Diplomarbeit

Grundlegende experimentelle Untersuchung der Platinoxidbildung an Dieseloxidationskatalysatoren unter Variation äußerer Parameter

David Zink

29.10.2010

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Technische Chemie und Polymerchemie Arbeitskreis Prof. Dr. O. Deutschmann

Inhaltsverzeichnis

| 1 | Einleitung | | | | | | | | |
|---|---|--|----|--|--|--|--|--|--|
| | 1.1 | Abgasnachbehandlungskonzepte | 4 | | | | | | |
| | 1.2 | Aufgabenstellung | 7 | | | | | | |
| 2 | Theo | Theoretische Grundlagen 9 | | | | | | | |
| | 2.1 Der Dieseloxidationskatalysator (DOC) | | | | | | | | |
| | | 2.1.1 Die Modellkatalysator | 10 | | | | | | |
| | 2.2 | Pt-katalysierte NO-Oxidation | 11 | | | | | | |
| | 2.3 | Deaktivierung in der heterogenen Katalyse | 12 | | | | | | |
| | 2.4 | PtO _x -Spezies bei Nanopartikeln | 15 | | | | | | |
| | | 2.4.1 Bedeutung der Oxidbildung in der heterogenen Katalyse | 15 | | | | | | |
| | | 2.4.2 Deaktivierung bei der NO-Oxidation durch PtO_x -Bildung | 16 | | | | | | |
| | 2.5 | Experimentelle Methoden zur Untersuchung von oxidischen Nanopartikeln | | | | | | | |
| | | und deren Adsorbate | 18 | | | | | | |
| | | 2.5.1 Pressure gap: Aussagekraft von UHV-Methoden | 18 | | | | | | |
| | | 2.5.2 Oberflächen sensitive Methoden | 19 | | | | | | |
| | | 2.5.3 Adsorption und Desorption | 21 | | | | | | |
| | 2.6 | NO_x -Wechselwirkung im System Pt/γ -Al ₂ O ₃ | 23 | | | | | | |
| | | 2.6.1 NO _x -Einspeicherung in γ -Al ₂ O ₃ und Pt/ γ -Al ₂ O ₃ | 23 | | | | | | |
| | 2.7 | Reduktion von in Pt/Al_2O_3 eingespeichertem NO_x mittels CO und H_2 . | 28 | | | | | | |
| | | 2.7.1 Reduktionsverhalten von H_2 | 28 | | | | | | |
| | | 2.7.2 Reduktionsverhalten von CO | 29 | | | | | | |
| | 2.8 | CO: Wechselwirkung mit metallischen und oxidischen Oberflächen | 32 | | | | | | |
| | | 2.8.1 TPR-Methoden | 32 | | | | | | |
| 3 | Titra | ationsmethode: Übersicht und Diskussion der Literatur | 35 | | | | | | |
| | 3.1 | Titrationsmethode nach Mulla | 35 | | | | | | |
| | | 3.1.1 Diskussion der Ergebnisse von Mulla | 36 | | | | | | |
| | 3.2 | Die Titrationsmethode: Allgemeine Diskussion | 36 | | | | | | |
| 4 | Expe | erimente | 39 | | | | | | |
| | 4.1 | Experimenteller Aufbau | | | | | | | |
| | 4.2 | Analytik | 40 | | | | | | |
| | | 4.2.1 FTIR-Spektroskopie | 40 | | | | | | |
| | | 4.2.2 O_2 -Magnetometrie | 41 | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

| | 4.3 | Experi 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.3.4 | mente | 42 42 43 44 45 | | | | | | | |
|----------------------|--------------------------------|--|---|----------------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| 5 | Ergebnisse und Diskussion | | | | | | | | | | |
| | 5.1 | Einleitung | | | | | | | | | |
| | 5.2 | H_{2} -Titration | | | | | | | | | |
| | 5.3 | Titrati | ion mit CO | 48 | | | | | | | |
| | | 5.3.1 | Oxidationsphase | 48 | | | | | | | |
| | | 5.3.2 | Titration | 54 | | | | | | | |
| | 5.4 | Validierung der Methode | | | | | | | | | |
| | | 5.4.1 | Oxidation: Vergleich Washcoat mit DOC | 60 | | | | | | | |
| | | 5.4.2 | CO-TPR nach Oxidationsphase | 61 | | | | | | | |
| | | 5.4.3 | Desorption nach Titration | 64 | | | | | | | |
| | 5.5 | Experi | mente zur Charakterisierung der CO-Reduktion von eingespeicher- | | | | | | | | |
| | | ten Sti | ickoxiden | 68 | | | | | | | |
| 6 | 6 Ausblick und Zusammenfassung | | | | | | | | | | |
| Literaturverzeichnis | | | | | | | | | | | |

1 Einleitung

Der wachsende Bedarf nach Rohstoffen und die immer knapper werdenden Resourcen stellen die Gesellschaft vor neue Aufgaben. Mit zunehmenden Maße wird man sich der Auswirkungen antropologischen Handelns und der Dringlichkeit von Problemlösungen bewusst. Dies gilt vorallem im Bereich der mobilen Energieverfügbarkeit (mobiler Energiequellen). Neue Konzepte müssen erprobt werden und deren Vor- und Nachteile abgewogen werden.

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zur Energiegewinnung hat im mobilen Sektor den Vorteil einer hohen Energiedichte und einer relativ ungefährlichen Handhabung. Durch die Entwicklung von Biokraftstoffen, ließe sich die Verbrennung auch $\rm CO_2$ neutral gestalten. Doch steigende Nahrungsmittelpreise durch Verknappung von Agrarflächen sind die Folge.

Unter idealen Bedingungen verbrennen Kohlenwasserstoffe zu Kohlenstoffdioxid und Wasser:

$$C_m H_n + (m + 0.25n) O_2 \rightarrow m CO_2 + 0.5 n H_2 O$$
 (1.1)

In der Realität kommt es jedoch durch unvollständige Verbrennung zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffen (HC) und Russpartikeln. Kohlenstoffmonoxid wirkt durch die Verdrängung molekularen Sauerstoffs am Hämoglobin als starkes Atemgift. Die Vielfalt von Kohlenwasserstoffen in nicht nachbehandelten Abgasen ist so zahlreich, dass spezifische Aussagen bezüglich der Toxizität nicht möglich sind. Jedoch konnte in Tierversuchen die kanzerogene Wirkung der in Rohemissionen enthaltenen Stoffe Benzol und Benzopyren nachgewiesen werden [1]. Exposition hoher Konzentrationen von Dieselabgasen führte bei Ratten zur Bildung von Lungentumoren. Die kanzerogene Wirkung beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf dem Rußkern und zu einem geringeren Teil auf den am Partikel absobierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen [2].

Stickoxide (NO_x, NO_2+NO) sind ein weiterer Bestandteil von Abgasen. Direkt im Motor kommt es hauptsächlich zur Bildung von Stickstoffmonoxid, welches mit molekularem Sauerstoff zu NO_2 reagiert. Hierbei handelt es sich um keine Elementarreaktion (zum Mechanismus näheres unter [3]). Die Stickstoffmonoxid-Bildung im Motor beruht auf drei unterschiedlichen Mechanismen [4]:

• thermisches NO:

Bei Temperaturen über 1300 °C wird $\rm N_2$ direkt mit $\rm O_2$ zu NO umgesetzt. Der Mechanismus wurde von ZELDOVIC beschrieben.

promptes NO:

FENIMORE beschrieb einen Mechanimus, bei welchem $\rm N_2$ durch radikalische Kohlenwasserstoffe gespalten wird und diese Reaktionsprodukte mit atomarem Sauerstoff zu NO reagieren können.

 brennstoffgebundenes NO: Fossile Brennstoffe enthalten organische Stickstoffverbindungen (Amine, Amide, heterocyclische Verbindungen), welche mit O₂ zu H₂O, CO₂ und NO verbrennen.

Die Schädlichkeit von NO_x -Emissionen beruht zum einen auf ihrer Humantoxizität und zum anderen auf der komplexen Wirkungsweise als Umweltgift. NO_2 wirkt aufgrund seiner oxidierenden Eigenschaften als Reizgas und kann bei Inhalation zu Atemwegserkrankungen führen [3]. Mit Wasser reagiert Stickstoffdioxid zu salpetriger Säure (HNO₂) und Salpetersäure (HNO₃) und führt zur Bildung von saurem Regen.

In der Troposphäre wird NO₂ photolytisch ($\lambda < 420$ nm) gespalten, wobei in einem zweiten Schritt der atomare Sauerstoff mit dem molekularen Sauerstoff der Luft zu Ozon (O₃) weiterreagiert. Stickstoffmonoxid (NO) kann O₃ wiederum reduzieren.

$$NO_2 + h\nu \rightarrow O + NO$$
 $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ $NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2$

Die stationäre Ozon-Konzentration ist proportional zum NO_2/NO Verhältnis. In der Stratosphäre hingegen spielen in einer Höhe von 20-40 Kilometer Stickoxide die entscheidende Rolle beim Abbau der Ozonschicht [5].

Anfang der sechziger Jahre kam es erstmals zu Bestrebungen von Seiten des kalifornischen Staates die Schadstoffemission von Automobilen zu regulieren. Diese Initiative gipfelte 1970 in der Festlegung von Emissions-Grenzwerten durch die US-Regierung. Als Methode des 'technology-forcing' bekannt, führte diese Gesetzgebung schließlich zur Entwicklung und Einführung zweier entscheidender Technologien: ein einfacher Abgas-Katalysator (1975) und der Dreiwege-Katalysator (1981)(Abb. 1.2). Durch diese Maßnahmen konnten die HC-, CO- und NO_x- Emissionen reduziert werden, obwohl die Verkehrsdichte von 1975 bis 1985 um 34 Prozent zunahm [6]. In Europa kam es erstmals 1970 durch die Europäische Gemeinschaft zu einer gesetzlichen Abgas-Regulierung für PKW's, 1988 folgte eine Richtlinie für LKW's [7]. Tabelle 1.1 zeigt die europäischen Abgasnormen für PKWs mit Dieselmotor und deren zeitliche Entwicklung.

| Schadstoff | EURO 1 | EURO 2 | EURO 3 | EURO 4 | EURO 5 | EURO 6 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\left[\frac{mg}{km}\right]$ | 1992 | 1996 | 2000 | 2005 | 2009 | 2014 |
| CO | 2720 | 1000 | 640 | 500 | 500 | 500 |
| HC | - | - | - | - | - | - |
| NO _× | - | - | 500 | 250 | 180 | 80 |
| $\rm HC + \rm NO_{x}$ | 970 | 900 | 560 | 300 | 230 | 170 |
| Partikel | 170 | 100 | 50 | 25 | 5 | 5 |

 Tabelle 1.1: Europäische Abgasgrenzwerte für die Fahrzeugklasse M mit Selbstzündungsmotor [8][9]

Im Automobilbereich haben sich in den letzten Jahren aufgrund ihrer höheren Effizienz Magermotorkonzepte durchgesetzt. Dieselmotoren und klassische Ottomotoren unterscheiden sich zum einen durch die Erzeugung des zündfähigen Luft-Kraftstoffgemischs und zum anderen in der Zündung an sich [10].

Bei konventionellen Ottomotoren findet die Gemischbildung zum Beispiel durch einen Vergaser außerhalb des Brennraumes statt, wobei es zur Bildung eines homogenen Luft-Kraftstoffgemischs kommt. Auf einen Ansaug- und Verdichtungstakt folgt die Fremdzündung des Gemischs. Damit dieses zündfähig bleibt, muss das Luft/Kraftstoff-Verhältnis 0,6 bis 1,3 betragen ($\lambda = 1$ bezeichnet das stöchiometrische Verhältnis zur vollständigen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (siehe Gl. 1.1)).

Bei Dieselmotoren findet die Gemischbildung durch Einspritzen des Kraftstoffes in die erwärmte und hochverdichtete Luft kurz vor dem oberen Totpunkt statt. Bei der sogenannten inneren Gemischbildung ensteht eine heterogene Gemischart. Diese besteht aus Kraftstoffaerosolen umgeben von einem gasförmigen Kraftstoff-Luftgemisch (siehe Abb. 1.1). Die Selbstzündung des Kraftstoffes erfolgt durch die Wärmeübertragung der Luft an den Kraftstoff. Die Gefahr der simultanen Selbstzündung, welche in konventionellen Ottomotoren (homogenes Gemisch) durch klopffeste Kraftstoffe verhindert werden muss, besteht beim Dieselmotor aufgrund des λ -Gradienten in der Brennkammer nicht. Eine vollständige Luftausnutzung kann bei heterogener Gemischbildung nicht erreicht werden, weshalb Dieselmotoren mit einem Luftüberschuß (Ma-



Abbildung 1.1: Heterogene Gemischbildung und Zonen der Schadstoffenstehung

germotor) von 5 bis 15 Prozent betrieben werden müssen $(1,05 \le \lambda \le 1,15)$. Ein Grund

für die höhere Effizienz von Dieselmotoren ist das höhere Verdichtungsverhälnis, welches durch die innere Gemischbildung (heterogene Gemischart) möglich wird. Der maximale Ladungsdruck wird also nicht durch die klopfende Verbrennung, sondern durch den maximal zulässigen Zylinderdruck vorgegeben.

Die gesteigerte Effizienz und der damit verringerte CO_2 -Ausstoss geht jedoch einher mit dem Anstieg umweltgefährdender Verbindungen. So wird das krebserzeugende Potential von Dieselabgasen moderner Fahrzeuge im Vergleich zu Ottomotorabgasen um den Faktor 10 höher eingeschätzt [8]. Abbildung 1.1 zeigt die lokale Enstehung der Schadstoffe bei der Direkteinspritzung. Die heterogene Gemischbildung führt zu λ -Gradienten und somit auch zu Temperaturgradienten. Die höchsten Temperaturen enstehen in Bereichen vollständiger Verbrennung (exotherme Reaktion) und möglichst hoher Kraftstoffdichte (Bereiche $\lambda \approx 1$). In diesen Bereichen bilden sich vorallem Stickoxide. Die Rußbildung findet im Strahlkern statt ($\lambda \approx 0$). In der mageren Flammaußenzone ist die Temperatur so gering, dass keine vollständige Oxidation möglich ist und es zur Bildung von unverbrannten Kohlenwasserstoffen kommt.

1.1 Abgasnachbehandlungskonzepte

Die unvollständige Verbrennung hat kinetische Gründe, weshalb Abgaskatalysatoren zur Reduzierung der CO, HC-Emissionen eingesetzt werden können. Abbildung 1.2 (a) zeigt das Prinzip, wobei CO und HC unter Zufuhr von O_2 mittels eines Platinkatalysators oxidiert werden. Anders verhält es sich bei der Bildung von Stickoxiden. Um diese aus dem Abgas zu entfernen, müssen sie mit Reduktionsmitteln zu Stickstoff umgesetzt werden. Bei konventionellen Ottomotoren mit ihren niedrigen λ -Werten können CO und HC als Reduktionsmittel dienen. Diese Methode war die Antwort auf die sich 1977 verschärfende Gesetzgebung zur zusätzlichen Reduktion der NO_x-Emissionen (siehe Abb. 1.2 (b)). Die Einführung des geregelten Dreiwegekatalysators ermöglichte bei höherer Kraftstoffeffizienz eine weitere Minderung der Abgasemissionen (siehe Abb. 1.2 (c)). Die Anwendung der bei stöchiometrisch arbeitenden Ottomotoren etablierten und erfolgreichen Systeme zur NO_x-Minderung ist bei Magermotorkonzepten wegen der stets oxidierenden Atmosphäre nicht mög-



(a) Oxidations-Katalysator (1975)



(b) Zweibett Katalysator (1977)





Abbildung 1.2: Abgaskatalysatoren für Ottomotoren lich.

Um die Normen des Gesetzgebers für Dieselmotoren (siehe Tabelle 1.1) zu erfüllen, setzt die Industrie vorallem auf zwei Verfahren: die selektive katalytische Reduktion (SCR) und den NO_x -Speicherkatalysator (NSC). Eine vom Gesetzgeber geplante Regulierung der CO_2 -Emissionen von PKWs macht weitere innermotorische Maßnahmen zur Effizienzsteigerung notwendig (downsizing and downspeeding), die jedoch durch höhere Temperaturen zu einem Anstieg der NO_x -Emissionen führen können [11]. Die Dringlichkeit zur Weiterentwicklung der Abgasnachbehandlung zur Minderung des NO_x -Ausstoßes nimmt somit weiter zu.

Das Urea-SCR-Verfahren, bei welchem eine wässrige Harnstofflösung durch Thermolyse zu Isocyansäure (HNCO) und dem eigentlichen Reduktionsmittel Ammoniak (NH₃) umgesetzt wird, hat sich bei stationären Dieselaggregaten zur Reduzierung der NO_x-Emissionen seit längerem bewährt. Seit Anfang der neunziger Jahre wird das Verfahren auch für den mobilen Bereich erprobt. Seit 2005 befindet sich das System bei Nutzfahrzeugen im Einsatz. 2007 kam es zur ersten Markteinführung bei PKWs. Die Komproportionierungsreaktionen von Ammoniak und Stickoxiden können wie folgt formuliert werden [12]:

$$4 \operatorname{NH}_3 + 4 \operatorname{NO} + \operatorname{O}_2 \to 4 \operatorname{N}_2 + 6 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

$$\tag{1.2}$$

$$4 \operatorname{NH}_{3} + 6 \operatorname{NO} \rightarrow 5\operatorname{N}_{2} + 6 \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$

$$(1.3)$$

$$4 \operatorname{NH}_{3} + 2 \operatorname{NO}_{3} + 2 \operatorname{NO}_{3} \rightarrow 4\operatorname{N}_{3} + 6 \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$

$$(1.4)$$

$$4 \operatorname{NH}_3 + 2 \operatorname{NO} + 2 \operatorname{NO}_2 \rightarrow 4 \operatorname{N}_2 + 6 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
 (fast SCR) (1.4)

Als handelsübliche Katalysatoren finden $V_2O_5/\text{Ti}O_2/\text{WO}_3$ - und auf Zeoliten basierende Systeme Verwendung. Da Reaktion (1.4) schneller verläuft als (1.2), kann der NO_x -Umsatz durch vorherige Oxidation von NO zu NO₂ verbessert werden [13]. Bei Magermotoren spielt die langsame Reaktion (1.3) eine untergeordnete Rolle. Herausforderungen bei der Anwendung des Urea-SCR-Verfahrens im mobilen Bereich ist die Verhinderung des NH₃-Schlupfes, die Unterbindung der bei höheren Temperaturen (> 400 °C) einsetzenden N₂O-Bildung (N₂O besitzt im Vergleich zu CO₂ eine 300fach höhere Effizienz als Treibhausgas), sowie die Erhöhung der thermischen Stabilität der V₂O₅-Komponente.

Statt NH₃ werden als Reduktionsmittel auch Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff verwendet. Burch *et al.* untersuchten die NO-Reduktion durch $n-C_8H_{18}$ unter mageren Bedingungen und verwiesen dabei auf die entscheidende Rolle von NO₂ im Reduktionsschritt bei einem niedrigen $n-C_8H_{18}/O_2$ -Verhältnis [14]. Hamada *et al.* beschrieben die verbesserte N₂-Selektivität durch vorherige NO-Oxidation beim H₂-SCR Verfahren [15][16]. Dies läßt vermuten, dass die Reduktion zu N₂ über NO₂/NO₃-Zwischenprodukte verläuft.

Das andere wichtige Abgasnachbehandlungsverfahren bei Magermotorkonzepten bein-

haltet die Verwendung eines NO_x -Speicherkatalysators (NSC) auf Pt/Ba/Al₂O₃-Basis. Hierbei werden die Stickoxide vom Katalysator adsorbiert und dieser in einem kurzen fett betriebenen Verbrennungszyklus unter der Reduktion der NO_x -Adsorbate regeneriert. Dies hat im Vergleich zum Urea-SCR Verfahren den Vorteil unabhängig von externen Reduktionsmitteln zu sein und sich teilweise durch eine veränderte Motorsteuerung realisieren läßt. Dies wirkt sich positiv auf die Maße des Abgasnachbehandlungssystems aus, wodurch unter anderem das NSC-Verfahren für 2,0 bis 2,5 Liter Motoren (Mittelklasse) prädestiniert ist [17].

Um die NO_x -Umsätze beim NSC-Verfahren zu verbessern, muß sowohl der Einspeicherungsprozess wie auch der Reduktionsschritt optimiert werden. Die NO_x -Einspeicherung verläuft über die Reaktion der Erdalkali-Komponente (Ba) mit NO_2 , weshalb deren Effizienz entscheidend vom NO_2/NO -Verhälnis beeinflußt wird [18–20].

