times \rho \times \ln \phi_k} \quad (\text{Gl. 44})$$

$$\sigma = \text{Oberflächenspannung des Partikels}, \rho = \text{Dichte}, \phi_k = \frac{p_k}{p_s}$$

(p_k und p_s Dampfdruck bzw. Sättigungsdampfdruck) Zustand der Übersättigung

Das weitere Clusterwachstum verläuft durch Anlagerung von Metallatomen M (Gl.45) oder durch Koagulation:

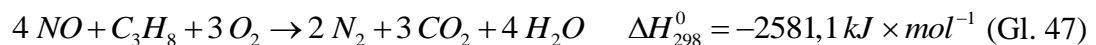
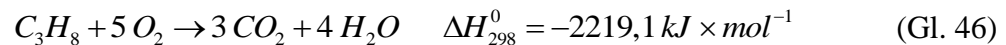


3.2 Emissionskorrigierte IR-Thermographie (ec-IRT)

Die emissionskorrigierte IR-Thermographie ist eine parallele Screeningmethode für Gasphasenreaktionen wie die Ruß- und Kohlenwasserstoffverbrennung. Hierbei wird die bei einer exothermen chemischen Reaktion auftretende Reaktionswärme durch eine höchstempfindliche IR-Kamera mit einer Auflösung von 20 mK und einer Empfindlichkeit

im Bereich von 3–5 μm aufgezeichnet und auch quantitativ nach Kalibrierung ausgewertet. Es wird eine Emissionskorrektur durchgeführt, um die individuelle Emissionscharakteristik einzelner Substanzen herauszukorrigieren. Als Testreaktionen wird die Kohlenwasserstoffverbrennung unter Sauerstoffüberschuss (lean conditions) und ggf. unter der Anwesenheit von Stickoxiden untersucht. Die zu untersuchenden Proben werden auf eine Schieferbibliothek aufgebracht (siehe Abb. 18) und die Aktivität bei konstanter Reaktortemperatur über eine IR-Kamera aufgezeichnet. Das Verfahren erlaubt die Bestimmung von relativen Aktivitäten der Proben einer Bibliothek, auf Basis der unterschiedlich stark ausgeprägten Wärmeentwicklungen, über den verschiedenen Materialien. Die Quantifizierung der individuellen Aktivitäten erfolgt durch die Integration über die Probenareale aus den thermographischen Aufnahmen, mit Hilfe einer in der Arbeitsgruppe von *Maier et al.* [70, 71] entwickelten Bildanalysesoftware.

Untersucht wurden die Verbrennung von Propan (Gl. 46) als auch die Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Propan in Gegenwart von Sauerstoff (Gl. 47). Diese Reaktionen lassen sich aufgrund ihrer hohen Exothermie gut untersuchen.



Die von einer Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen emittierte Wärme ist proportional zur katalytischen Aktivität des Materials und wird durch die Enthalpien aller auftretenden Reaktionen bestimmt. Aus diesem Grund können aus IR-thermographischen Messdaten keine Informationen über die Selektivität eines Katalysators gewonnen werden. Das ist insbesondere im Fall der Reduktionsreaktion von NO mit Propan (Gl. 47) von Bedeutung, da neben dieser Reaktion beispielsweise auch die reine Verbrennung von Propan (Gl. 46) ohne Beteiligung von NO als Nebenreaktion auftreten kann. Die Aussagekraft der Messmethode ist daher beschränkt auf die relative Auswahl aktiver Materialien [94].

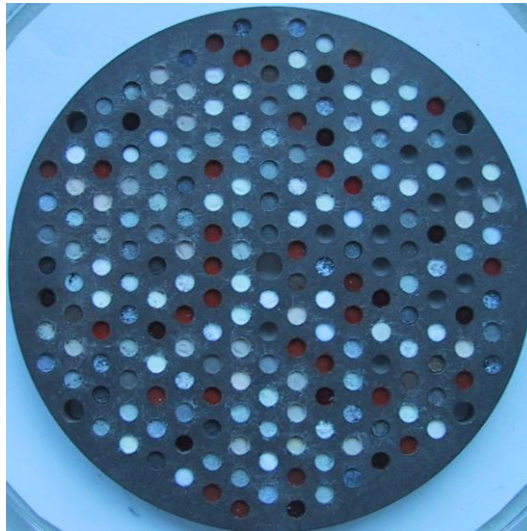


Abb. 18: Foto einer Schieferbibliothek belegt mit Katalysatorproben

Als Messgerät kam eine IR-Kamera mit 256x256-PtSi-FPA-Detektor der Fa. Thermosensorik zum Einsatz. Die Ist-Messtemperatur betrug 270°C. Folgende Gase standen für die Messungen bereit: NO in N₂ (0,4 Vol.-% NO 2.5 in N₂ 5.0); Propan in N₂ (2 Vol.-% C₃H₈ 2.5 in N₂ 5.0); O₂ (4.5); N₂.

3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermoanalyse erfolgt bei der Thermogravimetrie (TG) über die Massenänderung als Funktion der Temperatur unter einer definierten Atmosphäre. Die Temperaturerhöhung erfolgt dabei in definierten Temperatur-Zeit-Rampen, z.B. 2 K pro Minute. Mit der TGA können somit physikalisch-chemische Vorgänge temperaturabhängig untersucht werden, wie beispielsweise Absorptionsvorgänge, Trocknung, Sublimation, Oxidation oder Zersetzungen. Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) wird die Wärmestromdifferenz zwischen einer Probe und einer Referenz als Funktion der Temperatur gemessen. Verändert sich eine Probe durch exo- oder endotherme Vorgänge, z.B. durch Phasenumwandlungen des ersten oder zweiten Grades oder Stoffveränderung, so ändert sich der Wärmestrom durch die Probe im Vergleich zur Referenzprobe. Die Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz ist proportional zur Temperaturdifferenz.

Für den Rußabbrand ist die Methode der thermischen Analyse, die Thermogravimetrie (TGA) mit kombinierter Differenz-Scanning Kalorimetrie (DSC) sehr gut geeignet [62], da

sie in einfacher Weise die Bestimmung des T_{50} -Wertes ermöglicht, derjenigen Temperatur, bei der 50% des beigemengten Rußes verbrannt worden ist. Der T_{50} -Wert aus der TGA korreliert sehr gut mit der Peakmaximum-Temperatur des Kalorimetersignals, aus dessen Breite auch Informationen wie Abbrandraten bestimmt werden können.

Die konventionellen TGA-Messungen wurden mittels der *TGA/DSC1 1600 (Mettler Toledo)* durchgeführt. Es wurden circa 10 mg einer Probe in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen und mit $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zwischen $25\text{-}700^{\circ}\text{C}$ gegenüber einem leeren Aluminiumoxidtiegel als Referenz vermessen. Als Gasatmosphäre wurde eine strömende Gasmischung aus 8 % O_2 , 250 ppm NO , 350 ppm CO , 50 ppm Propan in N_2 mit einer Flußgeschwindigkeit von 50 ml/min gewählt. Die Aktivität der Materialien wurde durch die T_{50} -Werte charakterisiert. Der T_{50} -Wert ist der Temperaturwert, an dem 50% des Rußes verbrannt sind, gemessen am Gewichtsverlust. Um adsorbierte Wasser auszuschließen, wurde der Gewichtsverlust ab einer Temperatur von 150°C mit Hilfe einer Basissoftware [95] ausgewertet.

3.4 Messungen im konventionellen Strömungsreaktor

Langkettige Kohlenwasserstoffe werden bei der Verbrennung im Motor zu kurzkettigen gecrackt. Dabei entstehen unterschiedlich leicht zu oxidierende Komponenten, die einen Beitrag zur Gesamtkohlenwasserstoffemission liefern. Für die schwer zu oxidierenden Alkane wird Propan als Modellkohlenwasserstoff in den Untersuchungen verwendet.

Die konventionellen Messungen zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden unter Atmosphärendruck in einem röhrenförmigen Festbettreaktor aus Glas durchgeführt.

Die Gaszusammensetzung (C_3H_8 , 0.2%; O_2 , 5.0%; N_2 , 94.8%) wird mit Hilfe von Mass Flow Controllern (*Bronkhorst High-Tech B.V.*) eingestellt. Im Temperaturbereich von $180\text{-}580^{\circ}\text{C}$ mit 40°C Schritten wird die katalytische Aktivität in Bezug auf die Totaloxidation von Propan untersucht. Nach der jeweiligen Temperaturerhöhung von 40°C wurde die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes, d.h. des stationären Zustands $dx/dt=0$, abgewartet und dann die Gasprobe entnommen. Zur Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte wurde ein Gaschromatograph (*GC6890, Agilent*) verwendet. Die Auftrennung des Gasgemisches wurde über drei Säulen vorgenommen, die über zwei Ventile miteinander gekoppelt waren. Eine „Gas Pro“ Kolonne ($l=30\text{ m}$; $\text{Ø}3.2\text{ mm}$) mit einem FID-Detektor wurde zur Analyse der Kohlenwasserstoffe (Propan) verwendet. Die

Gase CO, CO₂, O₂, und N₂ wurden über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt. Dabei wurde die „Plot-Q“ Säule (l=10 ft, Ø 1/8 Zoll) zur Abtrennung des CO₂ verwendet. Die übrigen Gase wurden auf der „Molsieb A5“ Säule (l=10 ft, Ø 1/8 inch) aufgetrennt.

Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Thermoelement, das direkt im Katalysatorbett platziert war. Die Eingangskonzentrationen der Gase wurden über eine Bypass-Schaltung der Gasströme über einen Blindreaktor gemessen.

Der Umsatz des Propans (Gl. 49) und die Ausbeute an CO₂ wurden über den stöchiometrischen Umsatz von Propan zu CO₂ und H₂O (Gl. 48) bestimmt:



$$x(C_3H_8) = \frac{c_0(C_3H_8) - c_T(C_3H_8)}{c_0(C_3H_8)} * 100 \quad (\text{Gl. 49})$$

Die T₂₀-, T₅₀-, T₇₅-Werte, d.h. die Temperaturen bei denen 20 %, 50 % bzw. 75% Umsatz erreicht sind, wurden bestimmt. Der T₅₀-Wert wird auch als Anspringtemperatur eines Katalysators (Light-Off-Temperatur) bezeichnet. Dieser Wert wird daher für die Bewertung der katalytischen Aktivität herangezogen.

Aus den Katalysatordaten und dem Stoffstrom lässt sich theoretisch die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} berechnen:

$$r_{eff} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \times \text{h}} \right] = \frac{\text{umgesetzter Stoffmengenstrom}}{\text{Katalysatormasse}} \quad (\text{Gl. 50})$$

Die Abschätzung der Aktivierungsenergie der Totaloxidation von Propan folgt aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden aus den *Arrhenius*-Auftragungen (vgl. Kap. 2.3.3).

3.5 Rastertunnelmikroskopie (RTM)

Die Rastertunnelmikroskopie (RTM oder scanning tunneling microscopy, STM,) ist eine Raster-Sonden-Methode, mit der leitende Proben zerstörungsfrei untersucht werden können. Dabei wird die Probenoberfläche im Abstand weniger Ångström mit einer dünnen Elektrodenspitze abgerastert.

Der Wechselwirkungsmechanismus zwischen Probenoberfläche und Sondenspitze beruht auf dem quantenmechanischen Effekt des Tunnels von Elektronen durch eine Potentialbarriere.

Bedingung für das Auftreten eines Tunnelstroms I_T , der in der Größenordnung von nA liegt, ist eine energetische Differenz der Fermi-Niveaus von Spitze und Probenoberfläche. Dazu werden die Fermi-Niveaus durch Anlegen einer Spannung U_T (*Biasspannung*) gegeneinander verschoben. Der Tunnelstrom I_T fließt dann in Richtung der energetisch tiefer liegenden Fermi-Kante.

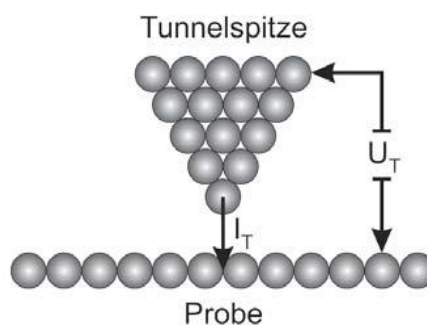


Abb. 19: Schematische Darstellung von Sonde und Probenoberfläche, mit angelegter Spannung U_T . fließt der Tunnelstrom I_T . [96]

Der Tunnelstrom hängt exponentiell von dem Abstand zwischen Probe und Spitze ab und kann mit Hilfe der Quantenmechanik abgeschätzt werden.

Beim Rastern der Probe wird der Tunnelstrom aufgenommen und in einem Falschfarbenbild dargestellt. Die Seitenlänge einer zu vermessenden Fläche kann von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern betragen. So können Bilder von Oberflächen und Adsorbaten auf atomarer Ebene erstellt werden. Die Methode kann im Vakuum und unter Atmosphärendruck durchgeführt werden.

Das Rastertunnel-Mikroskop (G. Binnig und H. Rohrer, Nobelpreis 1986) ermöglicht die atomare Darstellung von Oberflächen. Die erfolgreiche Anwendung führte zur weiteren Entwicklung auf dem Gebiet Rastersondenmikroskopie. Es entstanden die Rasterkraftmikroskopie (AFM, atomic force microscopy) und die optischen Nahfeldmikroskopie (SNOM, scanning nearfield optical microscope). Abb. 20 zeigt schematisch den Aufbau eines RTMs. Die Abrasterung der Probenoberfläche wird über einen Piezoscanner gesteuert. Der gemessene Tunnelstrom wird verstärkt und an die Steuerelektronik weitergegeben.

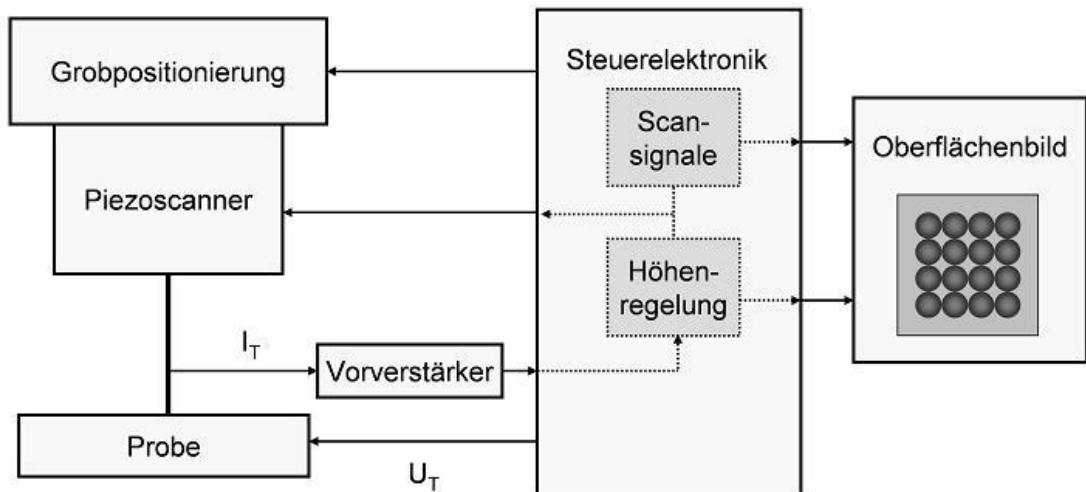


Abb. 20: Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops. [96]

Der quantenmechanische Tunneleffekt kann als das Durchdringen einer klassisch unüberwindbaren Barriere beschrieben werden. Im Fall der RTM stellt der Spalt zwischen Spitze und Probe eine Barriere für die Elektronen dar. Die Größe des Tunnelstroms steht dabei im Verhältnis zu der Barriere (Abstand Probe – Spitze):

$$I_T \propto U_T \cdot e^{-2\kappa(R+z)} \rho(E_F) \quad (\text{Gl. 51})$$

I_T = Tunnelstrom

U_T = Biasspannung

R = Radius der Metalspitze

z = Abstand Probe zur Spitze

ρ = lokale Elektronenzustandsdichte am Fermi-Niveau (E_F)

κ = inverse Abklinglänge

Das Tunneln von Elektronen kann für den eindimensionalen bzw. für den dreidimensionalen Fall beschrieben werden und erklären, warum auf den Bildern Flächen konstanter Zustandsdichte nahe der Fermikante wiedergegeben werden. Unter Vernachlässigung der Proben- und Spitzengeometrie und der Annahme eines eindimensionalen Kastenpotentials, kann die Tunnelwahrscheinlichkeit für den eindimensionalen Fall für ein Elektron mit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (Gl. 52) analytisch gelöst werden.

$$H\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (\text{Gl. 52})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (\text{Gl. 53})$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right] + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (\text{Gl. 54})$$

Unter der Annahme, dass das Potential V innerhalb der Barriere größer ist als E , also $V - E > 0$ gilt, und der Masse m lautet die allgemeine Lösung

$$\Psi(z) = \exp(\pm ikx) \quad (\text{Gl. 55})$$

mit $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ außerhalb der Potentialbarriere und

$$\Psi(z) = \exp(\pm i\kappa x) \quad (\text{Gl. 56})$$

mit $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$ innerhalb der Potentialbarriere

Diese Gleichungen beschreiben, dass ein Teil der einlaufenden Wellen am Potential reflektiert, ein weiterer Teil transmittiert wird. Mit den Stetigkeitsbestimmungen an den Sprungstellen des Potentials sowie dem Erhalt der Wahrscheinlichkeitsstromdichte lässt sich der Transmissionskoeffizient T bestimmen:

$$T = \left[1 + \frac{(k^2 + \kappa^2) \sinh(\kappa h)}{4k^2 \kappa^2} \right]^{-1} \quad (\text{Gl. 57})$$

Der Tunnelstrom ist proportional zum Betragsquadrat des Transmissionskoeffizienten. Für hohe und breite Potentialbarrieren, d.h. im Grenzfall $\kappa h \gg 1$ ergibt sich für den Transmissionskoeffizienten T :

$$T \propto \exp(-2\kappa h) \quad (\text{Gl. 58})$$

Bardeen [97] entwickelte eine mehrdimensionale Theorie des Tunnelns. Der Anlass für diese Überlegungen war die Beobachtung von Tunnelvorgängen in Metal-Isolator-Metal-Schichten. In *Bardeens* Theorie wird der Tunnelprozess mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie beschrieben. Unter der Annahme, dass die Metalle nur schwach miteinander wechselwirken, wird die Schrödinger-Gleichung für beide Systeme getrennt gelöst. Anschließend wird nach *Fermis Goldener Regel* die Tunnelrate bzw. der Tunnelstrom hergeleitet zu:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum f(E_\mu)(1 - f(E_\nu + eU)) - f(E_\nu - eU)(1 - f(E_\nu)) |M_{\mu\nu}| \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (\text{Gl. 59})$$

Mit Hilfe der Femi-Dirac-Statistik werden hier die Zustände abgezählt, zwischen denen getunnelt werden kann. In den Matrixelementen geht die Wahrscheinlichkeitsstromdichte zwischen Zuständen ψ_μ (Spitze) und ψ_ν (Probe) ein. Die Delta-Funktion sorgt schließlich dafür, dass die Energie des tunnelnden Elektrons erhalten bleibt.

Tersoff und *Hamman* [98] wendeten diese Theorie auf den Tunnelvorgang im RTM an. Sie beschreiben den Grenzfall kleiner Spannungen ($U_T \rightarrow 0$) und tiefer Temperaturen ($T \rightarrow 0$). Bei tiefen Temperaturen kann die Fermi-Funktion als Stufenfunktion genähert werden. Durch die Beschränkung auf kleine Spannungen tragen nur Zustände in der Nähe der Fermienergie E_F zu Tunnelstrom bei. In das Matrixelement $|M_{\mu\nu}|$ gehen die Zustände der Spitze und der Probe ein. Sie setzen für die Spitze eine kugelsymmetrische s-Wellenfunktion mit Geometrie einer kugelförmigen Spitze mit dem Radius R um den Mittelpunkt \vec{r}_0 an. Außerdem verwendeten sie für die Oberfläche ein periodisches Potential, dessen Lösung *Bloch-Wellenfunktionen* darstellte. Daraus folgt der Tunnelstrom zu:

$$I_T = \text{const.} U_T D_T(E_F) \rho(\vec{r}_0, E_F) \quad (\text{Gl. 60})$$

wobei $D_T(E_F)$ die Zustandsdichte der Spitze an der Fermikante und $\rho(\vec{r}_0, E_F)$ die Zustandsdichte der Probe bei E_F am Krümmungsmittelpunkt der Spitze beschreibt. Unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte an der Spitze folgt, dass der Tunnelstrom I_T proportional zur lokalen elektronischen Zustandsdichte der Probe nahe der Fermieenergie ist.

3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ist ein oberflächenanalytisches Verfahren zur Bestimmung der quantitativen Elementzusammensetzung von Oberflächen und der chemischen Bindungszustände in oberflächennahen Bereichen.

Die XPS nutzt den photoelektrischen Effekt, bei dem durch hochenergetische Röntgenbestrahlung Elektronen aus Festkörperoberflächen freigesetzt werden. Das Messprinzip beruht auf dem Nachweis von Photoelektronen und der Bestimmung ihrer Energien. Die verwendete Röntgenstrahlung, mit einer Energie im Bereich 1200 - 1500 eV (z.B. Mg-/Al-Anode), ist geeignet auch energetisch tief liegende, „kernnahe“ Elektronen (Rumpfelektronen aus den core levels) aus den Festkörperatomen zu entfernen. Die Photoelektronen werden im Analysator nach ihrer kinetischen Energie getrennt und in einem Detektor quantitativ erfasst.

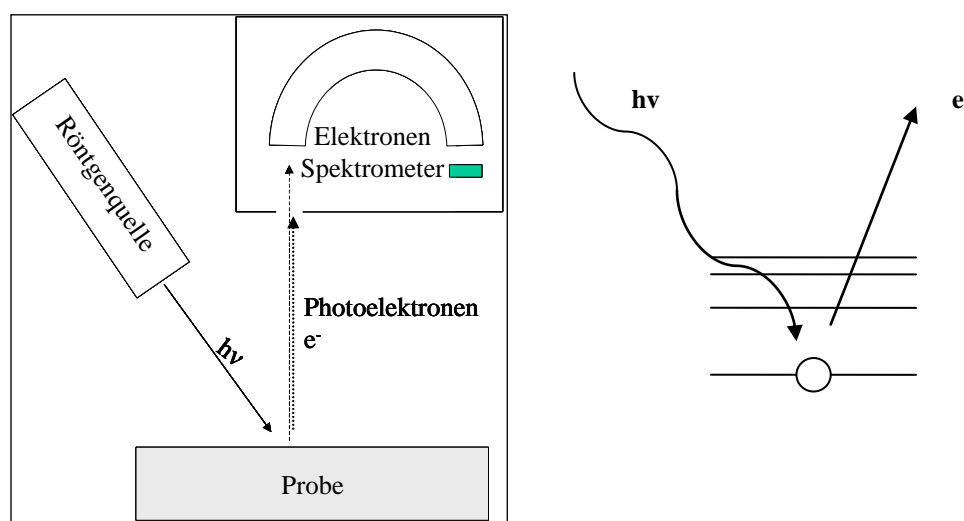


Abb. 21: Schematischer Aufbau des Messprinzips der Elektronenspektroskopie (links). Photoionisation (rechts), die kinetische Energie der emittierten Elektronen wird bestimmt über das Einsteinsche Frequenzgesetz $E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}$.

Die kinetische Energie E_{kin} dieser Primärelektronen ist in erster Näherung durch die Differenz der Energien der auslösenden Strahlung ($h\nu$) und der Bindungsenergie der Elektronen E_{B} definiert.

An den Primärprozess der Photoionisation schließen sich verschiedene Sekundärprozesse an. Dazu zählen Elektronenumordnungsprozesse, bei denen es zur Emission von

Röntgenstrahlung kommen kann. Die strahlungsfreie Emission eines zweiten Elektrons bezeichnet man als Auger-Prozess. Die Bindungsenergien dieser Auger-Elektronen sind, wie die Photoelektronen, ebenfalls elementspezifisch, aber unabhängig von der verwendeten Röntgenstrahlung.

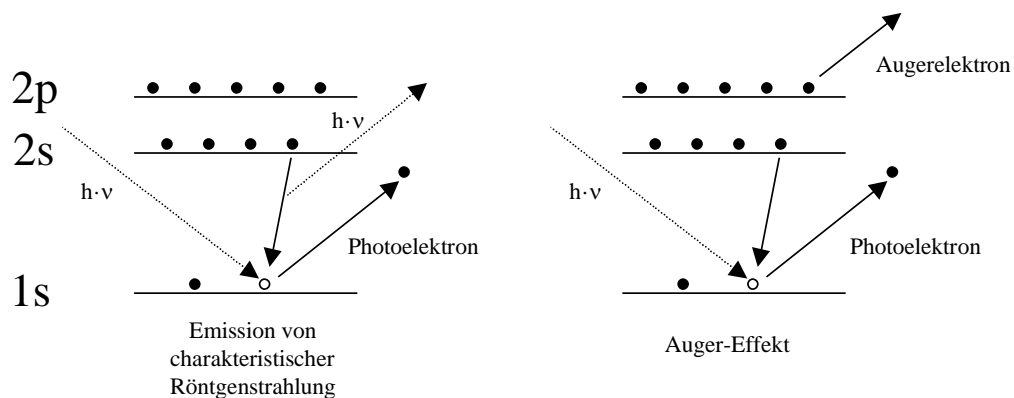


Abb. 22: Mögliche Sekundärprozesse durch röntgeninduzierte Photoemission [99]

Ein weiterer Sekundärprozess ist die Relaxation des angeregten Atoms in den Grundzustand (internal conversion). Hierbei wird die Anregungsenergie in thermische Schwingungsenergie des Festkörpers umgewandelt. Die dabei freiwerdenden Energiebeträge können im Sinne der Energieerhaltung die kinetische Energie der emittierten Elektronen beeinflussen. Diese Tatsache kann, unter der Annahme, dass die ursprüngliche Elektronenkonfiguration des Atoms nach Emission des Photoelektrons erhalten bleibt, bei der Auswertung nach erster Näherung vernachlässigt werden. Danach berechnet sich die Bindungsenergie nach der Einstein-Beziehung mit dem Energieeigenwert des entsprechenden Orbitals. Dabei geht man von der Annahme aus, dass die elektronische Struktur des neutralen Teilchens unverändert bleibt, d.h. die Orbitalenergie wird mit der Ionisierungsenergie eines Photoelektrons gleichgesetzt (*Koopmanns-Theorem*).

Diese Annahme ist sinnvoll, da die Photoemission im Vergleich zu den Relaxationsprozessen in der Regel ein sehr schneller Prozess ist.

Durch XPS Messungen ist eine qualitative und quantitative Analyse der elementaren Zusammensetzung (außer Wasserstoff und Helium) einer Probenoberfläche möglich. Die

Nachweisempfindlichkeit liegt bei ca. 0.1-1.0 At. %, die Informationstiefe bei 0.3-3.0 nm (ca. 1-10 Monolagen).

Die Photoelektronenlinien liefern wichtige Informationen über die elektronischen Zustände der Probe. Die zuverlässige Unterscheidung von Bindungs- sowie Oxidationszuständen der Elemente ermöglicht Rückschlüsse auf die atomare und molekulare Struktur und auf Bindungseffekte in oberflächennahen Bereichen.

Im Photoelektronenspektrum werden die pro Zeiteinheit detektierte Elektronenzahl (CPS, counts per second) gegen die kinetische (KE) bzw. die Bindungsenergie (BE) der Elektronen aufgetragen. Die Bezeichnung der Peaks erfolgt für die jeweiligen Elemente durch Kennzeichnung mit der Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl l des ionisierten Energieniveaus.

Tabelle 3: Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter

Orbital	l	s	$j=l\pm s$	$2j+1$
s	0	1/2	1/2	-
p	1	1/2	1/2 3/2	1:2
d	2	1/2	3/2 5/2	2:3
f	3	1/2	5/2 7/2	3:4

Wird ein Elektron aus einem Energieniveau mit Bahndrehimpuls ($l > 0$) emittiert, wird dadurch ein magnetisches Moment induziert. Es resultiert eine magnetische Dipolwechselwirkung mit dem Spin-Moment des Elektrons (Spinquantenzahl $s=\pm 1/2$) und dem magnetischen Bahnmoment l des verbleibenden ungepaarten Elektrons. Diese als Spin-Bahn-Kopplung bekannte Wechselwirkung erzeugt ein Gesamtdrehimpuls, der nach der Clebsch-Gordan Reihe Werte von $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$ annehmen kann (vergl. Tabelle 3).

Beispiel: Das Platin 4f Signal erscheint im Spektrum als Dublett. Die Bezeichnung 4f resultiert aus $n = 4$ und $l = 3$. Die Multiplettaufspaltung ergibt sich nach der Clebsch-Gordan Reihe zu $j=7/2$ und $j=5/2$ und wird durch Indizes der Bezeichnung hinzugefügt: Pt 4f_{7/2} und Pt 4f_{5/2}.