Eine weiteres Dieselmotor spezifisches Element der Abgasnachbehandlung stellt die Reduzierung der Rußpartikel Emissionen dar. Deren Bildung gründet einerseits auf der heterogenen Gemischbildung (Abb. 1.1) und andererseits auf den im Vergleich zu Benzin längerkettigen Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz zur Reduzierung gasförmiger Schadstoffemissionen beruht die Minderung des Partikelausstoßes auf einem physikalischen Filterprozeß. Ein häufig verwendeter Aufbau eines solchen Partikelfilters zeigt Abbildung 1.3, wobei als Filtermaterial ein keramisches Extrudat aus Cordierit verwendet wird [21]. Hierbei ist jeder zweite Kanal durch einen keramischen Pfropfen blockiert. Beim Durchgang des Abgases durch den Cordierit scheidet sich der Ruß an der Wandinnenfläche ab. Mit zunehmender Beladung steigt jedoch der Strömungswiederstand des Filters, was sich negativ auf den Kraftstoffverbrauch auswirkt. Dies macht eine Regenerationsphase des Partikelfilters nötig. Es gibt mehrere



Abbildung 1.3: Monolithischer Partikelfilter

Regenerationsstrategien, genannt seien hier die nichtkatalysierte Oxidation durch Restsauerstoff bei 550-600 °C und die Oxidation durch NO_2 . Bei der letztgenannten Methode wird der Kohlenstoff durch NO_2 über CO zu CO_2 oxidiert, wobei NO als Reaktionsprodukt ensteht. Abhängig von Temperatur und NO_2/C -Verhälnis wird genauso viel Ruß oxidiert, wie sich Ruß im Partikelfilter abscheidet (CRT[®]-Effekt für *Continuous Regenerating Trap* (Anbieter HJS und Johnson Matthey)) [22]. Das für diesen Prozeß notwendige NO_2 wird in einem vorgelagerten Oxidationskatalysator gebildet [23].

In den vorherigen Abschnitten wurden die verschiedenen Strategien zur Minderung spezifischer Schadstoffe im Abgas erläutert. Bei der technischen Umsetzung von ganzheitlichen Abgasminderungssystemen stellt die Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Strategien die größte Herausforderung dar. So spielt die Anordnung der einzelnen Baugruppen eine entscheidende Rolle für die Freisetzung eines möglichst schadstoffarmen Abgases. Hierbei gibt es keine Universallösung. Jede chemische Reaktion wird durch Temperaturänderungen und die Anwesenheit anderer gasförmiger Verbindungen beeinflußt. So darf bei der Entwicklung und Optimierung von Abgasnachbehandlungssystemen nie die Gesamtheit des Systems vernachlässigt werden. Somit ist die genaue Kenntnis von Parameterabhängigkeiten der einzelnen Reaktionen eine notwendige Voraussetzung im Optimierungsprozess. Wie zuvor beschrieben, wird das Potential der schadstoffspezifischen Minderungsstrategien durch die vorherige Oxidation von NO zu NO₂ effektiver genutzt. Diesem Schritt kommt somit eine Schlüsselrolle innerhalb der Abgasnachbehandlung zugute. Jede mehrstufige Synthese ist nur so gut, wie der schlechteste Umsatz einer Reaktion innerhalb der Totalsynthese.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Parameterabhängigkeiten der Deaktivierung eines Dieseloxidationskatalysators (DOC), während der NO-Oxidationsphase durch die Bildung von Platinoxid (PtO_x). Hierbei wurde die in der Literatur beschriebene Methode der PtO_x-Titration verwendet [24]. Im Rahmen des FVV-Projektes wurde die Titrationsmethode mit H₂ als Reduktionsmittel angewandt, wobei allerdings keine aussagekräftigen Ergebnisse erhalten werden konnten. Darauffolgende Versuche mit CO als Titrationsreagenz scheiterten an der experimentellen Umsetzung [25].

Vor jeder Messung wurde die Probe ausgeheizt und reduziert. Die NO-Oxidationsphasen variierten in der Gaszusammensetzung, der Temperatur und der Zeit. Anschließend wurde mittels CO titriert, wobei sich die PtO_x -Menge aus der Intergration des gemessenenen $[CO_2](t)$ -Profils ergibt. Die Titrationen erfolgten bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen und verschiedenen Raumgeschwindigkeiten. Zur genaueren Analyse des Systems und zur Überprüfung möglicher Nebenreaktionen wurden verschiedene TPD/TPR-Experimente durchgeführt. Um das Verhalten der einzelnen Komponenten (Pt und γ -Al₂O₃) des Katalysators zu separieren, erfolgten auch Messungen an einer γ -Al₂O₃ Probe. Die Validierung der Methode stellt einen wichtigen Bestandteil der Arbeit dar.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der Dieseloxidationskatalysator (DOC)

Rohemissionen wie CO, unverbrannte gasförmige Kohlenwasserstoffe und Rußpartikel enstehen aus kinetischen Gründen bei der Verbrennung. Aus diesem Grund können zur Oxidation Katalysatoren eingesetzt werden. Bei der Abgasnachbehandlung handelt es sich um heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen, weshalb der Katalysator eine möglichst große geometrische Fläche besitzen muß.

Als Katalysatorträger haben sich monolithische Wabenkörper bewährt, die aus mehreren parallel verlaufenden Kanälen bestehen in denen die katalytisch aktive Komponente aufgetragen ist (siehe Abb. 2.1). Die Zelldichte liegt zwischen 300 bis 1200 cpsi (*channels per square inch*). Der Monolith besteht meist aus keramischen Materialien, hauptsächlich Cordierit (2MgO \cdot 2Al₂O₃ \cdot SiO₂). Der Vorteil von Cordierit ist seine Temperaturbeständigkeit (> 1300 °C) und der geringe Wärmeausdehnungskoeffizient, woraus die Stabi-



Abbildung 2.1: Katalysator mit keramischem Wabenkörper

lität gegenüber Temperaturschwankungen resultiert. Nachteilig sind die relativ dicken Wandstärken, wodurch sich ein Gegendruck im Abgasrohr bilden kann. Aus diesem Grund befinden sich neuerdings auch metallische Wabenkörper auf dem Markt, da sie preiswert mit geringen Wandstärken produziert werden können. Problematisch ist ihre Korrosionsanfälligkeit und die Wärmeausdehnung, worunter die Haftung der katalytischen Komponente an den Innenwänden leidet.

Als katalytisch aktive Komponente werden nanodisperse Edelmetallpartikel in einem porösen oxidischen Trägermaterial verwendet. Diese Schicht wird mittels nasser Impregnierung auf den Innenseiten der Kanäle aufgebracht [26]. Abbildung 2.3 zeigt den sogenannten Washcoat auf dem keramischen Träger. Die anorganischen Oxide vergrößern die Oberfläche des Wabenkörpers um das 10000fache. Eine entscheidende Eigenschaft der Oxide besteht darin Edelmetallpartikel zu stabilisieren und vor Sinterung bei hohen Temperaturen zu schützen. Desweiteren beeinflussen sie die Aktivität der Partikel. So zeigen Vergleiche der Systeme Pt/MgO, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂-Al₂O₃ gesteigerte Aktivität, mit steigender Acidität des Trägermaterials. Dies wird der Erhöhung der Elektronegativität des Platins und damit einer erschwerten Oxidbildung zugeschrieben [27]. Gebräuchliche oxidische Trägermaterialien bilden γ -, δ -, θ -Al₂O₃ mit spezifischen Oberflächen von 50-250 m²g⁻¹. Zur Optimierung der gewünschten Eigenschaften werden Additive Ceroxid zugesetzt. Als katalytische Komponente dienen meist die Metalle der Platingruppe, wobei Pt aufgrund seiner hohen Aktivität am häufigsten zu finden ist. Palladium zeichnet sich durch seine Resistenz gegenüber der Vergiftung Schwefelverbindungen aus.

Die bisherige Beschreibung trifft auf alle Oxidationskatalysatoren zu. An Dieseloxidationskatalysatoren (DOC) werden aufgrund der spezifischen Eigenschaften der Dieselabgase einige besondere Anforderungen gestellt. So müssen DOCs eine Verträglichkeit gegenüber Rußpartikeln besitzen und dürfen nicht verstopfen. Dieses Problem wurde durch eine niedrigere Zelldichte behoben. Da die Abgase aufgrund der höheren Verdichtung des Dieselmotors (200-600 °C) im Vergleich zum Ottomotor (350-1000 °C) kälter sind, muß der DOC eine erheblich höhere Aktivität aufweisen. Desweiteren spielen Einspeicherungeffekte bei diesen tiefen Temperaturen ein wichtige Rolle. Entscheidend ist auch eine verbesserte Oxidationsselektivität durch den in Dieselkraftstoffen enthaltenen Schwefel und der zu vermeidenden SO₂-Oxidation zu SO₃ [28, 29].

2.1.1 Die Modellkatalysator

Bei dem untersuchten Katalysator (DOC120) handelt es sich um einen Dieseloxidationskatalysator (Pt/ γ -Al₂O₃ siehe Abb. 2.3) mit einer Beladung von 130 g/ft³ Pt und einer Zelldichte von 400 cpsi. Die untersuchte Probe hat einen Durchmesser von 1,9 cm und eine Länge von 3,5 cm und enthält 0,0456 g Pt (2,34 · 10⁻⁴mol). Um Sinterungseffekte während der Untersuchungen zu vermeiden, wurden die Proben über 16 Stunden bei 700 °C mit 10 % H₂O/Luft gealtert. Die Pt-Partikelgröße liegt im Bereich von 100 nm (siehe Abb. 2.2). Die Dispersion von 11 % wurde mittels CO-Chemisorption bestimmt. Desweiteren wurde eine γ -Al₂O₃-Probe (Washcoat) ohne Pt-Beladung untersucht, die in ihren Kennzahlen und dem Herstellungsverfahren mit dem DOC120 identisch ist.



(a) 100 nm Pt-Partikel



(b) 50-100 nm Pt-Partikel





(a) Washcoat mit Pt-Partikel



(b) Monolith mit Washcoat

Abbildung 2.3: REM Aufnahmen des DOC120

2.2 Pt-katalysierte NO-Oxidation

Die Gleichgewichtszusammensetzung einer Gasmischung kann mit Kenntnis thermodynamischer Größen unter Einbeziehung aller möglichen Reaktionen des Systems bestimmt werden. Da die Reaktionen Temperatur abhängig der kinetischen Kontrolle unterliegen können, muß bestimmt werden, welche Reaktionen stattfinden. Bei der Pt katalysierten NO-Oxidation im untersuchten Temperatur und Druckintervall bildet sich kein N₂O und N₂. Die Reaktionsgleichungen, die diese Spezies enthalten, dürfen demnach bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten des untersuchten Systems nicht berücksichtigt werden. Die Reaktionsgleichung zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts bei der NO-Oxidation beinhaltet demnach nur die Komponenten NO, O₂ und NO₂ [30].

$$2 \operatorname{NO} + \operatorname{O}_2 \rightleftharpoons 2 \operatorname{NO}_2 \quad \Delta H_R^\circ (\mathrm{kJ/mol}) : -114 \quad \Delta G_R^\circ (\mathrm{kJ/mol}) : -71$$
 (2.1)

Bei niedrigen Temperaturen liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite von NO_2 , wodurch die NO-Oxidation kinetisch kontrolliert verläuft. Bei höheren Temperaturen wird die NO-Oxidation maßgeblich durch die Thermodynamik bestimmt. Durch die geringe Reaktionsenthalpie verschiebt sich bei wenigen 100 °C das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte [31].

Entsprechend der zentralen Bedeutung der NO-Oxidation (siehe Kapitel 1) bei der Abgasnachbehandlung von mager betriebenenen Motoren gibt es zahlreiche experimentelle wie theoretische Arbeiten zu diesem Thema [24, 29, 31–45].

Bourges untersuchten verschiedene Übergangsmetalle auf Alumina (γ -Al₂O₃) in Bezug ihrer Aktivität gegenüber der NO-Reduktion mit HC. Im Zuge dieser Arbeit stellten sie fest, dass sich Pt sowohl in seiner Aktivität bei der NO-Oxidation als auch bei der NO-Reduktion mit HC auszeichnet [32]. Xue führten Aktivitätsmessungen bei der Pt-katalysierten NO-Oxidation in Abhängigkeit des oxidischen Trägermaterials, der Pt-Dispersion und der Pt-Beladung durch. Hierbei kamen sie zu dem überraschenden Ergebnis, dass die Aktivität mit sinkender Dispersion steigt. Dieser Effekt war bei Pt/SiO₂ ausgeprägter als bei PtAl₂O₃, wobei letzteres eine niedrigere Aktivität gegenüber der NO-Oxidation besitzt [29]. Bei der technischen Anwendung der NO-Oxidation bei der Messung von NO/NO₂-Mengen in Gasen zeigte sich Pt/SiO₂ durch seine hohe Aktivität und geringe Einspeicherungskapazität gegenüber NO₂ als besonders geeignet [41]. Bei Pt/Al₂O₃ stellten mehrere Autoren fest, dass die Aktivität mit Zunahme der Partikelgröße steigt [24, 35, 46, 47]. Allerdings war bei Denton die Abhängigkeit der Aktivität von der Dispersion bei beiden untersuchten oxidischen Trägermaterialen (Al₂O₃ und SiO₂) vergleichbar [47]. Schmitz et al. untersuchten die NO-Oxidation bei Pt/Al₂O₃ und Pt/SiO₂ unter Variation des Precusors, der Pt-Beladung, der Alterungsbedingungen und der Vorbehandlung. Im Falle der Stuktursensitivität stellten die Autoren bei Pt/Al_2O_3 sogar einen größeren Einfluß der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation fest im Vergleich zu Pt/SiO_2 . Die unterschiedlichen Ergebnisse liegen vermutlich in der Verbreitung unterschiedlicher Präparationstechniken und Vorbehandlungen zur Steuerung der Dispersion. Ein Modell das detaillierte Mechanismen zur Erklärung der Struktursensitivität der NO-Oxidation enthält, wurde in der Literatur noch nicht beschrieben [42]. Der Einfluß der untersuchten Parameter auf Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation kann nach Schmitz wie folgt beschrieben werden: Trägermaterial < Vorbehandlung <Beladung < Calcinationatmosphäre < Calcinationstemperatur < Precusor.

2.3 Deaktivierung in der heterogenen Katalyse

Als Deaktivierung wird in der heterogenen Katalyse der Aktivitätsverlust des Katalysators mit der Zeit der Betriebsdauer bezeichnet. Der Aktivitätsverlust äußert sich in einem Rückgang des Umsatzes. Die Reaktionsrate r ist eine Funktion der aktuellen Betriebsparameter (Konzentration der Spezies i (c_i), Temperatur (T), Druck (p), u.a.) und der Aktivität *a*, eine von der Katalysatorgeschichte (Vorbehandlung, Zeit der Betriebsdauer) abhängige Funktion.

$$r = r\left(c_i, T, p, \dots, a\right) \tag{2.2}$$

rlässt sich separieren in einen die Reaktionskinetik beschreibenden Term, der zeitunabhängig ist, und einen zeitabhängigen Term, der die Aktivität des Katalysators beinhaltet. Die Aktivität a eines deaktivierten Katalysators kann somit wie folgt beschrieben werden:

$$a(t) = \frac{r(t)}{r_{t=0}}$$
(2.3)

wobei $r_{t=0}$ die Aktivität des Katalysators zum Zeitpunkt t = 0 bezeichnet und r(t) die Reaktionsrate nach einer bestimmten Betriebsdauer t. Die Aktivität a kann als normalisierte Variable mit Werten zwischen 0 und 1 angesehen werden $(0 \le a \le 1)$ [48]. Die häufigsten Deaktivierungsmechanismen sind:

- Vergiftung des Katalysators durch verunreinigte Betriebsstoffe
- Verkoksung der aktiven Oberfläche durch Ruß
- Sinterung
- Phasenumwandlung

Bei der Vergiftung wird der Rückgang der Aktivität des Katalysators durch starke Chemisorption an den katalytisch aktiven Oberflächen von Verunreinigungen des Abgases/ Kraftstoffes verursacht. Der Aktivitätsverlust kann zum einen auf der Blockierung der Oberflächenplätze gründen [49] und zum anderen die Adsorption anderer Spezies durch elektronische Effekte beeinflussen [50].

Katalysatorgifte können in selektive und nicht selektive Stoffe eingeteilt werden. Beim letzteren erscheint die katalytische Oberfläche einheitlich und die Adsorption der vergiftenden Spezies erfolgt gleichverteilt. Die Aktivität nimmt demnach linear mit der Menge der adsorbierten Spezies ab. Selektive Katalysatorgifte adsorbieren an bevorzugten Oberflächenplätzen zuerst, was sich in sehr unterschiedlichen Zusammenhängen zwischen Katalysatoraktivität und der Menge an adsorbiertem Katalysatorgift äußert [51].

Desweiteren klassifiziert sich die Vergiftung in eine reversible und irreversible Deaktivierung. Ein Beispiel für die reversible Vergiftung ist der Aktivitätsverlust bei der Ammoniak Synthese durch Sauerstoff enthaltene Spezies (H_2O , CO_x), die die Adsorption von Stickstoff auf der Katalysatoroberfläche behindern. Der Katalysator kann durch Entfernen der sauerstoffhaltigen Komponenten aus dem Reaktionsgas regeneriert werden, wobei der auf der Oberfläche adsorbierte Sauerstoff durch H_2 reduziert wird [52][53]. Jedoch kann die Oxidation mit Sauerstoff zu Veränderungen der Partikelphase führen, welche nicht direkt reversibel ist. In diesem Fall spricht man von irreversibler Vergiftung [54]. Häufig wirkt sich die Vergiftung auch auf die Selektivität der Reaktion aus [53].

Bei katalytischen Reaktionen mit kohlenstoffhaltigen Komponenten (HC, CO_x) können sich durch Nebenreaktionen Kohlenstoff oder Koks bilden, die die katalytische Oberfläche bedecken und zum Aktivitätsverlust führen. Dieser Prozeß wird als Verkoksung (*Coking*) bezeichnet. Kohlenstoff kann durch die Disproportionierung von CO entstehen ($2CO \rightarrow C + CO_2$), wobei Koks das Produkt aus der Kondensation von Kohlenwasserstoffen ist. Details zu Bildungsmechanismen und spezifischere Angaben der Kohlenstoffspezies finden sich unter [55].

Sinterung äußert sich in einem Verlust der aktiven Oberfläche durch strukturelle Veränderungen des Katalysators. Dieser Prozeß ist thermisch aktiviert und physikalischer Natur. Bei Metallpartikeln auf oxidischen Trägermaterialien kommt es zur Agglomeration und Koaleszenz kleiner Partikel zu größeren Kristalliten mit geringerem Oberflächen zu Volumen Verhältnis. Hierbei werden zwei Modellmechanismen vorgeschlagen: die atomare Migration und die Partikel Wanderung. Im ersten Fall resultiert die Sinterung aus dem Lösen einzelner Atome aus dem Kristallverband. Die Migration kann über die Gasphase oder auf der Katalysatoroberfläche ablaufen. Die Agglomeration findet durch Abscheiden der Atome auf größeren Kristalliten statt. Durch die stärkere Metall-Metall im Vergleich zur Metall-Träger Bindung lösen sich vor allem kleine Partikel auf, wobei größere Partikel anwachsen. Bei breiten Dispersionsverteilungen spielt dieser Prozeß eine wichtige Rolle, der auch als Ostwald-Reifung bezeichnet wird. Beim zweiten Sinterungsmechanismus wandern die Kristallite als ganzes über die Trägeroberfläche. Treffen zwei Kristallite zusammen, kommt es zur Koaleszenz. Untersuchungen von Pt/γ -Al₂O₃ bei Sinterungsbedingungen von 900 °C unter Vakuum ergaben keine Sinterung. Demnach müßte der Sinterungsprozess über die Migration der Partikel über die Gasphase nach dem Mechanismus der Ostwaldreifung ablaufen [56]. Die Sinterung von Pt-Partikeln kann durch das Erhitzen in oxidierender Atmosphäre durch Bildung gasförmiges PtO_2 beschleunigt werden [57].

Bei sehr hohen Temperaturen kann es zur Phasenumwandlung des oxidischen Trägermaterials kommen, was sich in einer Abnahme der spezifischen Oberfläche bemerkbar macht und zum Einschluß der Metallpartikel führen kann. So wandelt sich bei Temperaturen über 1000 °C γ -Al₂O₃ in δ -Al₂O₃ um, wodurch die spezifische Oberfläche von 150 m²/g auf 50 m²/g sinkt [48].

2.4 PtO_x-Spezies bei Nanopartikeln

2.4.1 Bedeutung der Oxidbildung in der heterogenen Katalyse

Obwohl die Mehrheit der industriell durchgeführten Reaktionen an Nanopartikeln bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen zur Oxidation dieser führen, ist wenig darüber bekannt, wie der Oxidationszustand des Katalysators dessen Reaktivität beinflußt. Dieses Problem erweckte erneutes Interesse als Over unter O_2 reichen Bedingungen feststellte, dass die Ru(0001)-Oberfläche zuerst zu RuO_2 oxidiert wird und die CO-Oxidation nicht an der Metall-, jedoch an der Oxidoberfläche stattfindet [58]. Ähnliche Effekte wurden bei der Pt katalysierten CO-Oxidation beobachtet. Hierbei übersteigt die Reaktivität der PtO₂(110) die der Pt-Oberfläche [59, 60]. Weitere Untersuchungen ergaben, dass PtO₂, PtO und Pt₃O₄ an verschiedenen Pt-Oberflächen reaktiv gegenüber der CO-Oxidation sind [61–64]. Theoretische Berechnungen zur Reaktivität verschiedener Metalle und ihren korrespondierenden Oxiden zeigten tatsächlich eine höhere Aktivität der Oxide gegenüber der CO-Oxidation [65]. Es gibt weitere interessante Beobachtungen an verschiedensten Metalloberflächen deren Aktivität durch die Oxidbildung steigt oder die Reaktion nur auf der oxidischen Oberfläche stattfindet [66]. Anhand dieser Beobachtungen veränderte sich die bis dato negative Sicht der Oxidbildung verbunden mit einem Rückgang der katalytischen Aktivität [67].