Aus der Spin-Bahn-Kopplung resultieren zwei unterschiedliche Energiezustände der emittierten Photoelektronen, wodurch das Signal zu einem Dublett aufgespalten wird. Die Energiedifferenz der beiden Signale ist proportional zur Spin-Bahn-Kopplungskonstanten

und in der Regel unabhängig von der chemischen Umgebung. Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien entspricht der Entartung der Kopplungen.

Die Informationstiefe ist bestimmt durch die "mittlere freie Weglänge" λ von Elektronen in Festkörpern (mittlere Strecke, die die Elektronen zurücklegen, ohne an Festkörperatomen inelastisch gestreut zu werden). Etwa 95% der Elektronen eines Photoelektronensignals stammen aus einer Schicht mit der Dicke $3\lambda \sin\alpha$, wobei α der Austrittswinkel der Elektronen relativ zur Oberfläche ist.

Eine quantitative Tiefen-Verteilung von Elementen ist durch sukzessives Abtragen der Oberfläche mittels Argon-Ionenbeschuss möglich. Begrenzt ist dieses ebenfalls durch winkelaufgelöste XPS-Messungen möglich.

Die Bedeutung der XPS auf dem Gebiet der Katalyse- und Materialforschung beruht neben der Oberflächensensitivität auf der Einfachheit der notwendigen Probenpräparation.

Befindet sich die Probe in leitendem Kontakt zum Spektrometer, so besitzen Probe und Spektrometer das gleiche Fermi-Niveau. Um Elektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin} zu erhalten, muss zusätzlich zum Energiebetrag $E_{B,Fermi}$ die Austrittsarbeit Φ_{Sp} des Spektrometers aufgebracht werden. Die Austrittsarbeit des Spektrometers ist eine Konstante, die durch Messung einer Referenzsubstanz bestimmt werden kann. Die kinetische Energie der Elektronen lässt sich dann nach der Einstein-Gleichung berechnen:

$$E_{kin} = h\nu - E_{B,Fermi} - \Phi_{Sp} \quad (\text{Gl. 61})$$

Die bei nicht leitenden Proben durch Elektronenverlust auftretende Aufladung kann, wenn keine besonderen Maßnahmen getroffen werden, zu einer Verschiebung der gemessenen Bindungsenergien im Spektrum führen, da das Aufladungspotential zusätzlich überwunden werden muss. Das Spektrum wird dadurch zu höheren Bindungsenergien verschoben. Durch den Einsatz eines zusätzlichen Filaments (*Charge Neutraliser*), das niedrigenergetische Elektronen emittiert, kann eine Aufladung der Probe vermindert werden. Die Referenzierung der Signale innerhalb eines Spektrums erfolgt in der Regel durch geeignete Signale, wie Kohlenstoff 1s oder durch zusätzlich aufgebraachte Elemente wie Gold.

Der Begriff der Chemischen Verschiebung beruht darauf, dass ein Atom in unterschiedlicher chemischer Umgebung eine Veränderung seiner Energieniveaus erfährt. Die Bindungsenergieunterschiede der Elektronen werden in Analogie zur

Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance, NMR*) Chemische Verschiebung genannt.

Die Lage der elektronischen Energieniveaus hängt bei reinen Elementen von deren Gesamtpotential ab. In Mehrkomponentensystemen variiert die Lage der Energieniveaus. Dieser Effekt der Verschiebung wird durch die Bildung chemischer Bindungen durch formale Oxidationszustände und elektronische Effekte induziert. Die kernnahen Schalen (*Rumpfniveaus, core levels*) sind von diesen Einflüssen zwar weniger betroffen als z.B. Energieniveaus in der Nähe des Valenzbandes, aber eben nachweisbar.

Die Basis zur Beschreibung der *Chemischen Verschiebung* und deren Interpretation liefert das Ladungspotentialmodell von *Siegbahn* [100, 101].

Besteht die Oberfläche einer Probe aus Atomen in verschiedenen chemischen Zuständen, so sind die Unterschiede in den Bindungsenergien zum Teil sehr gering. Zur qualitativen und quantitativen Analyse der Signale ist es notwendig, die erlaubte Linienbreite einer Emissionslinie und ihre Einflussfaktoren zu kennen. Die natürliche Linienbreite der monochromatischen Al K α Röntgenquelle liegt etwa bei 0.3 eV im Vergleich zu 0.9 eV der nichtmonochromatischen Al K α Quelle. Für hochauflösende Spektren ist die Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung essentiell. Die natürliche Linienbreite der untersuchten Energieniveaus ist mit der Lebensdauer der Energie-Endzustände verknüpft und ergibt sich aus der Heisenbergschen Unschärferelation. Die Linienbreite liegt im Bereich von einigen hundert meV und sinkt mit zunehmender Bindungsenergie des emittierten Elektrons. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist mit < 0.1 eV zu vernachlässigen. Signalverbreiterungen durch Wechselwirkung der emittierenden Elektronen mit der Probe durch inelastische Streuung oder Aufladungseffekte an der Oberfläche können unterschiedlich ausfallen und liegen in der Größenordnung von bis zu 1 eV. Die Halbwertsbreite, auch FWHM (full width at half maximum) wird in Elektronenvolt gemessen.

Elektronen die nicht aus dem Oberflächenbereich der Probe stammen, verlassen die Probe aufgrund inelastischer Streuung gar nicht oder mit geringerer kinetischer Energie. Diese Elektronen erscheinen auf der niederenergetischen Seite eines Peaks. Dadurch entsteht der für XPS-Spektren typische treppenartige Untergrund. Die Photoemission durch Bremsstrahlung erzeugt einen kontinuierlichen Untergrund.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Ergebnisse stammen aus den Arbeiten zur Präparation geträgerter, nanoskaliger Oxidationskatalysatoren.

Über das Verfahren der gepulsten UV-Laserablation wurden mono-, bi- und trimetallische Nanopartikel auf unterschiedlichen oxidischen Trägermaterialien abgeschieden. Die hergestellten Katalysatoren wurden in einem Katalysator-Screening, mit Hilfe der emissionskorrigierter IR-Thermographie (ec-IRT), bezüglich ihrer Aktivität, unter Verwendung unterschiedlicher Eduktgaszusammensetzungen, bewertet.

Im Anschluss an das Screening wurden die als aktiv identifizierten Materialkombinationen in weitergehenden Untersuchungen anhand von Modellreaktionen zur Ruß- und Propanoxidation charakterisiert. Dabei wurden katalytische Materialien auf der Basis konventioneller Platingruppenmetalle und weiterer geeigneter Übergangsmetalle analysiert. Die katalytische Rußoxidation wurde in einem dieselähnlichen Modellabgas mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA/DSC) durchgeführt. Detaillierte Messungen zur katalytischen Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen wurden anhand von Propan als Modell-Kohlenwasserstoff in einem konventionellen Strömungsreaktor durchgeführt.

Die hergestellten Nanopartikel bzw. die geträgerten Katalysatoren wurden im Wesentlichen mittels Elektronenmikroskopie (STM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) beschrieben.

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Aktivitäten werden im Kontext der untersuchten Modellreaktionen analysiert und diskutiert. Abschließend wird die Relevanz der Ergebnisse in Bezug auf ihre Anwendung in der Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren diskutiert und bewertet.

4.1 Katalysatorsynthese mittels gepulster Laserdeposition (PLD)

Zur Deposition mono-, bi-, und trimetallischer Nanopartikel wurde das Verfahren der gepulsten Laserdeposition angewendet. Hierbei wird mit einem gepulsten UV-Excimer-Laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) Material von einem Metall- oder Legierungstarget im Grobvakuum abgetragen und direkt auf einem Trägermaterial abgeschieden. Die Eigenschaften der auf einem Substrat abgeschiedenen Partikel wie z.B. mittlere Partikelgröße, Morphologie und

chemische Zusammensetzung können durch die Wahl der Prozessparameter wie Druck (vgl. Abb. 23), Target-Substrat-Abstand und Art des Puffergases variiert werden. *Lillich et al.* [16] untersuchten den Einfluss des Puffergasdruck bei der Herstellung von Edelmetallcluster über die PLD (vgl. Abb. 23).

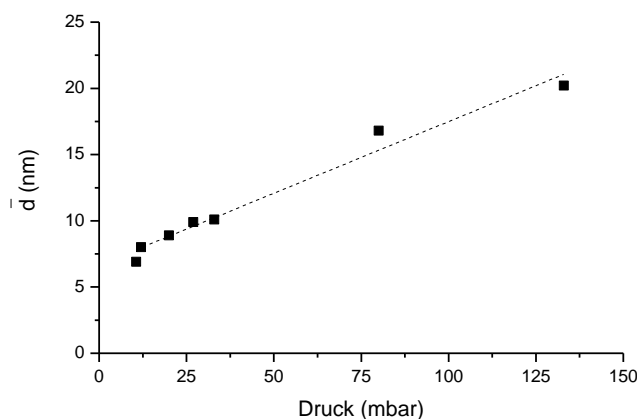


Abb. 23: Abhängigkeit der mittleren Platin-Clustergröße \bar{d} (bestimmt durch XRD) vom Puffergasdruck [16] (\square He und H_2 ; \circ Ar).

Für die Ablation wurde der Laserstrahl eines KrF-Lasers (Lambda Physics LPX 120i, 300 mJ, 25 ns Pulsdauer, Repetitionsrate 25 Hz) auf ein rotierendes Target fokussiert (vgl. Skizze in Abb. 17). Als Puffergas wurde vornehmlich Helium eingesetzt. Edelgase sind chemisch inert und dienen als Stoßpartner zur Abkühlung des Plasmas. Versuche in reaktiver Atmosphäre, d.h. mit geringen Partialdrücken von H_2 (reduzierend) oder O_2 (oxidierend) wurden ebenfalls durchgeführt. Als Gas zum Spülen der Grobvakuumkammer wurde N_2 verwendet.

Als Targetmaterialien wurden mono- und bimetallische Kombinationen der Platingruppenmetalle oder weiterer Übergangsmetalle verwendet. Die ausgewählten oxidischen Trägermaterialien (CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 etc.) wurden direkt in die Vakuumkammer eingebracht und mit Nanopartikeln belegt. Das Auswiegen der auf den Trägeroxiden abgeschiedenen Metalle durch die Laserablation ist bei den hergestellten geringen Probenmengen von wenigen hundert Milligramm und einem Gewichtsanteil von etwa einem Prozent mit großen Fehlern behaftet. Deshalb hätte bereits ein relativ geringer Verlust von Trägeroxid während des Ablationsprozesses zusätzlich einen großen Fehler bei der Bestimmung der Metallbeladung verursacht. Aus diesen Gründen wurde für jedes Target vor der Probenpräparation eine Depositionsrate ermittelt und die Metallbeladung

über die Ablationszeit bestimmt. Die über die Ablationszeit bestimmte Metallbeladung wird stets in Massenprozent und in Bezug auf das eingesetzte Trägeroxid angegeben.

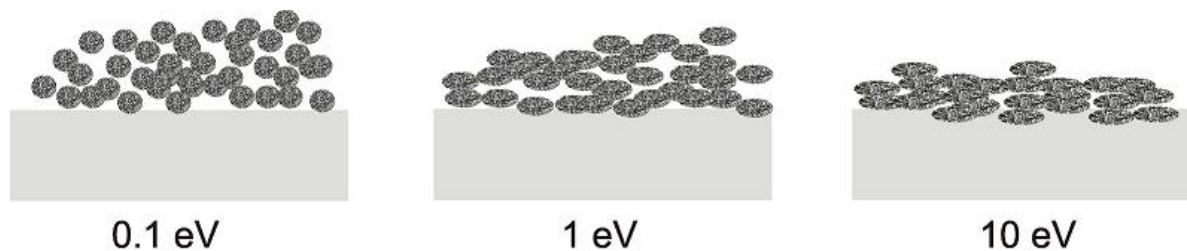


Abb. 24: Modell des unterschiedlichen Cluster Substrat Kontakts während der Deposition von Clustern bei verschiedenen kinetischen Energien (1eV ~ 11605 K)

Zur genaueren Beschreibung der Bedingungen, die während des Plasmaprozesses vorherrschen, wurden die Temperatur des Plasmas und die kinetische Energie der Cluster bestimmt. Die Temperatur des Plasmas beeinflusst die Clusterbildung und die Wechselwirkungen zwischen Clustern und Substrat. Die Anbindung der Cluster bzw. Partikel an das jeweilige Substrat ist abhängig von der Clustergröße und der kinetischen Energie der Cluster [102, 103] und von der Art und Beschaffenheit des Substrats selbst. Grob lassen sich für die Anbindung der Cluster an ein Substrat zwei Grenzfälle formulieren (vgl. auch Abb. 24):

- Die Energie der Cluster ist kleiner als die Bindungsenergie der Atome (1-2 eV/Atom). Das führt zu einer Abscheidung der Cluster unter Beibehaltung ihrer Größe und Morphologie auf dem Substrat, eine Änderung der Morphologie ist in diesem Fall durch die Mobilität der Cluster auf dem Substrat anzunehmen.
- Die Energie der Cluster ist höher als die Bindungsenergie der Atome (etwa 10 eV/Atom). In diesem Fall kommt es bei einem Aufprall zu Deformationen bzw. Eindringen der Cluster in das Substrat.

Bei weiterer Erhöhung der Clusterenergie kommt es zur Ausbildung eines metallischen Films mit einer sehr guten Anhaftung zum Substrat [104].

Für den Fall, dass die Bindungsenergie in der gleichen Größenordnung liegt wie die kinetische Energie der Cluster, werden durch Deformation flache Clusterstrukturen erhalten, die durch ihren Energieeintrag auch Defektstrukturen im Substrat erzeugen können [107-109]. Die kinetische Energie der Cluster wurde aus der Temperatur des Plasmas berechnet. Hierzu wurden zwei Spektren des Plasmas mit einem (Charged Couple Device, CCD, 2048 Pixel) Spektrometer (Avantes, AvaSpec-2048 SPU, 200-1100 nm)

aufgenommen, in Abb. 25 ist das Platinspektrum zu sehen. Unter der Annahme eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts (local thermal equilibrium, LTE) wurde die Temperatur des Plasmas abgeschätzt.

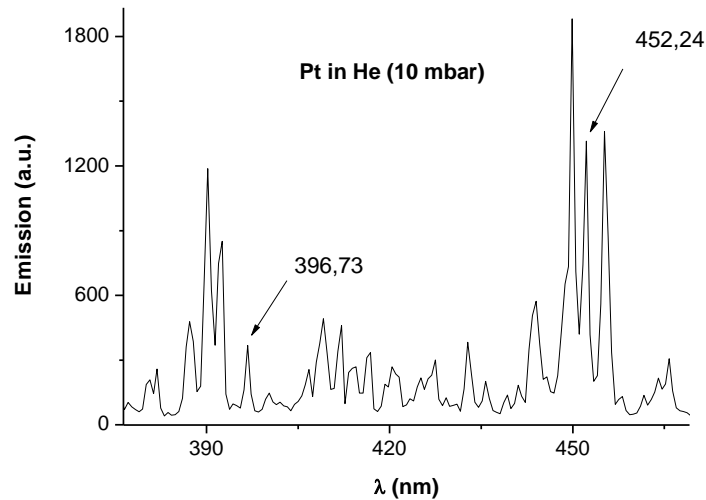


Abb. 25: Emissionsspektrum des Platins in He-Puffergasatmosphäre. Identifizierung der Emissionlinie nach [105, 106].

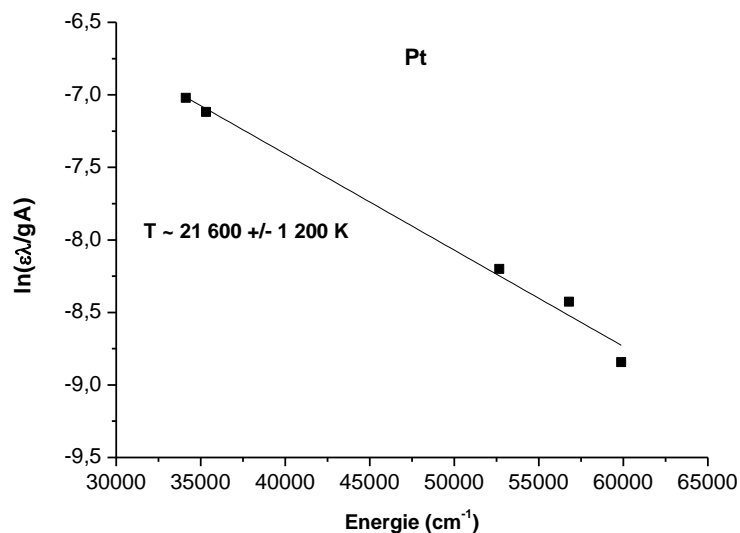


Abb. 26: Boltzmann-Plot für neutrale Platin-Atome mit aus dem Plot abgeleitetem Wert für die Plasmatemperatur unter Annahme eines lokalen thermischen Gleichgewichts (local thermal equilibrium, LTE). Identifizierung der Emissionlinie nach [105, 106].

Zur Entstehung eines LTE im Plasma muss die Elektronendichte hoch genug sein, so dass die Kollisionsrate den Wert der Emissionsrate übersteigt. In diesem Fall stimmt die sogenannte Anregungstemperatur mit der elektronischen Temperatur überein. Dieses ergibt sich aus der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen (Maxwell-Verteilung) [107].

Während der Laserablation wird durch den Energieeintrag von 2 GW/cm^2 ein Plasma erzeugt. Das Plasma setzt sich aus freien Elektronen, Ionen und Atomen aus dem Targetmaterial und dem eingesetzten Puffergas zusammen.

Im Fall des LTE ist die Besetzung der Energieniveaus für neutrale Teilchen im Plasma durch die Boltzmann-Verteilung (Gl. 63) gegeben [107, 108]:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q(T)} \quad (\text{Gl. 62})$$

wobei N_i , g_i und E_i für die Besetzung, Entartung (a-dimensional) und Energie in Joule, des energetisch höheren Zustands i stehen und N die Teilchenanzahldichte ist, k ist die Boltzmann Konstante (JK^{-1}), T ist die elektronische Temperatur in Kelvin und $Q(T)$ ist die Zustandssumme. Die Emissivität ε_{ij} (Wm^{-3}) für einen bestimmten Übergang eines neutralen Atoms im Plasma kann unter Anwendung von Gleichung (Gl. 64) beschrieben werden als:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} A_{ij} \frac{N}{Q(T)} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (\text{Gl. 63})$$

Hier ist h die Planck-Konstante (Js), c die Lichtgeschwindigkeit (ms^{-1}), λ_{ij} ist die Wellenlänge des Übergangs und A_{ij} ist die Übergangswahrscheinlichkeit. Bei Anwendung des natürlichen Logarithmus erhält man aus Gleichung 64:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{ij} \lambda_{ij}}{g_i A_{ij}}\right) = -\frac{E_i}{kT} + \ln\left(\frac{h c N}{Q(T)}\right) \quad (\text{Gl. 64})$$

Aus dieser Gleichung lässt sich ein Boltzmann-Plot darstellen, der die Berechnung der Plasmatemperatur aus der Steigung ermöglicht (vgl. Abb. 26). Die resultierende Boltzmann-Darstellung für neutrale Atome basierend auf Gleichung (Gl. 65) ist in Abb. 26 gezeigt. Die Plasmatemperatur für Platin konnte aus dem linearen Fit der Boltzmann-Darstellung berechnet werden ($R^2=0.987$) und beträgt $21600 \pm 1200 \text{ K}$.

Die berechnete Temperatur entspricht einer Clusterenergie von etwa 2 eV/Atom. Aus diesem Wert lässt sich ableiten, dass die Wechselwirkung zwischen Cluster und Substrat Oberfläche der Modellvorstellung der *pinned Cluster* entspricht [109-111]. Die Form der *pinned Cluster* ändert sich durch den Energieeintrag bei Aufprall auf die Substratoberfläche (vgl. Abb. 24). Die Clustergröße bleibt durch die ‚Verankerung im Substrat‘ erhalten. Die Form der Cluster konnte durch STM-Untersuchungen beschrieben werden.

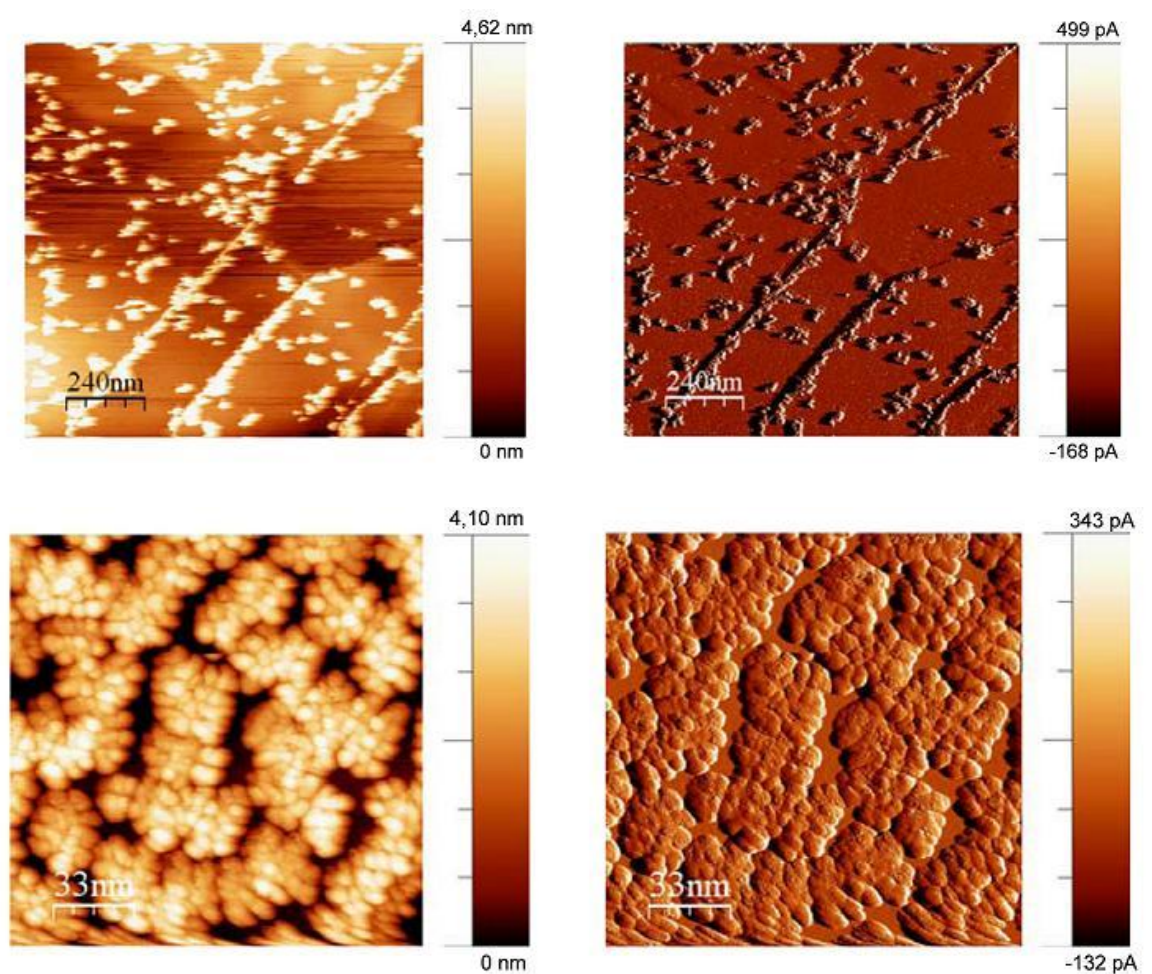


Abb. 27: STM-Bilder von Pd-Nanopartikeln durch PLD auf Graphit (HOPG) aufgetragen, Laserenergie $E=280$ mJ, Laserpulse 5 bzw. 20 (untere Bilder), Tunnelparameter: $U_T=-0,5$ V, $I_T=0,5$ nA. Linke Bilder aufgenommen im CCM, rechte Bilder im CHM.

Die so an der Oberfläche immobilisierten Cluster weisen eine erhöhte Sinterstabilität auf. Mittels temperaturabhängiger STM-Untersuchungen wurde ein nur geringes Clusterwachstum auf der Si(111)-Oberfläche beobachtet.

Abb. 27 zeigt Palladiumcluster, die bei einem Heliumpuffergasdruck von 1 mbar auf HOPG (hoch orientierter pyrolytischer Graphit, highly oriented pyrolytic graphite) deponiert wurden. Dabei wurde die Menge der deponierten Cluster durch die Anzahl der Laserpulse variiert. Bei weiterer Verringerung des Puffergasdrucks wird das Clusterwachstum im Plasma herabgesetzt und es kommt zu einer filmartigen Bedeckung des Substrates (vgl. Abb. 28). Hier ist ein schichtartiges Wachstum durch kleinste Cluster und Atome anzunehmen [85].

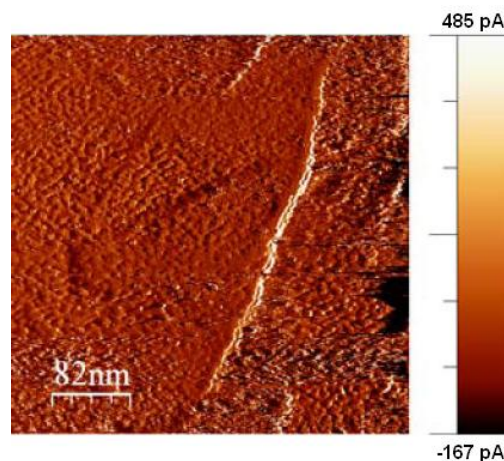


Abb. 28: Pd-Cluster auf Graphit (HOPG), $p_{\text{He}}=0.01$ mbar, 20 Laserpulse, $E=200$ mJ, Tunnelparameter: $U_T=0,2$ V, $I_T=0,5$ nA (Constant current mode, CCM). Die Abbildung zeigt die Ausbildung eines dünnen Films aus deponierten Clustern [96].

Die auf Trägeroxiden deponierten Nanopartikel wurden mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Philips CM12) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV analysiert. Zur Probenpräparation wurden die auf CeO_2 geträgerten Nanopartikel in Methanol suspendiert. Die Kohlenstoffgitter zur TEM-Präparation wurden in die Suspension getaucht und anschließend getrocknet.

Abb. 29 zeigt TEM-Bilder von Platinnanopartikel, die auf CeO_2 deponiert wurden. Die Platinnanopartikel liegen teilweise vereinzelt, oder in Form von kleineren, lockeren Agglomeraten vor und sind zum größten Teil in engem Kontakt mit dem Trägeroxid. Die beobachteten Agglomerate sind typische für über die PLD hergestellte, nicht geträgerte Nanopartikel [112, 113]. In Abb. 29 b) ist die Anbindung der Nanopartikel an das Trägeroxid sehr gut zu erkennen und entspricht der Modellvorstellung der *pinned cluster*, wie sie zuvor in Abb. 24 beschrieben wurde.

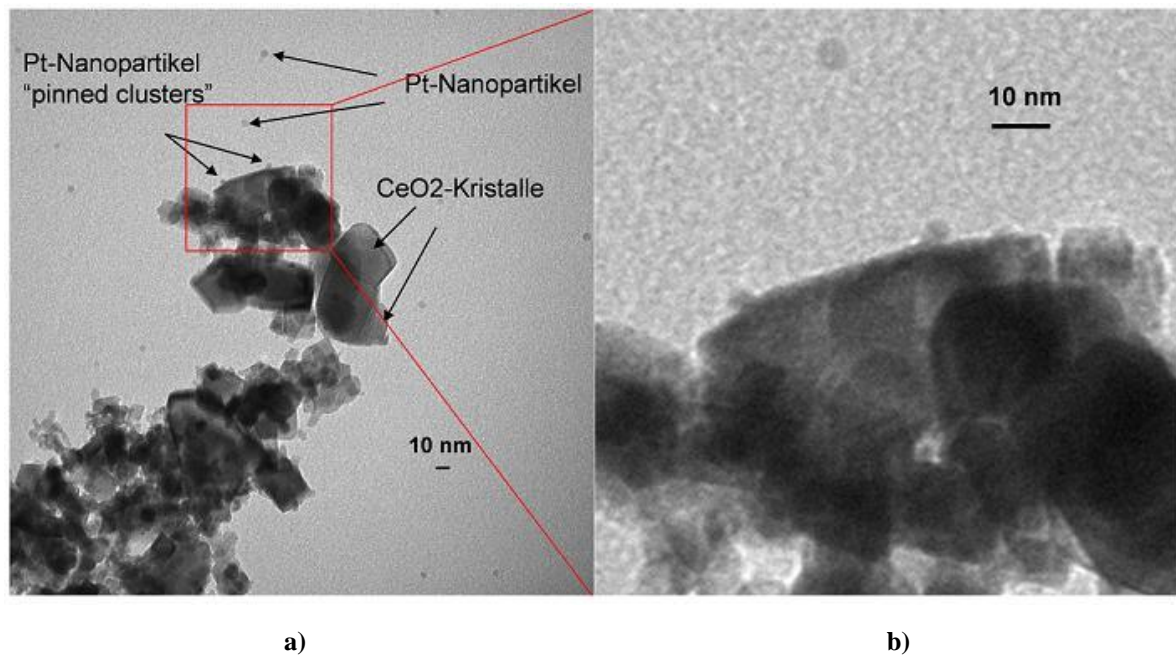


Abb. 29 TEM-Bilder von Pt-Nanopartikeln auf CeO₂ a) 420x420 nm, b) 100x100 nm Ausschnitt von a) Ablationsparameter: He Puffergas bei 10 mbar. Zu erkennen ist die Gestalt der Nanopartikel und ihre Anbindung an das Trägeroxid.

4.1.1 Verwendete Trägermaterialien

Dieser Abschnitt liefert einen Überblick über die verwendeten Trägermaterialien, die in den weiteren Untersuchungen mit Metallnanopartikel kombiniert (siehe Kap. 4.1.2 und 4.1.3) und bezüglich ihrer Aktivität betrachtet werden (siehe Kap. 4.2, 4.3 und 4.4).

Eigenschaften wie eine hohe Sinterbeständigkeit, die für eine spätere Anwendung relevant sind, werden hier noch nicht betrachtet, da sie erst im Upscaling bzw. in Verbindung mit der Washcoatentwicklung materialwissenschaftlich sinnvoll bearbeitet werden können.

Die Eigenschaften der Trägeroxide sind für die Katalysatorgesamtformulierung essentiell. Die Auswahl geeigneter Trägeroxide wird bestimmt durch ihre intrinsischen Eigenschaften und die Wechselwirkung mit den aktiven Elementen (Metallen). Die Funktion des Trägermaterials ist es unter anderem, große Oberflächen bereit zu stellen und die aktive Phase zu stabilisieren.

Des Weiteren können Trägeroxide auch selbst katalytisch aktiv sein, oder in Wechselwirkung mit dem aktiven Metall die katalytische Aktivität beeinflussen.

Trägermaterialien, wie Cerdioxid, die über eine reversible Sauerstoffspeicherfähigkeit verfügen haben in der Nachbehandlung von Emissionen, z.B. im Dreiwegekatalysator, eine breite Anwendung gefunden [114-116]. Aufgrund ihrer Fähigkeit an der Oberfläche Sauerstoff bereitzustellen, sind sie allein, oder in Verbindung mit redox-aktiven Metallen, interessante Komponenten für die Formulierung von Oxidationskatalysatoren [117].

In Tabelle 4 sind die verwendeten Trägeroxide und ihre Partikelgrößenverteilung aufgeführt.

Tabelle 4: Übersicht der unterschiedlichen oxidischen Trägermaterialien

Trägermaterial	Hersteller	Partikelgröße	Information
CeO ₂ (fein)	Alfa Aesar	90-150 nm (SEM)	-
CeO ₂ (nano)	Degussa (AdNano Ceria 50)	100-200 nm (SEM)	-
CeO ₂ (grob)	Alfa Aesar	0.1 – 1 µm	-
TiO ₂	IVG (Duisburg-Essen)	< 20 nm (TEM)	-
SnO ₂	IVG (Duisburg-Essen)	< 20 nm (TEM)	-
Fe ₂ O ₃ (1)	IVG (Duisburg)	<50nm (SEM)	7000 C/500 mbar
Fe ₂ O ₃ (2)	IVG (Duisburg)	<50nm (SEM)	9000 C/500 mbar
Fe ₂ O ₃ (3)	IVG (Duisburg)	<50nm (SEM)	6000 C/250 mbar
Fe ₂ O ₃ (4)	IVG (Duisburg)	<50nm (SEM)	5000 C/150 mbar

Die bereitgestellten Oxide wurden über Flammenprozesse hergestellt. Der Flammenprozess zur Herstellung der Eisenoxide, des Titandioxids und des Zinnoxids ist in der Literatur beschrieben [118, 119]. Cerdioxid wurde von verschiedenen Herstellern untersucht. Das nanoskalige Cerdioxid der *Evonik-Degussa* [120] wurde im Rahmen der hier vorliegenden Untersuchungen bevorzugt verwendet.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte für zwei unterschiedliche Cerdioxide, CeO₂ „fein“ und „nano“ (vgl. Tabelle 4) die gleiche Fluoritstruktur (Fm3m, fcc, Cerianite-Struktur, vgl. Abb. 30).

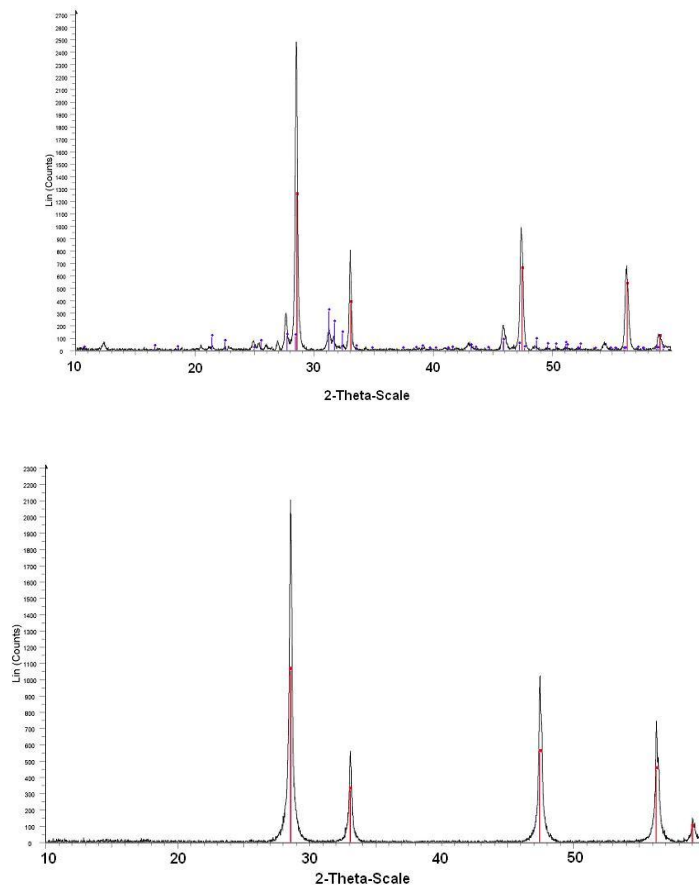


Abb. 30: elektronenmikroskopische Aufnahme (SE-Kontrast) und XRD Ergebnisse zur Strukturbeschreibung der Trägeroxide: CeO₂ „grob“ „Cerianite“ Struktur mit einem geringen Anteil an „Britholite“ (oben); CeO₂ „fein“ and „nano“ reine „Cerianite“ Phase (unten).

Zur Eignung für Aktivitätsmessungen im Strömungsreaktor wurde das als Trägermaterial eingesetzte CeO₂ (AdnanoCeria 50) zuvor granuliert, da das Nanopulver für die Untersuchung im Strömungsreaktor ungeeignet war. Das granuliert Material weist im Vergleich zum Nanopulver eine unveränderte spezifische Oberfläche (nach BET) auf. Das hergestellte Granulat wurde in Siebfractionen aufgeteilt. Für die Untersuchungen wurde die Fraktion mit einer Teilchengröße $300 \mu\text{m} < x < 600 \mu\text{m}$ ausgewählt (vgl. Abb. 31).

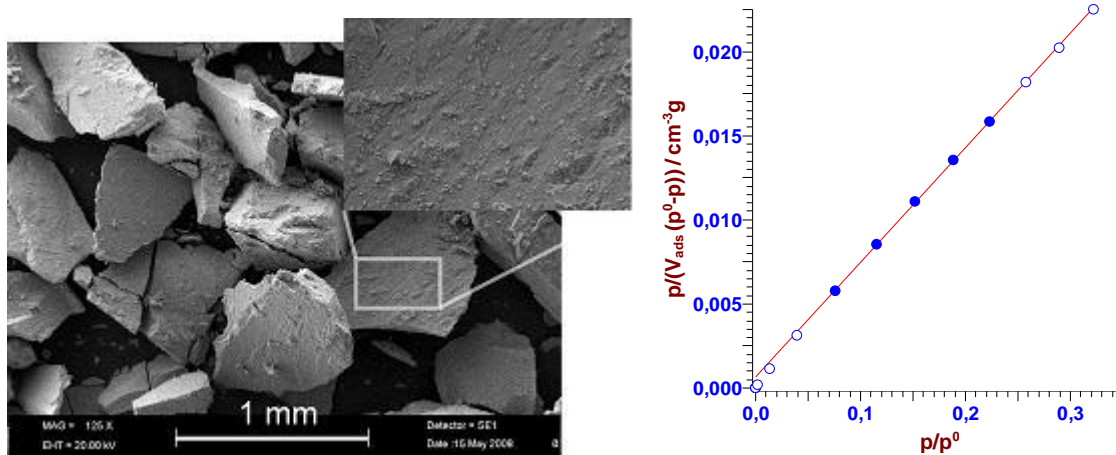


Abb. 31: Elektronenmikroskopische Aufnahme (Detektor: SE, Vergrößerung: 125x, U=20.00 kV) von granuliertem CeO₂ mit einer BET Oberfläche von ~ 58 m²/g (links); BET-Isotherme (rechts)

4.1.2 Herstellung geträgerter Platingruppenmetall-Katalysatoren

Monometallische und bimetallischen Targets aus der Gruppe der Platinmetalle wurden genutzt, um entsprechende geträgerte Katalysatoren herzustellen. Über den Laserablationsprozess wurden die Metalle als Nanopartikel direkt auf dem Trägermaterial abgeschieden. Die Prozessparameter wurden für die erste Probengeneration, die mittels IR-Thermographie untersucht wurde (siehe Kap. 4.2), und für die Untersuchung der Rußoxidation (Siehe Kap. 4.3) weitgehend konstant gehalten. In den Untersuchungen zur katalytischen Propanoxidation im Strömungsreaktor (siehe Kap. 4.4) wurden, unter Verwendung unterschiedlicher Puffergasdrücke, Metallpartikel in einem Größenbereich von 1 bis 20 nm hergestellt. Die hergestellten geträgerten Katalysatoren sind mit Angabe des verwendeten Puffergases und Puffergasdruckes in Tabelle 5 aufgeführt.

Am Beispiel der Cerdioxid geträgerten Platinkatalysatoren wurden XPS-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration der Edelmetalle durchgeführt. In Tabelle 6 sind die Oberflächenkonzentrationen des Platins in At.% angegeben. Die gefundenen Oberflächenkonzentrationen von Platin entsprechen ungefähr dem Verhältnis der Gesamtbeladungen in Gew.%. Bei einer Platinbeladung von 1 Gew.% wird eine Pt-Oberflächenkonzentration von etwa 25 At.% festgestellt, bzw. 3 At.% bei einer Beladung von 0.1 Gew.%. Der relativ zur Gesamtbeladung höhere Wert der Oberflächenkonzentration an Platin bei geringerer Gesamtbeladung kann möglicherweise

auf teilweise Überlagerung der Platinpartikel bei hoher Gesamtbeladung zurückgeführt werden.

Tabelle 5: Übersicht der über Laserablation hergestellten geträgerten Katalysatoren mit den verwendeten Puffergasdrücken

Trägeroxid	Metall	Puffergas: mbar	Trägeroxid	Metall	Puffergas: mbar
CeO ₂ (f)	Rh	He, 10	Fe ₂ O ₃ (4)	Pt /Pd	He, 10
CeO ₂ (n)	Rh	He, 10	Fe ₂ O ₃ (1)	Pt /Rh	He, 10
CeO ₂ (g)	Rh	He, 10	Fe ₂ O ₃ (2)	Pt /Rh	He, 10
CeO ₂ (f)	Pt	He, 10	Fe ₂ O ₃ (3)	Pt /Rh	He, 10
CeO ₂ (n)	Pt	He, 10	Fe ₂ O ₃ (4)	Pt /Rh	He, 10
CeO ₂ (f)	Pt /Rh	He, 10	CeO ₂ (g)	Pt/Pd	He, 10
CeO ₂ (n)	Pt/Rh	He, 10	CeO ₂ (f)	Pt/Pd	He, 10
TiO ₂	Pt /Rh	He, 10	CeO ₂ (g)	Pd	He, 10
TiO ₂	Rh	He, 10	CeO ₂ (f)	Pd	He, 10
TiO ₂	Pt/Pd	He, 10	CeO ₂ (g)	Pd	He, 2
SnO ₂	Pt /Rh	He, 10	CeO ₂ (f)	Pd	He, 2
SnO ₂	Pt /Pd	He, 10	CeO ₂ (g)	Rh	He, 10
SnO ₂	Pt /Pd	He, 10	CeO ₂ (f)	Rh	He, 10
Fe ₂ O ₃ (1)	Pt /Rh	He, 10	CeO ₂ (g)	Pt	He, 10
CeO ₂ (f)	Pt/Rh	HeH ₂ , 10	CeO ₂ (f)	Pt	He, 10
Fe ₂ O ₃ (1)	Pt /Pd	He, 10	CeO ₂ (n)	Pt/Pd	He, 10
Fe ₂ O ₃ (2)	Pt /Pd	He, 10			
Fe ₂ O ₃ (3)	Pt /Pd	He, 10			

Der Oxidationszustand des Cer wurde durch die Struktur der Ce-3d-Signale charakterisiert. Die Spektren der mit Platin beladenen Proben weisen im Vergleich zum reinen Cerdioxid keine wesentlichen Unterschiede auf, es wurde bei den Proben die typische Struktur für Ce(IV) in CeO₂ gefunden.

Tabelle 6: XPS-Analyse aus einem Übersichtsspektrum mit der Elementkonzentration in Atomprozent der obersten 5-10nm¹

Proben	Ce 3d in At.%	% O 1s in At.%	Pt 4f in At.%
CeO ₂ + 1Gew. % Pt	11,9	63,5	24,6
CeO ₂ + 0,1Gew. % Pt	18,5	78,2	3,3
CeO ₂	38,1	61,9	-

4.1.3 Herstellung geträgerter Übergangsmetall-Katalysatoren

Ausgehend von einem im Hochdurchsatz durchgeführten Pre-Screenings an der Universität des Saarlandes [94], erfolgte die Auswahl der Targets bzw. Targetzusammensetzung für die Nanopartikelherstellung über die PLD.

In dem Pre-Screening wurden mehr als 450 binäre und ternäre Elementkombinationen über einen Sol-Gel Prozess synthetisiert [94] und im Hochdurchsatz unter Einsatz der IR-Thermografie bezüglich ihrer relativen katalytischen Aktivitäten bewertet [94].

Die monometallischen und bimetalischen Targets der Nichtedelmetalle wurden genutzt, um entsprechend geträgerte Katalysatoren herzustellen. Über den Prozess der gepulsten Laserdeposition wurden die Metalle als Nanopartikel direkt auf dem Trägermaterial abgeschieden. Als Trägermaterialien wurden ZrO₂, CeO₂, Fe₂O₃, und Al₂O₃ verwendet. Die Auswahl der Trägeroxid-Metallpartikel-Kombinationen erfolgte aus den besten Ergebnissen des Pre-Screenings.

Diese Materialien wurden in der thermogravimetrischen Analyse (vgl. 3.3) auf ihre Aktivität in der katalytischen Rußoxidation untersucht (vgl. 4.3). Die aktivsten Metalle wurden als Targets zur Präparation geträgerter Katalysatoren über die Laserablation eingesetzt. Die Metallbeladung des Trägeroxids wurde relativ gering gewählt. Die Beladung bezieht sich zwar auf die Gesamtmasse des Katalysators, verfahrensbedingt werden die aktiven Metalle jedoch auf der Oberfläche deponiert. Dadurch ist eine gute Bedeckung der Oberfläche mit Nanopartikel bereits bei geringen Beladungen gewährleistet

¹ Messungen durchgeführt durch nanoAnalytics, Heisenbergstraße 11, 48149 Münster; Gerät: ESCALAB 250 der Fa. Thermo VG Scientific, Anregung durch monochromatische Röntgenstrahlung Al K α (15 kV, 150 W, 500 μ m Spotgröße), Referenz über C1 Signal bei 285 eV. Pass Energie für Übersichtsspektren 80eV für Detailspektren 30 eV.

und die Möglichkeit, dass die zu erwartenden Metall-Trägeroxid-Wechselwirkungen überlagert werden, wird vermieden. CeO_2 , ZrO_2 oder Mischungen davon werden als Trägeroxide, besonders wegen ihrer Sauerstoffspeicherfähigkeit (Ionenleitfähigkeit) im Dreiwegekatalysator eingesetzt [26]. Diese Fähigkeit wird ebenfalls für die katalytische Rußoxidation genutzt [107, 111, 112].

Tabelle 7: ZrO_2 geträgerte Übergangsmetallkatalysatoren mit den verwendeten Puffergasdrücken

Trägeroxid	ÜM Komponente in Gew. %	Puffergas / Gasdruck in mbar
ZrO_2	Cu, 0.5 wt.-%	He, 10
ZrO_2	Cu, 0.25 wt.-% + Fe, 0.25 wt.-%	He, 10
ZrO_2	Fe, 0.5 wt.-%	He, 10
ZrO_2	Nb, 0.5 wt.-%	He, 10
ZrO_2	Mo, 0.5 wt.-%	He, 10
ZrO_2	V, 0.5 wt.-%	He, 10
ZrO_2	W, 0.5 wt.-%	He, 10

Die Herstellung CeO_2 (n) geträgerter Katalysatoren (vgl. Tabelle 9) erfolgte unter einem Puffergasdruck von 10 mbar in Helium. Das hier verwendete CeO_2 (n) hatte eine spezifische Oberfläche von $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

Al_2O_3 ist ein sehr verbreitetes Trägeroxid, das primär zur Bereitstellung großer Oberflächen genutzt wird, da es selbst nicht redoxaktiv ist. Al_2O_3 geträgerte Proben wurden daher als Referenzproben hergestellt und mit untersucht.

Tabelle 8: Al_2O_3 geträgerte Katalysatoren mit den verwendeten Puffergasdrücken

Trägeroxid	ÜM Komponente in Gew. %	Puffergas / Gasdruck in mbar
Al_2O_3	CoCr, 0.5 wt.-%	He, 10
Al_2O_3	CoCr, 5 wt.-%	He, 10

Tabelle 9: CeO₂ geträgerte Übergangsmetallkatalysatoren mit den verwendeten Puffergasdrücken

Trägeroxid	ÜM Komponente in Gew.%	Puffergas / Gasdruck in mbar
CeO ₂	Fe, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	Cu, 0.25 wt.-% + Fe, 0.25 wt.-%	He, 10
CeO ₂	Cu, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	Nb, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	Mo, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	V, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	Fe, 0.5 wt.-%	20% O ₂ , 80%He, 10
CeO ₂	Cu, 0.5 wt.-%	20% O ₂ , 80%He, 10
CeO ₂	W, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	CoCr, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	Co, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	Cr, 0.5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	CoCr, 5 wt.-%	He, 10
CeO ₂	FeCrCo, 0.5 wt.-%	He, 10

Die Herstellung Fe₂O₃ geträgerter Katalysatoren (vgl. Tabelle 10) erfolgte unter einem Puffergasdruck von 10 mbar in Helium. Fe₂O₃ geträgerte Katalysatoren werden in der Abgasnachbehandlung vor allem mit der Reduktion der Stickoxide in Verbindung gebracht. In der Industrie werden Eisenkatalysatoren unter anderem für die Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff verwendet.

Tabelle 10: Fe₂O₃ geträgerte Katalysatoren mit den verwendeten Puffergasdrücken

Trägeroxid	ÜM Komponente in Gew.%	Puffergas / Gasdruck in mbar
Fe ₂ O ₃ (1)	CoCr, 0.5 wt.-%	He, 10
Fe ₂ O ₃ (1)	Co, 0.5 wt.-%	He, 10
Fe ₂ O ₃ (1)	Cr, 0.5 wt.-%	He, 10

4.2 Katalysatorscreening mittels IR-Thermographie

Das Hochdurchsatztesten der über PLD hergestellten Proben hinsichtlich ihrer relativen Reaktionswärmen erfolgte durch die Integration über die individuellen Probenareale und die anschließende Quantifizierung der Reaktionswärmen. Die Untersuchung mittels ecIRT wurde sequentiell in fünf verschiedenen Gasatmosphären, beginnend mit der höchsten Sauerstoffkonzentration, durchgeführt (vgl. Tabelle 11) und durch einen finalen Schritt zur Reoxidation der Katalysatorbibliothek in synthetischer Luft ohne Anwesenheit von Stickoxiden abgeschlossen.

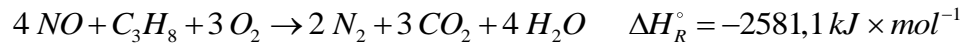
Tabelle 11: Verschiedenen Gasatmosphären für die ecIRT mit Kurzbezeichnungen

Kurzbezeichnung	Gaszusammensetzung	Flussrate ml/min	Temperatur °C
HCNO20O2	N ₂ 79,4 Vol.-%; NO 0,2 Vol.-%; O ₂ 20 Vol.-%; Propan 0,4 Vol.-%	50	300
HCNO5O2	N ₂ 94,4 Vol.-%; NO 0,2 Vol.-%; O ₂ 5 Vol.-%; Propan 0,4 Vol.-%	50	300
HCNO1O2	N ₂ 98,4 Vol.-%; NO 0,2 Vol.-%; O ₂ 1 Vol.-%; Propan 0,4 Vol.-%	50	300
HCNO	N ₂ 99,4 Vol.-%; NO 0,2 Vol.-%; Propan 0,4 Vol.-%	50	300
HC20O2	N ₂ 79,6 Vol.-%; O ₂ 20 Vol.-%; Propan 0,4 Vol.-%	50	300

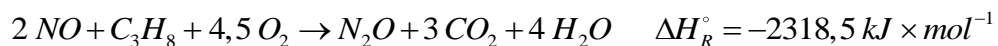
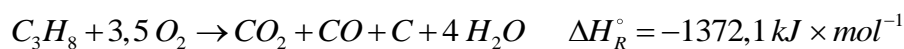
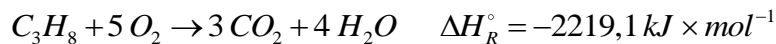
Durch die unterschiedlichen Gasatmosphären ist es prinzipiell möglich, auch ohne konventionelle Messungen bereits einzelne Beiträge aus den verschiedenen Reaktionen voneinander zu separieren und abzuschätzen.

Die beobachteten Temperaturdifferenzen wurden nach ihrer Höhe in der jeweiligen Gasatmosphäre sortiert und die Katalysatoren anhand ihres ΔT -Werts bewertet. Neben der Hauptreaktion, der Totaloxidation von Propan, sind Nebenreaktionen bei der Bewertung der beobachteten Wärmeemissionen zu berücksichtigen. Die Reaktionen sind nachfolgend mit beispielhaften Nebenreaktionen angegeben. Anhand der Standardreaktionsenthalpien ΔH_R° können die Exothermien der Reaktionen in Relation zueinander gebracht werden.

Hauptreaktion:



Nebenreaktionen (beispielhaft) :



4.2.1 Platingruppenmetalle

Die hergestellten geträgerten Platingruppenmetall-Katalysatoren (siehe Tabelle 5) wurden über die ecIRT bezüglich ihrer katalytischen Aktivität getestet.

Cerdioxid und Titanoxid in Verbindung mit Platin bzw. Platin/Palladium zeigen im Vergleich die höchsten gemessenen Emissivitäten (vgl. Abb. 32). Die über alle Eduktgase gemittelten Emissivitäten der CeO₂-geträgerten PGM Katalysatoren nehmen in der Reihenfolge CeO₂/Pt/Rh < CeO₂/Pt/Pd < CeO₂/Pt zu (vgl. Abb. 32). Die weiteren Trägeroxide Eisen(III)oxid und Zinn(IV)oxid (vgl. Tabelle 4) sind vergleichsweise inaktiv. Die Thermographie-Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass bei gleicher Edelmetallbeladung, zum Beispiel Platin/Palladium, das Trägeroxid einen deutlichen Einfluss auf die Emissivität der Gesamtformulierung hat (vgl. Abb. 32) hat.

Für CeO₂ geträgerte Palladiumcluster wurden Proben mit unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße hergestellt. Diese zeigen eine Sensitivität bezüglich der Partikelgröße in der untersuchten Propanoxidation (vgl. Abb. 33). Die Proben mit einer Partikelgröße von etwa 4 nm zeigen vergleichsweise höhere Emissivitäten in der ecIRT.

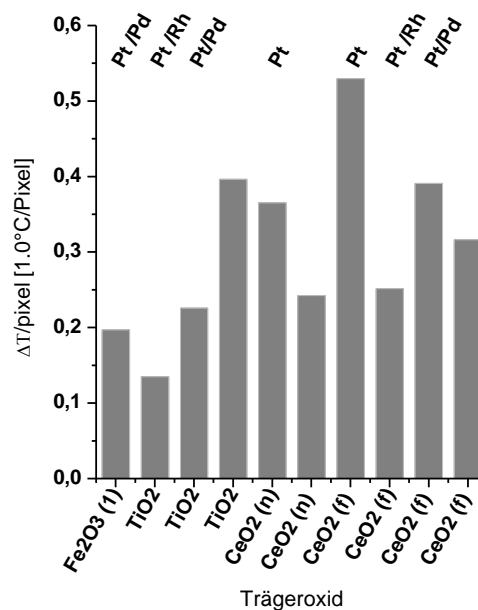


Abb. 32: Übersicht der aktivsten Trägeroxiden pur bzw. mit einer Platingruppenmetall-Beladung von 1 Gew.%. Ergebnisse des Primärscreenings (ec-IRThermographie). Gemittelt über alle Edukt-Gasgemische (vgl. Tabelle 11).

Die in Abb. 33 angegebenen Emissivitäten sind über alle Eduktgaszusammensetzungen gemittelt. Betrachtet man die Ergebnisse für die einzelnen Eduktgase bezüglich der Pd-Partikelgrößen, so ist die Emissivität während der unterschiedlichen Reaktionen nicht in gleichem Maße sensibel. Für die Messung mit dem Eduktgas HCNO, d.h. ohne Sauerstoff, wurde die höchste Emissivität gemessen, das heißt der Pd/CeO₂ Katalysator scheint für die direkte Reduktion des NO mit C₃H₈ eine hohe Aktivität aufzuweisen. Hierbei war die Emissivität für größere Pd-Cluster geringfügig höher. Für die Eduktgase mit Sauerstoffanteil sind die Emissivitäten gegenüber der Messungen mit HCNO wesentlich geringer (~Faktor 5). Hier zeigen allerdings kleinere Pd-Partikelgrößen etwas höhere Emissivitätswerte. Mit steigendem Sauerstoffvolumenanteil in den Eduktgasen, die NO enthalten, wird die Emissivität der Pd/CeO₂-Proben geringer.

In Abb. 34 sind die Emissivitäten der auf CeO₂ geträgerten Platingruppenmetallpartikel für die verschiedenen Eduktgasmischungen gezeigt. Die Aktivität der Pt/CeO₂ Proben steigt mit Zunahme des Sauerstoffanteils im Eduktgas. Bei der bimetallischen PtPd/CeO₂-Probe wird eine mit der Pt/CeO₂-Probe vergleichbare Emissivität bei geringer Sauerstoffkonzentration (1 Vol.%) beobachtet (vgl. Abb. 34c). Die Pt/Rh Proben zeigen für sämtliche Eduktgaszusammensetzung geringere Emissivitäten, ausgenommen der

Eduktgaszusammensetzung HCNO1O2. Hier zeigt sich eine erhöhte Aktivität (vgl. Abb. 34c).

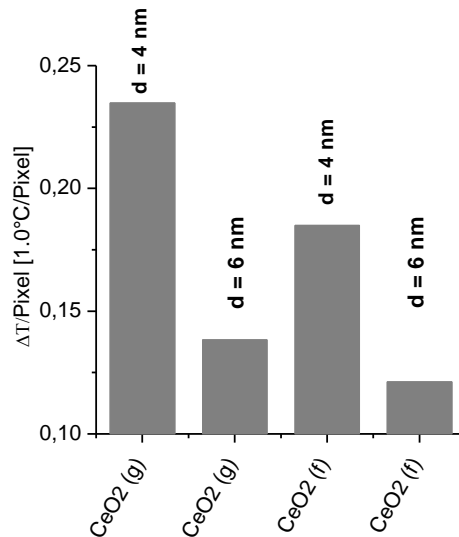


Abb. 33: Einfluss der Clustergrößenverteilung bzw. der mittleren Clustergröße d auf die Aktivität: von geträgerten Palladiumcluster mit einer mittleren Größe von 4 nm bzw. 6 nm auf CeO₂ mit unterschiedlichen Mikrostrukturen. Dargestellt ist die gemittelte Aktivität über alle Eduktgase (vgl. Tabelle 11).