Obwohl die Oxidation von Metalloberflächen weiterhin intensiv untersucht wird, ist bei metallischen Nanopartikeln auf Trägermaterialien zu diesem Phänomen weit weniger bekannt. Dies liegt vorallem an der Reproduzierbarkeit von Katalysatorproben mit einheitlichen Partikelgrößen, deren Form und der Stöchiometrie der Oxide. Trotz dieser Herausforderungen wurden einige metalloxidische Nanopartikel untersucht (RhO_x[68], Fe₂O₃[69], CoO, TiO₂[70], NiO[71], Cu₂O[72]). Bei Pd Nanopartikeln auf Fe₃O₄ konnte Schalow *et al.* mittels Molekularstrahlmethoden zeigen, daß Pd-Oxid am Übergang zwischen Partikel und oxidischem Träger stabilisiert wird und diese interfaciale Schicht als O-Reservoir für Oberflächenreaktionen dient [73]. Desweiteren zeigen Berechnungen von Huber, dass der oxidische Träger durch Erniedrigung der Aktivierungsenergie eine entscheidende Rolle bei der Oxidation von Nanopartikeln spielen kann [74].

Obwohl für einige Metalloxide wie RuO_2 ein detailliertes Verständnis zur Verbesserung der katalytischen Aktivität im Vergleich zur metallischen Oberfläche vorliegt [67], kann dies nicht für das katalytisch bedeutsame Pt behauptet werden [66]. In der Literatur herrscht eine rege Debatte darüber, ob die Bildung von PtO_x Fluch oder Segen für die katalytische Aktivität von Pt-Nanopartikeln bedeutet. So zeigte sich metallisches Platin als aktivste Spezies bei der Verbrennung von C_3H_8 [75], und der NO-Oxidation [35]. Jedoch stellten andere Autoren steigende Aktivität und Stabilität von Pt-Partikeln durch Bildung von oberflächigen PtO_x-Schichten fest [76–79]. Fu begründete die Aktivität von Pt-Partikeln auf CeO₂ bei der water-gas-shift Reaktion mit der Präsenz von (Pt⁺₂, Pt⁺₄)PtSpezies und ähnliches scheint auch für die CO-Oxidation zuzutreffen [79].

Croy *et al.* beobachtete, dass die Partikelgröße, die Katalysator Vorbehandlung [80] und das oxidische Trägermaterial [76] Einfluß auf die Art des sich bildenen Oxids (PtO, PtO2) sowie die Stabilität der Metalloxidschicht, welche sich unter realistischen Reaktionsbedingungen bildet, hat. Desweiteren nahm die Stabilität der PtO_x-Spezies auf schwer reduzierbaren oxidischen Tägern (SiO₂,ZrO₂) im Vergleich zu TiO₂ zu [76].

Die PtO_x -Bildung spielt nicht nur in Zusammenhang der katalytischen Aktivität eine entscheidende Rolle, sondern die PtO_x -Bildung kann die thermisch induzierte Pt-Emission von Automobilkatalysatoren ungünstig beeinflussen [57], wobei vorallem Pt-Spezies mit hohen Oxidationsstufen (+2,+4) gesundheitlich bedenklich sind [81].

2.4.2 Deaktivierung bei der NO-Oxidation durch PtO_x-Bildung

Mehrere Autoren beschreiben eine Deaktivierung bei der Pt-katalysierten NO-Oxidation [24, 35, 37, 44, 82]. Teilweise wurde ein Umsatzrückgang des Katalysators bei stationären Messungen mit zunehmender Betriebsdauer beobachtet [35], wobei andere Autoren eine Veränderung der Umsatzgeschwindigkeiten nur bei transienten Messungen bzw. bei unterschiedlichen Vorbehandlungen feststellten [24, 37, 44].

So zeigte sich bei Olsson et al. im Systen Pt/Al₂O₃ ein Umsatzrückgang während einer drei stündigen Oxidationsphase mit einer Feedkonzentration von 620 ppm NO/8 % O₂/Ar bei 250 °C und 300 °C, wobei die negative Steigung der NO₂-Konzentration bei 250 °C höher lag als bei 300 °C [35]. Desweiteren wurde die Aktivität nach verschiedenen Sinterungs Temperaturen (400 bis 750 °C) untersucht, wobei die Katalysatoren mit abnehmender Dispersion eine zunehmende katalytische Aktivität zeigten. Dies bestätigt vorherige Beobachtungen anderer Autoren [29]. Ein Umsatzrückgang mit zunehmender Betriebsdauer wurde auch bei der Pt-katalysierten NO₂-Dissoziation beobachtet. Experimente bei 350 $^{\circ}\mathrm{C}$ mit einer $\mathrm{NO}_2\text{-}\mathrm{Dissoziationsphase}$ gefolgt von einer 1 stündigen Behandlung mit $\mathrm{O}_2/$ Ar zeigten bei der daraufolgenden NO₂-Dissoziation einen sprunghaften Abfall des NO₂-Umsatzes im Vergleich zur ersten Dissoziationsphase. Um die Deaktivierung zu ergründen wurden XPS-Messungen nach Vorbehandlung der Katalysatoren mit $H_2/O_2/NO_2$ durchgeführt. Eine mögliche Interpretation der Spektren ist die Bildung von PtO/PtO₂ nach Behandlung der Proben mit O2 und NO2. Daraus ziehen die Autoren den Schluß, dass die Deaktivierung mit der Bildung von PtO_x in Verbindung gebracht werden kann, welches eine geringere Aktivität als metallisches Pt besitzt. Dies deckt sich mit den Arbeiten von Yazawa [75]. Bei einem NO₂-Dissoziationsexperiment bei 350 °C wurde auf 90 °C abgekühlt und anschließend 60 Minuten mit Ar gespült. Bei darauffolgender NO₂ Exposition bei 350 °C zeigte sich eine vollständige Deaktivierung des Katalysators gegenüber der NO₂-Dissoziation. Eine darauffolgende NO-Oxidationsphase führte zur teilweisen Reaktivierung. Die vollständige Deaktivierung begründen die Autoren mit einem starken Anstieg der O-Bedeckung (chemisorbiert oder oxidisch) und der relativ langsamen O-Desorption bei 350 °C. Die Tatsache, dass durch die vorherige 60 minütige NO₂-Dissoziation große bei Epling [18].

Mengen an chemisorbiertem O vorliegen müssen, und diese nicht zu einer vollständigen Deaktivierung führen, demnach also desorbieren, spricht gegen die Deaktivierung durch rein chemisorbiertes O. Die Reaktivierung nach Exposition mit NO + O_2 kann durch die Wirkung von NO als Reduktionsmittel und der Verringerung der O-Bedeckung erklärt werden. Bei Pt/Ba/Al₂O₃ Katalysatoren bildeten sich größere Mengen an PtO_x im Vergleich zu Pt/Al₂O₃. Dies deckt sich mit XANES Studien von Yazawa, wobei die Pt-Oxidation mit zunehmender Elektrophobie der Additive im Vergleich zu Pt/Al₂O₃ zunimmt. Gleichzeitig sinkt die katalytische Aktivität mit abnehmender Elektronegativität der Additive [83]. Yazawa kommt bei seinen Untersuchungen zu dem Schluß, dass die steigende Aktivität nicht durch Veränderungen der Partikelgröße durch die Additive, sondern vorallem auf die Stabilität der Pt-Partikel gegenüber der Oxidation zurückzuführen ist. Eine interessante Dikussion bezüglich der NO-Oxidation über Pt/Ba/Al₂O₃ findet sich

Despres et al. untersuchten die NO-Oxidation im System Pt/SiO₂ [37]. Hierbei stellten sie einen autoinhibierenden Effekt von NO_2 bei der NO-Oxidation fest. Einen Anstieg der Aktivierungsenergie bei Zusatz von NO_2 in die Feedgas Zusammensetzung wurde auch von Mulla beobachtet [36]. Despres untersuchte die Aktivität des Katalysators unter Variation der Vorbehandlung. Nach einer 2 stündigen Expositon der Probe mit 500 ppm $NO_2/10 \% O_2/5\% H_2O/N_2$ zeigte sich ein deutlich verminderter NO-Umsatz im Vergleich zur reduktiven/NO₂ freien Vorbehandlung. XPS Messungen zeigten für Pt/SiO_2 keine Bildung von PtO_x . Allerdings könnte die gebildete PtO_x Menge unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Untersuchengen an Pt/ZrO_2 zeigten die Bildung von PtO nach Behandlung mit O_2 und die vermehrte Bildung von PtO_2 nach Behandlung mit NO_2 Desweiteren zeigte sich bei Erhöhung der NO Konzentration im Feedgas ein Rückgang des NO₂-Umsatzes. Dies kann durch den autoinhibierenden Effekt durch NO₂ erklärt werden. Durch die höhere NO-Konzentration steigt die NO₂-Konzentration, die wiederum die NO-Oxidation hemmt [37]. Eine Reaktivierung des Katalysators konnte mittels NH_3 und NO-Reduktion erreicht werden. Die vollständige thermische Reaktivierung fand ab Temperaturen von 650 °C unter Luft statt. Dies spricht wiederum gegen eine Deaktivierung durch chemisorbierte O-Atome, die etwa ab Temperaturen von 350 °C desorbieren [35]. Berry konnte zeigen, dass die schnelle Zersetzung von PtO_x in Luft zwischen 600-650 °C stattfindet [84].

Mulla *et al.* beobachteten eine Deaktivierung der Katalysatoren nur nach Veränderung der Reaktionsbedingungen. Bei stationären Messungen blieb der NO-Umsatz über 7 Stunden stabil. Nach Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur unter N₂-Fluß und Wiederholung der Messungen wurde ein geringerer NO-Umsatz festgestellt, der wiederum konstant über die Dauer des Experimentes blieb. Ähnliches Verhalten wurde auch von Olsson festgestellt [35]. XPS Messungen zeigten, dass die Deaktivierung mit der Bildung von PtO_x in Zusammenhang gebracht werden kann. Die Autoren vermuten, dass die Deaktivierung aus dem Verbleib der Oxidationsmixtur (NO, NO₂, O₂) im Totvolumen bei der Abkühlung resultiert. Vorbehandlung der Proben mit 1000 ppm NO₂/10 % O₂/N₂

bei RT über Nacht ergaben einen Umsatzrückgang um 15 % der vorherigen Umsatzrate.

Hauptmann beobachtete bei transienten Temperatur Experimenten mit 450 ppm NO/ 6%O₂/N₂ ein Hysterese Verhalten des Umsatzes [44]. Die Aktivität des Katalysators während der Aufheizphase übersteigt die Aktivität während der Abkühlphase. Aufeinanderfolgende Aufheiz/Abkühl-Zyklen reproduzieren die Hysteresekurve. Dieses Hysterese Verhalten läßt sich mit der reversiblen Pt-Oxidation erklären, wobei die mit der Temperatur zunehmende NO₂-Konzentration zur Bildung von PtO_x führt und bei tieferen Temperaturen NO reduzierend wirkt. Stationäre Messungen bei bestimmten Temperaturen der Hysteresekurve zeigen ein geringeres Hystereseverhalten als die transienten Experimente. Hierbei liegt der NO-Umsatz zwischen den Umsätzen der transienten Experimente. Die geringer ausgepägte Hysteresekurve zeigt, das die 30 Minuten nicht ausreichten die steady-state Aktivität zu erlangen. Allerdings ist die Tendenz merklich. Ein weiteres Experiment mit NO/O_2 bestand in Aufheiz/Abkühl Zyklen gemäß $80 \rightarrow 270 \rightarrow 120 \rightarrow 370 \rightarrow 120 \rightarrow 270 \rightarrow 80$ °C. Die Abkühlphasen zeigen hierbei identische Umsätze, wohingegen die Aufheizphasen von 80-270 °C höhere Umsätze zeigen als die Phasen von 120-270/370 °C. Dies zeigt, dass die Reduktion durch NO bei 120 °C nicht ausreicht den Katalysator vollständig zu reaktivieren [44].

Bei einem weiteren Experiment wurden die Aufheiz/Abkühlphasen mit einer Feedgaszusammensetzung von 450 ppm NO/ 6%O₂/ 1000 ppm CO/ N₂ durchgeführt. Hierbei unterschied sich die light-off Temperatur der NO-Oxidation um etwa 11 °C im Vergleich zu dem Experiment ohne CO. Dies ergibt sich durch die Blockierung von aktiven Pt-Plätzen durch die Adsorption von CO. Interessanterweise zeigt die CO-Oxidation auch eine inverse Hysterese (höherer Umsatz während der Aufheizphase) bei Anwesenheit von NO, wobei ohne NO eine normale Hysterese (niedrigerer Umsatz bei der Aufheizphase) bei der CO-Oxidation beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die Oxidation von Pt durch NO₂, woraus sich die geringere Aktivität während der Abkühlphase ergibt [44].

2.5 Experimentelle Methoden zur Untersuchung von oxidischen Nanopartikeln und deren Adsorbate

Die experimentellen Methoden zur Untersuchung von heterogen katalysierten Reaktionen, bestehen zum einen in der Charakterisierung der Stuktur des Festkörpers auf dem die Reaktion stattfindet und dessen Veränderung durch die Reaktion und zum anderen in der Charakterisierung der Adsorbate auf der Oberfläche.

2.5.1 Pressure gap: Aussagekraft von UHV-Methoden

Gewissermaßen werden alle Untersuchungen zur Chemisorption an exakt definierten (gut charakterisierten) Oberflächen bei sehr niedrigen Drücken unter UHV Bedingungen durchgeführt. Allerdings finden kommerziell genutzte katalytische Reaktionen unter atmosphärischem Druck und darüber statt. Es gibt zwei Gründe, warum Effekte, die in der Katalyse bei hohen Drücken auftreten, nicht unter UHV Bedingungen beobachtet werden können.

Die fundamentalen Unterschiede resultieren aus der endlichen Aufenthaltszeit der Spezies auf der Oberfläche. Bei hohen Drücken ist die stationäre Oberflächenbedeckung erheblich höher als bei niedrigen Drücken. Es können also bei hohen Drücken nicht nur mehr Reaktionen pro Zeit zwischen den Adsorbaten oder zwischen den auf die Oberfläche auftreffenden Molekülen mit den Adsorbaten stattfinden, sondern die Art und Weise wie die Teilchen auf der Oberfläche adsorbieren, verändert sich mit zunehmender Bedeckung. Aus diesem Grund sind Reaktionsmechanismen, die bei hohen Drücken stattfinden unter UHV-Bedingungen nicht möglich.

Der zweite grundlegende Effekt ist weniger schwerwiegend. Findet eine katalytische Reaktion an einer aktiven Fläche deren Oberflächendichte klein ist statt, sind die Techniken, die bei Chemisorptionsuntersuchungen an Einfachkristallen verwendet werden, nicht sensitiv genug Adsorption an diesen Flächen zu beobachten. Jedoch findet bei höheren Drücken eine katalytische Reaktion statt. Bei höheren Drücken ist zwar der Anteil der auf die Fläche prallenden Reaktanten genauso klein wie unter niedrigen Drücken, jedoch nimmt die Zahl der Stöße auf die Fläche linear mit dem Druck zu und somit auch die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion (siehe Gl. 2.5).

Die Unmöglichkeit Reaktionen, die bei hohen Drücken stattfinden, bei tiefen Drücken nachzuahmen, wird als sogenanntes *pressure gap* bezeichnet [85].

2.5.2 Oberflächen sensitive Methoden

XPS

X-Ray Photoelektronenspektroskopie gehört mit zu den am häufigsten angewandeten spektroskopischen Methoden zur Charakterisierung von Katalysatoren [86], wobei Informationen bezüglich der elementaren Zusammensetzung der Probe, des Oxidationszustandes der Elemente und zum Teil auch der Partikelgröße eines Elemets gewonnen werden können [87]. Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem Photoelektrischen Effekt, wonach ein Atom ein Photon der Energie $h\nu$ absorbiert und daraufhin ein Elektron mit der Bindungsenergie E_B emittiert wird. Die Zahl der emittierten Elektronen wird in Abhängigkeit der kinetischen Energie E_k mittels eines Elektronenspektrometers bestimmt. Zum Aufbau unterschiedlicher Elektronenspektrometer und ihrer Anwendung sei auf die Literatur verwiesen [88]. Die kinetische Energie E_k und die Bindungsenergie des Elektrons E_B ergeben sich wie folgt.

$$E_k = h\nu - E_B - \varphi \tag{2.4}$$

 E_k : kinetische Energie des Photoelektrons h: plancksches Wirkungsquantum ν : Frequenz der anregenden Photonen

 E_B : Bindungsenergie des Photoelektrons

 φ : Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit φ ist definiert als die Differenz der potentiellen Energie eines Elektrons zwischen dem Vakuumniveau und dem Fermi-Niveau. Das Vakuumniveau ist die Energie eines ruhenden Elektrons an einem Ort, der genügend weit von der Oberfläche entfernt ist, so dass die elektrostatische Anziehung auf das Elektron vernachlässigt werden kann. Das Fermi-Niveau entspricht der potentiellen Energie des höchsten besetzten Zustands bei null Kelvin. Gleichung 2.4 gilt unter der Annahme des Koopmans Theorem. Demnach entspricht die mittels Gleichung 2.4 bestimmte Bindungsenergie E_B der tatsächlichen Bindungsenergie. Das Koopman Theorem besagt, dass die Ionisationsenergie der negativen Orbitalenergie bzw. der Bindungsenergie E_B entspricht. Allerdings relaxieren die (N-1) Elektronen bei der Ionisation, wobei die freiwerdende Energie E_a vollständig oder teilweise auf das Photoelektron übertragen wird. Hierbei spricht man vom adiabatischen Grenzfall, wobei diese für langsame Ionisationsprozesse entscheidend ist [86]. Das andere Extrem wird als sudden approximation bezeichnet. Hierbei erfolgt die Photoelektronenemission direkt auf die Absorption des Photons, wobei die Relaxation der Elektronen keinen Einfluß auf die kinetische Energie E_k des Photoelektrons hat. In diesem Fall gilt das Koopman Theorem. Es gilt somit $E_{kin,adb} > E_{kin,sud}$. Nach Stöhr sind Überschußenergien von 200 eV über dem Vakuumniveau nötig, dass die sudden approximation erreicht werden kann [89].

Zusätzlich zu den Photoelektronen finden sich in XPS Spektren Linien, die Auger Elektronen zugeordnet werden müssen. Auger Elektronen werden durch den inneren Photoeffekt gebildet. Nach der Ionisation durch den Photoeffekt kommt es durch die Relaxation eines Elektrons in das unbesetzte Orbital zur Fluoreszenz, wobei ein Elektron durch Absorption dieses Photons $h\nu_F$ mit der entsprechenden kinetischen Energie emittiert wird. Da die kinetische Energie des Augerelektrons nur durch den Fluoreszenzübergang und seiner Bindungsenergie E_B bestimmt wird, ist diese unabhängig von der Energie der Photonenquelle. Die Auger Elektronen Linien können durch Wechseln der Photonenquelle (bzw. durch Variation der Energie $h\nu$) identifiziert werden. Je nach Auftragung des Spektrums gegen E_{kin} oder E_B kommt es zu einer Verschiebung der Auger-Peaks (E_B) oder nicht (E_{kin}).

Die Oberflächensensitivität von XPS-Messungen resultiert aus der starken Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen ist abhängig von der kinetischen Energie und des Festkörpers, wobei sie jedoch zwischen 1 bis 2 nm bei 15 bis 1000 eV liegt [86]. Die durchschnittliche Austrittstiefe (Mean escape depth (MED)), welche als Kenngröße der Oberflächensensitivität betrachtet werden kann, entspricht unter Vernachlässigung elastischer Streuung der mittleren freien Weglänge, wenn die Photonenquelle paralell zur Oberflächennormalen ausgerichtet ist [90]. Für Platin ergibt sich bei einer nicht monochromatischen Mg K_{α}-Quelle eine durchschnittliche Austrittstiefe von 1,9 nm [37].

Die Bindungsenergien der Elektronen enthalten auch chemische Informationen, da die Energie der Elektronenschalen schwach vom chemischen Zustand des Atoms abhängig ist. Die chemische Verschiebung liegt im Bereich von 0-3 eV [86]. Somit kann durch Vergleich mit Spektren bekannter Verbindungen auf den Oxidationszustand geschlossen werden. Allerdings liegen die Halbwertsbreiten der Peaks meist innerhalb der chemischen Verschiebung. Die Halbwertsbreite setzt sich zusammen aus der Halbwertsbreite der Photonenquelle, der Verbreiterung durch das Photoelektronenspektrometer und der natürlichen Linienbreite. Bei Untersuchungen der Oxidation von Metallen können die aus den oxidierten und metallischen Phasen stammenden Photoelektronenpeaks überlappen. Zur Auswertung werden Spektren der Reinstspezies als sogenannte Standards additiv derart überlagert, dass das Summensignal möglichst ideal das gemessene Signal nachgebildet [35].

Durch die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen werden die meisten XPS Messungen im UHV-Bereich $(10^{-7} \text{ bis } 10^{-12} \text{ mbar})$ durchgeführt. Joyner beschreibt einen experimentellen Aufbau mit welchem die Untersuchung von Reaktionen auf einer Ag-Oberfläche bei einem Druck von 0,6 mbar O₂ durchgeführt werden konnten [91]. Weitere Enwicklungen bestehen in der Verwendung von hoch monochromatischer Synchrotonstrahlung, womit die Auflösung der Spektren verbessert werden kann. Desweiteren übersteigt der Photonenfluß den konventioneller Strahlungsquellen um drei Größenordnungen, wodurch zeitaufgelöste in-situ Experimente möglich werden [92].

Bei der Analyse von Pt in XPS Spektren werden meist die $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ Elektronen herangezogen. Bei Pt-Partikeln auf Al_2O_3 überlappen allerdings die Al2p und Pt4f Elektronenpeaks [35]. Nach Shyu kann es demnach sinnvoller sein, die Pt4d_{5/2} Linie zur Analyse der Spektren zu verwenden [93].