Zusammenfassend kann man aus den beschriebenen IR-Thermographiemessungen eine starke Wechselwirkung zwischen Trägeroxid und aktiven Elementen, bzw. einen starken Einfluss des Trägeroxids annehmen.

Weiterhin deutet sich an, dass die mittlere Partikelgröße der Metalle ein Faktor ist, der die Aktivität stark beeinflusst. Diese Partikelgrößensensitivität ist abhängig vom betrachteten Gesamtsystem, d.h. auch von den jeweiligen Reaktionsbedingungen, wie der Eduktgaszusammensetzung.

Der Informationsgehalt des ecIRT-Screeningverfahrens ist jedoch zu unspezifisch um eindeutige Korrelationen zu beschreiben, es können nur Tendenzen beschrieben werden [94]. Für eine genaue Aufklärung der Aktivität und Selektivität eines katalytischen Materials bedarf es weiterer Untersuchungen.

Für die Anwendung unter mageren Bedingungen, d.h. unter Sauerstoffüberschuss, werden die Platin und die bimetallischen Platin/Palladium-Systeme in weiteren konventionellen Messungen untersucht (siehe Kap. 4.4). Cerdioxid wurde in diesen Messungen als aktivstes Trägeroxid identifiziert und wird in weiteren Untersuchungen bevorzugt verwendet.

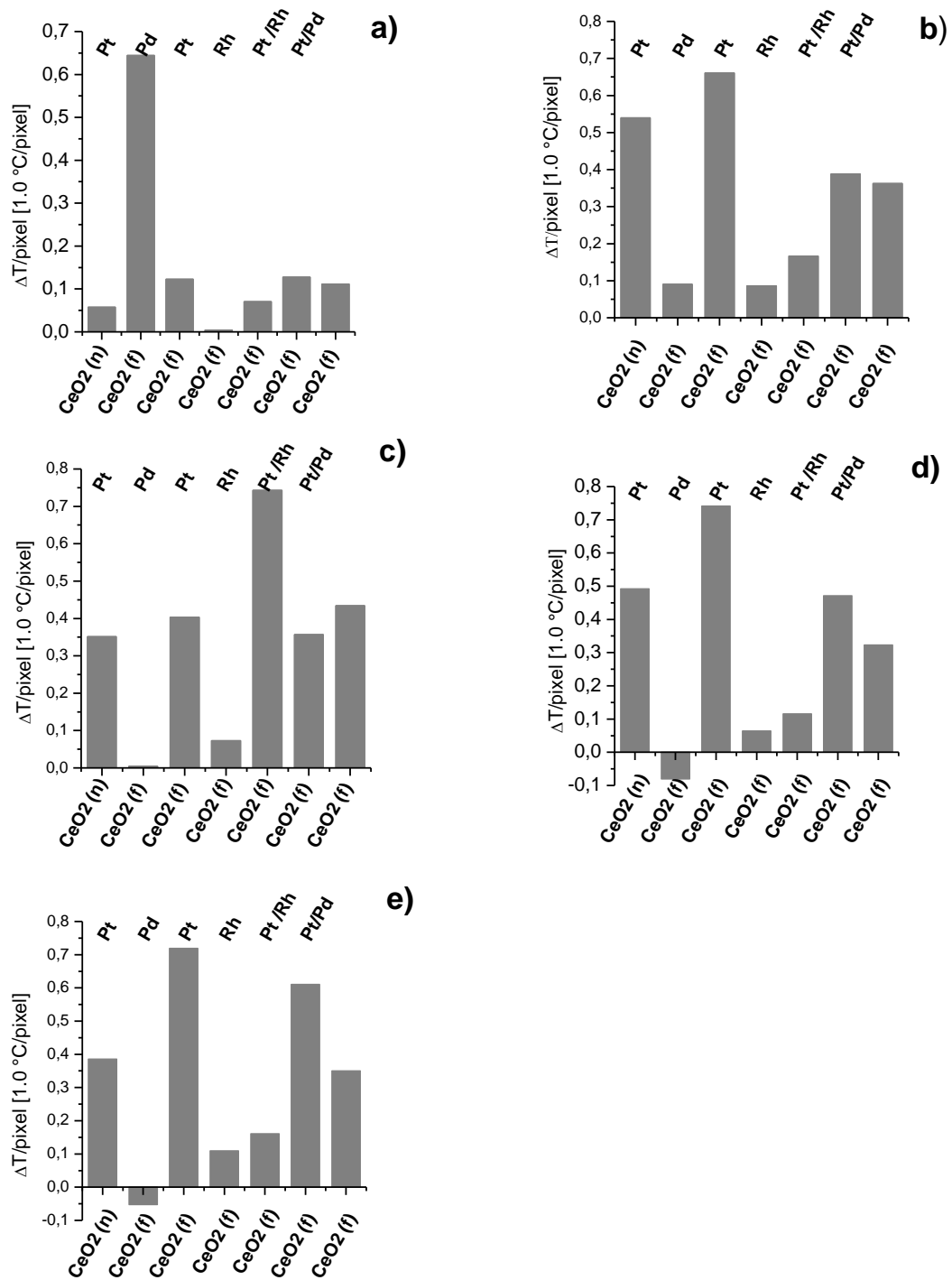


Abb. 34: Vergleich Cerdioxid getragener Platingruppenmetalle im Primärscreening (ec-IRT) unter verschiedenen Eduktgasgemischen (vgl. Tabelle 11). HC (Propan, 0,4 Vol.%), NO (Stickoxid, 0,2 Vol.%) und O_2 in verschiedenen Konzentrationen von 0-20 Vol.%. a) HCNO , b) HC_2O_2 , c) $\text{HCNO}_{10}\text{O}_2$, d) $\text{HCNO}_{50}\text{O}_2$, e) $\text{HCNO}_{20}\text{O}_2$. Die reinen Trägermaterialien sind mit aufgeführt.

4.2.2 Nichtedelmetalle

Für die Untersuchung geträgerter Nichtedelmetall-Katalysatoren mittels IR-Thermographie wurden mono-, bi-, und trimetallische Nanopartikel der Metalle Eisen, Cobalt und Chrom auf verschiedenen Trägeroxiden über die PLD deponiert. Die Proben und ihre Aktivitäten sind in Abb. 35 aufgeführt.

Die verwendeten Metalle bzw. Metallkombinationen zeigten in vorangegangenen thermogravimetrischen Untersuchungen zur katalytischen Rußoxidation hohe Aktivitäten [94, 121] (vgl. 4.3). Diese in der Rußoxidation als aktiv identifizierten Metalle bzw. Metallkombinationen wurden bezüglich ihrer Aktivität in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen weiter untersucht. Im Anschluss an das IR-Screening-Verfahren wurden die aktivsten Proben dann im konventionellen Strömungsreaktor näher analysiert (vgl. 4.4).

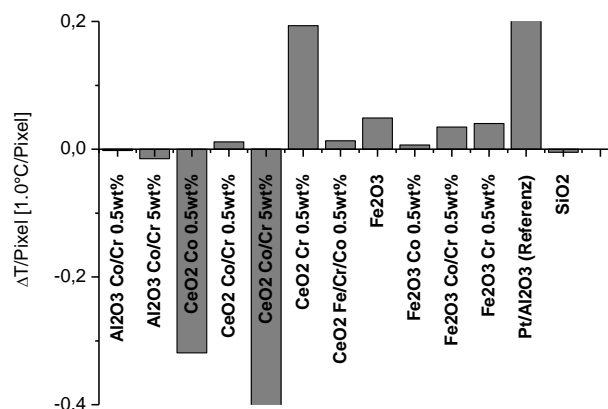


Abb. 35: Gesamtübersicht der Emissivitäten von Cobalt-, Chrom- und eisenhaltigen Katalysatoren, gemittelt über alle Gaszusammensetzungen. Eisen wurde hier in Form von Nanopartikeln und als Trägeroxid eingesetzt.

Die Cobalt-Proben zeigen bei den Messungen zum Teil Artefakte (negative Emissivitäten), die auf Redoxvorgänge des Katalysators zurückzuführen sein könnten. Im Vergleich zur Pt/Al₂O₃ Referenz zeigt die Zusammensetzung CeO₂/Cr bemerkenswerte Aktivitäten. Die Fe₂O₃ geträgerten Proben zeigen relativ geringe Emissivitäten. Im Vergleich zu den Al₂O₃ geträgerten Proben sind die Werte höher und möglicherweise auf die Aktivität des Trägermaterials zurückzuführen.

Aufgrund der Artefakte, die die Cobaltproben in der ecIRT zeigen ist keine eindeutige Gesamtbewertung des Versuches möglich. Aus den Ergebnissen und den Erkenntnissen aus den RuBoxidationsaktivitäten werden die Chrom- und Cobalt-Katalysatoren in weiteren Untersuchungen analysiert.

P. Rajagopalan [82, 122] suchte mittels einer Hochdurchsatz-Strategie edelmetallfreie Katalysatorformulierungen für die Propanverbrennung unter Anwesenheit von CO. Dazu wurde auf Basis von Sol-Gel-Formulierungen mehrere Generationen von Katalysatorformulierungen unter Verwendung der ecIRT getestet. Es wurden Katalysatoren mit der Zusammensetzung $Ce_{19}Ti_{49}Cr_{29}D_3$ (D=Sc, Si, Gd, Tm) als hochselektive und aktive Katalysatorformulierungen identifiziert. Auch Cobalt-haltige Formulierung zeigten in dem Screening hohe Aktivitäten.

K. Pokorná [123] und *Olong et al.* [124, 125] nutzten den Ansatz des Hochdurchsatzscreening mittels ecIRT zur Suche nach edelmetallfreien RuBoxidationskatalysatoren. Unter anderem identifizierten sie Alkali- und Erdalkali dotierte Mischoxide, auf Basis von Cobalt-, Mangan-, und Ceroxid als geeignete RuBoxidationskatalysatoren.

4.3 Thermogravimetrische Analyse zur katalytischen Rußoxidation

Motorruße und reale Abgase stellen für Laboruntersuchungen aufgrund der Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung von Betriebsparametern wie Kraftstoff und Motorlast ungeeignete Modellsubstanzen dar. Um reproduzierbare Ergebnisse zur Evaluierung der Katalysatoraktivität im Labor zu generieren, wurde ein Modellabgas, sowie ein Modellruß verwendet.

Die Thermogravimetrie (TGA) mit kombinierter Differenzieller-Thermoanalyse (DTA) stellt ein geeignetes Charakterisierungsverfahren für die Katalysatoruntersuchung zum Rußabbrand dar. Die Thermogravimetrie erlaubt in einfacher Weise die Bestimmung des T_{50} -Wertes, der Temperatur, bei der 50% des beigemengten Rußes umgesetzt worden sind. Analog sind die entsprechenden T_{20} , T_{75} oder T_{80} -Werte definiert. *Hensgen und Stöwe* [62] haben anhand der Thermogravimetrie-Kurven und des Kalorimetersignals verschiedene Ruß-Katalysatorkontakte untersucht. Dieses ist in Abb. 36 dargestellt.

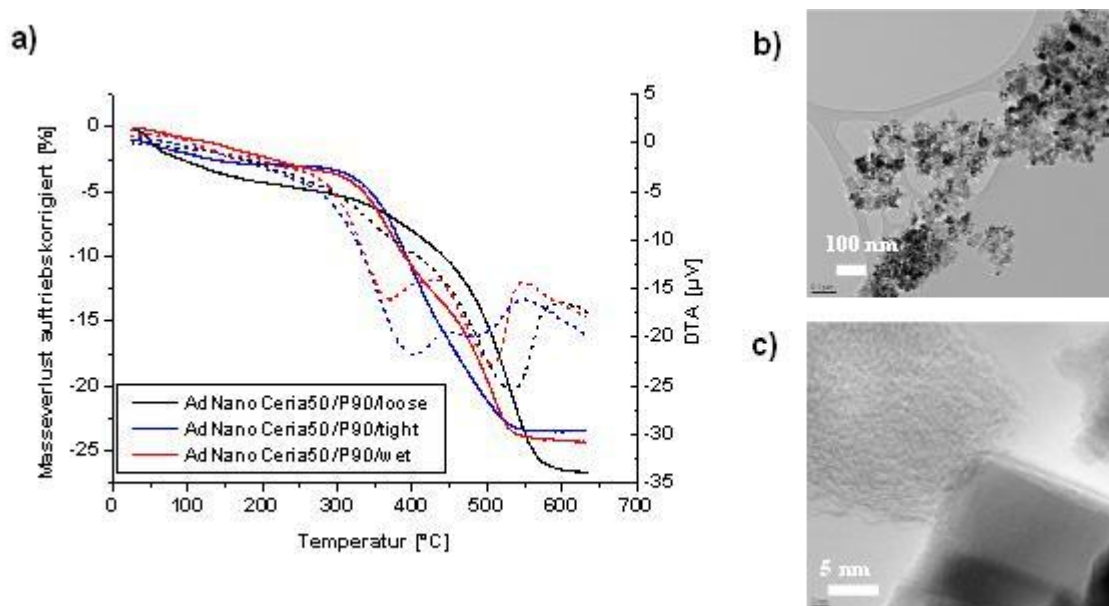


Abb. 36: a) Rußoxidationscharakteristik als Funktion des gewählten Ruß-Katalysatorkontakts in einer thermogravimetrischen Analyse. Gasmischung: 8 % O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂. Gesamtfluss 50 ml/min und Heizrate 2 °C/min [94]. TEM-Bilder CeO₂ (AdNanoCeria50, 60 m²/g) in Kontakt mit einem Modellruß im nassen Kontakt [62].

Anhand des Kalorimetersignals in Abb. 36 (gestrichelte Linien) ist die Qualität des Ruß-Katalysatorkontakts zu erkennen. Die beobachtete Doppelpeakstruktur kann durch

unterschiedlich engen Kontakt des Rußes mit dem CeO_2 erklärt werden. Ein solcher Ruß-Katalysatorkontakt ist für die Probe *AdnanoCeria50/P90/wet* in den TEM-Bilder in Abb. 36 a) und b) zu sehen. Die Partikel mit dem hohen Kontrast entsprechen dem CeO_2 . Der in [62] definierte Ruß-Katalysator-Kontakt lieferte den besten Kompromiss bezüglich der Anwendungsnähe und der Reproduzierbarkeit zwischen einem realen Kontakt, wie er in einem Partikelfilter vorliegt und einem engen Kontakt, wie er zum Beispiel durch Verpressen von Katalysator und Ruß hergestellt wird. Im Vergleich zu anderen in der Literatur [126] beschriebenen Kontakten, dem „losen“ Kontakt und dem „engen“ Kontakt, sind auch hier Abhängigkeiten von Versuchsparametern, wie z.B. dem verwendeten Lösungsmittel zu beobachten. Sie sind aber reproduzierbar zu gestalten. Alle beschriebenen Kontaktarten geben nur in begrenztem Maße die realen Verhältnisse in einem DPF wieder. Für die grundlegenden Arbeiten zur Materialentwicklung ist vor allem die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch konstante Versuchsparameter entscheidend.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden daher die Aktivitäten der Materialien in der katalytischen Rußoxidation anhand von TGA-Messungen, in dem in [62] beschriebenen „nassen Kontakts“, untersucht. Als Modelruß wurde für die vorliegenden Untersuchungen der Ruß P90 (Evonik-Degussa) mit einer mittleren Partikelgröße von 15 nm und einer Oberfläche von ca. $300 \text{ m}^2/\text{g}$ als Modellruß eingesetzt, da er den Partikelemissionen von Motoren der EU4 Norm recht nahe kommt. Für die Analysen wurden 10 mg des mit Ruß vermischten Katalysators der TGA-Apparatur vermessen. Als Modellabgas wurde eine definierte Gasmischung mit 8 % Sauerstoff, 250 ppm Stickoxid, 350 ppm Kohlenmonoxid, 50 ppm Kohlenwasserstoff in Stickstoff bei einem Gesamtfluss von 50 ml/min und einer Heizrate von $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ verwendet. Die Temperatur wurde kontinuierlich mit $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $700 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Anhand der auftriebskorrigierten Gewichtsverlustkurve konnte die katalytische Aktivität der untersuchten Materialien charakterisiert werden.

Aus den TGA-Kurven wurden die T_{25} , T_{50} und T_{75} -Werte bestimmt. Die Materialien wurden anhand der T_{50} -Werte, die in *Origin* ausgelesen wurden, bewertet (vgl. Abb. 37).

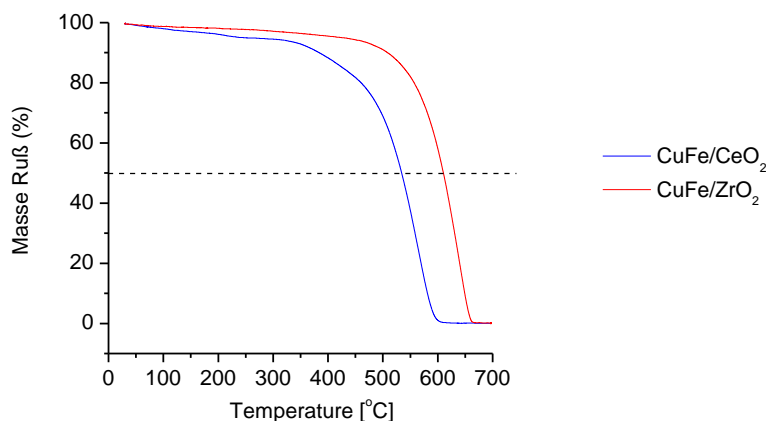


Abb. 37: TGA-Kurven zur Rußverbrennung; Zu erkennen ist der Massenverlust als Funktion der Temperatur. Ruß-Katalysatorverhältnis 1:4; Gasmischung: 8 % O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂. Gesamtfluss 50 ml/min und Heizrate 2 °C/min. Der T₅₀-Wert entspricht der Temperatur, bei der 50 % des Rußes oxidiert sind.

Separate Messungen haben gezeigt, dass die Heizrate während der Messung den T₅₀-Wert beeinflusst. Daher sollte bei dem Vergleich mit Werten aus der Literatur der mögliche Einfluss der Versuchsparameter genau berücksichtigt werden.

4.3.1 Untersuchung geträgerter Platingruppenmetall-Katalysatoren

Es wurden in einem ersten Durchlauf auf Cerdioxid und Eisenoxid geträgerte Platingruppenmetall-Katalysatoren hergestellt und auf ihre Aktivität in der katalytischen Rußoxidation untersucht.

Das reine Cerdioxid (AdnanoCeria 50, Evonik-Degussa) zeigte bereits gute Eigenschaften in der katalytischen Rußoxidation. Durch die Dotierung mit Platingruppenmetallen wurde keine wesentliche Verbesserung der Rußoxidation erzielt. Zwischen dem PGM-dotierten und den undotierten CeO₂^s-Proben war eine Differenz in den T₅₀-Werten von maximal 15 K festzustellen. Zu beobachten war, dass der Unterschied in der Pt-Dotiermenge (0,1 Gew.% zu 1,0 Gew.%) keinen signifikanten Einfluss hatte. Die Änderung der Platinclustergrößenverteilung durch Ablation bei einem geringen Puffergasdruck von 1 mbar vs. 10 mbar konnte eine geringe Absenkung der Temperaturwerte um 6 K registriert werden.

Tabelle 12: Übersicht der CeO₂-geträgerten PGM-Katalysatoren und deren Aktivität in der Rußoxidation

Träger	Metall wt.-%	Druck mbar	T ₂₀ °C	T ₅₀ °C	T ₇₅ °C
CeO ₂ ^{ne}	-	-	462	512	536
CeO ₂ ^{ne}	Pt, ~0.1	10	445	503	529
CeO ₂ ^{ne}	Pt, ~1.0	10	437	501	529
CeO ₂ ^{ne}	Pt, ~0.1	1	436	497	523
CeO ₂ ^{ne}	Pt/Pd, +Fe, ~1.0	10	451	506	531
CeO ₂ ^{ne}	Pt/Rh, +Fe, ~1.0	10	468	517	541

Es ist bekannt, dass Platin die Rußoxidation indirekt, d.h. über die Oxidation von NO zu NO₂ katalysiert [12, 127, 128]. Die Oxidationsraten sind hier auch vom Partialdruck des NO₂ abhängig. Aufgrund der weiteren Absenkung der innermotorischen NO_x-Emissionen durch hohe Abgasrückführaten ist dieses Verfahren der Unterstützung des Rußabbrands bei adäquaten Temperaturen kein ausbaufähiges Konzept für zukünftige Systeme.

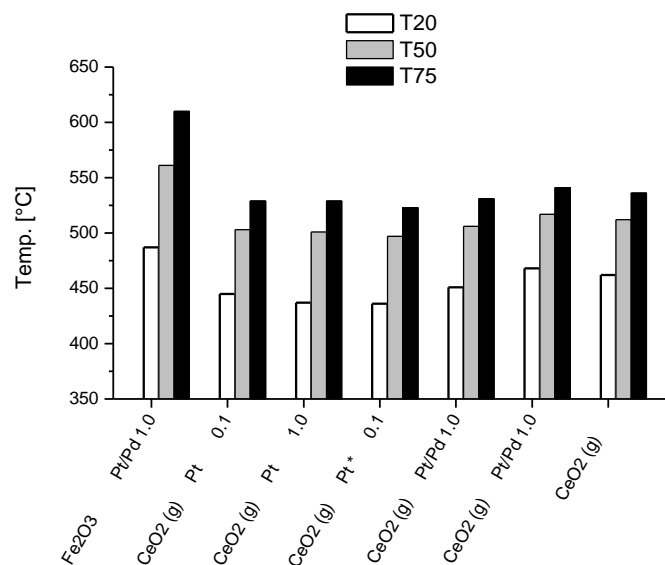


Abb. 38: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen zur Rußoxidation durch Platingruppenmetalle. Dargestellt sind die Temperaturen bei denen 20 %, 50 % bzw. 75 % des mit dem Katalysator vermengten Modelrußes oxidiert worden sind. Zusammensetzung des Modellabgases: 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂ (50 ml/min).

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass Platin, geträgert auf CeO₂, keine nennenswerte Aktivitätserhöhung in der direkten Rußoxidation mit Sauerstoff

aufweist. Die gemessenen T_{50} -Werte liegen für die geträgerten Pt- und Pt/Pd-Katalysatoren oberhalb von 500 °C (vgl. Abb. 38). Geringe Aktivitäten zur katalytischen Rußoxidation mit Platin wurden auch von *K. Hinot* [65] beschrieben.

Separat durchgeführte Messungen mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO), mit einer 200 ppm NO enthaltenen Modellgaszusammensetzung, zeigten den Einfluss des über Platin gebildeten NO_2 auf die Rußoxidation. Es konnte in diesen Versuchen eine Differenz in Bezug auf den T_{50} -Wert von etwa 50°C festgestellt werden. Diese Differenz wurde ebenfalls durch TGA-Messungen von *Hensgen et al.* [129] festgestellt.

4.3.2 Untersuchung geträgerter edelmetallfreier Katalysatoren

Für erste TGA-Untersuchungen wurden CeO_2 und ZrO_2 als Trägeroxide ausgewählt. Potentiell aktive Metalle bzw. Metallpaarungen wurden auf die Trägeroxide mittels PLD aufgebracht und der oxidative Abbau des Rußes in der TGA analysiert. Für die CeO_2 basierenden Proben ist eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen zu beobachten. Die auf ZrO_2 basierenden Proben zeigen vergleichsweise höhere Abbrandtemperaturen und somit eine geringere katalytische Aktivität. Wenn man die in Tabelle 13 gelisteten T_{50} -Werte betrachtet, so ist klar zu erkennen, dass die unterschiedlich geträgerten (CeO_2 bzw. ZrO_2) Metallpartikel bezüglich der Aktivität zwei Gruppen bilden.

Tabelle 13: Analyse geträgerter edelmetallfreier Katalysatoren zur RuBoxidation mittels TGA

Trägeroxid	Metal, Gew.%	Druck, He, mbar	T_{50}
CeO_2	Cu, ~0.5	10	528
CeO_2	Nb, ~0.5	10	538
CeO_2	Cu, ~0.25, Fe, ~0.25	10	536
CeO_2	W, ~0.5	10	548
CeO_2	V, ~0.5	10	554
CeO_2	Mo, ~0.5	10	562
CeO_2	Fe, ~0.5	10	545
CeO_2	Fe, ~0.5	10 (25 % O_2 , 75 % He)	553
CeO_2	Cu, ~0.5	10 (25 % O_2 , 75 % He)	563
ZrO_2	Cu, ~0.5	10	590
ZrO_2	Nb, ~0.5	10	625
ZrO_2	Cu, ~0.25, Fe, ~0.25	10	611
ZrO_2	W, ~0.5	10	639
ZrO_2	V, ~0.5	10	615
ZrO_2	Mo, ~0.5	10	630
ZrO_2	Fe, ~0.5	10	625
ZrO_2	-	-	632

Innerhalb der CeO_2 bzw. ZrO_2 geträgerten Metallpartikel sind dann relative Unterschiede zu erkennen. Bei den ZrO_2 -geträgerten Proben sind diese Unterschiede aufgrund der nicht

vorhandenen intrinsischen Aktivität des Trägermaterials leichter zu erkennen. Die Probe Cu/ZrO₂ zeigte hier die größte relative Absenkung der RuBoxidation von ca. 40°C. Auf CeO₂ geträgerte Cu-, Nb- bzw. Cu/Fe-Partikel lieferten die besten Ergebnisse. Die Herstellung der Katalysatoren in einer reaktiven Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 2,5 mbar wurde am Beispiel Cu und Fe durchgeführt um einen höheren oxidischen Anteil zu erhalten. Das führte jedoch zu höheren Abbrandtemperaturen im Vergleich zu den entsprechenden in He Atmosphäre hergestellten Proben. Während die Differenz des T₅₀-Wertes für Fe/CeO₂ nur etwa 10°C ausmachte, wurde für Cu/CeO₂ ein Anstieg von 35°C beobachtet.

Tabelle 14: Übersicht der Cobalt und Chrom geträgerten Katalysatoren und den entsprechenden T₅₀-Werten zur RuBoxidation

Trägeroxid	Metal, Gew.%	Druck, He, mbar	T ₅₀
Al ₂ O ₃	-		636
Al ₂ O ₃	CoCr, 5.0	10	545
Al ₂ O ₃	CoCr, 0.5	10	611
Fe ₂ O ₃	-		517
Fe ₂ O ₃	Co, 0.5	10	500
Fe ₂ O ₃	CoCr,0.5	10	508
Fe ₂ O ₃	Cr, 0.5	10	524
CeO ₂	-		461
CeO ₂	CoCr, 0.5	10	478
CeO ₂	Cr, 0.5	10	511
CeO ₂	FeCoCr, 0.5	10	505
CeO ₂	Co, 0.5	10	516
CeO ₂	CoCr, 5.0	10	512

In weiteren Versuchen wurden ausgehend von den Ergebnissen des Hochdurchsatzscreenings [94] Co bzw. CoCr basierende Katalysatoren über die PLD hergestellt und untersucht. Die hergestellten Proben mit den entsprechenden T₅₀-Werten in der RuBoxidation sind in Tabelle 14 aufgeführt. In Abb. 39 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Hier sind neben dem T₅₀-Wert noch der T₂₀- und T₇₅-Wert angegeben. Neben den geträgerten Katalysatoren sind auch die reinen Trägermaterialien vermessen worden. Das reine Al₂O₃ zeigt hier erwartungsgemäß keine Aktivität, da es nicht redoxaktiv ist. Die

Temperaturwerte der Al_2O_3 -Probe können daher in der Messserie als Referenz angesehen werden, die die thermische, nicht katalytische Rußoxidation repräsentieren.

Die reinen Trägeroxide Fe_2O_3 und CeO_2 zeigen bereits eine Absenkung der Rußoxidationstemperatur und das CeO_2 ist in dieser Messreihe die aktivste Probe.