2.5.3 Adsorption und Desorption

Grundlegend in der heterogenen Katalyse ist die Wechselwirkung der Moleküle mit der Katalysatoroberfläche. Aufgrund der Unterschiede in der Natur der Wechselwirkung unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption. Die Physisorption ist vergleichbar mit der Van der Waals Wechelwirkung bei der Kondensation von Gasen. Die Physisorptionswärmen bewegen sich im Bereich von 20-25 kJ/mol [94]. Die Spektroskopischen Eigenschaften von physisorbierten Molekülen entsprechen größtenteils denen in der Gasphase. Aufgrund ihrer geringen Sorptionswärmen spielt die Physisorption bei katalytischen Prozessen unter Standardbedingungen keine Rolle.

Bei der Chemisorption verändern sich die molekularen Eigenschaften des Adsorbats. Die Wechselwirkung beruht auf Elektronentransfer. Es kommt zur Bildung einer kovalenten Bindung. Bei der Platin-Wasserstoff Wechselwirkung folgt der Bindungsbruch durch Überlappung des antibindenden Wasserstofforbitals mit dem 5d-Band des Platins. Man spricht von dissoziativer Adsorption. Allgmein wird die Chemisorption in folgende Kategorien eingeteilt:

- nicht-dissoziative oder molekulare Adsorption
- dissoziative Adsorption

Die Adsorptionswärmen sind in der Regel exotherm und >80 kJ/mol.

Der genaue Adsorptionsmechanimus ist auch entscheidend durch die Natur der Oberfläche bestimmt. So verläuft die Chemisorption auf Metalloxiden nach einem vollkommen anderen Muster wie die auf Metallen. Durch die ionische Struktur der Oberfläche lässt sich die Adsorption durch Säure/Base, Donor/Akzeptor Konzepte beschreiben. Es spielen also sowohl Orbitalüberlappung wie auch Ion-Dipol Wechselwirkungen eine Rolle [85]. So führt zum Beispiel die Adsorption des sauren CO_2 auf Metalloxiden mit dem Sauerstoffion (O^{2-}) zur Bildung von Carbonaten (CO_3^{2-}) . Die Wechselwirkungen sind vielfältiger und werden in folgende Typen eingeteilt:

- Säure/Base und Donor/Akzeptor Wechselwirkung
- Oxidation/Reduktion mit Elektronentransfer
- Oxidation/Reduktion mit O²⁻-Transfer

Die Kinetik der Adsorption wird bestimmt durch die Zahl der Stöße (Z_W) der Gasteilchen pro Katalysatoroberfläche, durch die sogenannte Haftwahrscheinlickeit (S) und die Zahl freier Oberflächenplätze Θ_i :

$$Z_{W} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$
(2.5)

Z_W: Stöße pro Zeit pro Fläche p: Druck R: Gaskonstante M: molare Masse N_A: Avogadrokonstante T: Temperatur

$$S = \frac{\text{Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit chemisorbierten Teilchen}}{\text{Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Teilchen}}$$
(2.6)

$$\Theta_i = \frac{c_i \sigma_i}{\Gamma} \tag{2.7}$$

c_i: Konzentration der Spezies i auf der Oberfläche (mol/m²) σ_i : Anzahl der von einem Teilchen i besetzten Fläche Γ : Oberflächenplatzdichte (mol/m²)

Mit Hilfe der Langmuir-Isotherme lassen sich im Adsorptionsgleichgwicht (K_A) die Oberflächenbedeckung durch die Spezies A (Θ_A) in Abhängigkeit des Partialdruckes p_A berechnen:

$$A + * \rightleftharpoons A *$$

$$\Theta_i = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$
(2.8)

K_A: Adsorptionsgleichgewichtkonstante für Spezies A $\left(\frac{m^2}{N}\right)$

2.6 NO_x-Wechselwirkung im System Pt/γ -Al₂O₃

 $\rm Pt/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatoren zeigen ein ausgeprägtes Einspeicherungsverhalten gegenüber $\rm NO_x.$ Wie sich herausstellte, spielen die adsorbierten $\rm NO_x-Spezies$ eine entscheidende Rolle bei der Anwendung der Titrationsmethode zur $\rm PtO_x-Bestimmung.$ Im folgenden soll ein Literaturüberblick gegeben und entsprechende Interpretationsansätze zum Einspeicherungsverhalten auf Al_2O_3 und Pt/Al_2O_3 beschrieben werden.

2.6.1 NO_x-Einspeicherung in γ -Al₂O₃ und Pt/ γ -Al₂O₃

Prinetto *et al.* untersuchten das NO_x -Einspeicherungsverhalten von $Pt/Ba/Al_2O_3$ -Systemen und gingen dabei dediziert auf die Unterschiede von Al_2O_3 und Pt/Al_2O_3 ein [95]. Die Katalysatoren wurden nach Behandlung mit reinem NO, NO + O_2 und NO₂ bei 40 °C mittels TPD und FTIR Methoden analysiert. Nach Behandlung von Al_2O_3 und Pt/Al_2O_3 mit NO wurden mittels FTIR nur sehr geringe Mengen an Oberflächen Nitraten/Nitriten gebildet, was durch TPD Messungen bestätigt wurde. Zusätzlich bildeten sich bei letzterem minimale Mengen an linearem Pt-mono-Nitrosyl (Pt-NO).

Bei Exposition der Katalysatoren mit NO+O₂ kommt es zur Bildung von zweizähnigen Nitriten und verschiedenen Nitrat Spezies. Die Nitrit Menge erreicht ihr Maximum nach 10 Minuten, wobei die Nitrat Menge erst nach 30 Minuten konstant blieb. Als die dominierende Oberflächenspezies konnten überbrückende und chelatbildende zweizähnige Nitrate beobachtet werden (Abb. 2.5). Im Falle des Pt/Al₂O₃-Systems bildete sich wiederum geringe Mengen an Pt-mono-Nitrosyl. Nach Evakuieren bei 350 °C waren noch 20% der NO_x

Oberflächenspezies vorhanden, welche sich bei 430 °C vollständig zersetzten. Die TPD-Experimente zeigten bei allen untersuchten Katalysatoren eine beträchliche Zunahme der adsorbierten NO_x -Menge im Vergleich zur Vorbehandlung mit NO allein. Der genaue Unterschied zwischen Al_2O_3 und Pt/Al_2O_3 läßt sich nicht beurteilen, da nur von letzterem die TPD Profile veröffentlicht wurden. Ein breiter NO-Peak zeigt sich in einem Bereich von 130 bis 330 °C mit einem Maximum bei 180 °C und ein kleinerer mit Maximum bei 420 °C, wobei es zur Bildung von O_2 kommt. Der bei niedrigeren Temperaturen auftretende NO-Peak wird der Zersetzung der Oberflächen Nitrite/Nitrate zugeschrieben, wobei nicht ersichtlich ist, weshalb es hierbei nicht zur Bildung von O_2 kommt. Die Zersetzung der zweizähnigen Nitrate in NO/O_2 wird dem zu höheren Temperaturen verschobenen Peak zugeordnet.



Abbildung 2.4: TPD nach Behandlung von Pt/Al_2O_3 mit NO (2000 ppm) und NO + O_2 (2000 ppm, 2%) bei 40 °C (a), TPD nach Behandlung von Pt/Al_2O_3 mit 2000 ppm NO₂ bei 40 °C (b) nach [95]

Desweiteren wurde die Einspeicherung bei Behandlung mit reinem NO₂ betrachtet, wobei keine Nitrit Bildung stattfand und die Nitrat Bildung direkt und im Vergleich zur Behandlung mit NO + O₂ in gößerem Maße einsezte. Bei höheren NO₂ Konzentrationen wurde N₂O₄ detektiert. Die TPD Messungen (Abb. 2.4) unterscheiden sich beträchlich von den vorherigen, wobei es bei 130 °C zur Desorption von NO₂und in geringeren Mengen von NO kommt. Bei 380 °C desorbieren NO₂, O₂ und NO, wobei letzeres leicht zu höheren Temperaturen verschoben ist. Der erste Peak entspricht laut den Autoren schwach gebundenem N₂O₄ und NO₂, der spätere Peak wiederum stammt aus der Zersetzung von Nitratspezies.

Westerberg *et al.* charakterisierten die auf Al_2O_3 und Pt/Al_2O_3 adsorbierten NO_x -Spezies mittels FTIR Methoden nach Behandlung mit $NO + O_2$ und $NO_2 + O_2$ unter Variation der Temperatur (100 - 400 °C) [96]. Die Einspeicherungsphase wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten beobachtet, wobei anschließend unter N_2 -Fluß bei selbiger Temperatur weitere Spektren aufgezeichtet wurden. Während dieser Spülphase kann auf die thermische Stabilität der Oberflächen NO_x -Spezies geschlossen werden. Abbildung 2.5 zeigt die verschiedenen NO_x -Spezies. $NO_2 + O_2$ Behandlung führte bei Al_2O_3 zur Bildung von einzähnigen, zweizähnigen und überbrückenden Nitraten (siehe Abb. 2.5), wobei sich die Pt/Al₂O₃ Spektren nur in der Höhe der Banden unterschieden. NO + O₂ führte zur Bildung von überbrückenden Nitriten. Bei tieferen Temperaturen bildete sich lineares Nitrit und Hyponitrit (NO⁻). Die Nitrat Bildung konnte bei allen Temperaturen beobachtet werden. Die Höhe der Banden nahm im Vergleich zur NO₂-Exposition ab. Pt/Al₂O₃ unterschied sich vorallem bei Temperaturen von 200-400 °C, wobei hier vorallem die Bildung von Nitratspezies zu beobachten war. Dies steht in Einklang mit der bei höheren Temperaturen zunehmenden Pt-katalysierten NO-Oxidation.



Abbildung 2.5: Mittels FTIR identifizierte NO_x -Adsorbate auf γAl_2O_3 nach [96]

Die Spektrenentwicklung von Al₂O₃ bei NO₂/O₂-Behandlung (100-400 °C) wurden wie folgt ausgewertet und entsprechende Schlüsse gezogen. Da sich direkt nach der Einspeicherungsphase nur das Verhältnis der Spezies zueinander ändert, kann angenommen werden, dass sich das System im Gleichgewicht befindet. Die Mengen der einzelnen adsorbierten Spezies im Gleichgewicht, lassen sich durch Kenntnis der Extinktionskoeffizienten aus den Spektren berechnen. Allerdings wurde auf die Details der Rechnung nicht näher eingegangen. So ist unklar ob die Temperaturabhängigkeit und Wellenlängenabhängigkeit der Koeffizienten berücksichtigt wurden. Durch die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen, kann die Enthalpie-/Entropieänderungen bei Übergang der der einen NO_x-Spezies in die andere berechnet werden. Hierbei ergibt sich, dass die Al–O-Bindungsstärke gemäß zweizähniges < einzähniges < überbrücktes Nitrat zunimmt (siehe Abb. 2.5). Demnach besitzt das zweizähnige Nitrat die größte Oberflächenmobilität, das sich auch im Desorptionsverhalten wiederspiegelt. Ausgehend vom Quasistationaritätsprinzip und des Konzentrations-/Zeitprofils der Spezies kann einzähniges Nitrat als Zwischenprodukt identifiziert werden.

Bei dem Vergleich der Spülphasen von Pt/γ -Al₂O₃ mit γ -Al₂O₃ nach Behandlung mit NO₂ + O₂ kommt Westerberg zu dem Schluß, dass vor allem das überbrückende Nitrat durch die Anwesenheit von Pt beinflußt wird, was indirekt mit der NO₂-Spaltung auf Pt verbunden sein könnte. Desweiteren scheint NO vorwiegend die Bedeckung von über-

brücktem Nitrat zu beinflussen.

Allerdings äußerten sich Pazé et al kritisch zu der Arbeit von Westerberg, da die detaillierte Bandenzuuordnung bezüglich der obigen NO_x -Spezies durch die Überlappung der N–O-Streckschwingung im Bereich von 1700-1000 Wellenzahlen nicht möglich sei [97]. Selbige untersuchten die Adsorptionsplätze von NO_2 auf δ,γ -Al₂O₃ mittels XRD, FTIR und TPD Methoden.

Zur Analyse der TPD Messungen postulierten sie zwei mögliche Bildungsmechanismen,

$$3 \operatorname{NO}_2 + \operatorname{O}^{2-} \longrightarrow 2 \operatorname{NO}_3^- + \operatorname{NO}$$
 (2.9)

$$2 \operatorname{NO}_2 + \operatorname{O}^{2-} \longrightarrow \operatorname{NO}_3^- + \operatorname{NO}_2^- \tag{2.10}$$

wobei sie ausgehend von Reaktionen in homogener Lösung bei 2.9 basischere O²⁻-Gruppen im Vergleich zu Reaktion 2.10 postulieren. Ausgehend von diesen Bildungsmechanismen wurden verschiedene Zersetzungsmechanismen entwickelt und diese mit den durchgeführten TPDs verglichen. Für die Reaktion 2.9 werden folgende Desorptionsmechanismen angenommen:

$$2 \operatorname{NO}_3^- \longrightarrow \operatorname{O}^{2-} + 2 \operatorname{NO} + \frac{3}{2} \operatorname{O}_2 \tag{2.11}$$

$$2\operatorname{NO}_{3}^{-} \longrightarrow \operatorname{O}^{2-} + 2\operatorname{NO}_{2} + \frac{1}{2}\operatorname{O}_{2}$$

$$(2.12)$$

Kommt es bei der Zersetzung zur Komproportionierungsreaktion zwischen Nitrat/Nitrit-Spezies wird im Vergleich zu 2.11 und 2.12 nur NO_2 freigesetzt. Dies entspräche der Rückreaktion von 2.10.

$$2 \operatorname{NO}_{3}^{-} + \operatorname{NO}_{2}^{-} \longrightarrow \operatorname{O}^{2-} + 2 \operatorname{NO}_{2}$$

$$(2.13)$$

$$2 \operatorname{NO}_{3}^{-} + \operatorname{NO}_{2}^{-} \longrightarrow \operatorname{O}^{2-} + 2 \operatorname{NO} + \operatorname{O}_{2}$$

$$(2.14)$$

Reaktion 2.13 und 2.14 unterscheiden sich nur in der weiteren Zersetzung von NO_2 zu NO und $\mathrm{O}_2.$

Ausgehend von der Hypothese, dass bei Reaktion 2.9 basischere O^{2-} Grupppen reagieren und sich demnach auch stabilere Nitrat Komplexe bilden, müßten sich bei TPD Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedene Zersetzungsprodukte bilden: nur NO₂ für Reaktion 2.13, NO₂, NO und O₂ für die Reaktionen 2.11, 2.12 und 2.14. Allerdings betonen die Autoren, dass die beschriebenen Modelle stark vereinfacht sind. So werden die bei höheren Temperaturen auftretenden Wanderungs- und Umordungsprozesse auf der Oberfläche der Nitrat/Nitrit Spezies nicht berücksichtigt. Möglich wäre auch die alleinige Zersetzung von Nitritspezies.

$$2 \operatorname{NO}_2^- \longrightarrow \operatorname{O}^{2-} + 2 \operatorname{NO}_2 + \operatorname{NO}$$

$$(2.15)$$

$$2\operatorname{NO}_2^- \longrightarrow \operatorname{O}^{2-} + 2\operatorname{NO} + \frac{1}{2}\operatorname{O}_2 \tag{2.16}$$

Verschiedene TPD Messungen wurden von Pazé an δ/γ -Al₂O₃ durchgeführt und die Ergebnisse anhand der obigen Mechanismen diskutiert. Bei γ -Al₂O₃ ergibt sich ein kleiner NO₂-Peak mit einem Maximum bei 170 °C und ein höherer NO₂-Peak unter Bildung von NO und O₂ mit Maximum bei 455 °C. Demnach kommt es bei tiefen Temperaturen zur Zersetzung nach Reaktion 2.13, wobei bei höheren Temperaturen Zersetzungsmechanismen gemäß 2.11, 2.12, 2.14, 2.15 und 2.16 denkbar seien.

Pazé berechnete das NO_2/O_2 -Verhältnis der TPD-Messungen, wobei sich für γ -Al₂O₃ ein Wert von 3,5 ergibt. Gemäß dem Zersetzungsmechanismus 2.12 wäre ein Wert von 4 zu erwarten. Für δ -Al₂O₃ ergibt sich ein Wert von 4,5, wobei die Menge an NO geringer ist im Vergleich zu γ -Al₂O₃. Demnach müßte der Zersetzungsmechanismus bei δ -Al₂O₃ der Reaktion 2.12 entsprechen, wobei bei γ -Al₂O₃ auch die anderen Reaktionspfade in Frage kämen. Dies steht im Einklang der höheren Oberfläche von γ -Al₂O₃ und der daraus resultierenden größeren Vielfalt an O²⁻-Plätzen.

Genauere Untersuchungen bezüglich der Einspeicherung von NO₂ auf reinem γ -Al₂O₃ wurden von Apostolescu *et al.* untersucht und ein detaillerter Mechanismus vorgeschlagen [98]. Demnach reagiert adsorbiertes NO₂ zu NO₃⁻ und Nitrosyl NO⁺, welches mit Ober-flächen O²⁻ weiter zu NO₂⁻-Spezies reagiert, welche wiederum mit gasförmigem NO₂ zu NO₃⁻ und gasförmigem NO reagieren.

$$2 \operatorname{NO}_2(\operatorname{ads}) \rightleftharpoons \operatorname{NO}_3^-(\operatorname{ads}) + \operatorname{NO}^+(\operatorname{ads})$$
 (2.17)

$$NO^+(ads) + O^{2-}(s) \Longrightarrow NO_2^-$$
 (2.18)

$$NO_2^{-}(ads) + NO_2(g) \Longrightarrow NO_3^{-}(ads) + NO(g)$$
 (2.19)

Die obigen Reaktionen lassen sich zu folgender Bruttoreaktion zusammenfassen.

$$3 \operatorname{NO}_2(g) + O^{2-}(s) \rightleftharpoons 2 \operatorname{NO}_3^- + \operatorname{NO}(g)$$
 (2.20)

Bei der Einspeicherung von $2 \operatorname{NO}_2(g)$ wird also ein $\operatorname{NO}(g)$ freigesetzt. Die Einspeicherungsphase und das anschließende TPD zeigt Abbildung 2.6.



Abbildung 2.6: Konzentration von NO₂, NO und O₂ bei Behandlung von γ -Al₂O₃ mit NO₂ und anschließendes TPD nach [98]

Ein Vergleich der Arbeit von Pazé mit der Apostolescus zeigt, dass die von Pazé postulierte Reaktion 2.10 einen Zwischenschritt im Reaktionsmechanismus (2.17 bis 2.19) von Apostolescu darstellt. Demnach erscheint die von Pazé angenommene Abhängigkeit des Bildungsmechanismus von der Basizität der O²⁻-Spezies nicht plausibel.

2.7 Reduktion von in $\rm Pt/Al_2O_3$ eingespeichertem $\rm NO_x$ mittels CO und $\rm H_2$

Dieses Kapitel bezieht sich vorallem auf die Arbeiten von Szailer *et al.* der nach Einspeicherungsphasen von NO_2 in Pt/γ - Al_2O_3 das Verhalten gegenüber H_2 und CO mittels insitu FTIR-Methoden untersuchte [99]. Weitere Untersuchungen wurden von Forzatti und Scholz durchgeführt, wobei diese nur das Reduktionsverhalten gegenüber $Pt/Ba/Al_2O_3$ untersuchten [100, 101].

2.7.1 Reduktionsverhalten von H₂

Die Pt/γ -Al₂O₃ Proben wurden bei RT mit NO₂ behandelt und anschließend H₂ ausgesetzt, wobei die H₂ Menge die zur vollständigen Reduktion der eingespeicherten NO_x-Spezies benötigte Menge überstieg. FTIR Spektren wurden direkt nach der NO₂ Eispeicherung, nach 2 Minuten und 60 Minuten H₂ Einwirkung aufgenommen. Die Intensitätszunahme der OH-Schwingung bei 3540 Wellenzahlen zeigt die Bildung von H₂O, welches höchstwahrscheinlich bei der Reaktion von H₂ mit O-Atomen auf der Pt-Oberflächen gebildet wird. Hierbei verweisen die Autoren auf die Arbeit von Olsson und Fridell, wonach NO₂ Pt oxidiert [35]. Spektren nach H₂O Behandlung der Probe nach NO₂-Einspeicherung zeigen die gleiche Bande im Vergleich zur Behandlung mit H₂. Desweiteren konnte in Anwesenheit von H₂ eine Bande bei 1400 Wellenzahlen beobachtet werden, die laut Westerberg auf die Bildung von Bulkphasen Nitrat Al⁺NO₃⁻ zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 2.6.1). In einer späteren Studie konnte Szanyi die Umwandlung von Oberflächen Nitraten zu Bulkphasen Nitraten in Anwesenheit von H₂O nachweisen [102]. Zusätzlich erfolgte die Aufnahme von Spektren nach NO₂-Einspeicherung unter Exposition von H₂ bei höheren Temperaturen (25, 100, 150, 200, 250, 300 °C). Durch die Entwicklung der einzelnen Banden kann auf die Reduktionsbeständigkeit der jeweiligen NO_x-Spezies geschlossen werden. Hierbei erwiesen sich die Oberflächen Nitrate erheblich reaktiver gegenüber der Reduktion durch H₂ als die Bulkphasen Nitrate, welches sich bis Temperaturen von 300 °C nicht verändert. Die linearen Nitrite sind gegenüber der Reaktion mit H₂ stabiler als die N-koordinierten Nitrite (siehe Abbildung 2.5). Die Gasphasenprodukte bei der Reduktion der NO_x-Spezies durch H₂ sind N₂ und H₂O, wobei der Umsatz der NO_x-Reduktion mit zunehmender Temperatur ansteigt.