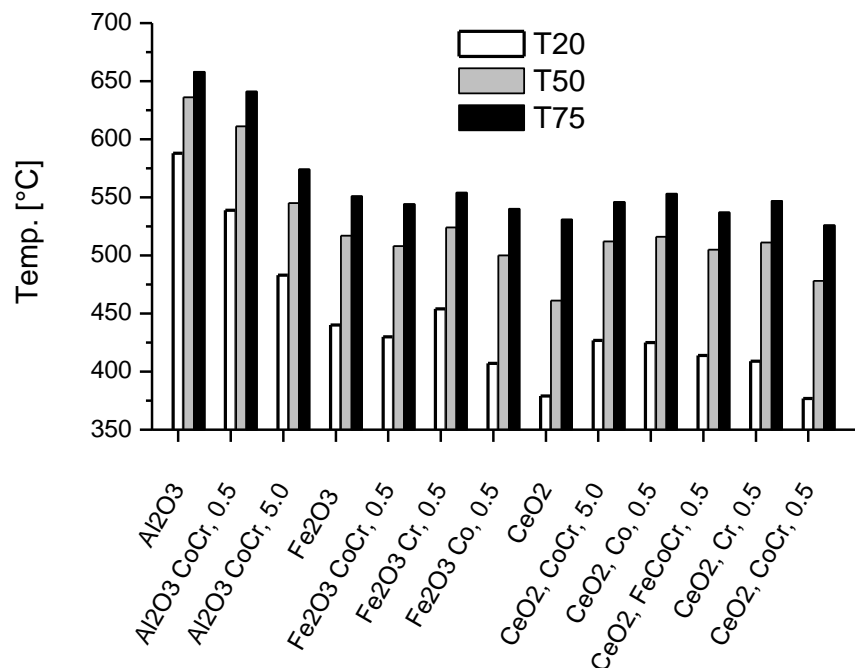


Abb. 39: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen zur Rußoxidation. Dargestellt sind die Temperaturen bei denen 20 %, 50 % bzw. 75 % des mit dem Katalysator vermengten Modelrußes oxidiert worden sind. Das reine Al_2O_3 kann als nicht-katalytische Referenz angesehen werden. Zusammensetzung des Modellabgases: 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2 (50 ml/min).

Anhand der Al_2O_3 geträgerten Proben ist ein positiver Einfluss der CoCr-Beladung zu erkennen. Bei den Fe_2O_3 geträgerten Proben zeigt die Beladung mit Cobalt die höchste Aktivität. Die CeO_2 geträgerten Proben zeigen ein zum Teil widersprüchliches Verhalten. Betrachtet man die unterschiedlichen CoCr-Beladungen, so ist die Probe mit der niedrigen Beladung aktiver. Dieses auf den ersten Blick widersprüchliche Verhalten ist sehr wahrscheinlich auf die hohe Aktivität des Trägeroxides zurückzuführen. Durch die hohe Beladung mit CoCr-Nanopartikel wird die Aktivität des CeO_2 gehemmt. Die intrinsisch gute Aktivität des Cerdioxids ist bekannt und in der Literatur beschrieben (vgl. Kap. 2.4.1). Der in den TGA-Analysen generierte Ruß-Katalysatorkontakt ist in Bezug auf die Verhältnisse in einem realen Bauteil nicht direkt zu vergleichen, da der an Oberfläche

gefilterte Ruß nicht den innigen Kontakt zum Washcoat hat. Das ist ansatzweise zu erkennen, wenn man die Werte vergleicht, die das CeO₂-Nanopulver und das granuliertes CeO₂ liefern (vgl. Tabelle 12 und Tabelle 14). Die Differenz liegt bei ca. 50 °C.

Die Ergebnisse zur katalytischen Rußoxidation zeigen, dass es möglich ist die Oxidation von Ruß mit Sauerstoff selektiv zu katalysieren. Die dabei erreichten Temperaturabsenkungen liegen im Bereich von 100 – 150 °C bezogen auf den T₅₀-Wert.

Rußoxidationskatalysatoren die Cobalt als aktives Element enthalten wurde in der Literatur beschrieben [124-126, 130-133]. Alkalimetall-dotierte Cobaltoxide und Chrom(III)oxide wurden von *Fino et al.* untersucht [131, 134, 135]. *Harrisson et al.* [130] untersuchten unterschiedliche geträgerte Cobalt-Katalysatoren und fanden, dass Co/CeO₂ eine vergleichsweise hohe Aktivität aufweist. Dieses wurde auf einen unterschiedlichen Oxidationszustand der an das Trägeroxid angebondenen Cobaltpartikel zurückgeführt.

Liang et al. [136] untersuchten Cu- und Mn- dotiertes CeO₂ in der katalytischen Rußoxidation unter verschiedenen Ruß-Katalysator-Kontaktbedingungen. Im Vergleich zum undotierten CeO₂ wird eine Absenkung des T₅₀-Wertes um etwa 40 bis 50 °C beobachtet.

Durch die unterschiedlichen verwendeten Parameter in den verschiedenen Studien ist ein direkter Vergleich von Messwerten schwierig. Ein Vergleich kann nur unter Berücksichtigung aller Messparameter annähernd durchgeführt werden.

4.4 Katalytische Propan-Oxidation im Strömungsreaktor

Die Tests zur katalytischen Aktivität wurden in einem Festbett Strömungsreaktor bei Atmosphärendruck durchgeführt. Für die Katalysortests wurden jeweils 300 mg eines Katalysators in den Strömungsreaktor eingefüllt. Die Proben wurden vor den Tests thermisch bei einer Temperatur von 580 °C 1h in 5% O₂ in N₂ (Durchflussrate 100 ml/min) belastet, um eine Veränderung der Katalysatoren während der Messungen im Temperaturbereich von 180-580 °C weitestgehend auszuschließen. Das Modellgas besteht aus Propan und Sauerstoff im Überschuss (C₃H₈, 0.2%; O₂, 5.0%; N₂, 94.8%). Im Temperaturbereich von 180-580 °C wird in Schritten von 40 °C der Propanumsatz des stationären Zustands $dx/dt=0$ gemessen. Die so erhaltenen Werte für den Propanumsatz wurden als Kurven dargestellt. Zur Abschätzung der Aktivierungsenergien wurden entsprechende Arrhenius-Auftragungen durchgeführt (vgl. Kap.2.3.3).

Durch die Variation des He-Puffergasdrucks wurden gezielt unterschiedliche Partikelgrößen eingestellt um Partikelgrößen-Effekte in dem vorgegebenen katalytischen System zu untersuchen.

Für die Metalle bzw. Legierungen Platin, Platin/Palladium, Cobalt und Cobalt/Chrom wurde die Abhängigkeit der Clustergröße vom Puffergasdruck untersucht. Für die mono- und bimetallischen Cluster ergaben sich unterschiedliche Abhängigkeiten der Clustergrößen vom Puffergasdruck (vgl. Abb. 23). Die Druckabhängigkeit war bei keinem der untersuchten Metalle linear, sondern lief für hohe Drücke einer Sättigungsgrenze entgegen. Für die monometallischen Cluster von Cobalt wurden bei identischem Puffergasdruck im Vergleich zu Platin kleinere Cluster erhalten. Für die bimetallischen Pt/Pd- und Co/Cr-Cluster wurde eine ähnliche Druckabhängigkeit beobachtet. Die bimetallischen Cluster wiesen ein von den monometallischen Clustern sehr unterschiedliches Verhalten auf. Das könnte auf unterschiedliches Keimbildungs- oder Clusterwachstumsverhalten in der Gasphase zurückzuführen sein. Zum Beispiel untersuchten *Rousset et al.* [137] das Wachstum bimetallischer Pt/Pd Cluster während der Laserablation, indem sie die gebildeten Cluster mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) analysierten. Für Cluster < 10 Atome beobachteten sie eine Anreicherung von Platin aufgrund der höheren Bindungsenergie von Pt₂ (2,6 eV) im Vergleich zu Pd₂ (1.1 eV). Bei kleinen Pt/Pd Clustern kommt es aufgrund der hohen Stoßenergien auch zur

Emission von Atomen zur Abkühlung des Clusters, hierbei wird Pd aufgrund seiner geringeren Bindungsenergie bevorzugt emittiert. Bei größeren Clustern kann die Energie bei der Nukleation durch innere Schwingungsfreiheitsgrade dissipiert werden [137].

Eine Erklärung der unterschiedlichen, beobachteten mittleren Clustergrößen ist aufgrund der relativ großen Cluster nicht ausreichend zu erklären. Um die Ursachen dieses unterschiedlichen Clusterwachstums im Prozess der Laserablation zu erklären, wären weitergehende Untersuchungen zum Plasmaprozess interessant.

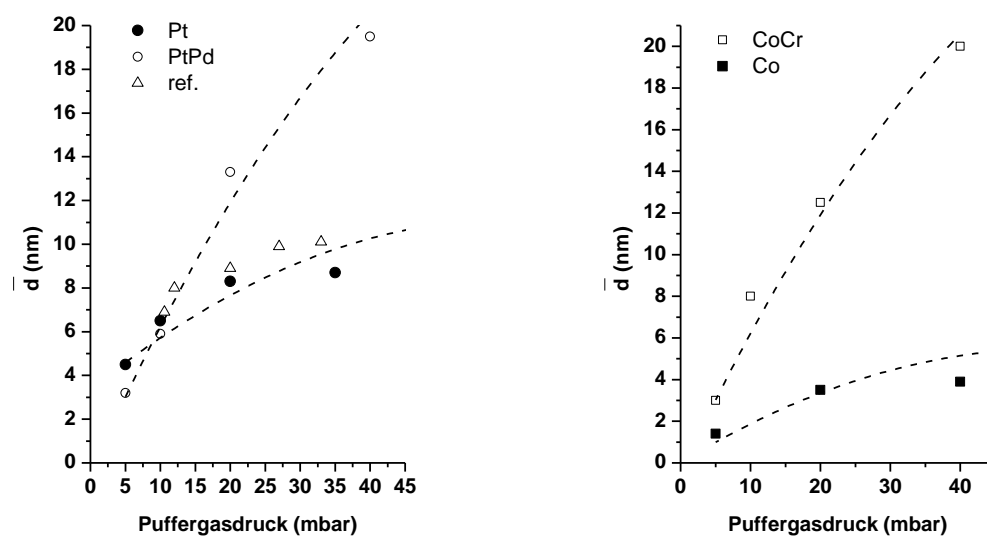


Abb. 40: Abhängigkeit der gebildeten mittleren Clustergrößen während des Plasmaprozesses vom He-Puffergasdruck für a) Pt und PtPd und b) für Co und CoCr sowie Pt(ref.) aus [16]. Zur Visualisierung sind die Datenpunkte mit einer Linie verbunden.

4.4.1 Untersuchung geträgerter Platin- und Platin/Palladium Nanopartikel

Nachfolgend werden die Untersuchungen der über die PLD hergestellten Platin- und bimetalischen Pt/Pd Nanopartikel, in einem Größenbereich von 1-20 nm (vgl. Abb. 23), in der katalytischen Propanoxidation beschrieben.

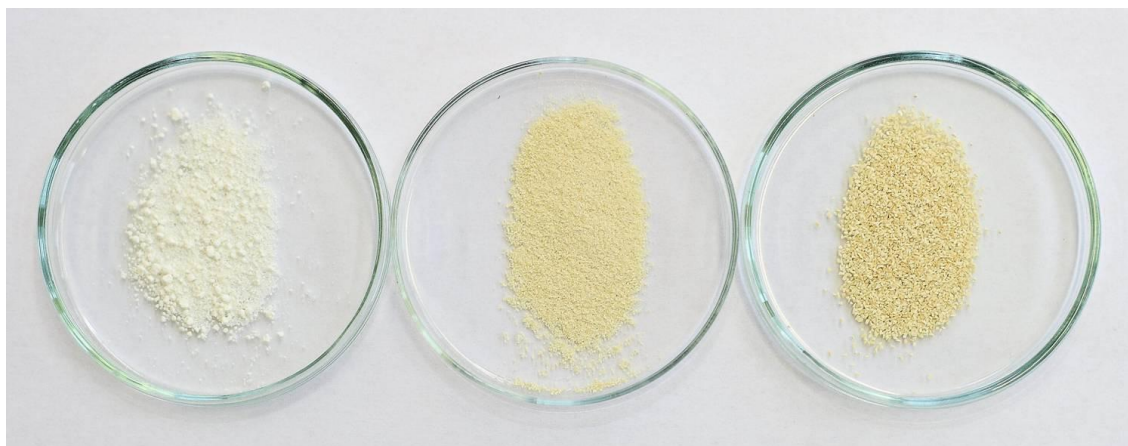


Abb. 41: Aufnahmen von CeO₂ (AdnanoCeria50, Evonik-Degussa): Nanopulver (63 m²/g), Granulat 300-600 µm (58 m²/g), Granulat > 600 µm (v.l.n.r)

Als Trägeroxide kamen zwei unterschiedliche Materialien zum Einsatz. SiO₂-Mikrokugeln (300 µm) wurden als möglichst inerte Modelträgersubstanz eingesetzt. Die eingesetzten Mikrokugeln sind nicht porös, und verfügen über keine erhöhte Oberfläche. Als zweites Trägeroxid wurde granuliertes Cerdioxid verwendet. Dazu wurde nanoskaliges Cerdioxid (AdnanoCeria 50, Evonik-Degussa) in ein Granulat überführt. Die Granulierung erfolgte durch Pressen des Cerdioxidpulvers mit einer Kraft von 45 kN. Die Siebfraction von 300-600 µm wurde als Trägermaterial eingesetzt (vgl. Abb. 41). Die Edelmetallbeladung der Proben betrug bei allen Proben 0,5 Gew.% bezogen auf das Trägeroxid.

Aus den Umsatzkurven (vgl. Abb. 42) wurden durch manuelles Auslesen in *Origin* die T₅₀-Werte bestimmt. Das sind die Temperaturen, bei denen 50 % Umsatz erreicht werden. Weiterhin wurden aus den Daten zum Propanumsatz die scheinbaren Aktivierungsenergien über eine Arrhenius-Auftragung ermittelt (vgl. Abb. 43). Die entsprechenden Umsatzkurven sind in Abb. 42 für die untersuchten Proben mit verschiedenen Edelmetallpartikelgrößen dargestellt. Für die Arrheniusauftragung wurde jeweils ein geeigneter Temperaturbereich ausgewählt. Beginnend mit der niedrigsten Temperatur, die einen Propanumsatz von mehr als einem Prozent aufwies, bis zur einer Temperatur, die im Bereich des T₅₀-wertes lag. Der Bereich des T₅₀-wertes entspricht näherungsweise dem Wechsel vom kinetisch- zum transportkontrollierten Temperaturbereich, er wird auch als Anspring- bzw. Light-off-Temperature bezeichnet [138].

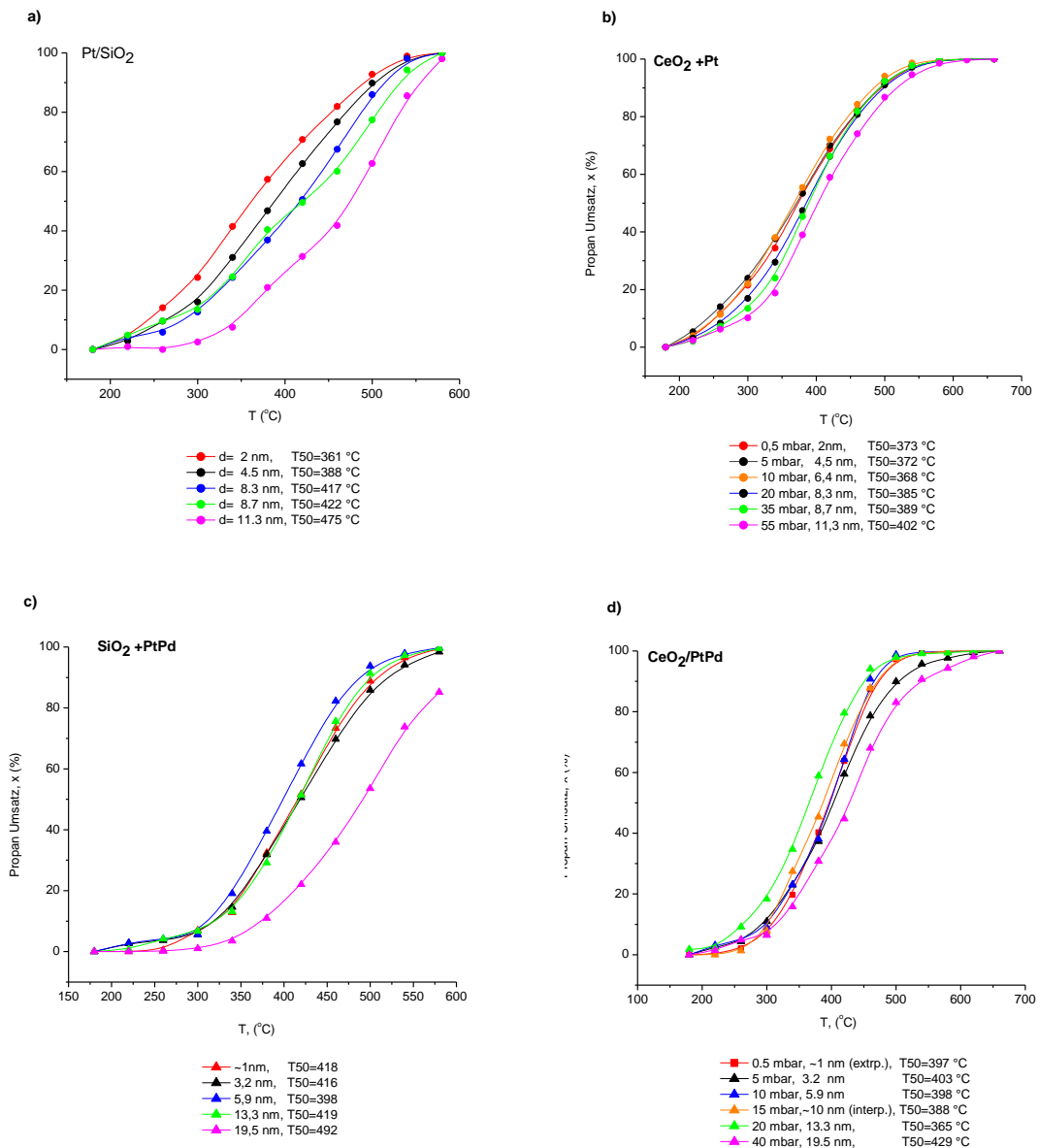


Abb. 42: Propanoxidation im Strömungsreaktor durch „steady state“ Messungen. Gezeigt sind die Umsatzkurven zur Propanoxidation über Pt/(SiO₂ Mikrokugeln), Pt/CeO₂ und Pt/Pd/(SiO₂ Mikrokugeln) mit den daraus ermittelten Arrhenius Aktivierungsenergien.

Die für Pt auf SiO₂ und CeO₂ bestimmten Aktivierungsenergien für die katalytische Propanoxidation liegen im Bereich von 34,5 bis 43,8 kJ/mol. Die Zunahme der Aktivierungsenergien ist hier näherungsweise proportional zur Zunahme der mittleren Partikelgröße des Platins für Partikelgrößen < 10 nm (vgl. Abb. 44 a). Lediglich für Partikel größer 10 nm wird eine überproportionale Zunahme der Aktivierungsenergie für SiO₂ geträgerte Pt-Partikel beobachtet. Auch in den T₅₀-Werten spiegelt sich diese Partikelgrößensensitivität wieder (vgl. Abb. 44 c). Hier ist beim Wechsel vom SiO₂ zum

CeO₂ als Trägeroxid eine deutliche Absenkung der T₅₀-Werte zu erkennen. Für CeO₂ geträgerte Pt-Partikel bleibt der T₅₀-Wert für Partikelgrößen von 2-6 nm nahezu konstant. Die Aktivierungsenergien hingegen sind vergleichbar mit denen bei Pt/SiO₂. Die Wechselwirkung mit dem Trägeroxid oder die intrinsische Aktivität des CeO₂ sind mögliche Ursachen für die leicht unterschiedlichen Beobachtungen. Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen höchstem und niedrigstem T₅₀-Wert beträgt bei Pt/SiO₂ etwa 100 °C und bei Pt/CeO₂ etwa 30 °C. Die Abweichung der T₅₀-Werte zwischen den unterschiedlich geträgerten Nanopartikel nimmt mit steigender Partikelgröße zu.

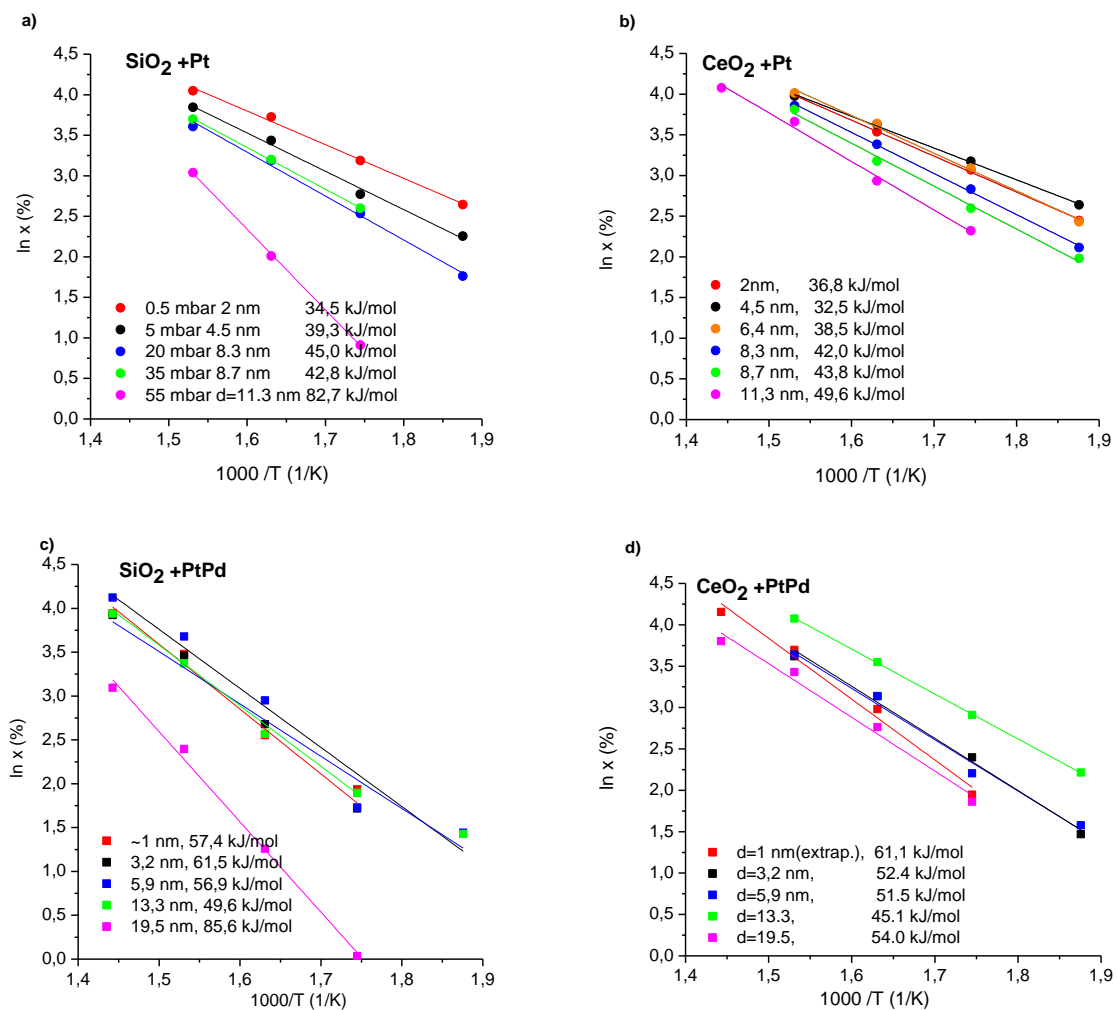


Abb. 43: Propanoxidation im Strömungsreaktor durch „steady state“ Messungen. Gezeigt sind die Umsatzkurven zur Propanoxidation über Pt(SiO₂ Mikrokugeln), Pt/CeO₂ und Pt/Pd/(SiO₂ Mikrokugeln) mit den daraus ermittelten Arrhenius Aktivierungsenergien.

Bei den bimetallicen Pt/Pd Proben ist für Partikelgrößen von 19,5 nm eine starke Verschlechterung des Propanumsatzes im Vergleich zu den Partikeln < 13,3 nm

festzustellen (vgl. Abb. 42c und d). Die Aktivierungsenergien der bimetallichen Pt/Pd-Proben liegen höher als die monometallichen Pt-Proben. Auch die T_{50} -Werte liegen höher, d.h. der Propanumsatz von 50 % wird bei den Pt-Proben bei vergleichbar geringeren Temperaturen erreicht. Auffallend ist, dass sich das Verhalten bezüglich der Partikelgrößensensitivität, wie es bei Pt/SiO₂ beobachtet wird, durch die bimetalliche Formulierung stark verändert. Die Aktivierungsenergien steigen für die PtPd/SiO₂ und PtPd/CeO₂ für größere Partikel nicht systematisch an. Die Propanoxidation verläuft in diesen Fällen eher insensitiv, oder tendenziell mit negativer Abhängigkeit bezüglich kleiner werdender mittlerer Partikelgrößen (vgl. Abb. 44 d).

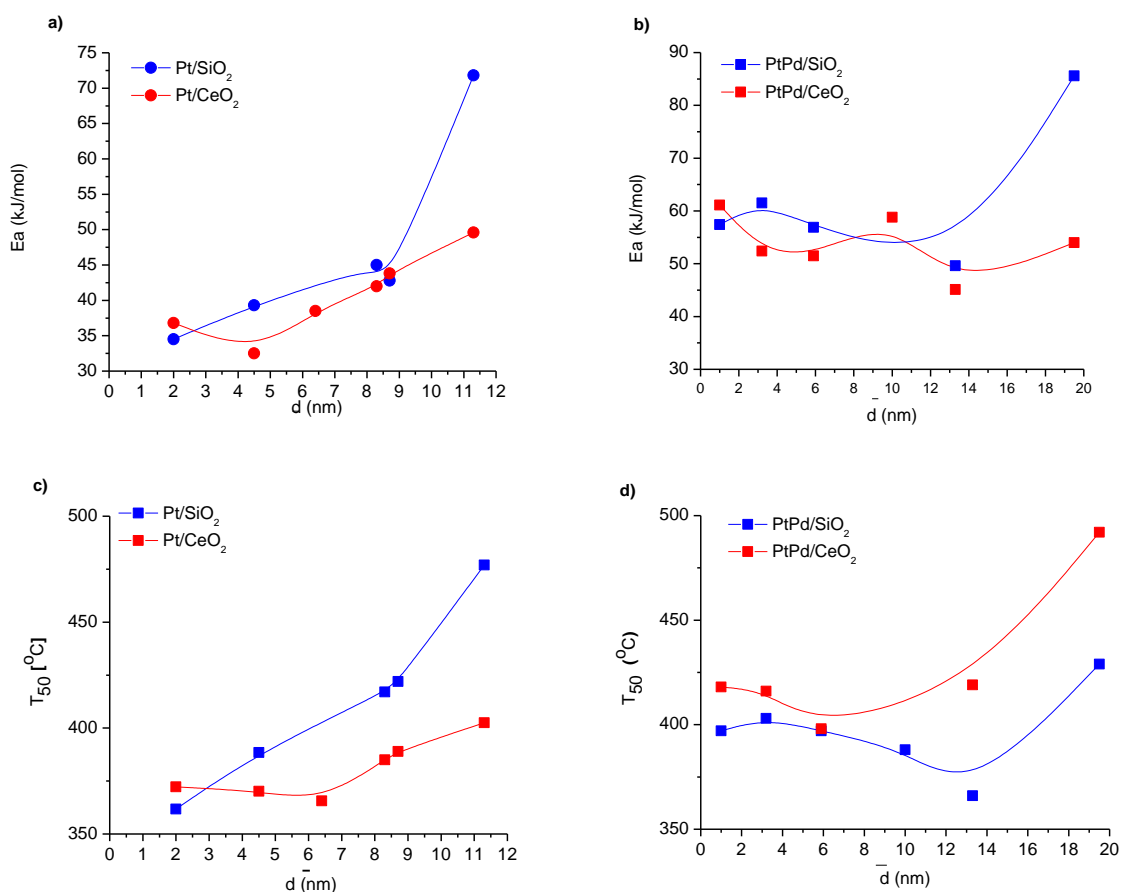


Abb. 44: Light-off-Temperaturen (T_{50} -Werte) und Gesamt-Arrhenius-Aktivierungsenergien als Funktion der mittleren Partikelgröße der Platingruppenmetall-Katalysatoren. Zur Visualisierung sind die Datenpunkte mit Linien (*Origin Spline-Kurve*) verbunden.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass bei den geträgerten Platinproben ein Partikelgrößeneffekt beobachtet werden konnte. In der untersuchten Propanoxidation war dieser Effekt besonders auf den SiO₂-Mikrokugel-geträgerten Platinnanopartikeln zu

erkennen. Die Propanumsätze und die korrespondierenden Aktivierungsenergien wurden auch mit Werten aus der Literatur verglichen.

Die Ergebnisse von *Arnby et al.* [58] beschreiben die Oxidation von Kohlenmonoxid, Propan and Propen über einen Pt/Al₂O₃ Katalysator mit unterschiedlicher Dispersion. Eine hohe Dispersion von Platin, was kleineren Partikelgrößen entspricht, lieferte für die CO-Oxidation geringe und für die Propanoxidation hohe Aktivitäten. Für Platinpartikel mit einer mittleren Größe von 2 nm wurde die höchste Aktivität gemessen im Vergleich zu Zwei weiteren Proben mit 2,6 und 5,6 nm. Aus den Daten von *Arnby et al.* [58] abgeschätzte Aktivierungsenergien liegen zwischen 47 und 60 kJ/mol in der Reihenfolge 5,6 nm < 2,6 < 2,0 nm.

S. Peck [35] untersuchte die Propanoxidation an Pt/Al₂O₃ Katalysatoren in experimentellen Untersuchungen und dynamischen Simulationsrechnungen. Der errechnete Wert für die Propanoxidation betrug 56,7 kJ/mol, ein aus einer Umsatzkurve abgeschätzter Wert über eine Arrhenius-Auftragung ergab 38 kJ/mol. *Glinrun et al.* [139] untersuchten ebenfalls die Propanoxidation über Pt/Al₂O₃. Auch hier wurde die Aktivierungsenergie aus den Literaturdaten abgeschätzt und ergab etwa 57 kJ/mol.

Die in der Literatur direkt gefundenen oder aus der Literatur indirekt ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien für die katalytische Propanoxidation an geträgerten Platinkatalysatoren liegen etwas höher, aber in der Größenordnung der hier beobachteten Werte. Zur katalytischen Totaloxidation von Propan existieren zurzeit in der Literatur nur wenige, zumeist anwendungsnahe Untersuchungen. Zur Aufklärung der detaillierten Kinetik wären genauere Untersuchungen und Rechnungen notwendig.

Marécot et al. [140] untersuchte die Oxidation von Propan an Pt/Al₂O₃ in Abhängigkeit von der Platindispersion mit dem Ergebnis, dass die Partikelgröße, die mit einer Dispersion von 20% korrelierte, eine maximale Aktivität zeigte.

Zu anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen finden sich ebenfalls Literaturstellen, vor allem ist die Methanoxidation umfangreich untersucht.[67, 76, 141-144].

Beck et al. [78] beobachteten für die Oxidation von Methan über Pt/Al₂O₃ eine Korrelation zwischen katalytischer Aktivität und Partikelgröße für einen Partikelgrößenbereich von 1 bis 10 nm. Für Platinpartikel mit einer Größe von 2 nm wurden die niedrigsten Aktivierungsenergien gefunden.

Garetto et al. untersuchten in mehreren Studien den Partikelgrößeneffekt von Platin in Bezug auf die Aktivität in der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Für Benzol und

Cyclopentan wurden höhere Umsätze für größere Partikel gefunden [145, 146]. Bei der Verbrennung von Ethan und Propan zeigten sich keine signifikanten Unterschiede des Umsatzes als Funktion der Platinpartikelgröße [147].

4.4.2 STM-Untersuchungen mittels PLD erzeugter Nanopartikel auf Si(111)

Für die Bestimmung der Partikelmorphologie und -größe wurden die Pt und PtPd analog zur Herstellung der Katalysatorproben (vgl. Kap. 4.1) auf Si(111)- Substraten deponiert. Die Beladung des Substrats mit Nanopartikeln wurde über die Anzahl der Laserpulse gesteuert. Die PLD-Anlage zur Aufbringung der Nanopartikel stand nicht in Kontakt zur STM-Kammer. Die Proben waren daher kurzzeitig der Atmosphäre ausgesetzt. Der Druck in der UHV-Kammer betrug 5×10^{-9} mbar. Die Aufnahmen im Modus mit konstantem Tunnelstrom (CCM) wurden mit einem geringen Tunnelstrom I_T von 0,5 nA durchgeführt, um den mechanischen Kontakt der Spitze mit der Probe zu vermeiden.

In Abb. 45 sind Bilder und zugehörige Histogramme für Pt-Nanopartikel dargestellt, die unter Verwendung unterschiedlichen Puffergasdrücke hergestellt wurden.

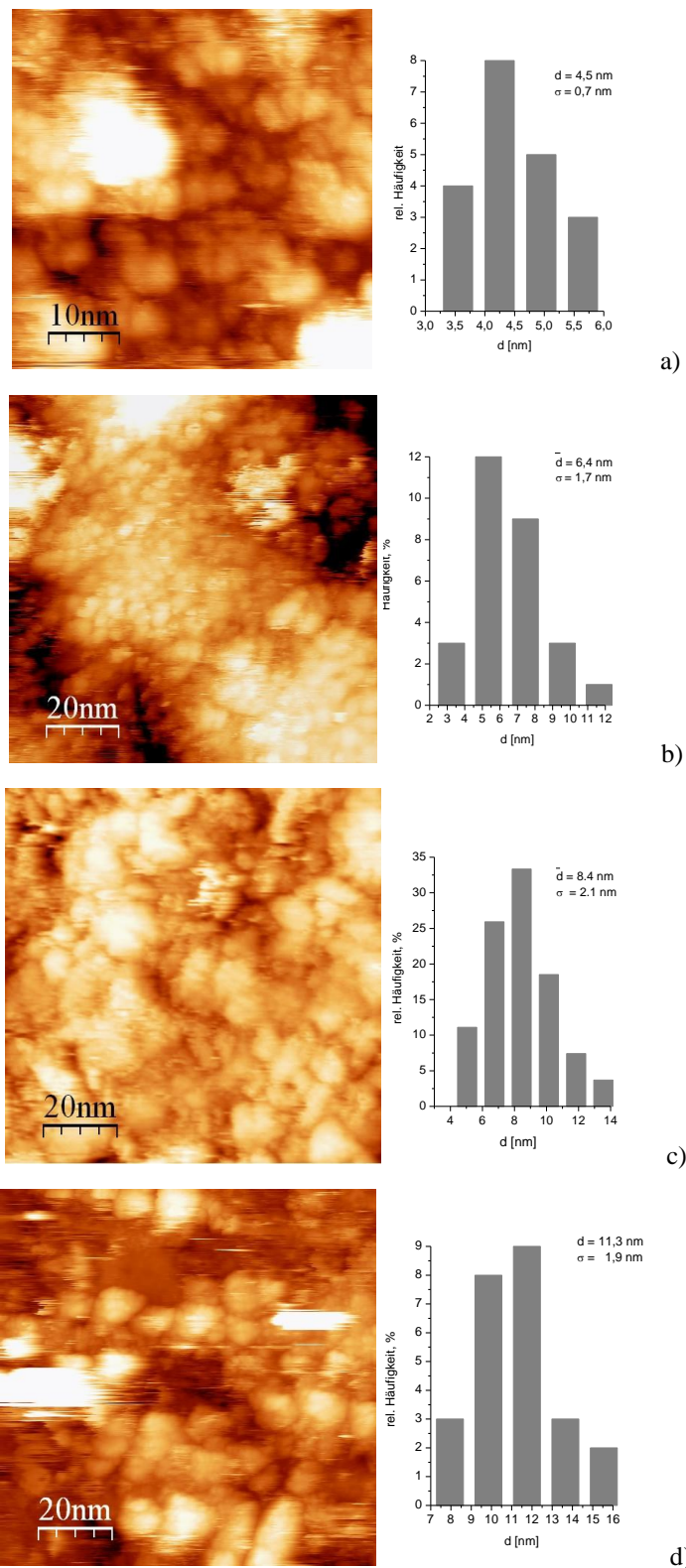


Abb. 45 a) – d). STM-Bilder (CCM) von Platin – Nanopartikeln auf Si(111); Ablationsparameter: a) 5 mbar He, b) 20 mbar He, c) 20 mbar He, d) 55 mbar He; Laserparameter: 50 Laserpulse, Laserenergie $E=280 \text{ mJ}$, Tunnelparameter $U_T = 0,2 \text{ V}$, $I_T = 0,5 \text{ nA}$.

Die Oberfläche des Si(111)-Substrates ist fast vollständig mit Nanopartikeln belegt (vgl. Abb. 45). Die Belegung der Oberfläche ist inhomogen und eine Überlagerung und teilweise Bildung von Agglomeraten ist zu beobachten. Die Größe der Partikel wurde durch manuelles Auszählen der Flächen (zweidimensional, Software Image-Pro) bestimmt und unter der Annahme ideal isotroper, kugelförmiger Partikel auf einen Kreisdurchmesser umgerechnet. Zur Ermittlung der mittleren Partikeldurchmesser \bar{d} wurden 20 bis 30 Nanopartikel ausgezählt, statistisch ausgewertet und in Form von Histogrammen dargestellt (vgl. Abb. 45). Wie zu erwarten, nimmt die mittlere Partikelgröße mit steigendem Puffergasdruck zu (vgl. Abb. 23 und [16]). Die Abhängigkeit der Partikelgröße vom verwendeten Puffergasdruck ist bei den bimetallic PtPd-Partikeln stärker im Vergleich zu den monometallic Pt-Partikeln (vgl. Abb. 23).

Die STM-Bilder zeigen bei genauerer Betrachtung, dass die vermessenen Nanopartikel aus einer Vielzahl kleinerer Cluster aufgebaut sind.

STM-Bilder der bimetallic PtPt-Nanopartikel ablatiert bei einem Puffergasdruck von 20 mbar He sind in Abb. 46 gezeigt.

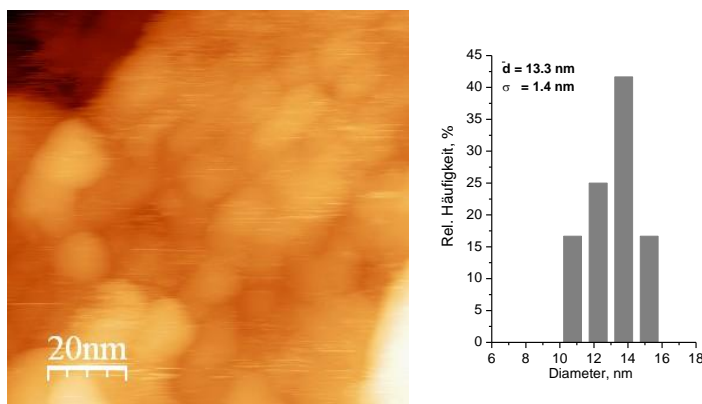


Abb. 46: STM-Bild gemessen im CCM von Platin – Nanopartikeln auf Si(111) mit Histogramm zur Größenverteilung; Ablationsparameter: 20 mbar He; Laserparameter: 50 Laserpulse, Laserenergie $E=280 \text{ mJ}$, Tunnelparameter $U_T = 0,2 \text{ V}$, $I_T = 0,5 \text{ nA}$

4.4.3 XPS-Untersuchungen der Platingruppenmetall-Katalysatoren

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ermöglicht es, elementspezifisch und oberflächensensitiv die Oxidationszustände der Edelmetallnanopartikel zu untersuchen und durch eine Analyse der Signale semiquantitativ zu analysieren. Die Probenpräparation wurde analog zu den STM-Messungen durchgeführt, indem Pt- und bimetallic PtPd-

Partikel auf Si(111) Substrate aufgebracht wurden. Es wurden ebenfalls die entsprechend oxidisch geträgerten Nanopartikel untersucht, die für die katalytischen Messungen verwendet wurden.

Neben der Bestimmung der Oxidationszustände der Nanopartikel wurden mögliche chemische Verschiebungen betrachtet, die auf die Größe der Nanopartikel oder auf Wechselwirkung zum Trägermaterial zurückzuführen sein könnten [148].

Die XPS Messungen wurden an einem Axis Ultra Spektrometer (Kratos Analytical, Großbritannien) und einem MAX200 XP Spektrometer (Leybold, Deutschland) unter Hochvakuum ($<10^{-7}$ Pa) durchgeführt. Als Röntgenquellen wurden eine monochromatische Al $K\alpha$ bzw. eine nicht-monochromatische Mg $K\alpha$ Strahlung verwendet. Die verwendeten Messparameter der beiden Anlagen sind in der Tabelle 15 zusammengefasst. Eine detaillierte Beschreibung der Axis Ultra Anlage ist in [149] zu finden.

Tabelle 15: Die Messparameter der zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie eingesetzten Anlagen

	Leybold MAX200 XP	Axis Ultra
Röntgenquellen	Mg $K\alpha$ Strahlung, E = 1253,6 eV	Monochromatische Al $K\alpha$ Strahlung, E = 1486.6 eV
Leistung	250 W (15 kV * 10 mA)	225 W (15 kV * 15 mA)
Neutralisation	--	“Charge Neutraliser“: 1,1 V/1.8 mA
Passierenergien:		
Übersichtsspektren	96 eV	80 eV
Detailspektren	48 eV	20 eV

Zur Quantifizierung der elementaren Zusammensetzung der Probe sind bei der Auswertung der Peaks die entsprechenden Sensitivitätsfaktoren der Elementorbitale berücksichtigt worden. Diese sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16: Die verwendeten Sensitivitätsfaktoren für die semiquantitative Auswertung der XPS-Spektren [150]

Element	Orbital	Sensitivitätsfaktor
C	1s	0.278
O	1s	0.780
Si	2s	0.324
Pt	4f	5.575
Pd	3d	5.356

Die Verarbeitung der Rohdaten wurde mit der Software *CasaXPS* [150] durchgeführt. Bei der Anpassung der Signale wurde mit gleichen Halbwertsbreiten der angepassten Kurven gearbeitet. Als interne Referenz wurde die Bindungsenergie der aliphatischen C 1s Linie bei 284.6 eV ausgewählt. Von den gemessenen Signalen wurde nach Festlegung der Integrationsgrenzen ein Shirley-Untergrund [151] abgezogen. Innerhalb der Integrationsgrenzen eines Signals wurden die chemisch sinnvollen Komponenten durch Gauss-Lorentz-Funktionen der Messkurve angepasst (vgl. Abb. 47). Dadurch war im Rahmen der Messungenauigkeit und der Fehlerquellen eine semiquantitative Analyse der unterschiedlichen Oxidationszustände möglich (vgl. Abb. 47).

Die Pt 4f Signale wurden mit drei Komponenten angepasst (vgl. Abb. 47). Die Bindungsenergien für die unterschiedlichen Oxidationszustände des Platins und Palladiums wurden aus der Literatur übernommen [130-133] und sind in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17: Bindungsenergien der Elektronen für die unterschiedlichen Oxidationszustände der Platin 4f und der Pd 3d Orbitale [144, 152-154]

Bezeichnung	Bindungsenergien, eV (Pt4f _{7/2})	Zuordnung
Pt ⁰	71.5 – 71.6	Pt (0)
PtO _x	72.3 – 72.4	PtO _x (0 < x < 2)
PtO ₂	73.6 – 73.7	PtO ₂
Pd ⁰	335.3 – 335.5	Pd (0)
PdO	336.4 – 336.5	PdO
PdO ₂	337.9 – 338.4	PdO _{1+x} (0 < x < 1)

Für den direkten Vergleich der Proben wurden nur minimale Abweichungen in der Signalposition erlaubt. Die Aufspaltung des Pt 4f Signals wurde mit 3.33 eV festgelegt.

Weiterhin wurden identische Linienbreiten für korrespondierende Signale verwendet (zum Beispiel Pt 4f (1,1')), obwohl sie nach [155] leicht abweichen dürfen. Die Linienbreite für die PtO_x-Signale durften etwas höhere Werte als die der Pt⁰ Signale annehmen, da unterschiedliche Oxidationszustände des Platins anzunehmen sind, die mit XPS nicht aufgelöst werden können.

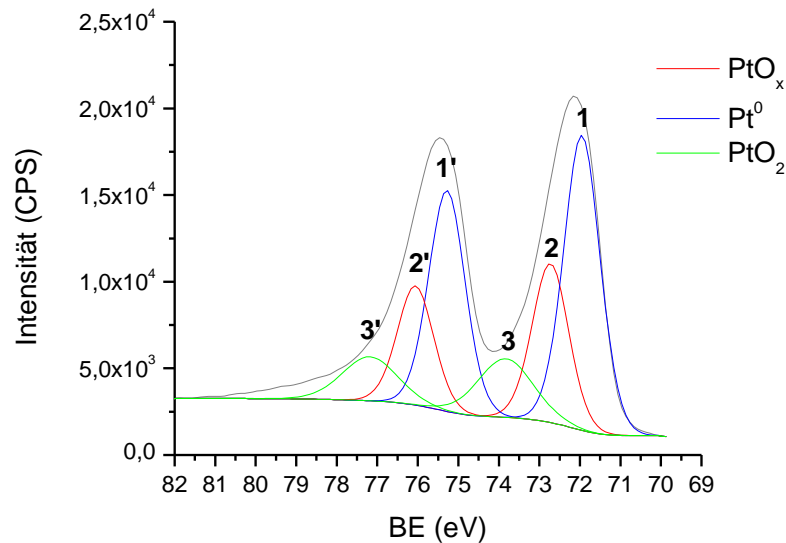


Abb. 47: Pt 4f Signal gefittet mit drei Komponenten und entsprechender Peakentfaltung am Beispiel eines hochaufgelösten Detailspektrum von Pt 4f. Probe: Pt auf Si(111), Puffergasdruck 5 mbar He.

Durch die quantitative Auswertung der Detailspektren wurde das Verhältnis von Pt zu Pd an der Oberfläche der Nanopartikel abgeschätzt. Dabei wurde mit einem atomaren Pt zu Pd Verhältnis von etwa 2.4 das Verhältnis im verwendeten Target von 2,2 sehr gut reproduziert. Damit bestätigt sich wie erwartet der stöchiometrische Übertrag vom Target auf das Substrat [92]. Anhand der Übersichtspektren konnte die Belegung der Oberfläche mit Nanopartikeln abgeschätzt werden. In Abb. 48 ist dieses am Beispiel von bimetallicen Nanopartikeln ($d = 5,8 \text{ nm}$) auf dem verwendeten Si(111) Substrat zu sehen. Die Oberfläche des Substrates ist partiell mit Edelmetallpartikeln bedeckt. Der Grad der Bedeckung nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Partikelgröße ab, da die erzeugte Oberfläche bei kleinen Partikeln vergleichsweise größer ist. Das war vor allem bei den Proben, die unter Verwendung hoher Puffergasdrücke (40 – 55 mbar) erzeugt wurden, zu beobachten. In diesen Fällen war die Bedeckung relativ zu den Intensitäten der anderen Proben um 50 bis 60 % geringer.

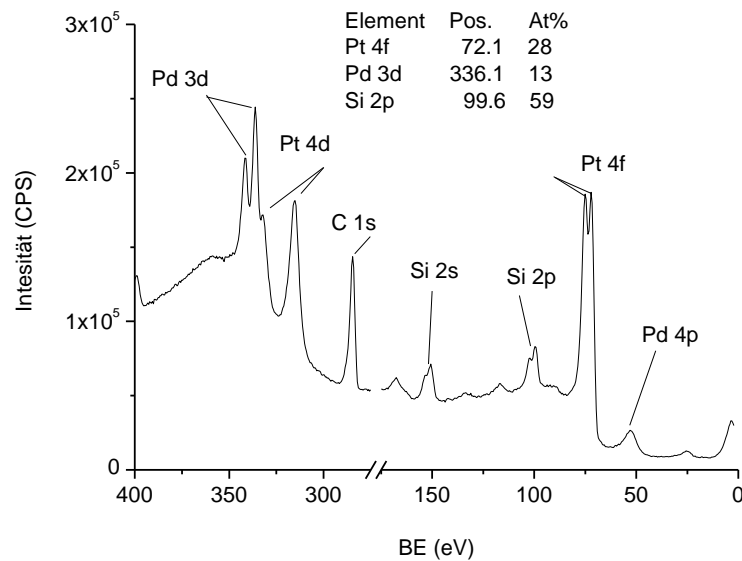


Abb. 48: Übersichtspektrum von bimetallic PtPd-Nanoclustern ($d=5.8$ nm, Puffergasdruck 10 mbar) auf Si(111), (Kratos: Axis Ultra).

Das Si(111)-Substrat war zum Teil oxidiert. Hochaufgelöste Si 2s Spektren zeigten ein entsprechendes Signal bei 153,4 eV, das Signal für das elementare Si lag bei 150,7 eV. Der Wert 153,4 eV ist für die Zuordnung zu SiO_2 (154,4 – 155,3 eV [106]) etwas zu niedrig. Es ist daher anzunehmen, dass Sauerstoff auf dem Substrat chemisorbiert oder adsorbiert ist. Der Anteil der partiell oxidierten Siliziumoberfläche war auf dem mit Nanopartikeln belegten Substrat um den Faktor 2 bis 3 höher als auf dem reinen Substrat. Für die Pt 4f-Bindungsenergien der Nanopartikel wird eine Verschiebung um etwa 0,6 eV zu höheren Werten relativ zum Bulkmaterial beobachtet (Abb. 49). Dieser Effekt lässt sich durch „final-state-Effekte“ oder möglicherweise durch Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial erklären [54, 57, 148]. Vergleichbare Werte wurden von *Croy et al.* [156] für monometallische Platinnanopartikel auf ZrO_2 mit einer mittleren Größe von 3 nm beschrieben. Die Verschiebung im Fall eines „final-state-Effekts“ ist auf die geringe Abschirmung der entstehenden Leerstelle durch die Photoionisation zu erklären. Die geringere Abschirmung bei Nanopartikeln führt zu niedrigeren kinetischen Energien, und somit höheren Bindungsenergien der Photoelektronen [156, 157].

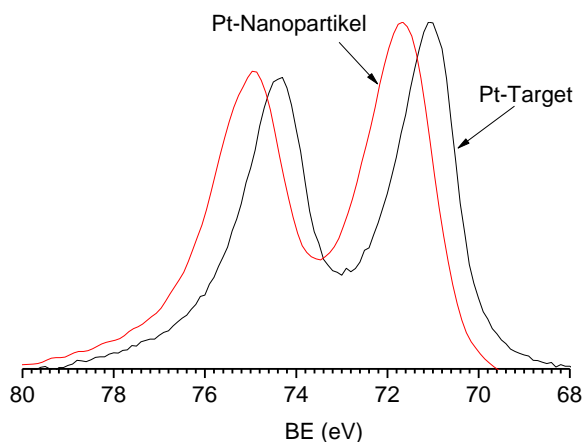


Abb. 49: Pt 4f Signal von Pt Nanopartikeln auf Si(111) im Vergleich zum Pt-Bulkmaterial (Target). Beobachtet wird eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bei den Nanopartikel. (Leybold MAX200: Al-Anode).

Für die bimetallic PtPd Nanopartikel wurde eine Verschiebung des Rumpfniveaus (Pt 4f) zu geringeren Bindungsenergien beobachtet. Die Veränderung der elektronischen Struktur des Platins wird vermutlich durch die Legierungsbildung mit Palladium verursacht. Platin verfügt über eine geringfügig höhere Elektronenaffinität im Vergleich zu Palladium.

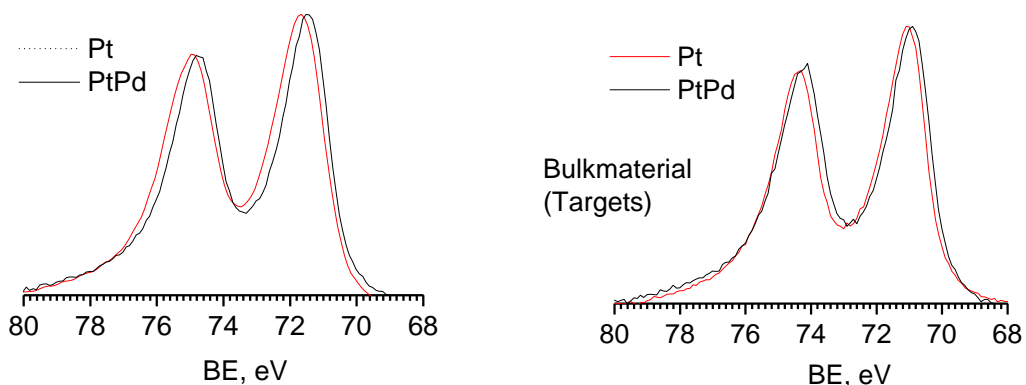


Abb. 50: Pt 4f-Signale von monometallischen Pt (6.4 nm) und bimetallic PtPd (5.8 nm) Nanopartikeln. Zu erkennen ist eine geringe negative Verschiebung der Bindungsenergie des Pt 4f Signals für den Fall der bimetallic Nanopartikel (ca. 0,1-0,2 eV). (Leybold MAX200 XP).

Das diese Beobachtung möglicherweise auf einen höheren Anteil an oxidierten Platinkomponenten zurückzuführen ist wird deutlich, wenn die Signale mit den entsprechenden Komponenten angepasst werden (vgl. Abb. 51).

In Abb. 51 ist zu erkennen, dass die angepassten Pt^0 -Komponenten auch hier die gleiche Bindungsenergie differenz zwischen mono- und bimetallic Nanopartikeln aufweisen. Für die Platinpartikel wurde zudem ein höherer Anteil an partiell oxidiertem Platin (PtO_x) beobachtet. Das ist möglicherweise durch die geänderten elektronischen Eigenschaften der Metalle in der Legierung zu erklären. In der Kombination mit Palladium wies Platin einen höheren Anteil an Pt^0 auf.

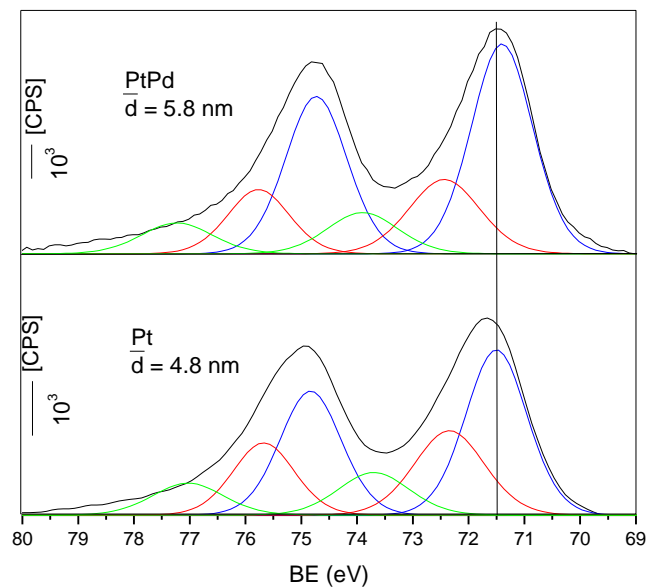


Abb. 51: Pt 4f-Signale von monometallischen Pt (4,8 nm) und bimetallic PtPd (5,8 nm) Nanopartikeln. Zu erkennen ist eine geringe negative Verschiebung der Bindungsenergie des Pt 4f Signals für bimetallic Nanopartikel (ca. 0,1-0,2 eV). (Leybold MAX200 XP). Das Verhältnis von Pt^0 zu PtO_x ist bei den bimetallic Nanopartikeln höher, d.h. in Verbindung mit Pd liegt Platin in einem höheren Verhältnis im Oxidationszustand Pt^0 vor.

Die Detailspektren der Platinproben unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung wiesen unterschiedliche Verhältnisse von elementarem und oxidiertem Platin auf. Dabei wurden für die Proben mit geringerer Partikelgröße tendenziell höherer Anteile an elementarem Platin Pt^0 beobachtet. Entsprechend wurden mit geringerer Platinpartikelgröße niedrigere Werte für partiell oxidiertes Platin PtO_x gefunden. Die Menge des PtO_2 blieb ungefähr konstant.

Der höhere Pt^0 -Gehalt für geringere Partikelgrößen korreliert mit der geringeren Gesamtaktivierungsenergie für die untersuchte Propanoxidation. Es kann angenommen

werden, dass eine höhere Pt^0 Oberflächenkonzentration des Katalysators eine Rolle bei der Totaloxidation von Propan spielt.