2.7.2 Reduktionsverhalten von CO

Die Untersuchung des Reduktionsverhalten von CO entspricht der Vorgehendsweise bei den Experimenten mit H_2 . Im direkten Vergleich konnte bei RT keine Veränderung der Spektren nach Exposition der Probe mit CO beobachtet werden. Demnach reagiert CO bei RT nicht mit eingespeicherten NO_x -Spezies. Eine kleine IR-Bande zeigt die Adsorption von CO auf den Pt-Partikeln, deren Intensität bei Aufheizen der Probe auf 200 °C stark zu nimmt. Dies kann mit der Reaktion von CO mit auf Pt adsorbierten O-Atomen zu CO₂ erklärt werden, wobei die hierbei freiwerdenden Adsorptionsplätze von CO besetzt werden. Bei einer Temperatur von 200 °C bilden sich Oberflächen gebundene NCO-Spezies, deren Konzentration bei 300 °C ihr Maximum erreicht, welche nach weiterem Temperaturanstieg wieder sinkt. Die Banden entsprechen der assymmetrischen NCO-Schwingung, welches an oktaedrischen und tetraedrischen Koordinatonsplätzen von Al^{3+} gebunden ist. Die Isocyanat Spezies bilden sich auf den Pt-Partikeln und wandern von dort auf die Al₂O₃-Oberfläche. Bei Temperaturen über 200 °C bilden sich geringe Mengen an Oberflächen Carbonaten, die aus der Reaktion von $\rm CO_2$, welches bei der Reduktion der $\rm NO_x$ -Spezies durch CO entsteht, mit Al₂O₃ resultieren. Mit steigender Temperatur nimmt die Reduktion zu, wobei die Konzentration von NO in der Gasphase bis zu einem Maximum bei 250 °C stetig ansteigt und bei Temperaturen über 350 °C nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dementsprechend zeigen die Spektren eine für auf Pt adsorbiertem NO charakteristische Schwingung. Diese Bande kann nach dem Reduktionsschritt bei 400 °C weiterhin beobachtet werden. Während der Reduktion wird CO verbraucht und desorbiert als CO₂. Im Reaktionsraum verbleibendes NO kann nun auf der freien, reduzierten Pt-Oberfläche adsorbieren.

Die integrierten Intensitäten der Banden einzelner Spezies in Abhängigkeit der Temperatur ermöglichen ein exakteres Bild des Reduktionsmechanimus. Die Pt-CO Oberflächenkonzentration nimmt bis Temperaturen von 250 °C zu. Die durch die Reaktion von O-Atomen mit CO freiwerdenden Pt-Oberflächenplätze können durch Gasphasen CO besetzt werden. Die Konzentration der Oberflächen Nitrate nimmt bei Behandlung der Probe mit CO ab einer Temperatur von 200 °C langsam ab, wobei gleichzeitig die Bildung von NCO-Spezies zunimmt. Deren Oberflächenkonzentration erreicht ein Maximum bei 320 °C und fällt bei höheren Temperaturen durch Zersetzung, Umwandlung in andere Oberflächenspezies, oder Desorption stark ab. Nach der maximalen Reduktionstemperatur von 400 °C konnte kein adsorbiertes CO beoabachtet werden und die Konzentration der NCO-Spezies war drastisch gesunken. Die Reduktion der Oberflächen Nitraten verlief nicht vollständig, da bei 400 °C noch beträchliche Mengen beobachtet werden konnten.

Die Analyse der Gasphasenspezies und Vergleiche mit den IR-Spektren ergab folgendes Bild. Während der Reduktion der NO_x Spezies nimmt die Konzentration an CO ab, wobei die CO_2 -Konzentration bis 200 °C langsam ansteigt, was aus der begrenzten Reduktion der NO_x -Sezies bei diesen Temperaturen resultiert. Die N-haltigen Reaktionsprodukte waren vorallem N_2 und NO, wobei sich geringe Mengen an N_2O mit einem Maximum bei 300 °C bildeten. Über 200 °C nimmt die Oberflächen NCO-Konzentration stark zu. Die größte Anstieg der CO_2 und N_2 Konzentration geschieht paralell mit dem größten Abfall der Gasphasen CO-Konzentration und dem Abfall der NCO Oberflächenbedeckung. Dieser Bereich liegt bei Temperaturen über 320 °C. Nach der Reaktion führten Szailer *et al.* TPD Experimente durch. Bei einer Temperatur von 380 °C konnten keine Banden von an Al^{3+} gebundenen NCO Spezies beobachtet werden, wobei bei diesen Temperaturen die Desorption/Zersetzung der verbliebenen Nitrat-Spezies stattfindet. Die Autoren vermuten, dass die desorbierten NO_x -Spezies mit den NCO-Spezies zu CO_2 und N_2/N_2O reagieren. Dies wird durch die Bildung von NO und N_2O mit gleichzeitiger Abnahme der Oberflächenkonzentrationen der NCO- und Nitrat-Spezies bestätigt.

Der Mechanimus der Reduktion von eingespeicherten NO_x -Spezies mit CO kann mit den obigen Beobachtungen wie folgt formuliert werden. Je nach Bedeckung der Pt-Partikel erfolgt die Adsorption von NO_2 dissoziativ in NO und O oder vollständig in N und 2 O.

$$\begin{array}{ll} 2\,\mathrm{Pt} + \mathrm{NO}_2(\mathrm{g}) \longrightarrow \mathrm{Pt} - \mathrm{NO}_{\mathrm{ad}} + \mathrm{Pt} - \mathrm{O}_{\mathrm{ad}} & \mathrm{hoher} \ \mathrm{Pt} - \mathrm{Bedeckungsgrad} & (2.21) \\ 3\,\mathrm{Pt} + \mathrm{NO}_2(\mathrm{g}) \longrightarrow \mathrm{Pt} - \mathrm{N}_{\mathrm{ad}} + 2\,\mathrm{Pt} - \mathrm{O}_{\mathrm{ad}} & \mathrm{niedriger} \ \mathrm{Pt} - \mathrm{Bedeckungsgrad} & (2.22) \end{array}$$

Bei Temperaturen bis 150 °C besteht die Reaktion von CO mit den auf Pt adsorbierten O-Atomen in der Bildung von CO_2 . Durch die freiwerdenden Adsorptionsplätze kann Gasphasen CO auf Pt adsorbieren und reagiert mit N_{ad} zu Pt–NCO_{ad}.

$$Pt-O_{ad} + CO(g) \longrightarrow Pt^* + CO_2$$
 (2.23)

$$Pt-N_{ad} + Pt-CO_{ad} \longrightarrow Pt^* + Pt-NCO_{ad}$$
 (2.24)

(2.25)

Im nächsten Schritt gehen die an Pt gebundenen NCO-Spezies auf den oxidischen Träger über, was in einem Verbrauch von CO und Bildung von CO_2 resultiert.

$$Pt-O_{ad} + CO \longrightarrow Pt^* + CO_2$$
 (2.26)

Hierbei gehen die Autoren nicht auf den genauen Mechanismus ein der für die hiesige Arbeit allerdings von Bedeutung sein kann. Reaktion 2.23 entspräche einem ER-Mechanimus, wobei zu diesem Zeitpunkt der Reduktion die Pt Bedeckung maximal ist. Nach dem Übergang der auf Pt gebildeten NCO-Spezies müßten, vorausgesetzt der NCO-Übergang erfolgt ohne Zersetzung und Adsorption von O auf Pt, Oberflächenplätze frei werden und Reaktion 2.26 nach einem LH-Mechanismus erfolgen. Die experimentellen Grundlage hierbei ist nicht eindeutig, da die Autoren die Bildung von NCO auf Pt nicht direkt beobachten können, da die Spektren nur die Bande der an Al³⁺ koordinierten NCO-Spezies zeigen. Der Zusammenhang zwischen CO₂ Bildung und NCO Übergang auf den oxidischen Träger ist demnach spekulativ. Tatsächlich kann bei Pt/Al₂O₃ keine Pt-NCO-Bande beobachtet werden da der Übergang zum oxidischen Träger sehr schnell abläuft und die Pt-NCO Spezies instabil sind gegenüber der Zersetzung in N und CO [103–106]. Demnach verlauft Reaktion 2.24 erst durch den Übergang der NCO-Spezies auf den oxidischen Träger quantitativ. Der genaue Mechanismus des Übergangs der NCO-Spezies von Pt auf Al₂O₃ ist demnach nicht bekannt. Es gibt Untersuchungen im System Ag/Al₂O₃, jedoch adsorbiert hier CO dissoziativ auf Ag wobei sich als Zwischenprodukt Ag-CN bildet [107]. Allerdings wird die dissoziative Adsorption von CO auf Pt nicht beobachtet [108].

Der eigentliche Reduktionsschritt verläuft nach Szailer über die adsorbierten NCO-Spezies mit NO_x .

$$NCO_{ad} + NO_{x} \longrightarrow N_{2} + CO_{2}$$
 (2.27)

Der Beginn der Reduktion fällt mit der Desorption der NO_x -Spezies zusammen, wobei nicht geklärt wird, ob die Reduktion 2.27 über Gasphasen NO_x abläuft. Dies greift Forzatti in einer aktuellen Arbeit auf, wobei nur Untersuchungen an Ba/Al₂O₃ und Pt/Ba/Al₂O₃ durchgeführt wurden [100]. Allerdings dürfte es auf den Mechanismus keine Auswirkungen haben, ob die Oberflächen Nitrat Spezies auf Ba oder Al vorliegen. Der Unterschied besteht vorallem in der Einspeicherungskapazität, einem unterschiedlichen Desorptionsverhalten der Nitratspezies und Reaktionen bei anderen Temperarturen.

2.8 CO: Wechselwirkung mit metallischen und oxidischen Oberflächen

2.8.1 TPR-Methoden

TPR-Methoden (*temperature programmed reaction*) bezeichnen eine Reihe von Techniken, bei welchen eine Reaktion verfogt wird, während die Temperatur linear ansteigt [109]. Sie sind unter realen Bedingungen anwendbar und besitzen einen einfachen Versuchsaufbau. Die Qualitative Interpretation ist unkompliziert, wobei die Bestimmung von Reaktionsparametern wie Aktivierungsenergie oder präexponentielle Faktoren problematisch sein kann. Im folgenden soll die Methode in Bezug auf die Untersuchung von Metalloxiden beleuchtet werden und auf die Grenzen in Hinblick auf die eigenen Experimente diskutiert werden.

Die Reduktion von Metalloxiden entspricht der folgenden Reaktionsgleichung

$$\mathrm{MO_n} + m\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{M} + m\mathrm{H_2O}$$

Die Reaktion kann stattfinden, wenn die Freie Enthalpie (ΔG) negativ wird:

$$\Delta \mathbf{G} = \Delta \mathbf{G}^0 + \mathbf{n} \mathbf{R} \mathbf{T} \ln \left(\frac{p_{\mathrm{H}_2 \mathrm{O}}}{p_{\mathrm{H}_2}} \right)$$
(2.28)

 ΔG : freie Enthalpie ΔG^0 : freie Enthaplie unter Standardbedingungen R: Gaskonstante T: Temperatur p: Partialdruck

Da das Wasser permanent im H_2 -Fluß entfernt wird, ist der zweite Term immer negativ. Für viele Metalloxide ist die freie Standardenthalpie negativ, und die Reduktion ist thermodynamisch möglich. Umformen von Gleichung 2.28 führt zu:

$$\Delta \mathbf{G} = \mathbf{n} \mathbf{R} \mathbf{T} \ln \left[\left(\frac{p_{\mathrm{H}_2 \mathrm{O}}}{p_{\mathrm{H}_2}} \right) / \left(\frac{p_{\mathrm{H}_2 \mathrm{O}}}{p_{\mathrm{H}_2}} \right)_{eq} \right]$$
(2.29)

Wenn die freie Standartenthalpie positiv ist, muss $p_{\rm H_2}/p_{\rm H_2O}$ kleiner sein als die Gleichgewichtswerte und die Entfernung des Wassers aus dem Reaktor wird der entscheidende Faktor, ob die Reduktion stattfinden kann. Um kinetische Parameter berechnen zu können, muß ein Mechanismus der Reduktion postuliert werden [110]. Dabei wird angenommen, dass H₂ auf der Metalloxidoberfläche dissoziert, der atomare Wasserstoff in
das Kristallgitter diffundiert, mit dem Sauerstoff reagiert und die entstandene Hydroxy-Spezies an die Oberfläche rückdiffundiert. Die Ratengleichung für die Reduktion kann wie folgt formuliert werden:

$$-\frac{d [MO_n]}{dt} = k_{red} [H_2]^p f([MO_n])$$
(2.30)

$$[MO_n]: \text{Konzentration des Metalloxids}$$

$$[H_2]: H_2\text{-Konzentration}$$

$$k_{red}: \text{Geschwindigkeitskonstante der Reduktion}$$

$$f: \text{ beschreibt die Abhängkeit der Reduktionsrate von der Metalloxidkonzen-}$$

tration t: Zeit

Um die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Metalloxidkonzentration zu beschreiben gibt es zwei Modelle. Das sogenannte 'shrinking-core' und das 'nucleation' Modell. Beim 'shrinking-core'-Modell verläuft die anfängliche Reduktionsphase durch die schnelle Dissoziation des molekularen Wasserstoffs schnell und nimmt dann diffusionslimitiert ab. Es bildet sich eine Schicht aus reduziertem Metallatomen, wobei die weitere Reduktion durch die Diffusion des Gittersauerstoffs an die Oberfläche limitiert ist. Dies ist bei Edelmetalloxiden und defekten Oxidoberflächen der Fall [109].

3 Titrationsmethode: Übersicht und Diskussion der Literatur

Ziel dieser Arbeit ist die quantitave Bestimmung der PtO_x -Menge, die sich während einer NO-Oxidationsphase unter Anwesenheit von NO_2 und O_2 bildet. Dies soll mittels der Titrationsmethode erfolgen. Diese Methode wurde von Mulla *et al.* bereits angewandt, deren Problematik und Aussagekraft allerdings unzureichend diskutiert wurde [24]. Die theoretischen Grundlagen und Verhaltensweisen von Pt/Al_2O_3 gegenüber den relevanten Spezies wurden in Kapitel 2 besprochen. In diesem Kapitel sollen diese Grundlagen in Bezug zur Anwendung der Titrationsmethode gestellt und diskutiert werden.

3.1 Titrationsmethode nach Mulla

Um Vergleiche mit der hiesigen Arbeit und der bereits beschriebenen Anwendung der Titrationsmethode anstellen zu können, wird im Folgenden die Arbeit von Mulla und dessen Diskussion und Interpretation detailliert wiedergegeben [24].

Mulla führte die Titrationsmethode nach drei variierenden Oxidationsphasen an Pt/γ -Al₂O₃-Katalysatoren mit zwei unterschiedlichen Pt-Partikelgrößen durch. Nach Oxidationsphase wurde mit einem He-Fluß von 488 ml/min gespült bis keine Spezies detektiert werden konnten. Die Titration erfolgte bei 160 °C und mittels 2 % CO/He-Gemisch bei einem Fluß von 488 ml/min. Die CO_2 -Menge wurde mittels einem FTIR (Thermo Electron Gorp., Nicolet Antaris IGS) für CO₂ analysiert. Nach eigenen Recherchen und weiteren Angaben der Autoren hat das verwendetet FTIR eine Zeitauflösung von 2,1 Hz und eine Gaszelle von ca. 170 ml Volumen. Allerdings ist unklar, ob paralell zur CO₂-Detektion auch die Detektion weiterer Spezies möglich war. Die mittlere Partikelgröße betrug 2,4 nm und bei der gesinterten Katalysatorprobe 7 nm. Die Dispersion wurde mittels H_2 -O₂-Titration bestimmt und belief sich auf 42 % bzw. 15 % (gesintert). Die Vorbehandlung der Proben entsprachen (1.) 15 % O_2/N_2 über 30 Minuten bei Raumtemperatur, (2.) 300 ppm NO/ 170 ppm NO_2/ 10 % O_2/ N_2 und bei 300°C über 1,5 Stunden und (3.) 1000 ppm $NO_2/10 \% O_2/N_2$ über Nacht bei Raumtemperatur. Desweiteren wurden der NO-Umsatz nach letzterer Oxidationsphase bestimmt. Die $\rm CO_2$ -Kurven wurden integriert und gemäß $\rm CO + O \rightarrow \rm CO_2$ auf die O-Menge geschlossen. Um kinetische Aussagen zum Reduktionsverhalten der unterschiedlichen Dispersionen treffen zu können, wurden die Titrationskurven nach der Zeit abgeleitet und entsprechend der Oberflächen Pt-Atome normalisiert.

Die Auswertung der Titrationskurven nach Behandlung mit O₂ bei RT ergab bei der ungesinterten Probe eine Dispersion von 39 % und bei der gesinterten Probe 15 %. Dies steht im ersteren Fall im Einklang zur H_2 -Dispersionsbestimmung zu 42 %. Eine Dispersionsbestimmung der gesinterten Probe erfolgte mittels H₂-O₂-Titration nicht. Die CO-Titrationsexperimente regenerierten den Katalysator vollständig. Die O-Menge betrug bei beiden Katalysatorproben ungefähr die 1,5-fache Menge nach Behandlung (2.) im Vergleich zu (1.) und die 2-fache O-Menge im Vergleich von (3.) zu (1.). Um kinetische Aussagen zum Reduktionsverhalten treffen zu können wurden die normalisierten CO₂-Titrationsraten linear und der Abfall exponentiell gefittet. Die Autoren versuchten Spüleffekte des FTIR zu simulieren. Hierbei konnte allerdings kein gültiges Model identifiziert werden. Die kinetische Auswertung sei aber dennoch möglich, da die Spüleffekte des FTIR bei allen Messungen identische sind. Die Fits ergeben ein einheitliches Bild, wobei die Zeitkonstanten der gesinterten Probe höher sind im Vergleich der ungesinterten Probe. Daraus kann geschlossen werden, dass die Reaktion von CO mit O-Atomen im Fall der gesinterten Probe schneller verläuft. Dies könnte bedeuten, dass die O-Atome an größeren Partikeln schwächer gebunden sind. Dies steht im Einklang zu Beobachtungen anderer Autoren [111–113].

3.1.1 Diskussion der Ergebnisse von Mulla

Die Problematik bei der Anwendung der Titrationsmethode und mögliche Fehlerquellen wurden in Abschnitt 2.7 angesprochen. Die Schwierigkeit bei der Arbeit von Mulla sind die möglichen Nebenreaktionen von CO mit adsorbierten NO_x -Spezies, die bei Temperaturen über 150 °C auftreten können [99]. Aus der Variation der Parameter können Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen werden, da sich die einzelnen Bedingungen zu stark in der NO_2 -Menge und zugleich der Behandlungsdauer unterscheiden. Desweiteren ist unklar, ob die Detektion von NO während der Titrationsversuche möglich war um dabei auf Nebenreaktionen schließen zu können. Die Temperatur war mit 160 °C in einem Bereich, bei welchem nicht sicher ausgeschlossen werden kann, dass keine Nebenreaktionen auftreten. Die kinetische Auswertung, worauf die Autoren bereits hinwiesen, birgt die Gefahr von Fehlinterpretation, da Spüleffekte des FTIR das Zeitverhalten der Titrationskurven beeinflussen können.

3.2 Die Titrationsmethode: Allgemeine Diskussion

Die Schwierigkeiten bei der Anwendung der Titrationsmethode besteht vorallem in Kombination der PtO_x -Bestimmung von Pt/Al_2O_3 nach einer Oxidationsphase mit NO_x . Die PtO-Bestimmung mittels H₂-TPR und TPD-Methoden wird sowohl an Pt-Oberflächen wie bei Pt/Al_2O_3 in der Literatur eingehend beschrieben [57, 114–116].

Huang beschreibt die Desorption von NO auf Pt(110) Oberflächen nach Behandlung mit NO₂ und anschließende Desorption von O₂ bei höheren Temperaturen [117]. Da demnach

also keine Rekombination von NO und O stattfindet wäre eine Bestimmung der chemisorbierten O-Atome möglich. Im System Pt/Al_2O_3 kann es allerdings zur Überlappung der O₂-Desorption von Pt und O₂, welches beim Zersetzungsprozeß von Nitraten entsteht kommen, wodurch eine eindeutige Bestimmung der auf Pt chemisorbierten O-Atome mittels reinen TPD Techniken schwierig wird [95, 115–117].

 H_2 -TPR Messungen zum Oxidationsverhalten von Pt auf Al_2O_3 durch O_2 wurden von McCabe durchgeführt [57]. Die Aussagekraft der Methode kann durch Nebenreaktionen von NO_x -Spezies mit H_2 gemäß Szailer beeinträchtigt werden [99]. Durch die verminderte Reduktionsfähigkeit von CO im Vergleich zu H_2 scheint dessen Verwendung als Titrationsreagenz geeigneter. Allerdings besteht bei der Bildung von Bulkphasen PtO die Möglichkeit, dass CO nicht in der Lage ist das PtO zu reduzieren [118–120]. Niehus beoabachtet an Pt(111) bei Temperaturen über 550 °C die Bildung einer unterflächigen O-Schicht, wobei mittels low energy He ion scattering (IS) nachgewiesen wurde, dass die oberste Schicht nur aus Pt-Atomen besteht. Matsushima untersuchte an polykristallinem Pt die Bildung dieser PtO-Phase mittels CO-TPR Methoden und konnte im Vergleich zu chemisorbierten O-Atomen keine Reaktion zwischen CO und O Atomen feststellen. Ducros konnte ähnliches an Pt(110)-Oberflächen beobachten, wobei sich die PtO-Phase sowohl gegenüber H₂ als auch gegenüber CO als unreaktiv erwies [121].