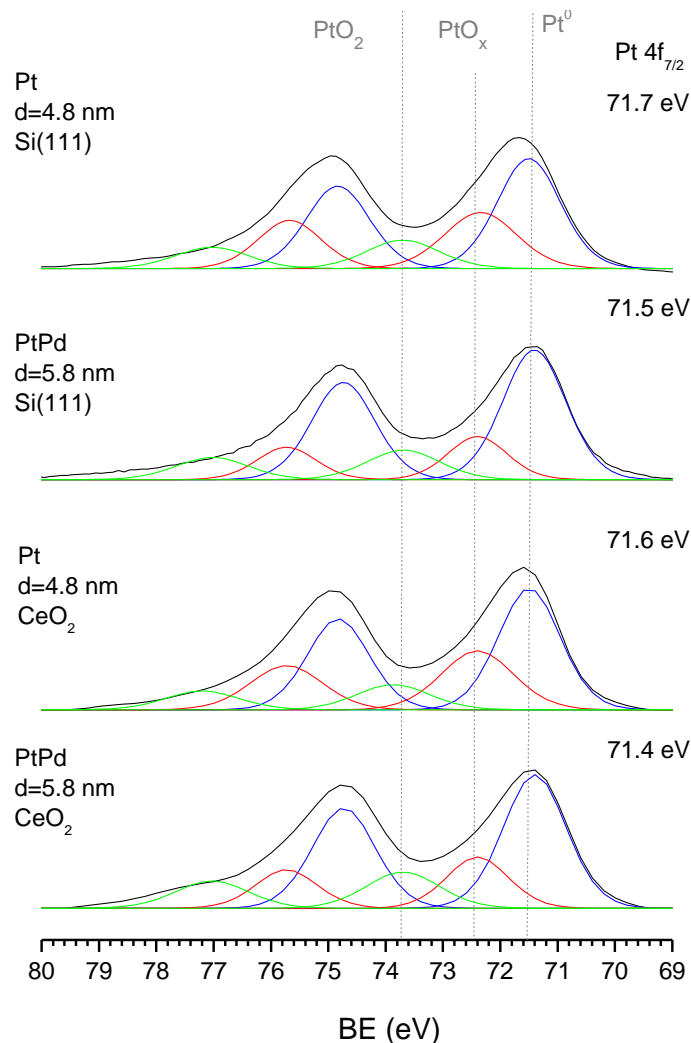


Abb. 52: Pt 4f Detailspektren monometallischer Pt und bimettallischer PtPd Partikel vergleichbarer Partikelgrößen auf Si(111) und auf CeO₂. Zu erkennen ist die Verschiebung zu niedrigeren BE für die PtPd Nanopartikel und das unterschiedliche Verhältnis von Pt^0 zu PtO_x . (Leybold MAX200 XP, Röntgenquelle: Mg K α)

Yoshida et al. [158] beschreiben Trägermaterial- und Additiveffekte, die den Oxidationszustand und die Aktivität von Platinkatalysatoren in der Propanoxidation beeinflussen. Es wurde gezeigt, dass Einflüsse, die den metallischen Zustand des Platins stabilisieren zu einer höheren katalytischen Aktivität führen.

Das wurde durch die Arbeit von *Kobayashi et al.* [72] bestätigt, der den positiven Einfluss saurer Trägermaterialien auf die Oxidationsstabilität des Platins beschreibt, wobei auch er eine erhöhte Aktivität für die Propanoxidation schildert.

In Bezug auf den Oxidationszustand von Platin, wird eine partielle oxidierte Oberfläche des Platins als der aktivste chemische Zustand für die C-H Aktivierung in Methan und höheren Alkanen beschrieben [74, 75].

Abschließend sind noch Spektren aufgenommen worden, um eine mögliche Veränderung der Katalysatoren durch die Verwendung in den Versuchen zur Propanoxidation zu untersuchen. Zur Kalibrierung der Spektren wurde das Si 2s Signal (155.0 eV) genutzt, da die C 1s Signale für eine Auswertung nicht geeignet waren.

In Abb. 53 ist die Veränderung des Platins durch die Belastungen während der durchgeführten Propanoxidation anhand der SiO₂-geträgerten Nanopartikel dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Proben nach der Belastung im Reaktor breiter werden, was sich auf einen vergleichsweise erhöhten Anteil an oxidierten Platinkomponenten zurückführen lässt. Der Anteil an Pt⁰ nimmt in der Größenordnung von 10 bis 15% im Vergleich zum „frischen“ Katalysator ab, entsprechend nehmen die Anteile an oxidierten Komponenten zu. Die Zunahme wird vor allem bei der Komponente PtO_x beobachtet.

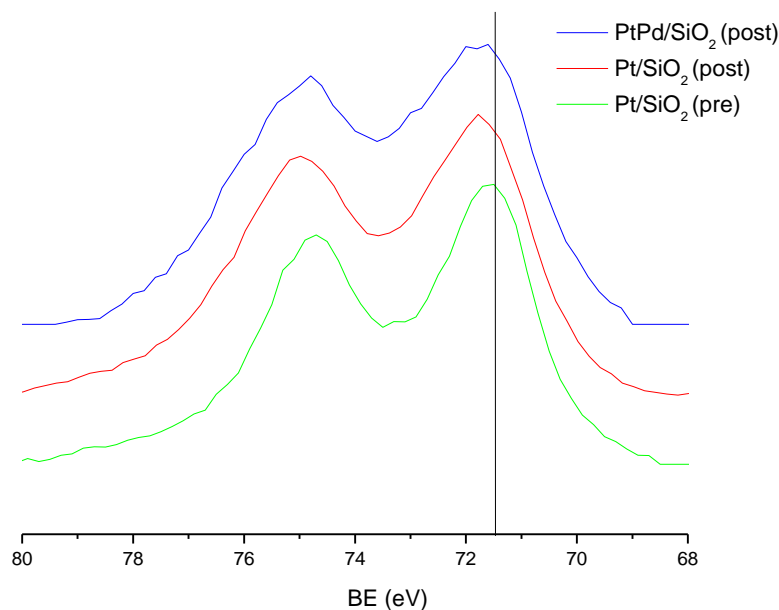


Abb. 53: Pt 4f Die Veränderung des Platin 4f Signals der Proben nach der Propanoxidation im Strömungsreaktor. Detailspektren für SiO₂ geträgerter Pt und Pd Nanopartikeln. Pt/SiO₂ (pre) entspricht der Probe direkt nach der Präparation. Die mit (Post) gekennzeichneten Proben sind entsprechend im Strömungsreaktor belastet worden.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass unter den bei der Propanoxidation verwendeten Versuchsbedingungen (Sauerstoffüberschuss und Temperaturen bis 580°C) die partielle

Oxidation der Katalysatoren in geringem Maße zunimmt. Die Katalysatoren können daher unter den Bedingungen als weitgehend stabil angesehen werden.

4.4.4 Untersuchung edelmetallfreier geträgerter Katalysatoren

Edelmetallfreie geträgerte Katalysatorformulierungen werden vor allem in Bezug auf die katalytische Rußoxidation zurzeit intensiv untersucht und diskutiert [61, 123-126, 130, 132-134, 159-165]. Mit ihrem Einsatz zum Beispiel in Dieselpartikelfiltern ist eine zusätzliche katalytische Funktion verbunden. Die Untersuchung von Nichtedelmetallen zur Konvertierung von teilverbrannten bzw. unverbrannten Kohlenwasserstoffen in der Abgasnachbehandlung bisher weniger intensiv geführt worden. Aufgrund ihrer geringeren Aktivität gegenüber Platingruppenmetallen und Stabilität [67].

In diesem Abschnitt werden die in der katalytischen Rußoxidation als aktiv identifizierten Nichtedelmetallkatalysatoren in Bezug auf ihre Aktivität in der Propanoxidation untersucht. Neben der Rußoxidationsaktivität wäre eine möglichst hohe Gesamtaktivität, die auch Kohlenwasserstoffe mit einbezieht, für die Gesamtkonvertierung in einem Oxidationskatalysator oder Partikelfilter interessant. Besonders die Integration von mehreren Funktionen in einem Konverter ist bezüglich der Kosten und des Bauraums attraktiv. In Zukunft könnten, analog zum Drei-Wege-Katalysator für Benzinmotoren, technisch komplexe „Vier-Wege“-Systeme für die simultane Umsetzung von Kohlenwasserstoffen (HC), Stickoxiden (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und Ruß entstehen [166]. Dieses könnte durch neue Beschichtungstechnologie realisiert werden, die neben der HC und CO Konvertierung gleichzeitige Konvertierung von Ruß und NO_x -Komponenten auf einem Bauteil ermöglicht [167, 168].

Die Propanumsätze von Cerdioxid geträgerten Co, Cr und bimetallischen CoCr Clustern sind in Abb. 54 dargestellt. Als Referenz wurden ein bimetallischer PtPd Katalysator und das reine Trägermaterial CeO_2 mit vermessen. Die hohen Aktivitäten für das Chrom aus dem ecIRT Screening konnten in diesen Versuchen nicht verifiziert werden. Die monometallische Cr/ CeO_2 - und die bimetallische CoCr/ CeO_2 -Proben zeigten eine nur unwesentlich höhere Aktivität als das reine Trägermaterial (vgl. Abb. 54). Zuvor durchgeführte Versuche mit Cobalt-, Chrom und bimetallischen Cobalt-Chrom Nanopartikeln auf SiO_2 -Mikrokugeln zeigten keine nennenswerte Aktivität für sämtliche

Proben. Das deutet darauf hin, dass für den Co/CeO₂-Katalysator das Trägeroxid und die Wechselwirkung bzw. die Wechselwirkung zum Trägeroxid eine wesentliche Rolle spielt. Nennenswerte Aktivität in der untersuchten Reaktion zeigte die Cobalt-CeO₂ Probe (vgl. Abb. 54).

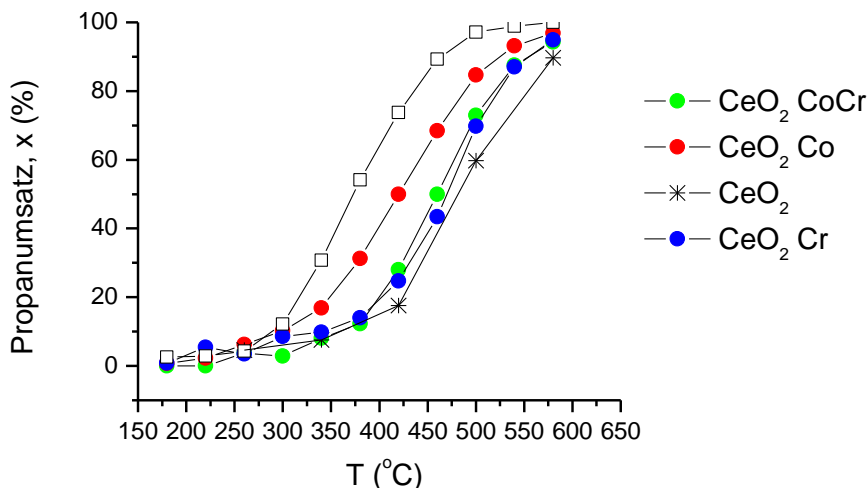


Abb. 54: Übersicht über die Aktivität von monometallischen Co und Cr sowie bimetallichen CoCr Nanopartikeln auf CeO₂ in der Propanoxidation. Als Vergleich sind bimetalliche PtPd-Nanopartikel auf SiO₂ und CeO₂ angeführt.

In weiteren Experimenten wurden Cobaltproben mit unterschiedlicher Clustergröße über die PLD hergestellt und untersucht. Die Aktivitäten sind in vgl. Abb. 55 dargestellt. Die T₅₀-Werte sind vergleichbar. Die Partikelgrößen sind hier im Vergleich zu den PGM-Proben relativ klein. Für die Partikel mit d=3,9 nm zeichnet sich eine Zunahme des T₅₀-Wertes ab und eine Abnahme der Aktivität mit zunehmender Partikelgröße ist zu erwarten. Die Aktivierungsenergie (vgl. Abb. 55) liegen im Vergleich zum CeO₂ geträgerten Platin höher und sind mit den Werten für die Pt/Pd-Katalysatoren vergleichbar.

Bahlawane et al. haben umfangreiche Untersuchungen zu Cobalt-Katalysatoren durchgeführt und gezeigt, dass die Methanoxidation über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus verläuft, d.h. über Gittersauerstoff aus dem Cobaltoxid [169].

Liu et al. [170] untersuchten die katalytische Propanoxidation an nanokristallinen Co₃O₄-Katalysatoren, mit Aktivierungsenergien im Bereich von 52-59 kJ/mol.

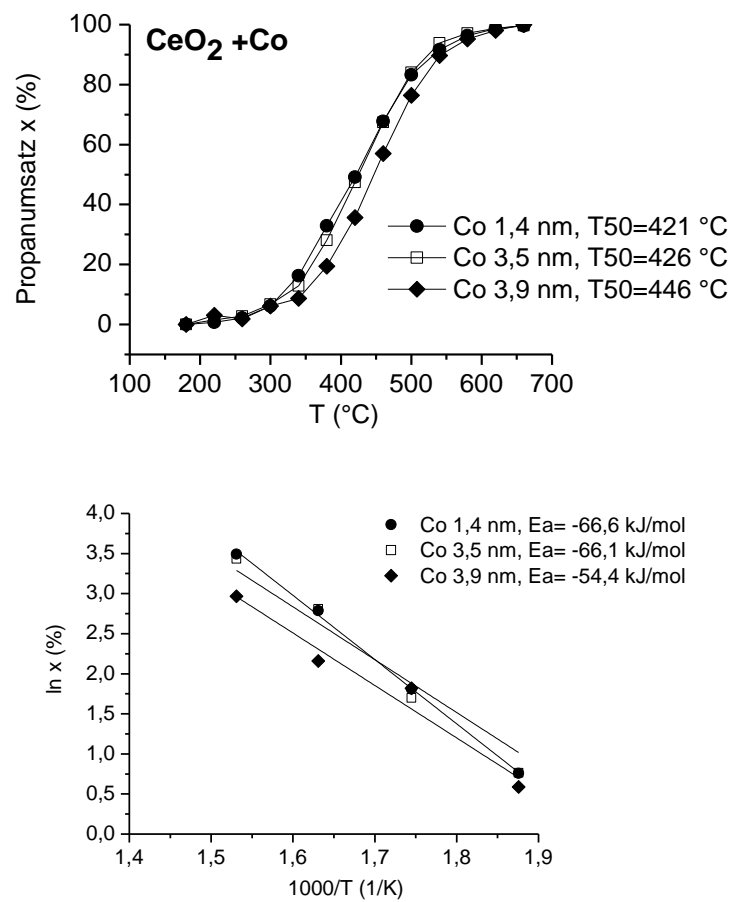


Abb. 55a) Propanumsatz an Co/CeO₂ Katalysatoren in einem Partikelgrößenbereich von 1-4 nm und b) Arrhenius Aktivierungsenergien für die Co/CeO₂-Katalysatoren.

4.4.5 STM-Messungen an Chrom/Cobalt- und Cobalt-Nanopartikeln auf Si(111)

Die Abb. 56 zeigt STM-Bilder und zugehörige Histogramme für Co-Nanopartikel, die unter Verwendung unterschiedlichen Puffergasdrücke hergestellt wurden.

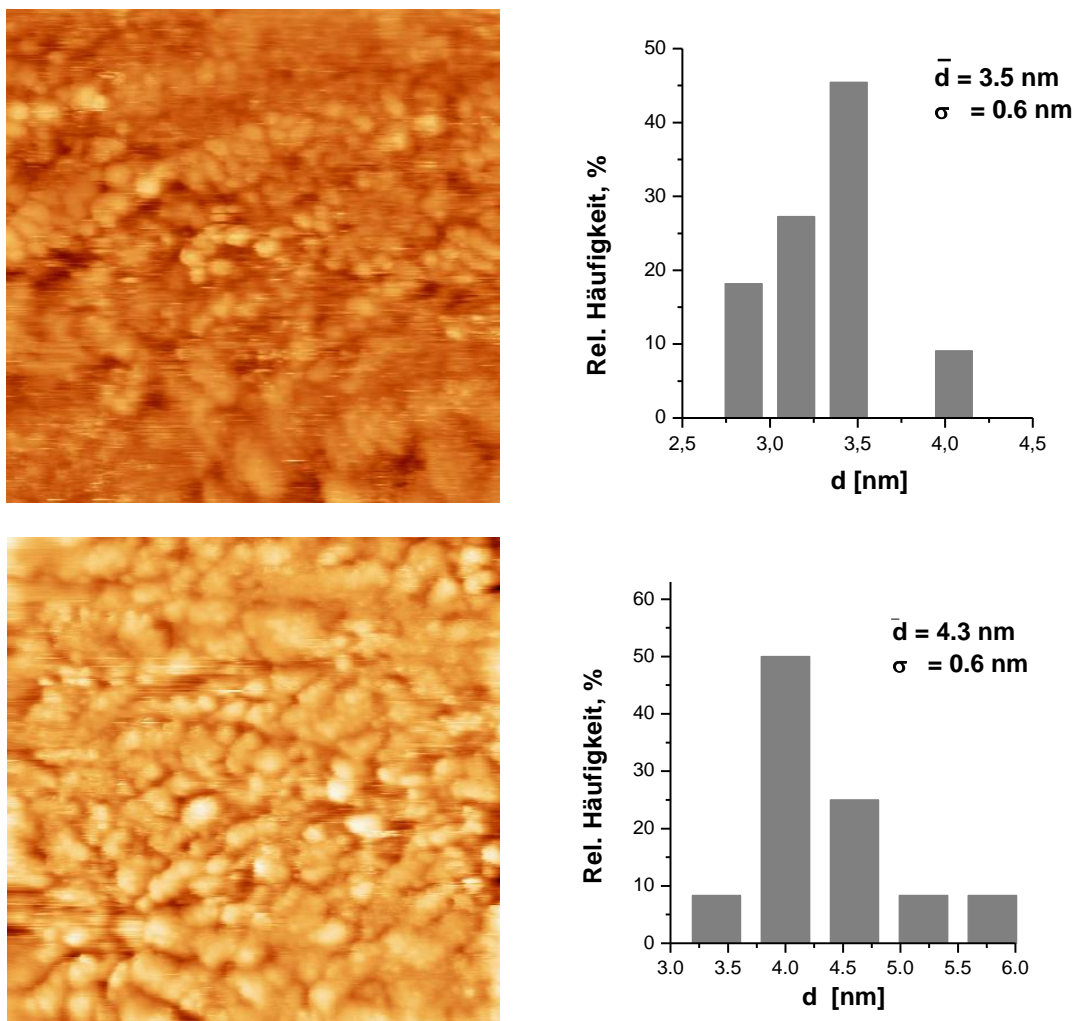


Abb. 56: STM-Bilder 100 x 100 nm monometallischer Co-Nanopartikel aufgenommen im CCM mit den entsprechenden Histogrammen zur Partikelgrößenverteilung; Tunnelparameter $U_T=0,7$ V , $I_T=0,8$ nA , Laserparameter: $E=280$ mJ, Laserpulse=50, He-Puffergasdruck 20 mbar (Bild oben) und 40 mbar (Bild unten).

Der Einfluss des He-Puffergasdrucks war für die deponierten Cobaltpartikel im Vergleich sehr gering (vgl. Abb. 40).

4.4.6 XPS-Untersuchungen der edelmetallfreien Katalysatoren

Die chemische Zusammensetzung der Cobalt-Katalysatoren wurde mit XPS untersucht. Bei den Messungen wurde analog zu denen in Abschnitt 4.4.3 verfahren.

Anhand des Cobalt 2p-Detailspektren konnte zwischen den Oxiden CoO and Co₃O₄ unterschieden werden. Metallisches Cobalt ist in den vorliegenden Messungen der Cobaltnanopartikel bei 778.3 eV im Spektrum nicht zu beobachten.

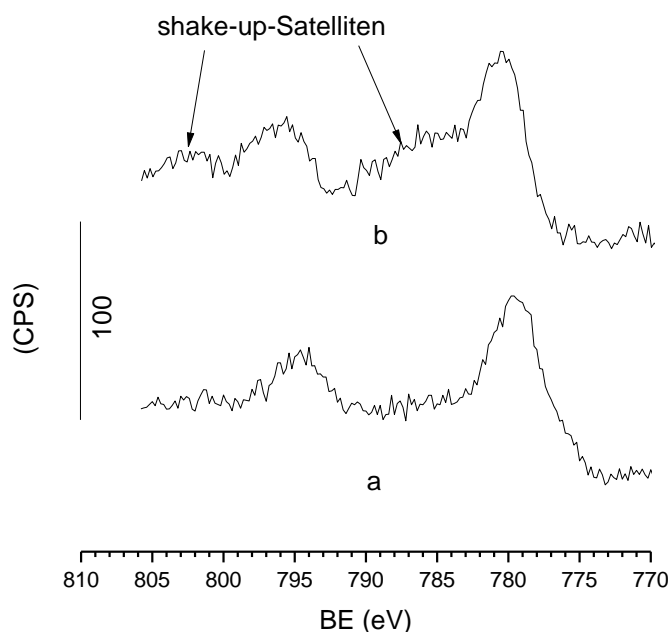


Abb. 57: XPS Co 2p Detailspektren: a) Co/CeO₂ nach den Untersuchungen im Strömungsreaktor b) Co/CeO₂ nach Laserdeposition („as prepared“). Die Intensität der Shake-Up-Satelliten entspricht der Konzentration an Co(II).

Im CoO liegt das Cobalt als Co²⁺ vor. Das Co₃O₄ ist ein Mischoxid und liegt in den Oxidationsstufen Co²⁺ und Co³⁺ im Verhältnis 1:2 vor. Die Bindungsenergien für Co₃O₄ liegt bei 780.1 eV und für CoO bei 781.3 eV [171, 172]. Die Aufspaltung des Co 2p-Signals wurde mit 15.4 eV festgelegt [171]. Die Intensitäten der Shake-Up Satelliten, die etwa 6 eV zu höheren Bindungsenergien relativ zum Co 2p_{3/2} Peak liegen, sind bei CoO stärker als beim Co₃O₄-Signal. Das ist auf die elektronische high-spin Konfiguration des Co²⁺ im CoO zurückzuführen. Co₂O₃ mit Co³⁺ in der low-spin Konfiguration zeigt keine

shake-up Signale. Die beiden Oxide CoO und Co_3O_4 können anhand der Intensität der Shake-Up voneinander unterschieden werden.

In Abb. 57 sind zwei Co 2p Detailspektren gezeigt. Das Spektrum b) zeigt die Probe nach der Präparation über die PLD und das Spektrum a) zeigt die Probe nach der Untersuchung zur Propanoxidation im Strömungsreaktor. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Probe, durch die Temperaturen bis 600°C in oxidierender Atmosphäre verändert. Es ist anzunehmen, dass diese Veränderung bereits bei der Vorbehandlung im Reaktor (1h bei 580°C) stattfindet und bei der Propanoxidation hauptsächlich Co_3O_4 vorliegt. Das Co_3O_4 wird in der Literatur als aktive Phase für die katalytische Oxidation von niederen Alkanen und Propan beschrieben [81, 172-174].

5 Zusammenfassung und Ausblick

In heutigen Dieselpartikelfiltern wird die Rußoxidation bei niedrigen Temperaturen durch Stickstoffdioxid unterstützt. Da dieses Verfahren für Diesel Pkw nicht ausreichend ist und durch die weitere innermotorische Absenkung der Stickoxidemissionen noch verstärkt wird, wäre ein katalysierter Rußabbrand durch Sauerstoff eine technisch wünschenswerte Lösung, die auch zur Reduzierung der CO₂-Emissionen beitragen würde [11]. Neben der Rußoxidationsaktivität wäre die Aktivität zur Oxidation von Kohlenwasserstoffe anzustreben, um eine möglichst hohe Gesamtkonvertierung in den Fahrzeugkatalysatoren zu erreichen.

Hierdurch motiviert wurden in der vorliegenden Arbeit monometallische und bimetallische geträgerte Nanopartikel für die Untersuchung zur katalytischen Ruß- und Propanoxidation hergestellt. Dabei wurden sowohl die konventionellen Platingruppenmetalle, wie Platin und Palladium, als auch geeignete Nichtedelmetalle wie Mangan, Eisen, Cobalt und Chrom untersucht. Für die Herstellung der metallischen Nanopartikel wurde das Verfahren der gepulsten Laserdeposition eingesetzt. Dabei wurden die metallischen Nanopartikel in einem Partikelgrößenbereich von 2-20 nm auf nanoskaligen, oxidischen Trägermaterialien aufgebracht. Die Einstellung der Partikelgrößen war dabei durch die gezielte Variation des Puffergasdrucks möglich. Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren wurden die Rastertunnelmikroskopie zur Bestimmung der mittleren Partikelgrößen und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Analyse der Oxidationszustände der metallischen Nanopartikel eingesetzt.

Die Charakterisierung der Materialien bezüglich ihrer Aktivität in der Rußoxidation wurde mittels Thermogravimetrie durchgeführt. Speziell galt es im Rahmen dieser Arbeit Materialien zu finden, die eine direkte Oxidation von Ruß mit Sauerstoff katalysieren. Anhand der Bestimmung der T₅₀-Werte, der Temperatur bei der 50 % des Rußes verbrannt sind, wurden verschiedene Kombinationen von Metallen und Trägeroxiden in einem dieselähnlichen Modellabgas untersucht. Als besonders aktiv erwiesen sich bimetallische Cobalt/Chrom Nanopartikel auf dem Trägeroxid CeO₂. Die thermogravimetrischen Messungen haben gezeigt, dass die zum Rußabbrand mit Sauerstoff notwendigen Temperaturen von etwa 600°C durch den Einsatz der hergestellten Katalysatoren um mehr als 100°C abgesenkt werden konnten.

Darüber hinaus wurden mono- und bimetallische Platin-, Platin/Palladium-, Cobalt- und Cobalt/Chrom-Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität in der katalytischen Propanoxidation in einem Strömungsreaktor untersucht. Hierbei wurde Cobalt geträgert auf Cerdioxid als aktivster Nichtedelmetall-Katalysator identifiziert und zusammen mit Platin und bimetallischen Platin/Palladium-Katalysatoren in weiteren Messreihen bezüglich Struktur-Aktivitäts-Korrelationen untersucht. Dazu wurde die mittlere Partikelgröße der Metalle in einem Bereich von 1-20 nm variiert. Es zeigte sich für die unterschiedlichen katalytischen Systeme ein sehr unterschiedliches Verhalten bezüglich der Partikelgröße. Für Platin-Katalysatoren wurden die höchsten Aktivitäten für kleinere Partikelgrößen beobachtet während die bimetallische Platin/Palladiumpartikel die höchsten Aktivitäten bei mittleren Partikelgrößen aufwiesen.

Erste anwendungsnahe Versuche im Rahmen des BMWi Verbundvorhabens NanoKat (FKZ19U5028) haben anhand einer Auswahl von entwickelten Rußoxidationskatalysatoren gezeigt, dass ein Upscaling und eine Übertragung auf reale Bauteile (Dieselpartikelfilter) möglich sind. Die erfolgreiche Übertragung auf einen seriennahen Dieselpartikelfilter stellt jedoch weiterhin eine Herausforderung dar. Die wirksamen Rußoxidationskatalysator-materialien müssen bezüglich ihrer Stabilität gegenüber Schwefel optimiert werden und in eine angepasste Washcoattechnologie integriert werden. Ein wesentlicher Punkt stellt hierbei das Problem des Katalysator-Ruß-Kontakts und des Stofftransports bei den heutigen Oberflächenfiltern dar. Für eine erfolgreiche Umsetzung wäre daher die parallele Entwicklung einer Filtersubstratstruktur und einer Washcoattechnologie erforderlich.

Für zukünftige Abgasnachbehandlungssysteme ist im Besonderen die Integration von mehreren Funktionen in einem Konverter attraktiv, da dieses Kosten und Bauraum einspart. Analog zum Drei-Wege-Katalysator für Benzinmotoren könnten technisch komplexe „Vier-Wege“-Systeme für die simultane Umsetzung von Kohlenwasserstoffen (HC), Stickoxiden (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und Ruß entstehen [167, 168]. Hierzu können Materialien, die simultan Ruß und Kohlenwasserstoffe oxidieren einen Beitrag leisten.

6 Literaturverzeichnis

1. *Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates* 2009: Bruessel.
2. Sandberg, P., *Mobility 2030: Meeting the challenges to sustainability*. 2004, World Business Council for Sustainable Development: Geneva.
3. VDA, *VDA-Jahresbericht*. 2009, Verband der Automobilindustrie e.V.: Frankfurt am Main.
4. *Richtlinie 1999/30/EG*, E. Gemeinschaft, Editor. 1999.
5. *Verordnung (EG) Nr. 715/2007*, E. Parlament, Editor. 2007.
6. Verband der Automobilindustrie, *V. Jahresbericht 2008*. Available from: www.vda.de.
7. Umweltbundesamt, *Feinstaubbelastung in Deutschland*. 2009, Umweltbundesamt: Dessau.
8. Zikoridse, G., *Chancen und Risiken für die mehrstufige Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren*. 2006.
9. Johnson, T.V., ed. *Diesel Particulate Filter Technology*. Vol. PT-124. 2007, SAE International. 374.
10. Haralampous, O.H. and G.C. Koltsakis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004. **43**: p. 875-883.
11. Ferkel, H., et al., *Precious-metal-free Nano Catalysts for Diesel Particulate Filters*. MTZ worldwide Edition, 2010. **02**.
12. Görsmann, C., *Catalytic Coatings for Active an Passive Diesel Particulate Filter Regeneration*. Monatshefte für Chemie, 2005. **136**: p. 91-105.
13. Setten, B.A.A.L.v., M. Makkee, and J.A. Moulijn, *Science and technology of catalytic diesel particulate filters*. *Catalysis Reviews*, 2001. **43**(4): p. 489-564.
14. Dorenkamp, R., et al., *Herausforderung der Stickoxidminderung für künftige Dieselmotoren für den weltweiten Einsatz*, in *5. FAD-Konferenz*. 2007: Dresden.
15. *About Platinum - Use*. 2009 [cited; Available from: www.platinumgroupmetals.net].
16. Lillich, H., et al., *Production and Characterization of Noble Metal Clusters by Laser Ablation*. *J. Phys. Chem.* , 1995. **99**: p. 12413-12421.