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild. H_2 erweist sich als Titrationsreaktion vermutlich ungeeigneter als CO aufgrund der Nebenreaktionen mit eingespeicherten NO_x -Spezies. Allerdings kann vermutet werden, dass das Reduktionsverhalten von H_2 gegenüber Bulkphasen PtO_x zur O-Bestimmung geeigneter ist im Vergleich zu CO. Dies liegt vorallem an der dissoziativen Adsorption von H_2 an Pt und durch die Größe der H-Atome bessere Diffusion in die Pt-Partikel. Hierbei sei auf Abschnitt 2.8.1 verwiesen [86, 109]. Demnach müssen abhängig von der Natur des PtO_x Kompromisse bei der Wahl des Titrationsreagenz eingegangen werden.

4 Experimente

4.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.1 zeigt die für die Experimente verwendete Versuchsapparatur. Um das Auskondensieren von Wasser zu vermeiden, sind die Gasleitung konstant auf 150 °C erwärmt. Der Wabenkörper befindet sich mit Glaswolle umwickelt in einem Rohr aus Quarzglas. Um eine ausreichende Aufheizstrecke der Feedgase zu erreichen ohne Temperaturgradienten im Katalysator zu verursachen, wurde der Monolith am vierten Fünftel der Ofenlänge positioniert. Um isotherme Versuchsbedingungen zu überprüfen, sind Thermoelemente vor und hinter dem Wabenkörper angebracht. Das Gaseingangs Thermoelement wurde 2 Zentimenter vor dem Katalysator positioniert, um eine gleichmäßige Durchströming des Monolithen zu gewährleisten. Verschiebung des Thermoelements zeigte, dass die Gastemperatur an der Position des Wabenkörpers einen konstanten Wert erreicht. Das Thermoelement am Gasausgang wurde einen halben Zentimeter hinter dem Katalysator positioniert. Da die Oxidationsphasen bei einem Fluß von über 7 L/min durchgeführt wurden, war eine thermische Isolierung des Katalysators notwendig, da sich sonst ein Temperaturunterschied von über 10 °C zwischen Gaseingang/Ausgang ergibt. Bei den TPD/TPR-Experimenten mit einem Fluß von 1 L/min wurde die Isolierung entfernt. Die Gasdosierung erfolgte mittels MFCs (Mass Flow Control) der Firma Bronkhorst. Mittels des N₂-MFC Nummer 3 (Abb 4.1) wurde nach Aufheizen des Ofens auf die NO-Oxidationstemperatur durch Spülen die Konstanz der Katalysatortemperatur während der Einstellung der Feedgaszusammensetzung erreicht, da bedingt durch den hohen Fluß die Ofentemperatur über der Temperatur der Gasphase liegt. Eine bestimmte NO₂-Feedwert Konzentration wurde durch Regelung der Gasphasenreaktion mittels N₂-Verdünnung durch den N₂-MFC Nummer 2 direkt am Ausgang der O_2/NO -Dosierung erreicht. Um die gewünschte Raumgeschwindigkeit zu erhalten, wurde der N₂-MFC Nummer 1 entsprechend kalibriert.



Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Apparatur

4.2 Analytik

4.2.1 FTIR-Spektroskopie

Theorie

Die Fourier Transformation hat eine wesentliche Aussage: Ob nun die Lichtintensität in Abhängigkeit der Frequenz oder die Intensität des Interferenzbildes in Abhängigkeit der Zeitverschiebung gemessen wird, beide Messungen enthalten die gleiche Information. Bei der Spektroskopie ist man daran interessiert, bei welcher Frequenz ein Molekül Licht adsorbiert bzw. in der Analytik kann durch die Adsorption bei bestimmten Frequenzen auf das Molekül geschlossen werden. Messungen in der Frequenzdomäne sind allerdings zeitaufwendig. Jede einzelne Frequenz muss ausgehend von polychromatischen Quellen durch Streuung an dispersiven Elementen erhalten werden. Messungen in der Zeitdomäne lassen sich technisch durch das Michelson-Interferometer erreichen (Abbildung 4.2). Das Michelson-Interferometer besteht aus einem Strahlteiler und zwei senkrecht zueinander positionierten Spiegeln, wobei einer auf einer fahrbaren Rampe montiert ist. Durch die unterschiedliche Wegstrecke, welche die beiden Strahlen zurücklegen kommt es zum Interferenzbild, deren Intensität in Abhängigkeit der Weglänge x gemessen wird, was einer Zeitverschiebung $\Delta t = 2x/c$ entspricht. Durch Fourier-Transfomation der Intensität des Interferenzbildes in Abhängigkeit von Δt erhält



Abbildung 4.2: Michelson-Interferometer

man die Intensität in der Frequenzdomäne. Die Position des verfahrbaren Spiegels läßt sich durch das Interferenzverhalten einer monochromatischen Lichtquelle sehr genau bestimmen , wobei die minimal meßbaren Wegstrecken Δx durch die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung bestimmt wird (destruktive Interferenz $I = 0 \rightarrow \lambda/2$). Meist werden dazu Helium-Neon Laser verwendet (633 nm). Jedoch muss durch die festgelegten Schrittweiten zur Auswertung der Spektren die diskrete Fouriertransformation verwendet werden [122].

Gerätespezifische Angaben

Bei den Messungen wurde ein MultiGas 2030 FTIR Continuous Gas Analyzer der Firma MKS verwendet. Das Gerät besitzt eine 200 ml große Meßzelle und eine Meßfrequenz von 1 Hz.

4.2.2 O₂-Magnetometrie

Meßprinzip

Sauerstoff besitzt ein hohes magnetisches Moment im Vergleich zu anderen paramagnetischen Gasen. Abbildung 4.3 zeigt das Meßprinzip eines Paramagnetischen Detektors. Augrund ihrer magnetischen Eigenschaften versuchen die O_2 -Moleküle ins Zentrum des Magnetes zu gelangen, und verdrängen dabei eine an einer Hantel aufgehängte Quarzkugel, die keine magnetischen Eigenschaften besitzt. Das System ist symmetrisch ausgelegt. Je mehr O_2 -Moleküle ins Zentrum des Magnetes strömen desto stärker ist die Auslenkung. In



Abbildung 4.3: Meßprinzip der paramagnetischen Sauerstoffbestimmung

der Mitte der Hantel befindet sich ein Spiegel. Mittels eines Lichtstrahls und eines Lichtdetektors kann die Auslenkung der Hantel bestimmt werden. Manche Systeme halten die Hantel stabil, wobei der Regelstrom als Meßsignal ausgegeben wird. In beiden Fällen ist die Auslenkung proportional zur Sauerstoff Konzentration. Da NO und NO₂ einen leicht paramagnetischen Effekt aufweisen, ist das Meßprinzip leicht querempfindlich gegenüber diesen Gasen. Die Konzentrationen bei den NO-Oxidationsphasen sind allerdings zu gering um die O₂-Konzentrations Bestimmung zu beeinflussen.

Gerätespezifische Angaben

Zur Kontrolle der Sauerstoffkonzentration wurde ein Oxygen Analyzer Module Magnos 16 der Firma Hartmann & Braun verwendet mit einer minimalen Auflösung von 0.02 % O₂ in einem Meßbereich von 0-25 % O₂.

4.3 Experimente

4.3.1 Allgemeine Durchführung der Experimente

Der Wabenkörper (Washcoat, DOC 120) wurden bei 530 °C ausgeheizt bis keine Desorption von Stickoxiden stattfand. Danach wurde auf ca. 350 °C abgekühlt und mit 8000ppm CO/N_2 bei einem Fluss von 1 L/min über eine weitere Aufheizphase auf 530 °C 45 min reduziert. Nach Schließen des CO-MFCs wurde weiter ausgeheizt/gespült bis keine Restgase nachgewiesen werden konnten. Paralell hierzu wurde der Reaktor mit Stickstoff gespült, damit die Temperatur im Reaktor konstant blieb. Anschließend wurde die Gaszusammensetzung der Oxidationsbedingungen dosiert und gewartet bis diese konstant blieben. Darauf folgte die Oxidationsphase über einen Zeitraum von 2 Stunden. Um die Konstanz der Feedwerte zu überprüfen, wurde auf Bypass geschalten. Hierbei wurde der Ofen geöffnet, um eine mögliche Beeinflussung der Messung durch Raktion der Restgase im Reaktor bei höheren Temperaturen zu vermeiden. Nach Ausschalten der Reaktionsgase (durch eine Ventilsteuerung konnte langes Spülen der Leitung vermieden werden) wurde der Reaktor mit N₂ gespült bis keine Stickoxide gemessen werden konnten.

Die Titrations-/TPD-/CO-TPR Messungen folgten einem ähnlichen Ablauf (Temperatureinstellung \rightarrow Reaktionsgasdosierung bis zur Kostanz \rightarrow Umschalten von Bypass auf Reaktor). Da der DOC/Washcoat kontinuierlich geringe Mengen CO₂ desorbiert, wurde der Reaktor während der CO-Konzentrationseinstellung mit N₂ gespült. Um die Methode zu überprüfen, wurde die Titration auch mit dem reduzierten/ausgeheizten DOC durchgeführt.

4.3.2 Wahl der Parameter

Oxidationstemperatur

Die Deaktivierung bei der NO-Oxidation ist teilweise durch die Einspeicherung von NO₂ im Pt/Al₂O₃ überlagert. Um eine mögliche Korrelation der Meßgröße des Platinoxids unter Berücksichtigung möglicher Nebenreaktionen des CO mit NO_x zu untersuchen, wurde die Reaktion bei einer tiefen Temperatur von 175 °C durchgeführt. Es sollte auf der einen Seite eine noch vorhandene NO-Oxidation zu beobachten sein, wobei sich gemäß der Vermutung der Pt-Deaktivierung durch NO₂ weniger PtO_x bilden dürfte als bei hohen Temperaturen [44] und andererseits die Menge an adsorbiertem NO_x erheblich steigt. Dadurch ist eine Validierung der Methode möglich. Desweiteren wurden Messungen bei 250 °C und 300 °C durchgeführt.

Titrationstemperatur

Im Gegensatz zu H₂-TPR Messungen nach Oxidationsphasen von Pt/Al₂O₃ mit O₂, wie sie McCabe *et al.* durchführte, muß die Temperatur bei der CO-Titration konstant sein, um mögliche Nebenreaktionen ausschließen zu können [57]. Diese muß so gewählt werden, dass die gewünschte Reaktion möglichst quantitativ verläuft, allerdings ohne Nebenreaktionen von CO mit eingespeichertem NO_x (siehe CO-TPRs unter 5.4.2). Wie die CO-TPR Messungen zeigen, beginnt die Reaktion von CO mit adsorbiertem NO_x ab Temperaturen von 200 °C. Die Titrationstemperatur wurde deshalb bei 160 °C festgelegt. Entsprechende Angaben finden sich auch in der Literatur [24, 99].

Oxidationszeit

Die Variation der Oxidationszeit in Bereichen einer noch nicht abgeschlossenen NO_x -Einspeicherung ist ohne tatsächliche Validierung der Methode nicht sinnvoll. Hierbei muss beachtet werden, dass das Einspeicherungsverhalten wiederum keine von Oxidationstemperatur und Gaszusammensetzungen unabhängige Größe darstellt. Dies kann auch im Sinne der Validierung der Methode dienen (Abschnitt 4.3.2). Eine zeitliche Variation bei 175 °C wurde durchgeführt.

Gaszusammensetzung

Um die Abhängigkeit der Deaktivierung des DOC durch NO₂ zu untersuchen, wurden die Messungen mit hohen und niedrigen NO₂ Konzentrationen durchgeführt, wobei die NO_x-Konzentrationen identisch blieben. Im Folgenden sollen die entsprechenden Oxidationsbedingungen als Mix 1, Mix 2 usw. bezeichnet werden (Tabelle 4.2). Wichtig um die Rolle von NO₂ im Deaktivierungsprozeß zu ergründen und des weiteren zur Validierung der Methode, wurden die Messungen auch mit O₂ ohne Stickoxide durchgeführt.

4.3.3 Experimente zur Validierung der Titrationsmethode

Leerrohrmessungen

Um das Umschaltverhalten von Reaktor auf Bypass, die Einspeicherung der NO_x und das Deaktivierungsverhalten separieren zu können, wurden Leerrohrmessungen durchgeführt. Da minimale Mengen von CO_2 (5 ppm) bei 150 °C desorbieren, wurde während der Einspeicherung der Reaktor mit dem N₂-MFC Nummer 3 (Abb. 4.1)gespült und war dabei gegen die Raumluft offen. Der Zweiwegehahn (Abb. 4.1 erster Abgasausgang) wurde zwar immer bei einem leichten Überdruck von N₂ geöffnet, jedoch muß eine Verfälschung des Experiments überprüft werden. Dies wurde anhand von Leerrohrmessungen erreicht und konnte als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Messungen mit AI_2O_3 und Pt/AI_2O_3 (DOC120)

Um das Einspeicherungsverhalten von der Deaktivierung zu separieren, wurden alle Oxidationphasen auch am reinen Washcoat durchgeführt. Im Sinne der Validierung der Methode geschah dies auch bei den Titrationen. Allerdings kann durch die Titration am Washcoat eine durch Pt-katalysierte Reaktion von CO mit NO₂ nicht ausgeschlossen werden. Dies macht eine Validierung am DOC weiterhin nötig. Eine positive Titration (Entstehung von CO₂) am Washcoat hingegen würde die Methode disqualifizieren.

Titration nach TPD

Wenn die mögliche Reaktion des CO mit den adsorbierten NO_x die PtO_x -Titration verfälscht, liegt der Gedanke nahe die Stickoxide zu desorbieren und danach die Titration durchzuführen. In einer Atmosphäre von NO/O_2 ist PtO thermodynamisch bis 550 °C stabil. Die Messung in N_2 , wäre nur dann möglich, wenn der PtO_x -Zerfall kinetisch gehemmt wäre. Es müßte also die Desorptionstemperatur mit der Inertheit von PtO_x bei dieser Temperatur verglichen werden [120]. Titrationsmessungen wurden nach den TPDs durchgeführt. Auf diesem Weg läßt sich auch ergründen, ob es sich beim Platinoxid um chemisorbierte O-Atome oder um oberflächiges Platinoxid handelt.

TPD nach Titration

Im Vergleich zu den TPD Messungen mit anschließender Titration, stellt die Methode in umgekehrter Reihenfolge allein eine Validierungsmöglichkeit dar. Das Prinzip ist der Vergleich beider TPD-Messungen, wobei die Differenz der desorbierten NO_x -Mengen Aufschluß gibt, ob und in welchem Maße CO mit den NO_x reagiert.

4.3.4 Übersicht zur Variation der Parameter

Tabelle 4.1: Parameter Variation Washcoat TPDs

| Temperatur | TPD | Oxidationszeit |
|-------------------------------|---|----------------------------|
| Einspeicherung mit MIX 1: 450 | opm $NO_2/150$ ppm $NO/12$ % O_2 | /N ₂ (SV 47000) |
| 175 | 10 °C/min 1 L/min N_2 | 2 h |
| 250 | 10 °C/min 1 L/min N_2 | 2 h |
| 300 | 10 °C/min 1 L/min N_2 | 2 h |
| Einspeicherung mit MIX 2: 150 | opm $NO_2/450$ ppm $NO/12$ % O_2 | /N ₂ (SV 47000) |
| 300 | 10 °C/min 1 L/min N_2 | 2 h |
| Einspeicherung MIX 4: 600 ppm | NO/12 % O ₂ /N ₂ (SV 47000) | |
| 300 | 10 °C/min 1 L/min N_2 | 2 h |

 Tabelle 4.2: Parameter Variation Titration

| Temperatur | Titration | Oxidationszeit | | | | | | |
|---|---|----------------|--|--|--|--|--|--|
| Oxidation mit MIX 1: 450 ppm NO ₂ /150 ppm NO/12 % O ₂ /N ₂ (SV 47000) | | | | | | | | |
| 175 | 6300 ppm CO/N_2 (1 L/min) | 2 h / 30 min | | | | | | |
| 250 | 6300 ppm CO/N_2 (2 L/min) | 2 h | | | | | | |
| 300 | 7600 ppm $\mathrm{CO/N_2}\ (1\ \mathrm{L/min})$ | 2 h | | | | | | |
| Oxidation mit MIX 2: 150 ppm | $NO_2/450 \text{ ppm } NO/12 \ \% \ O_2/N_2$ (| SV 47000) | | | | | | |
| 250 | 8400 ppm CO/N_2 (1 L/min) | 2 h | | | | | | |
| 250 | 3900 ppm CO/N_2 (0,5 L/min) | 2 h | | | | | | |
| Oxidation mit MIX 3: 12 $\%$ O ₂ / | N ₂ (SV 47000) | | | | | | | |
| 250 | 6300 ppm CO/N_2 (1 L/min) | 2 h | | | | | | |

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Einleitung

Das Prinzip der Titration zur quantitativen PtO_x -Bestimmung unterscheidet sich nicht von den klassischen TPR-Methoden. Durch ein Reduktionsmittel wird das Metalloxid zum Metall und dem entsprechenden Reaktionsprodukt umgesetzt, welches detektiert wird. Dies entspricht, integriert über die Zeit der Metalloxid Menge.

$$PtO_{x} + x CO \longrightarrow x CO_{2} + Pt \qquad Pt \cdots O_{a} + CO \longrightarrow CO_{2} + Pt \qquad (5.1)$$

$$PtO_{x} + x H_{2} \longrightarrow x H_{2}O + Pt \qquad Pt \cdots O_{a} + H_{2} \longrightarrow H_{2}O + Pt \qquad (5.2)$$

Bei TPR Methoden wird das Reaktionsgas bei steigender Temperatur über einen längeren Zeitraum detektiert. Bei der Titrationsmethode wird die Temperatur so gewählt, dass das Metalloxid möglichst quantitativ auf einmal abreagiert. Mit dieser Methode können geringere Mengen an PtO_x detektiert werden, wobei durch die konstante Temperatur keine Aussage über die Natur des Oxids getroffen werden kann bzw. keine unterschiedlichen Oxid Spezies identifiziert werden können.

5.2 H₂-Titration

Zu Beginn der Arbeit wurde die Titration mit H_2 durchgeführt. Die Titrationen waren reproduzierbar (siehe Abb. 5.1). Die detektierte H_2 O-Menge entsprach allerdings einem PtO/Pt-Verhältnis von 50 %. Bei einer Dispersion der Pt-Partikel von 11 % (Abschnitt 2.1.1) hätte dies allerdings einer starken Oxidation der Bulkphase entsprochen, das bei den Oxidationsbedingungen und der kaum zu beobachteten Deaktivierung während der Oxidationsphase unrealistisch erschien. Zum Vergleich zeigen die XPS-Messungen von Olsson bei beobachteter Deaktivierung einen hohen Anteil an metallischem Platin [35]. Die durchschnittliche Austrittstiefe der Elektronen liegt bei Pt bei 1,9 nm [37]. Wäre die mittels H_2 -Titration bestimmte PtO-Menge korrekt, müßte bei einem 100 nm Partikel die Oxidschicht über 10 nm betragen. Um zu Überprüfen ob mögliche Nebenreaktionen durch eingespeicherte NO_x -Spezies stattfinden, wurde die Titration bei einer Temperatur von 120 °C wiederholt und anschließend auf 150 °C aufgeheizt (siehe Abb. 5.2). Die 120 °C ergaben sich aus der Vermutung, dass PtO_x auch bei tieferen Temperaturen mit H_2 reagieren müßte [57]. Hierbei stellte sich der Kalibrierbereich des FTIR als problematisch heraus, da ein minimaler H_2 O-Peak erkennbar ist, der in der Größenordnung nicht mit

der zuvor bestimmten H₂O-Menge vergleichbar war. Bei höheren Temperaturen ab 150 °C konnte ein H₂O-Peak entsprechend den vorherigen Messungen reproduziert werden. Ähnliche Erfahrungen wurden auch im Rahmen des FVV-Projektes gemacht [25]. Bei einer weiteren Messung mit vorheriger Desorption der Stickoxide und eines passenden Kalibierbereichs konnte keine H₂O-Enstehung festgestellt werden. Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, von H₂ auf das weniger reaktive und damit selektivere CO als Titrationsreagenz überzugehen, welches auch Mulla *et al.* bei seinen Titrationsexperimenten verwendete [24].



Abbildung 5.1: Reproduktion der H₂-Titration



Abbildung 5.2: Oxidationsphase über 2h mit 165ppm NO₂/365 ppm NO/12% O₂/N₂ bei 175 °C (SV47000) mit anschließender H₂-Titration (1% H₂/N₂ mit 0,5L/min) (Abb. 5.2) bei 120 °C und aufheizen auf 150 °C

5.3 Titration mit CO

5.3.1 Oxidationsphase

Die Tabellen 4.2 und 4.1 zeigen die innerhalb der Arbeit durchgeführten verschiedenen Oxidations-/Einspeicherungsbedingungen. Im Folgenden werden die entsprechenden Gas-

zusammensetzungen der Oxidationsphase als MIX 1-MIX 4 bezeichnet werden.