17. Mollenhauer, K. and H. Tschöke, eds. *Handbuch Dieselmotoren*. 2007, Springer-Verlag Berlin.
18. Pischinger, R., M. Klell, and T. Sams, eds. *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine - Der Fahrzeugbetrieb*. 2002, Springer - Verlag: Wien.
19. Zeldovich, Y., *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosion*. Acta Physicochimica, 1946. **21**.
20. Warnatz, J., U. Maas, and R.W. Dibble, eds. *Combustion*. 3rd ed. 2002.
21. *Der katalytisch beschichtete Partikelfilter*, in *Selbststudienprogramm*. 2005, Volkswagen AG: Wolfsburg.
22. Bockhorn, H., ed. *Soot formation in combustion*. 1994.
23. Bockhorn, H., S. Kureti, and D. Reichert, *Study on the mechanism of the catalytic conversion of NO_x and soot into N₂ and CO₂ on Fe₂O₃ in diesel exhaust*. Topics in Catalysis, 2007. **42-43**: p. 283-286.
24. Hadler, J., et al., *Volkswagen's New 2.0 l TDI Engine for the Most Stringent Emission Standards - Part 1*. MTZ worldwide Edition, 2008. **05**.
25. Dorenkamp, R., et al., *Abgasnachbehandlung als ein Baustein zu CO₂-Reduktion*, in *FAD-Konferenz*. 2009, Volkswagen AG: Dresden.
26. Twigg, M.V., *Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**: p. 2-15.
27. Dorenkamp, R., *Schadstoffarme Antriebskonzepte heute und morgen*. 2009, AutoUni: Wolfsburg.
28. Weidenhof, B., et al., *High-Throughput Screening of Nanoparticle Catalyst Made by Flame Spray Pyrolysis as Hydrocarbon/NO Oxidation Catalyst*. JACS, 2009. **131**: p. 9207-9219.
29. Joubert, E., et al., *The chemistry of DeNO_x reactions over Pt/Al₂O₃: The oxime route to N₂ or N₂O*. Journal of Catalysis, 2006. **243**: p. 252-262.
30. Winnacher and Küchler, eds. *Neue Technologien, Mikroverfahrenstechnik*. Vol. Band2. 2004.
31. Tschöpe, A., et al., *Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation*. Nanostructured Materials, 1997. **9**: p. 423-432.
32. Bueno-López, A., et al., *Active Oxygen from CeO₂ and its role in catalysed soot oxidation*. Catalysis Letters, 2004. **99**(3-4): p. 203-205.

33. Schaefer-Sindlinger, A., et al., *Efficient material design for diesel particulate filters*. Topics in Catalysis, 2007. **42-43**: p. 307-317.
34. Brück, R., et al., *Grundlagen der laminaren und turbulenten Katalyse*, in 27. Wiener Motorensymposium. 2006: Wien.
35. Peck, R.S., *Experimentelle Untersuchungen und dynamische Simulation von Oxidationskatalysatoren und Diesel-Partikelfiltern*, in Institut für Chemische Verfahrenstechnik Dissertation, Stuttgart, 2006.
36. Höhne, G., *Untersuchung zur oxidativen Regeneration von Diesel-Partikelfiltern*, in Naturwissenschaftliche Fakultät 2005, Universität Hannover: Hannover.
37. Cooper, B.J., H.J. Jung, and J.E. Thoss. 1990: USA.
38. Allansson, R., et al., SAE Technical Paper Series, 2000. **2000-01-0480**.
39. Allansson, R., et al., SAE Technical Paper Series, 2002. **2002-01-0428**.
40. Seguelong, T., *Eolys als Additiv zur Dieselpartikelfilter-Regeneration*. MTZ, 2002. **63**.
41. Quigley, M. and T. Seguelong, SAE Technical Paper Series, 2002. **2002-01-0436**.
42. Schüth, F., *Heterogene Katalyse*. Chemie in Unserer Zeit, 2006. **40**: p. 92-103.
43. Thomas, J.M. and W.J. Thomas, eds. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. 1996, VCH: Weinheim.
44. Roduner, E., ed. *Nanosopic Materials Size-dependent Phenomena*. 2006, RCS: Cambridge.
45. Atkins, P.W., ed. *Physikalische Chemie*. 2nd ed. 1996.
46. Jakubith, M., ed. *Chemische Verfahrenstechnik*. 1991.
47. Metka, U., *Dissertation, Untersuchungen von Teilschritten der heterogenen Reaktion von CO mit NO an Platin mittels Summenfrequenz-Spektroskopie*. 2000: Heidelberg.
48. Albers, P., *Charakterisierung von Katalysatoren*. Chemie Ingenieur Technik, 2006. **78(7)**: p. 835-849.
49. Kissel-Osterrieder, R., et al., *Experimental and theoretical investigation of CO oxidation on platinum: Bridging the pressure and materials gap*. Proceedings of the Combustion Institute, 2000. **28(1)**: p. 1341-1348.
50. Schlögl, R. and S.B. Abd Hamid, *Nanocatalysis: Mature Science Revisited or Something Really New?* Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43(13)**: p. 1628-1637.

51. Shibuta, Y. and T. Suzuki, *Melting and solidification point of fcc-metal nanoparticles with respect to particle size: A molecular dynamics study*. Chemical Physics Letters. **498**(4-6): p. 323-327.
52. Hashmi, A.S.K. and G.J. Hutchings, *Gold Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(47): p. 7896-7936.
53. Schmid, G. and B. Corain, *Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2003. **2003**(17): p. 3081-3098.
54. Cuenya, B.R., *Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects*. Thin Solid Films, 2010. **518**(12): p. 3127-3150.
55. Zhdanov, V.P. and B. Kasemo, *Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles*. Surface Science Reports, 2000. **39**: p. 25-104.
56. Van Santen, R.A., *Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships*. Accounts of Chemical Research, 2008. **42**(1): p. 57-66.
57. Bond, G.C., ed. *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*. Fundamental and applied catalysis, ed. M.V. Twigg and M.S. Spencer. 2005, Springeronline.com: New York.
58. Arnby, K., et al., *The effect of platinum distribution in monolithic catalysts on the oxidation of CO and hydrocarbons*. Journal of Catalysis, 2005. **233**: p. 176-185.
59. Atalik, B. and D. Uner, *Structure sensitivity of selective CO oxidation over Pt/gamma-Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 2006. **241**: p. 268-275.
60. Yang, J., et al., *Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modeling*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **83**: p. 229-239.
61. Simonsen, S.B., et al., *Ceria-catalysed soot oxidation studied by environmental transmission electron microscopy*. Journal of Catalysis, 2008. **255**: p. 1-5.
62. Hensgen, L. and K. Stöwe, *Soot-catalyst contact studies in combustion processes using nano-scaled ceria as test material*. Catalysis Today, 2011. **159**(1): p. 100-107.
63. Krishna, K., et al., *Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot combustion*. Topics in Catalysis, 2007. **42-43**: p. 221-228.
64. Tikhomirov, K., *Oxidation von Dieselruß in Katalytischen Systemen*. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2006.

65. Hinot, K., *Catalytic Soot Oxidation by Platinum on sintered metal filters: Influence of the platinum quantity, particle size and location, and investigation of the platinum-soot contact*, in *Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 2006.
66. Jakob, E., et al., *Dieseleruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik*, in *24. Int. Wiener Motorensymposium 2003*: Wien.
67. Choudhary, T.V., S. Banerjee, and V.R. Choudhary, *Catalysts for combustion of methane and lower alkanes*. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **234**: p. 1-23.
68. Yazawa, Y., H. Yoshida, and T. Hattori, *The support effect on platinum catalyst under oxidizing atmosphere: improvement in the oxidation-resistance of platinum by the electrophilic property of support materials*. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **237**(1-2): p. 139-148.
69. Yazawa, Y., et al., *The support effect on propane combustion over platinum catalyst: control of the oxidation-resistance of platinum by the acid strength of support materials*. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **233**(1-2): p. 103-112.
70. Yazawa, Y., et al., *The additive effect on propane combustion over Platinum catalyst: control of the oxidation resistance of platinum by the electronegativity of additives*. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **233**: p. 113-124.
71. Burch, R., et al., *The nature of activity enhancement for propane oxidation over supported Pt catalysts exposed to sulphur dioxide*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. **19**(3-4): p. 199-207.
72. Kobayashi, M., A. Morita, and M. Ikeda, *The support effect in oxidizing atmosphere on propane combustion over platinum supported on TiO₂, TiO₂-SiO₂ and TiO₂-SiO₂-WO₃*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **71**: p. 94-100.
73. Hickman, D.A. and L.D. Schmidt, *Steps in CH₄ oxidation on Pt and Rh surfaces: High-temperature reactor simulations*. *AIChE Journal*, 1993. **39**(7): p. 1164-1177.
74. Burch, R. and M.J. Hayes, *C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995. **100**: p. 13-33.
75. Burch, R., D.J. Crittle, and M.J. Hayes, *C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts*. *Catalysis Today*, 1999. **47**: p. 229-234.
76. Burch, R. and P.K. Loader, *Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994. **5**(1-2): p. 149-164.

77. Vesper, G., M. Ziauddin, and L.D. Schmidt, *Ignition in alkane oxidation on noble metal catalysts*. *Catalysis Today*, 1999. **47**: p. 219-228.
78. Beck, I.E., et al., *Platinum nanoparticles on Al₂O₃: Correlation between the particle size and activity in total methane oxidation*. *Journal of Catalysis*, 2009. **268**: p. 60-67.
79. Jayat, F., et al., *Catalytic NO_x reduction in lean burn exhaust over Pt/silica catalysts with controlled Pt particle size*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999. **21**: p. 221-226.
80. Radic, N., B. Grbic, and A. Terlecki-Baricevic, *Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al₂O₃ catalysts Platinum crystallite size effect*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. **50**: p. 153-159.
81. Solsona, B., et al., *Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. **84**: p. 176-184.
82. Rajagopalan, P., K. Stöwe, and W.F. Maier, *Contribution of components in Ce-Ti-Cr-Ox catalysts for selective propane-combustion in the presence of CO*. *Catalysis Communications*. **11**(13): p. 1041-1044.
83. Campelo, J.M., et al., *Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis*. *ChemSusChem*, 2009. **2**(1): p. 18-45.
84. Gamaly, E.G. and A.V. Rode, *Nanostructures created by Lasers*, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004. p. 26.
85. Bailini, A., et al., *Pulsed laser deposition of tungsten oxide thin films with tailored structure at the nano- and mesoscale*. *Applied Surface Science*, 2007. **253**: p. 8130-8135.
86. Lackner, J., *Industrial-scaled large area and high-rate tribological coating by Pulsed Laser Deposition* *Surface Coatings Technology*, 2005. **200**: p. 1439-1444.
87. Marozau, I., et al., *Pulsed laser deposition and characterization of nitrogen-substituted SrTiO₃ thin films*. *Applied Surface Science*, 2009. **255**(10): p. 5252-5255.
88. Horwitz, J.S., et al., *Pulsed laser deposition of electronic ceramics*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997. **121**(1-4): p. 371-377.

89. Horwitz, J.S., et al., *Pulsed laser deposition as a materials research tool*. Applied Surface Science, 1998. **127-129**: p. 507-513.
90. Willwohl, H. and J. Wolfrum, *Excimer laser photolysis of metalorganic complexes of platinum and palladium in the gas phase*. Applied Surface Science, 1992. **54**: p. 89-94.
91. Savastenko, N., et al., *Abscheidung katalytisch aktiver Edelmetall-Nanopulver mittels gepulster Laserablation*", in *37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*. 2004: Weimar.
92. Savastenko, N., et al., *Synthesis of nanostructured lean-NO_x catalysts by direct laser deposition of monometallic Pt-, Rh- and bimetallic PtRh-nanoparticles on SiO₂ support*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(2): p. 277-287.
93. Bansmann, J., et al., *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*. Surface Science Reports, 2005. **56**(6-7): p. 189-275.
94. Stoewe, K., et al., *Katalytisch aktive Nanowerkstoffe für Oberflächen in Verbrennungsmotoren und im Abgasstrang "NanoKat"*, in *BMW Abschlussbericht*. 2010, Volkswagen AG: Wolfsburg.
95. *STARe Basic Software*. 2010, Mettler Toledo.
96. Pöttinger, L., *Rastertunnelmikroskopische Untersuchung mittels Laser-Ablations-Verfahren modifizierter Oberflächen*, Diplomarbeit, *Physikalisch-Chemisches Institut*. 2008, Heidelberg.
97. Bardeen, J., *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*. Physical Review Letters, 1961. **6**(2): p. 57.
98. Tersoff, J. and D.R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*. Physical Review B, 1985. **31**(2): p. 805.
99. Grasserbauer, M., H.J. Dudek, and F. Ebel, eds. *Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES, XPS*. 1986, Springer-Verlag: Heidelberg.
100. Siegbahn, K., *Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter - an overview*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1985. **36**(2): p. 113-129.
101. Hagström, S., C. Nordling, and K. Siegbahn, *Electron spectroscopy for chemical analyses*. Physics Letters, 1964. **9**(3): p. 235-236.
102. Palmer, R.E., S. Pratontep, and H.G. Boyen, *Nanostructured surfaces from size-selected clusters*. Nat Mater, 2003. **2**(7): p. 443-448.

103. Popok, V.N. and E.E.B. Campbell, *Beams of atomic clusters: Effects on impact with solids*. Rev. Adv. Mater. Sci., 2006. **11**: p. 19-45.
104. Vuckovic, S., M. Svanqvist, and V.N. Popok, *Laser ablation source for formation and deposition of size-selected metal clusters*. Review of Scientific Instruments, 2008. **79**(7): p. 073303-8.
105. NIST, *Physical Meas. Laboratory; Atomic Spectra Database*. 2010.
106. NIST, *Physical Meas. Laboratory; Physical Reference Data*. 2010.
107. Griem, H.R., ed. *Principles of plasma spectroscopy*. Cambridge monographs on plasma physics. Vol. XIX. 1997, Cambridge University Press: Cambridge.
108. Aguilera, J.A. and C. Aragón, *Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007. **62**(4): p. 378-385.
109. Carroll, S.J., et al., *Pinning of size-selected Ag clusters on graphite surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 2000. **113**(18): p. 7723-7727.
110. Smith, R., et al., *Modeling the pinning of Au and Ni clusters on graphite*. Physical Review B, 2006. **73**(12): p. 125429.
111. Di Vece, M., S. Palomba, and R.E. Palmer, *Pinning of size-selected gold and nickel nanoclusters on graphite*. Physical Review B, 2005. **72**(7): p. 073407.
112. Ullmann, M., S.K. Friedlander, and A. Schmitt-Ott, *Nanoparticle formation by laser ablation*. Journal of Nanoparticle Research, 2002. **4**: p. 499-509.
113. Zumbach, V., *Nachweis von Gasphasenspezies in der Niederdruckdiamantsynthese durch Laserionisation und Molekularstrahlmassenspektroskopie*. 1996, Heidelberg: Heidelberg.
114. Shelef, M. and R.W. McCabe, *Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?* Catalysis Today, 2000. **62**(1): p. 35-50.
115. Trovarelli, A., et al., *The utilization of ceria in industrial catalysis*. Catalysis Today, 1999. **50**(2): p. 353-367.
116. Aneggi, E., et al., *Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **408-412**: p. 1096-1102.
117. Atribak, I., A. Bueno-López, and A. García-García, *Combined removal of diesel soot particulates and NOx over CeO₂-ZrO₂ mixed oxides* Journal of Catalysis, 2008. **259**: p. 123-132.

118. Gupta, A., et al., *Synthesis of tailored WO₃ and WO_x (2.9 < x < 3) nanoparticles by adjusting the combustion conditions in a H₂/O₂/Ar premixed flame reactor*. Proceedings of the Combustion Institute, 2011. **33**: p. 1883-1890.
119. Ifeacho, P., et al., *Synthesis of SnO_{2-x} nanoparticles tuned between 0 [less-than-or-equals, slant] x [less-than-or-equals, slant] 1 in a premixed low pressure H₂/O₂/Ar flame*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(2): p. 1805-1812.
120. Katusic, S., et al., *Ceroxid-Pulver und Ceroxid-Dispersionen*; Patent: DE102005038136 A1.
121. Bachmann, M., et al., *Katalytischer Filter, insbesondere Dieselpartikelfilter, sowie Verfahren zur Herstellung einer katalytischen Zusammensetzung für einen solchen*. Patent: DE102009002182A1.
122. Rajagopalan, P., *High Throuput Search for New Noble Metal Free Catalysts for selective Propane Combustion in the presence of CO*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2009.
123. Pokorná, K., *An investigation into noble metal free catalysts for diesel particulate filters using combinatorial chemistry and high throughput technology*, in *Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III, Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften.*, Dissertation, Universität des Saarlandes: Saarbrücken, 2008.
124. Olong, N.E., K. Stöwe, and W.F. Maier, *A combinatorial approach for the discovery of low temperature soot oxidation catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **74**: p. 19-25.
125. Olong, N.E., K. Stöwe, and W.F. Maier, *HT-search for alkaline- and noble-metal-free mixed oxide catalyst for soot combustion*. Catalysis Today, 2008. **137**: p. 110-118.
126. Neeft, J.P.A., M. Makkee, and J.A. Moulijn, *Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. An exploratory study*. Applied Catalysis B: Environmental, 1996. **8**: p. 57-78.
127. Tschamber, V., et al., *Comparison of the activity of Ru and Pt catalysts for the oxidation of carbon by NO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **72**: p. 299-303.

128. Setiabudi, A., M. Makkee, and J.A. Moulijn, *The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **50**: p. 185-194.
129. Hensgen, L., Dissertation, Universität des Saarlandes, 2011.
130. Harrison, P.G., et al., *Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate*. Chemical Engineering Journal, 2003. **95**: p. 47-55.
131. Fino, D., et al., *LiCoO₂ catalyst for diesel particulate abatement*. Catalysis Today, 2007. **119**: p. 257-261.
132. E.E. Miro, F.R., M.A. Ulla, L.M. Cornaglia; C.A. Querini, *Catalytic combustion of diesel soot on Co, K supported catalysts*. Catalysis Today, 1999. **53**(631-638): p. 631.
133. Dhakad, M., et al., *Zirconia supported Ru-Co bimetallic catalysts for diesel soot oxidation*. Topics in Catalysis, 2007. **42-43**: p. 273-276.
134. Fino, D., et al., *La-Li-Cr perovskite catalysts for diesel particulate combustion*. Catalysis Today, 2006. **114**: p. 31-39.
135. Fino, D., et al., *The role of superficial oxygen in some perovskite for the catalytic combustion of soot*. Journal of Catalysis, 2003. **217**: p. 367-375.
136. Liang, Q., et al., *Oxygen activation on Cu/Mn-Ce mixed oxides and the role in diesel soot oxidation*, Catalysis Today, 2008. **139**(1-2): p. 113-118.
137. Rousset, J.L., et al., *Study of bimetallic Pd--Pt clusters in both free and supported phases*. The Journal of Chemical Physics, 1995. **102**(21): p. 8574-8585.
138. Skoglundh, M. and E. Fridell, *Strategies for Enhancing Low-Temperature Activity*. Topics in Catalysis, 2004. **28**(1): p. 79-87.
139. Glinrun, T., et al., *Improvement of propane oxidation activity over Pt/Al₂O₃ by the use of MIXED γ - and χ -Al₂O₃ supports* Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2010. **100**(2): p. 441-448.
140. Marécot, P., et al., *Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: Effects of chloride and water*. Applied Catalysis B: Environmental, 1994. **3**(4): p. 283-294.
141. Carlsson, P.-A., E. Fridell, and M. Skoglundh, *Methane oxidation over Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts under transient conditions*. Catalysis Letters, 2007. **115**(1): p. 1-7.

142. Gelin, P. and M. Primet, *Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**: p. 1-37.
143. Hicks, R.F., et al., *Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium*. Journal of Catalysis, 1990. **122**(2): p. 280-294.
144. Persson, K., K. Jansson, and S.G. Järas, *Characterisation and microstructure of Pd and bimetallic Pd-Pt catalyst during methane oxidation*. Journal of Catalysis, 2007. **245**: p. 401-414.
145. Garetto, T.F. and C.R. Apesteguía, *Oxidative catalytic removal of hydrocarbons over Pt/Al₂O₃ catalysts*. Catalysis Today, 2000. **62**(2-3): p. 189-199.
146. Garetto, T.F. and C.R. Apesteguía, *Structure sensitivity and in situ activation of benzene combustion on Pt/Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **32**(1-2): p. 83-94.
147. Garetto, T.F., E. Rincón, and C.R. Apesteguía, *The origin of the enhanced activity of Pt/zeolites for combustion of C₂-C₄ alkanes*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **73**(1-2): p. 65-72.
148. Santra, A.K. and D.W. Goodman, *Oxide-supported metal clusters: models for heterogeneous catalysts*. Journal of Physics Condensed Matter, 2003. **15**(2).
149. Brandenburg, B.J., *XPS-Charakterisierung von Wasserstoff induzierten Effekten an Carbiden der frühen Übergangsmetalle*. 2006: Dissertation, Münster.
150. CasaXPS. 2001, Casa Software Ltd.
151. Shirley, D.A., *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Physical Review B, 1972. **5**(12): p. 4709.
152. Zhang, G., D. Yang, and E. Sacher, *X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Pt Nanoparticles on Highly oriented pyrolytic Graphite, using symmetric Component Line Shapes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(2): p. 565-570.
153. Brun, M., A. Berthet, and J.C. Bertolini, *XPS, AES and Auger Parameter of Pd and PdO*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998. **104**: p. 55-60.
154. Schmitz, P.J., K. Otto, and J.E. de Vries, *An X-ray photoelectron spectroscopy investigation of palladium in automotive catalysts: Binding energies and reduction characteristics*. Applied Catalysis A: General, 1992. **92**(1): p. 59-72.

155. Kim, K.S., N. Winograd, and R.E. Davis, *Electron spectroscopy of platinum-oxygen surfaces and application to electrochemical studies*. Journal of the American Chemical Society, 1971. **93**(23): p. 6296-6297.
156. Croy, J.R., et al., *Bimetallic Pt-Metal catalysts for the decomposition of methanol: Effect of secondary metal on the oxidation state, activity, and selectivity of Pt*. Applied Catalysis A: General, 2008. **350**(2): p. 207-216.
157. Chusuei, C.C., et al., *Modeling heterogeneous catalysts: metal clusters on planar oxide supports*. Topics in Catalysis, 2000. **14**(1): p. 71-83.
158. Yoshida, H., Y. Yazawa, and T. Hattori, *Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion*. Catalysis Today 2003. **87**: p. 19-28.
159. Aneggi, E., et al., *Promotional effect of rare earth and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂-ZrO₂*. Catalysis Today, 2006. **114**: p. 40-47.
160. Atribak, I., et al., *New insights into the performance of ceria-zirconia mixed oxides as soot combustion catalysts. Identification of the role of "active oxygen" production*. Catalysis Today. In Press, Corrected Proof.
161. Dhakad, M., et al., *Co₃O₄-CeO₂ mixed oxide-based catalytic materials for diesel soot oxidation*. Catalysis Today, 2008. **132**(1-4): p. 188-193.
162. Harada, K., et al., *Development of High Performance Catalyzed DPF with new soot Burning Mechanism*, in FISITA. 2008: Munich, Germany.
163. Neeft, J.P.A., et al., *Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases II. Contact between soot and catalyst under practical conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **12**(1): p. 21-31.
164. Reddy, B.M., et al., *Catalytic Efficiency of Ceria-Zirconia and Ceria-Hafnia Nanocomposite Oxides for Soot Oxidation*. Catalysis Letters, 2008. **123**: p. 327-333.
165. Uner, D., M.K. Demirkol, and B. Demaika, *A novel catalyst for diesel soot oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **61**: p. 334-345.
166. Twigg, M.V., *Catalytic control of emissions from cars*. Catalysis Today, 2011. **163**(1): p. 33-41.
167. Liu, J., et al., *A novel four-way combining catalysts for simultaneous removal of exhaust pollutants from diesel engine*. Journal of Environmental Sciences, 2010. **22**(7): p. 1104-1109.

168. Millet, C.-N., R. Chédotal, and P. Da Costa, *Synthetic gas bench study of a 4-way catalytic converter: Catalytic oxidation, NO_x storage/reduction and impact of soot loading and regeneration*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **90**(3-4): p. 339-346.
169. Bahlawane, N., *Kinetics of methane combustion over CVD-made cobalt oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **67**(3-4): p. 168-176.
170. Liu, Q., et al., *Dry citrate-precursor synthesised nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane*. Journal of Catalysis, 2009. **263**: p. 104-113.
171. Laureti, S., et al., *Effect of oxygen partial pressure on PLD cobalt oxide films*. Applied Surface Science, 2008. **254**(16): p. 5111-5115.
172. Törnroona, A., et al., *Low temperature catalytic activity of cobalt oxide and ceria promoted Pt and Pd: -influence pretreatment and gas composition*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **14**: p. 131-146.
173. Liotta, L.F., et al., *Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emission abatement: Relationship between Co₃O₄-CeO₂ interaction and catalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**: p. 217-227.
174. Liotta, L.F., et al., *Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxides: >Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity*. Applied Catalysis A: General, 2008. **347**: p. 81-88.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Robert Volpp für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die wertvolle Unterstützung während meiner Promotionszeit. Der offene Gedankenaustausch mit zahlreichen Ideen, langen wissenschaftlichen Gesprächen und interessanten Diskussionen, haben mich auf vielfältige Weise inspiriert und in meiner Arbeit vorangetrieben. Danke für eine spannende Zeit.

Herrn Prof. Dr. Michael Zharnikov danke ich für die Übernahme des Koreferats und die freundliche Bereitstellung des Photoelektronenspektrometers.

Herrn Prof. Dr. Hans Ferkel danke ich für meine Aufnahme als Doktorand in die Konzernforschung der Volkswagen AG und das in mich gesetzte Vertrauen.

Dr. Alexandr Gorski danke ich für die intensive, für mich menschlich als auch wissenschaftlich wertvolle Zusammenarbeit sowie die sehr gute Unterstützung bei der Auswertung und Interpretation der Messdaten.

Den Mitarbeitern des AK Volpp danke ich für die herzliche Aufnahme und die gemeinsamen Besuche der Heidelberger Altstadt. Herrn Dimitry Starunkin danke ich für seine Hilfsbereitschaft und professionelle Administratorunterstützung. Leo Pöttinger und Jan Jung-König danke ich für die Durchführung der zahlreichen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Herrn Prof. Dr. Christof Schulz und Herrn Dr. Hartmut Wiggers vom Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen danke ich für die Bereitstellung der pyrolytisch hergestellten Trägeroxide und die Durchführung der TEM-Aufnahmen. Herrn Dr. Michael Kröll von der Evonik-Degussa GmbH danke ich für die Bereitstellung des Cer- und Zirkondioxids.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe von der Universität des Saarlandes für die sehr gute wissenschaftliche Zusammenarbeit und das stete Interesse an dieser Arbeit sowie die Möglichkeit der Nutzung des Strömungsreaktors zur Untersuchung der katalytischen Propanoxidation. An dieser Stelle sei Herrn Lars Hensgen und Herrn Boris Weidenhof für ihre Unterstützung bei Arbeiten am Lehrstuhl in Saarbrücken gedankt, sowie dem Arbeitskreis Maier/Stöwe für die freundliche Aufnahme während meiner Gastaufenthalte.

Den Projektpartnern des BMWi-Projektes „NanoKat“ (FKZ19U5028) und dem Projektträger TÜV Rheinland, insbesondere Herrn Dr. Bernhard Koonen, danke ich für die gute Kooperation.

Herrn Dr. Bernhard Sepeur-Zeitz, Herrn Dr. Olaf Täger und Herrn Knut Schmidt danke ich für die Betreuung meiner wissenschaftlichen Arbeit bei der Volkswagen AG. Herrn Knut Schmidt danke ich darüber hinaus für die Aufrechterhaltung meiner guten Laune und die hilfreiche Durchsicht meiner Arbeit. Dr. Agnieszka Makowska danke ich für ihre hilfreichen Tipps und die gemeinsame Zeit in der Forschung.

Herrn Richard Dorenkamp danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und der Unterstützung bei der Durchführung von Motorprüfstandsversuchen.

Meinen Großeltern, Eltern und Schwiegereltern danke ich für ihr Engagement und die tatkräftige Unterstützung aus der Ferne und dafür, dass sie mich auf diesem Weg stets bestärkt und begleitet haben.

Meiner geliebten Frau Anja danke ich für ihr liebevolles und ausgezeichnet organisiertes Familienmanagement während einer Zeit die immer glücklich und gelegentlich entbehrungsreich war.

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich diese genehmigte Abhandlung selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Heidelberg, den 31.03.2011

Mischa Bachmann