Einspeicherung Washcoat

Um den Zusammenhang zwischen den auf Pt basierenden Effekten von denen des oxidischen Trägers (γ -Al₂O₃) zu unterscheiden, wurden Einspeicherungsphasen mit darauffolgenden TPD und Titrationsexperimenten durchgeführt. Hierbei ergab sich, dass NO im Washcoat minimal eingespeichert wird (siehe Abb. 5.3). Da Pt/Al₂O₃ NO₂ bei der Oxidationphase einspeichert [123], muß bei der Diskussion der Deaktivierung durch PtO_x zu Beginn der Oxidationsphase die Deaktivierung vom Einspeicherungsverhalten separiert werden. Abbildung 5.4 zeigt die Einspeicherungsphase in Abhängigkeit der Temperatur, welche nach etwa 15 min abgeschlossen ist. Die Einspeicherung nimmt mit zunehmender Temperatur ab, wobei gemäß Reaktion 2.20 2 NO₂ eingespeichert werden und 1 NO entsteht.



Abbildung 5.3: Einspeicherungsphase mit MIX 4 bei 300 °C (SV 47000) und anschließendem TPD (10 C°/min, 1 L/min N_2) (siehe Tabelle 4.1)



Abbildung 5.4: Einspeicherung mit MIX 1 über 2h (SV47000)

Oxidationsphase DOC120

Die Oxidationsphasen wurden bei zwei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen (MIX 1: 450 ppm $\mathrm{NO}_2/150$ ppm $\mathrm{NO}/12\%$ $\mathrm{O}_2/\mathrm{N}_2,$ MIX 2: 180 ppm $\mathrm{NO}_2/$ 450 ppm $\mathrm{NO}/12\%$ O_2/N_2) durchgeführt, wobei eine Temperatur Variation bei MIX 1 von 175, 250 und 300 °C erfolgte. Die Expositionsdauer belief sich auf 2 Stunden. Weitere Messungen wurden bei MIX 1 über 30 Minuten bei 175 °C und eine Messung mit 12 % O_2/N_2 (MIX 3) bei 250 °C über zwei Stunden mit anschließender Titration durchgeführt. Abbildung 5.5 zeigt die 2 stündigen Oxidationen mit MIX1 und Abbildung 5.6 die Oxidation mit MIX2. Im Vergleich von Abbildung 5.5 und 5.6 nimmt der Umsatz ab. Die Deaktivierung zeigt sich durch die steigende NO-Konzentration. Tabelle 5.1 zeigt die Umsätze nach 30 min und 120 min. Nach 15 Minuten ist die Einspeicherungsphase beendet. Die Umsatzdifferenz zwischen 15 und 30 Minuten liegt innerhalb der Streuung einzelner Messungen. Abbildung 5.5 (a) zeigt einen minimalen Umsatz, der fast identisch zum Washcoat ist. Im Gegensatz dazu steht die Oxidation mit MIX 1 bei 300 °C (siehe Abbildung 5.5(c)). Tabelle 5.1 zeigt die jeweiligen NO-Umsätze nach 30 und 120 Minuten. Abbildung 5.7 zeigt die Oxidationen mit MIX1 in Abhängigkeit der Temperatur. Bei Olsson [35] (620 ppm NO/ 8 % O₂/Ar) liegt der Umsatzrückgang bei ungefähr 10 % über einen Zeitraum von 2,5 Stunden bei 250 °C und bei 300 °C bei etwa 5%über einen Zeitraum von 3 Stunden. Die Deaktivierung bei 300 °C scheint geringer als bei 250 °C. Allerdings geht aus der Arbeit Olssons [35] nicht hervor, ob zwischen den Messungen der Katalysator reduziert wurde. Mulla [36] beobachtete die Inhibierung der NO-Oxidation durch NO₂. In einer späteren Arbeit konnte keine Deaktivierung bei stationären NO-Oxidationen festgestellt werden. Nach Abbildung 5.1 nimmt die Deaktivierung mit der Temperatur zu. Dieses Ergebnis wäre entgegen der Beobachtungen von Olsson, wobei allerdings auf die möglicherweise fehlende Reduktion hingewiesen werden muß. Rein kinetische Gründe, also höhere NO_2

51

Bildung bei höherer Temperatur ist nur für NO/O₂-Feedgase direkt plausibel und bei den hohen NO₂-Feedwerten fragwürdig. Hwang beobachtet bei Pt/Al_2O_3 eine Veränderung der Oberflächen PtO_x Spezies mit Zunahme der Temperatur [114]. Interessant ist der Vergleich der Oxidationen von MIX1 und MIX2 bei 250 °C. Problematischer Weise sind die NO-Konzentrationen nicht identisch da als Referenz der NO_x-Wert verwendet wurde. Vergleicht man jedoch die Messungen mit der Arbeit von Despres müßte der Umsatz mit steigender NO-Konzentration sinken [37]. Demnach muß davon ausgegangen werden, dass die Reaktion mit MIX1 durch die hohe NO₂-Konzentration gehemmt wird. Die Deaktivierung während der Oxidationsphase ist ungefähr gleich groß und deren Differenz liegt innerhalb der Streuung der Experimente.



Abbildung 5.5: Oxidationsphasen mit MIX 1 über 2 Stunden bei 175/
 250/300°C (SV 47000)



Abbildung 5.6: Oxidationsphase mit MIX 2 über 2h bei 250 °C (SV 47000)

| Tab | oelle | 5.1: | Umsätze | und | Deal | ktivie | rung | während | der | : NC |)-(| Οxida | ation |
|-----|-------|------|---------|-----|------|--------|------|---------|-----|------|-----|-------|------------------------|
|-----|-------|------|---------|-----|------|--------|------|---------|-----|------|-----|-------|------------------------|

| Gaszusammensetzung | Temperatur | Umsatz nach 30 min | Umsatz nach 120 min | Differenz |
|--------------------|------------|--------------------|---------------------|-----------|
| | °C | % | % | % |
| MIX1 | 175 °C | 5 | 5 | 0 |
| MIX1 | 250 °C | 32,5 | 27,6 | 4,9 |
| MIX1 | 300 °C | 39,2 | 31,7 | 7,5 |
| MIX2 | 250 °C | 42,1 | $36,\!8$ | 5,3 |



Abbildung 5.7: Umsätze bei der Oxidation mit MIX1 nach 30 min (Quadrat) und 120 min (Kreis) in Abhängigkeit der Temperatur

5.3.2 Titration

Umschaltverhalten bei reduziertem DOC120

Da während der Einstellung der CO-Konzentration auf dem Bypass (siehe Abb. 4.1) bei der Titrationstemperatur von 155 °C minimale CO_2 -Desorption stattfindet und dieses sich im Reaktor sammelt und das Titrationsergebnis beeinflussen würde, wurde der Reaktor mit N₂ gespült. Da er hierbei zur Raumluft offen war, mußte überprüft werden, ob CO_2 -Diffusion gegen den N₂-Strom stattfindet und die Messung verfälscht. Anhand von Leerohrmessungen konnte dies als Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Das Umschaltverhalten von Bypass auf Reaktor wurde auch mit reduziertem Katalysator durchgeführt und in der Auswertung entsprechend berücksichtigt. Abbildung 5.8 zeigt den CO-Feedwert und die gemessene CO_2 -Konzentration nach Umschalten von Bypass auf Reaktor bei reduziertem/ ausgeheiztem DOC. Der CO_2 -Peak wurde mit dem Titrationspeak (Abb. 5.9) mit identischen Raumgeschwindigkeiten übereinanderlegt und innerhalb der Überschneidung wurde der Umschaltpeak integriert. Dieser Wert wurde von allen Messungen abgezogen.



Abbildung 5.8: Umschaltverhalten von Reaktor auf Bypass bei reduziertem Katalysator (2 L/min 6300 ppm $\rm CO/N_2$)

Titration nach Oxidationsphase mit MIX 1

Abbildung 5.9 zeigt die Oxidationsphase mit entsprechender Titration und entsprechende Reproduktion. Diese wurde bei 160 °C und 8300 ppm $\rm CO/N_2$ mit einem Fluss von 2 L/min durchgeführt. In Abbildung 5.10 sind die Titrationskurven in direktem Vergleich zu sehen. Tabelle 5.2 zeigt das entsprechende $\rm CO_2/Pt$ Verhälnis im Vergleich der Dispersion der Platinpartikel.



Abbildung 5.9: Oxidationsphase mit MIX 1 (SV 47000) bei 250 °C über 2
h mit anschließender Titration



Abbildung 5.10: Reproduzierbarkeit der Titration nach identischer Oxidationsphase (Abb. 5.9)

| Tabelle | 5.2: | Auswertun | g der | CO-T | itration | nach | 2h | Oxidationsphas | e mit | 150 | ppm | NO/ | '450 |
|---------|------------|-----------------|-------|------|----------|------|----|----------------|-------|-----|-----|-----|------|
| ppm NC | $D_2/12^6$ | $\% O_2/N_2$ (S | V 470 | (000 | | | | | | | | | |

| | CO ₂ | PtO | PtO/Pt | Vgl. Dispersion |
|------------------------------|---------------------|---------------------|----------|-----------------|
| | [mol] | [mol] | % | % |
| Titration Abb. 5.9 (b) | $3,4\cdot 10^{-6}$ | $3,4\cdot 10^{-6}$ | 1,5 | 11 |
| Titration Abb. 5.9 (d) | $3{,}0\cdot10^{-6}$ | $3{,}0\cdot10^{-6}$ | 1,28 | 11 |
| Abweichung Prozent Abb. 5.10 | 11,7 | 11,7 | 15 | |

Die Titration nach der Oxidationsphase mit MIX 1 bei 300 °C über 2
h zeigt Abbildung 5.11 und deren Oxidationsphase (Abb. 5.5 (c)). Die Titration wurde bei 155 °C durchgeführt mit 7600 ppm CO/N₂ (1 L/min). Tabelle 5.3 gibt die entsprechende PtO-Menge wieder.



Abbildung 5.11: Titrationskurve nach Oxidation mit MIX 1 über 2h bei 300°C).

Tabelle 5.3: Auswertung der CO-Titration (1 L/min 7600 ppm CO/N_2) nach 2 stündiger Oxidationsphase mit MIX 1 bei 300 °C (Raumgeschwindigkeit 47000)

| | CO ₂ | PtO | PtO/Pt | Vgl. Dispersion |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|---------|-----------------|
| | [mol] | [mol] | % | % |
| Titration Abb. 5.11 (1 L/min) | $3,2\cdot 10^{-6}$ | $3,2\cdot 10^{-6}$ | $1,\!4$ | 11 |

Desweiteren wurden Titrationen nach einer Oxidationsphase mit MIX 1 bei 175 °C über 2 Stunden und über 30 Minuten durchgeführt worden. Abbildung 5.12 zeigt die entsprechenden Messungen. Bei den Titrationen (Abb. 5.12 (b) und (c)) wurde die CO-Dosierung nach ca. 200 Sekunden unterbrochen. Hierbei ist ein Ansteigen der CO₂-Konzentration mit darauffolgendem Anstieg der NO-Konzentration zu erkennen. Die entsprechenden CO_2 -Mengen des Titrationspeaks und die CO_2 -Menge des 2. Peaks sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt. Diese Beobachtung des Ansteigens der CO₂-Konzentration nach Ausschalten der CO-Konzentration wurde auch von Nova *et al.* bei der Untersuchung von Pt/Ba/Al₂O₃-Katalysatoren beobachtet [100, 124, 125]. Um den Mechanismus der Reduktion von NO_x-Spezies mit CO zu untersuchen, wurden den Titrationmessungen ähnliche

Experimente bei höheren Temperaturen durchgeführt (300°C, 350°C). Dabei beobachteten sie bei Schließen des CO-MFC, dass sich N₂ und CO₂ bildeten. Die Autoren gehen davon aus, daß es sich um einen autoinhibierenden Effekt durch CO handelt. Bei der Reduktion entstehen auf dem oxidischen Träger NCO-Spezies, welche mit Nitrat/Nitrit-Spezies thermisch oder Pt-katalysiert zu N₂/CO₂ reagieren können. Allerdings sind die aktiven Seiten von Pt durch CO besetzt, wodurch die Reaktion nicht stattfinden kann. Wird CO ausgeschaltet, desorbiert es von der Pt Oberfläche und die Pt steht für die Reaktion der NCO/Nitrat-Nitrit-Spezies zur Verfügung. Im Vergleich zu den Arbeiten von Nova ensteht bei 160 °C entsprechend der langsamen Desorption der CO-Atome CO₂ zeitverzögert. Die Menge des gebildeten CO₂ entspricht etwa der Menge des ersten Peaks. Interessanterweise ist der 2. NO Peak erheblich größer als die bei der Titration entstandene CO₂ nicht oder in sehr geringem Maße durch die Oxidation von NCO-Spezies gebildet wird.



Abbildung 5.12: Titration (1L/min 8300 ppm CO) nach Oxidationsphase mit MIX 1 (SV 47000) über 2 Stunden bei 175 °C

| | CO ₂ | PtO | PtO/Pt | CO ₂ 2.Peak | Vgl. Dispersion |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|---------|------------------------|-----------------|
| | [mol] | [mol] | % | [mol] | % |
| Titration Abb. 5.12 (a) (1 L/min) | $1,\!47\cdot10^{-6}$ | $1,\!47\cdot10^{-6}$ | $0,\!6$ | | 11 |
| Titration Abb. 5.12 (b) | $1{,}95\cdot10^{-6}$ | $1{,}95\cdot10^{-6}$ | 0,8 | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | 11 |
| Titration Abb. 5.12 (c) | $2{,}18\cdot10^{-6}$ | $2{,}18\cdot10^{-6}$ | 0,9 | $2,2 \cdot 10^{-6}$ | 11 |

Tabelle 5.4: Auswertung der CO-Titration (1 L/min 6300 ppm CO/N₂) nach Oxidationsphase mit MIX 1 über 2 Stunden bei 175 °C (SV 47000)

Titration nach Oxidationsphase mit MIX 3 (12 % O_2/N_2)

Die Titration nach der Oxidationsphase mit MIX 3 über 2 Stunden bei 250 °C zeigt Abb. 5.13 und die entsprechende Berechnung der CO_2 -Mengen (Tab. 5.5). Die CO_2 -Menge liegt im Bereich der Titration des reduzierten Katalysators. Das CO-TPR Experiment zeigt das gleiche CO_2 -Temperaturprofil wie CO-TPR Spektren nach TPD Experimenten (nicht gezeigt). Despres reaktivierte den Katalysator bei Temperaturen ab 600 °C [37]. O₂-TPD Experimente von Olsson zeigen eine beginnende Desorption bei 350 °C [35]. Demnach gründet die Deaktivierung auf chemisorbierten O-Atome verursacht durch den hohen Haftkoeffizienten von NO₂ [126].



Abbildung 5.13: Titration (1 L/min 8900 ppm $\rm CO/N_2)$ nach Oxidationsphase mit MIX 3 (SV 47000) über 2 Stunden bei 250 °C

Tabelle 5.5: Auswertung der CO-Titration (1 L/min 8900 ppm CO/N₂) nach 2 stündiger Oxidationsphase mit 12% $\rm O_2/N_2$ (SV 47000)

| | CO ₂ | PtO | PtO/Pt | Vgl. Dispersion |
|--|---------------------|---------------------|--------|-----------------|
| | [mol] | [mol] | % | % |
| Titration Abb. 5.13 (1 L/min 8900 ppm CO/N_2) | $6,3 \cdot 10^{-7}$ | $6,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,25 | 11 |

Titration nach Oxidationsphase mit MIX 2

Die Abbildungen 5.14 und 5.15 zeigen die Titrationen nach 250 °C nach der Oxidationsphase mit der niedrigen NO_2 -Konzentration über 2 Stunden. Die Titrationen variierten im Fluß und in den CO-Konzentrationen. Die Titrationen bei einem Fluß von 1 L/min zeigt Abbildung 5.14 und Tabelle 5.6 die entsprechende Auswertung. Abbildung 5.15 zeigt die Titration nach identischen Oxidationsbedingungen bei einem Titrationsfluß von 0,52 L/min bei 3900 ppm CO/N₂. Die Auswertung ist Tabelle 5.7 zu entnehmen. Die Abweichung zwischen den Titrationen nach identischer Oxidationsphase liegt bei 10 Prozent. Abbildung 5.14 (a) und (b) entsprechen CO-TPR Messungen mit vorheriger Titration. Die Spektren werden in Abschnitt 5.4.2 näher besprochen.



Abbildung 5.14: Titration (1 L/min 8400 ppm $\rm CO/N_2$) mit CO-TPR (10 °C/min) nach Oxidationsphase mit MIX 2 (RG 47000) über 2 Stunden bei 250 °C

| | CO ₂ | PtO | PtO/Pt | Vgl. Dispersion |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------|-----------------|
| | [mol] | [mol] | % | % |
| Titration Abb. 5.14 (a) | $3,4\cdot 10^{-6}$ | $3,4\cdot 10^{-6}$ | $1,\!5$ | 11 |
| Titration Abb. 5.14 (b) | $3{,}06\cdot10^{-6}$ | $3{,}06\cdot10^{-6}$ | 1,3 | 11 |
| Abweichung Prozent Abb. 5.20 (c) | 10 | 10 | 13 | |

Tabelle 5.6: Auswertung der CO-Titration nach Oxidationsphase mit MIX 2 (SV 47000) über 2 Stunden bei 250 °C



Abbildung 5.15: Titrationskurve (0,5 L/min 3900 ppm $\rm CO/N_2)$ nach Oxidation mit MIX 2 (SV 47000) über 2 Stunden bei 250 °C

Tabelle 5.7: Auswertung der Titration (0,5 L/min 3900 ppm CO/N₂) nach Oxidationsphase mit MIX 2 (SV 47000) über 2 Stunden bei 250 °C

| | CO ₂ | PtO | PtO/Pt | Vgl. Dispersion |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------|-----------------|
| | [mol] | [mol] | % | % |
| Titration Abb. 5.15 (b) (0,52 L/min) | $3,\!67\cdot 10^{-6}$ | $3,\!67\cdot 10^{-6}$ | 1,6 | 11 |

5.4 Validierung der Methode

5.4.1 Oxidation: Vergleich Washcoat mit DOC

In direkten Vergleich der Oxidationsphasen von Washcoat und DOC zeigen sich Temperatur abhängig zu Beginn der Oxidation Unterschiede. So ist bei 300 °C (Abb. 5.16) die Anfangsphase minimal durch die Einspeicherung beeinflußt. Würde man die durch die Einspeicherung freiwerdende NO-Menge (siehe Abschnitt 2.6.1) berücksichtigen, wäre die Deaktivierung, sichtbar an der steigenden NO-Konzentration, entsprechend stärker ausgeprägt. Überlagert durch den Einspeicherungsprozess hält sich die NO-Konzentration beim DOC auf konstantem Niveau bis nach 10 Minuten die Einspeicherungsphase beendet ist. Bei 175 °C wird die Anfangsphase durch den Einspeicherungseffekt dominiert entsprechend des geringen NO₂-Umsatzes des DOC bei 175 °C. Diese nimmt mit zunehmender

Einspeicherungstemperatur ab.



Abbildung 5.16: Vergleich der Oxidationsphase von Washcoat und DOC mit MIX 1 (SV 47000) über 2 Stunden bei 300 °C



Abbildung 5.17: Vergleich der Oxidationsphase von Washcoat und DOC mit MIX 1 (SV 47000) über 2 Stunden bei 175 °C

5.4.2 CO-TPR nach Oxidationsphase

Washcoat

Zur Überprüfung der Methode wurden die Titration und anschließende CO-TPRs am Washcoat durchgeführt. Dies sollte den Einfluss des Washcoats auf mögliche Verfälschung der Messungen zeigen und den Unterschied beim Reduktionsverhalten durch CO im Vergleich zum DOC120 (siehe Abbildung 5.18). Beim Umschalten von Bypass auf Reaktor ist keine CO_2 -Enstehung erkennbar (Abb. 5.18 (b)) Die höhere Anfangstemperatur bei der Durchführung der CO-Titration (b) gründet auf der Durchführung der Titration.



Abbildung 5.18: Washcoat CO-TPR ohne und mit Titration (0,52 L/min 3900 ppm CO/N_2) nach Oxidationsphase mit MIX 2 (SV 47000) bei 250 °C

DOC120

Um beurteilen zu können, ab welcher Temperatur Reaktionen der eingespeicherten NO_x mit CO stattfinden, wurden CO-TPR Messungen durchgeführt (Abb. 5.19). Die CO₂-Konzentration beginnt deutlich ab Temperaturen von 200 °C anzusteigen. Augenscheinlich ist die unvollständige Kohlenstoffbilanz. Wie in Abschnitt 2.7 beschrieben, bilden sich bei der NO_x -Reduktion mit CO NCO-Spezies [99, 127]. Bei geringen Mengen von Wasser reagiert das saure Al mit Wasser wobei die NCO-Spezies unter Protonierung freigesetzt wird. Bei größeren Mengen Wasser reagiert Isocyansäure zu Ammoniak und Wasser. Die Messung wurde wiederholt und dabei auf die Bildung von HNCO untersucht. Allerdings reichen die sehr geringen Mengen an Wasser im Feedgas nicht aus deutliche Umsätze zu erhalten. Es zeigten sich minimale Mengen an HNCO mit gleichzeitiger Bildung von N_2O . Indirekt konnte jedoch zumindest die Anwesenheit von NCO nachgewiesen werden.



Abbildung 5.19: DOC120 CO-TPR ohne und mit Titration (0,52 L/min 3900 ppm CO/N_2) nach Oxidationsphase mit MIX 2 (SV 47000) bei 250 °C über 2 Stunden

Die CO-TPR Messungen wurden parallel zu den Titrationen auch bei höheren CO-Konzentrationen durchgeführt (siehe Abb. 5.20). Der schwarze Kasten in den oberen Bilden ist darunter im Detail und gegen die Temperatur aufgetragen. Nach Szailer und Formatti wäre folgendes Bild denkbar [99, 100]. Es bilden sich NCO-Spezies bei 200 °C durch Reaktion von NO und CO auf Pt. Normalerweise dissoziert NO nicht auf Pt [117, 128], jedoch beobachtete Miners [104] auf Pt-Oberflächen die Bildung von NCO, welches auf den oxidischen Träger übergeht (Abschnitt 2.7). Forzatti beschreibt die Bildung von NCO-Spezies gemäß:

$$Ba-ONO_2 + Pt-CO_{ad} \longrightarrow Ba-ONO + CO_2 + Pt^*$$
(5.3)

$$Ba-ONO + Pt-CO_{ad} \longrightarrow Ba-OCONO + Pt^*$$
(5.4)

$$Ba-OCONO + Pt-CO_{ad} \longrightarrow Ba-OCNO + CO_2 + Pt^*$$
(5.5)

$$Ba-OCNO + Pt-CO_{ad} \longrightarrow Ba-NCO + CO_2 + Pt^*$$
(5.6)

$$Ba-NCO + Ba-ONO \longrightarrow Ba-O-Ba + CO_2 + N_2$$
(5.7)

(5.8)

Forzatti formulierte den Mechanismus mit Barium als Speicherkomponente, der prinzi-

pielle Mechanismus dürfte sich allerdings für Aluminium nicht unterscheiden (Abschnitt 2.7.2). Die Übergangsspezies sind sehr reaktiv. Ähnliche Verwandte Verbindungen wurden mittels Matrixisolation charakterisiert. Reaktionen 5.3-5.6 beschreiben die Bildung von NCO-Spezies ohne einzelne N-Atome auf Pt. Forzatti formuliert die Bildung von Nitritspezies durch CO. Die Einspeicherungsversuche mittels NO und O_2 im Washcoat 5.3 zeigen ein gleiches Temperatur Maximum von NO wie bei den CO-TPR Messungen. NO ensteht also indirekt durch Bildung von NO_2^- -Spezies (siehe 2.6.1) und deren Zersetzung bei 300 °C. N₂O könnte aus der Reaktion von NCO mit NO_3^- -Spezies stammen. Ammoniak und CO_2 entstehen bei der Reaktion von Wasser oder Hydroxy-Spezies mit NCO-Spezies.



Abbildung 5.20: DOC120 CO-TPR mit Titration (1 L/min 8400 ppm CO/N₂) nach Oxidationsphase mit MIX 2 (SV 47000) bei 250 °C über 2 Stunden

5.4.3 Desorption nach Titration

Die adsorbierte NO_x Menge der Katalysatoren wurde anhand von TPDs vor und nach der Titration überprüft. Mengenunterschiede könnten einen Hinweis darauf gegeben ob und in welchem Maße Stickoxide bei der Titration abreagieren. Die TPDs wurden einmal nach Oxidation bei 250 °C und 300 °C durchgeführt. Vergleiche mit Washcoat TPDs sichern die stimmende Gesamtbilanz ab (Tabelle 5.8) und geben einen Hinweis wie groß die Meßungenauigkeit ist. Die Unterschiede der adsorbierten NO_x -Mengen vor und nach der Titration lagen um etwa eine Größenordung über der titrierten CO_2 -Menge bei An-

nahme vollständiger Reduktion der Stickoxide zu N₂. Auffällig ist die Verschiebung der Desorptionstemperatur nach der Titration zu niedrigeren Temperaturen (Abbildung 5.21 und 5.22). Dies kann wie folgt erklärt werden. Abbildung 5.24 zeigt ein typisches Desorptionspektrum eingespeicherter Nitrate in γ -Al₂O₃ und Pt/ γ -Al₂O₃. Je nach Bindungszustand (Abschnitt 2.6.1) ändert sich die Migrationsfähigkeit der Spezies [96]. Die Veränderung der DOC TPDs im Gegensatz des Washcoats muß auf Pt zurückzuführen sein. Ein mögliche Erklärung wäre die Migration der Nitratspezies auf der Al₂O₃-Oberfläche. Beim Treffen auf einen Pt-Partikel kommt es zur Adsorption und Desorption von NO₂ bei tiefen Temperaturen und bei höheren Temperaturen kommt es zur NO₂-Spaltung. Ein Hinweis auf das Vorliegen nur einer bestimmten NO_x-Spezies ist die Addition des NO und NO₂ Peaks, wobei sich ein Peak mit einzelnem Maximum bildet. Dies ist natürlich immer der Falle wenn einzelne Peaks nahe genug beieinander liegen. Die Verschiebung der Peaks nach der Titration liegt in der Verminderung der Pt-Bedeckung, was sich in einem Temperaturshift äußert. Die gleichzeitige Verschiebung unterstützt die Theorie der Desorption und temperaturabhängigen NO₂-Zersetzung.



Abbildung 5.21: DOC120 TPD und TPD nach Titration (1 L/min 3900 ppm CO/N₂): Oxidationsphase mit 150 ppm NO/450 ppm NO₂/12%O₂/N₂ (RG 47000) bei 300 °C über 2 h



Abbildung 5.22: DOC120 TPD und TPD nach Titration (1 L/min bzw. 2 L/min N₂): Oxidationsphase mit 150 ppm NO/450 ppm NO₂/12%O₂/N₂ (RG 47000) bei 240 °C über 2h.



Abbildung 5.23: TPD Messungen am Washcoat nach Oxidationsphase mit MIX 1 bei 175, 250, 300 °C und MIX 2 bei 300 °C über 2 Stunden



Abbildung 5.24: Vergleich der TPD-Messungen (1 L/min $\rm N_2$ / 10°C/min) am Washcoat und DOC nach Oxidationsphase mit MIX 1 bei 300 °C über 2 Stunden (SV 47000)

| | NO | NO ₂ |
|----------------------------|---------------------|---------------------|
| TPD (Abb. 5.21) (1 L/min) | | |
| Temperatur bei Maxima [°C] | 374 | 337 |
| Stoffmenge [mol] | $1,2\cdot 10^{-4}$ | $8{,}9\cdot10^{-5}$ |
| TPD nach Titration (Abb. 5 | .21) (1 L/m | in) |
| Temperatur bei Maxima [°C] | 342 | 307 |
| Stoffmenge [mol] | $1,1\cdot 10^{-4}$ | $8{,}8\cdot10^{-5}$ |
| TPD (Abb. 5.22) (1 L/min) | | |
| Temperatur bei Maxima [°C] | 380 | 337 |
| Stoffmenge [mol] | $1{,}3\cdot10^{-4}$ | $1,3\cdot 10^{-4}$ |
| TPD nach Titration (Abb. 5 | .22) (2 L/m | in) |
| Temperatur bei Maxima [°C] | 355 | 310 |
| Stoffmenge [mol] | $1,4\cdot 10^{-4}$ | $1,0\cdot 10^{-4}$ |
| TPD nach 300 °C Washcoat | (Abb. 5.23) | (1 L/min) |
| Temperatur bei Maxima [°C] | 530 | 450 |
| Stoffmenge [mol] | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | $2,0\cdot 10^{-4}$ |

Tabelle 5.8: Übersicht der TPD Messungen

5.5 Experimente zur Charakterisierung der CO-Reduktion von eingespeicherten Stickoxiden

Um den Mechanismus der CO-Reduktion mit eingespeicherten Stickoxiden etwas genauer zu untersuchen, wurde eine Sequenz von CO-TPDs mit variierender CO-Konzentration durchgeführt. Die Konzentration variierte im Bereich von 850 bis 1100 ppm CO/N₂ (1 L/min). Abbildung 5.25 zeigt die Messungen im Vergleich zu einer TPD-Messung. Die CO-Konzentrationen waren bewußt zu gering gewählt. Bei den CO-TPR Messungen ist die Konkurrenz zwischen Reduktion und Desorption zu erkennen. Die CO-Konzentrationen waren zu gering um NO₂ vollständig zu reduzieren bevor es zur Desorption kommt. Dementsprechend steigt die NO₂-Menge mit abnehmender CO-Konzentration. Die kleinen NO-Peaks entsprechen der Zersetzung von NO₂⁻-Spezies. Abbildung 5.26 zeigt die Reaktionssequenz im Vergleich der N-Spezies und der Variation der CO-Menge (unten rechts). Die direkte Korrelation zwischen NO-Desorption/Einbruch, Abfall der CO-Konzentration und Anstieg der NO₂-Konzentration gibt einen Hinweis darauf, dass die NO-Desorption nur über die Nitratreduktion mit der CO-Konzentration gekoppelt ist.



Abbildung 5.25: CO-TPD: NO, NO₂ Peak bei variierenden CO-Konzentrationen im Vergleich zu NO, NO₂-Peak bei TPD.


Abbildung 5.26: Variation der CO-Konzentration bei CO-TPR nach Oxidationsphase mit MIX 2 über 2 Stunden bei 250 °C

6 Ausblick und Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die PtO_x -Bildung mittels Titrationsmethode untersucht. Hierbei wurden auf die Probleme durch hohe Temperatur beim Reduktionsprozeß in Bezug zu eingespeicherten NO_x -Spezies hingewiesen. Die Deaktivierung, während der Oxidationsphase passt mit der bestimmten PtO_x -Menge qualitativ überein. Die Aussgekraft der Methode wird durch die gegenläufige Entwicklung der NO_x -Adsorption bei tiefen Temperaturen mit Bestimmung geringerer PtO_x -Mengen untermauert. Wichtig bei der Titrationsmethode ist die durch CO verursachte Selbstinhibierung der Pt-Oberfläche.

Die Problematik der Methode liegt in der Definition eines Referenzzustandes. Untersuchungen mit stark oxidierenden sauerstoffhaltigen Stoffen wie Ozon könnten gerade bei sehr großen Partikeln und geringen PtO_x -Mengen eingesetzt werden, um das Zusammenspiel aus Nebenreaktionen von CO mit NO_x -Spezies und Oxidationszustand zu ermitteln. Desweiteren ist die Abschätzung des Fehlers durch die NO_x -Reduktion schwierig, da bei tieferen Temperaturen (ab ca. 150 °C) zwar CO₂ durch die Reduktion entsteht, N₂ aber erst bei höheren Temperaturen detektiert wird. Demnach ist eine nicht vorhandene N₂-Enstehung bei der Titration kein Indiz für die Abwesenheit von Nebenreaktionen von CO mit NO_x . Die Aussagekraft der Titrationsmethode muss durch weitere Parametervariationen und der Konformität zu erwartender Ergebnisse bestätigt werden.

Literaturverzeichnis

- K. Straif, R. Baan, Y. Grosse, B. Secretan, F. El Ghissassi, V. Cogliano. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Lancet Oncology* 2005, 6, 931–932.
- [2] U. Heinrich, R. Fuhst, S. Rittinghausen, O. Creutzenberg, B. Bellmann, W. Koch, K. Levsen. Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and 2 Different Strains of Mice To Diesel-engine Exhaust, Carbon-black, and Titanium-dioxide. *Inhalation Toxicology* 1995, 7, 533–556.
- [3] H. Tsukahara, T. Ishida, M. Mayumi. Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide: Chemical Kinetics and Rate Constant. *Nitric Oxide* 1999, 3, 191 – 198.
- [4] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski, Introduction to catalytic combustion, Gordon & Breach, Amsterdam [u.a.], 1997.
- [5] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change 2nd ed., Wiley, 2006.
- [6] D. Gerard, L. B. Lave. Implementing technology-forcing policies: The 1970 Clean Air Act Amendments and the introduction of advanced automotive emissions controls in the United States. *Technological Forecasting and Social Change* 2005, 72, 761 – 778.
- [7] P. Greening. European Vehicle Emission Legislation Present and Future. Topics in Catalysis 2001, 16-17, 5–13.
- [8] Future Diesel, Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen. Umweltbundesamt 2003.
- [9] Verordnung (EG) Nr.715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates. 2007.
- [10] K. H. Mollenhauer (Ed.), Handbuch Dieselmotoren 3rd ed., of VDI-Buch, Springer, Berlin, 2007.
- [11] T. V. Johnson. Review of diesel emissions and control. International Journal of Engine Research 2009, 10, 275–285.
- [12] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann. Urea-SCR: a promising technique to reduce NOx emissions from automotive diesel engines. *Catalysis Today* 2000, 59, 335–345.

- [13] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun. The effect of an oxidation precatalyst on the NOx reduction by ammonia SCR. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002, 41, 3512–3517.
- [14] R. Burch, P. Fornasiero, T. C. Watling. Kinetics and mechanism of the reduction of NO by n-octane over Pt/Al2O3 under lean-burn conditions. *Journal of Catalysis* 1998, 176, 204–214.
- [15] A. Machida, T. Watanabe. Effect of Na-addition on catalytic activity of Pt-ZSM-5 for low-temperature NO-H-2-O-2 reactions. *Applied Catalysis B-environmental* 2004, 52, 281–286.
- [16] S. Hamada, K. Ikeue, M. Machida. Catalytic NO-H-2-O-2 reaction over Pt/Mg-Al-O prepared from PtCl62– and Pt(NO2)(4)(2-)-exchanged hydrotalcites. *Applied Catalysis B-environmental* 2007, 71, 1–6.
- [17] T. V. Johnson. Diesel Emission Control in Review. SAE paper 2006-01-0030 2006.
- [18] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NOx storage/reduction catalysts. *Catalysis Reviews-science and Engineering* **2004**, *46*, 163–245.
- [19] S. Erkfeldt, E. Jobson, M. Larsson. The effect of carbon monoxide and hydrocarbons on NOx storage at low temperature. *Topics In Catalysis* 2001, 16, 127–131.
- [20] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi. Diesel NOx aftertreatment catalytic technologies: Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry. *Catalysis Today* 2010, 151, 202–211.
- [21] M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff, Automobile Exhaust Control, U. E. of Industrial Chemistry (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [22] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn. An optimal usage of NOx in a combined Pt/ceramic foam and a wall-flow monolith filter for an effective NOx-assisted soot oxidation. *Topics In Catalysis* **2004**, *30-1*, 305–308.
- [23] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn. The role of NO2 and O-2 in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases. *Applied Catalysis B-environmental* 2004, 50, 185–194.
- [24] S. Mulla, N. Chen, L. Cumaranatunge, G. Blau, D. Zemlyanov, W. Delgass, W. Epling, F. Ribeiro. Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and catalyst deactivation. J. Catal. 2006, 241, 389–399.
- [25] K. Hauff, W. Boll. Korrelation und Modellierung des Katalysatorumsatzverhaltens bei Variation der Edelmetallbeladung und des Alterungszustandes. Abschlussbericht über das Vorhaben Nr. 953 im Druck.

- [26] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou. The effect of processing parameters on the properties of gamma-alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs. *Journal of Materials Science* 2000, 35, 951–960.
- [27] H. Yoshida, Y. Yazawa, T. Hattori. Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion. *Catalysis Today* 2003, 87, 19–28.
- [28] R. M. Heck, R. J. Farrauto. Automobile exhaust catalysts. Applied Catalysis Ageneral 2001, 221, 443–457.
- [29] E. Xue, K. Seshan, J. Ross. Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO2 and of SO2 to SO3. Appl. Catal. B-Environ. 1996, 11, 65–79–.
- [30] M. Crocoll, Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen, Ph.D. thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [31] A. D. Smeltz, R. B. Getman, W. F. Schneider, F. H. Ribeiro. Coupled theoretical and experimental analysis of surface coverage effects in Pt-catalyzed NO and O-2 reaction to NO2 on Pt(111). *Catalysis Today* 2008, 136, 84–92.
- [32] P. Bourges, S. Lunati, G. Mabilon, N2O and NO2 formation during NO reduction on precious metal catalysts, 1998.
- [33] L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson. A kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO oxidation over Pt/Al2O3 catalysts. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 10433–10439.
- [34] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson. Kinetic study of NO oxidation and NOx storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/Ba/Al₂O₃. Journal of Physical Chemistry B 2001, 105, 6895–6906.
- [35] L. Olsson, E. Fridell. The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions $NO_2 \rightleftharpoons NO + \frac{1}{2}O_2$ over Pt/Al_2O_3 and $Pt/BaO/Al_2O_3$. J. Catal. 2002, 210, 340–353–.
- [36] S. S. Mulla, N. Chen, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro. NO2 inhibits the catalytic reaction of NO and O-2 over Pt. *Catalysis Letters* 2005, 100, 267–270.
- [37] J. Despres, M. Elsener, M. Koebel, O. Krocher, B. Schnyder, A. Wokaun. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO2. Applied Catalysis B-environmental 2004, 50, 73–82.
- [38] R. Marques, P. Darcy, P. Da Costa, H. Mellottee, J. M. Trichard, G. Djega-Mariadassou. Kinetics and mechanism of steady-state catalytic NO+O-2 reactions

on Pt/SiO2 and Pt/CeZrO2. Journal of Molecular Catalysis A-chemical **2004**, 221, 127–136.

- [39] M. Crocoll, S. Kureti, W. Weisweiler. Mean field modeling of NO oxidation over Pt/Al2O3 catalyst under oxygen-rich conditions. *Journal of Catalysis* 2005, 229, 480–489.
- [40] W. Hauptmann, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, J. Gieshoff. Global kinetic models for the oxidation of NO on platinum under lean conditions. *Topics In Catalysis* 2007, 42-43, 157–160.
- [41] S. Benard, L. Retailleau, F. Gaillard, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler. Supported platinum catalysts for nitrogen oxide sensors. *Applied Catalysis B-environmental* 2005, 55, 11–21.
- [42] P. J. Schmitz, R. J. Kudla, A. R. Drews, A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, R. W. Mc-Cabe, W. F. Schneider, C. T. Goralski. NO oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation. *Applied Catalysis B-environmental* **2006**, *67*, 246–256.
- [43] D. Bhatia, R. W. McCabe, M. P. Harold, V. Balakotaiah. Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts. *Journal of Catalysis* 2009, 266, 106– 119.
- [44] W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel. Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions. *Applied Catalysis B-environmental* 2009, 93, 22–29.
- [45] A. Pandya, J. Mmbaga, R. E. Hayes, W. Hauptmann, M. Votsmeier. Global Kinetic Model and Parameter Optimization for a Diesel Oxidation Catalyst. *Topics In Catalysis* 2009, 52, 1929–1933.
- [46] J. Lee, H. Kung. Effect of Pt dispersion on the reduction of NO by propene over alumina-supported Pt catalysts under lean-burn conditions. *Catal. Lett.* 1998, 51, 1–4–.
- [47] P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud, M. Primet. Role of the nature of the support (alumina or silica), of the support porosity, and of the Pt dispersion in the selective reduction of NO by C3H6 under lean-burn conditions. J. Catal. 2000, 189, 410–420–.
- [48] P. Forzatti, L. Lietti. Catalyst deactivation. Catalysis Today 1999, 52, 165–181.
- [49] M. Burgener, R. Wirz, T. Mallat, A. Baiker. Nature of catalyst deactivation during citral hydrogenation: a catalytic and ATR-IR study. *Journal of Catalysis* 2004, 228, 152–161.

- [50] J. R. Chang, S. L. Chang. Catalytic properties of gamma-alumina-supported Pt catalysts for tetralin hydrogenation - Effects of sulfur-poisoning and hydrogen reactivation. *Journal of Catalysis* 1998, 176, 42–51.
- [51] C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, A. Sacco. Selective deactivation of gold catalyst. *Journal of Catalysis* 2009, 263, 92–97.
- [52] F. Rosowski, M. Muhler, The influence of oxygen poisoning on a multiply promoted iron catalyst used for ammonia synthesis: A temperature-programmed desorption and reaction study, **1997**.
- [53] M. S. Spencer, M. V. Twigg. Metal catalyst design and preparation in control of deactivation. Annual Review of Materials Research 2005, 35, 427–464.
- [54] C. N. Satterfield, Heterogeneous catalysis in Practice, McGraw-Hill, 1980.
- [55] C. H. BARTHOLOMEW. Carbon Deposition In Steam Reforming and Methanation. Catalysis Reviews-science and Engineering 1982, 24, 67–112.
- [56] S. E. WANKE, P. C. FLYNN. Sintering of Supported Metal-catalysts. Catalysis Reviews-science and Engineering 1975, 12, 92–135.
- [57] R. W. MCCABE, C. WONG, H. S. WOO. The Passivating Oxidation of Platinum. Journal of Catalysis 1988, 114, 354–367.
- [58] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl. Atomic-scale structure and catalytic reactivity of the RuO2(110) surface. *Science* 2000, 287, 1474–1476.
- [59] B. L. M. Hendriksen, S. C. Bobaru, J. W. M. Frenken. Bistability and oscillations in CO oxidation studied with scanning tunnelling microscopy inside a reactor. *Catalysis Today* 2005, 105, 234–243.
- [60] B. L. M. Hendriksen, J. W. M. Frenken. CO oxidation on Pt(110): Scanning tunneling microscopy inside a high-pressure flow reactor. *Physical Review Letters* 2002, 89, 046101.
- [61] R. B. Shumbera, H. H. Kan, J. F. Weaver. Temperature-programmed reaction of CO adsorbed on oxygen-covered Pt(100): Reactivity of high-coverage oxygen phases. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 4232–4241.
- [62] R. C. YEATES, J. E. TURNER, A. J. GELLMAN, G. A. SOMORJAI. The Oscillatory Behavior of the Co Oxidation Reaction At Atmospheric-pressure Over Platinum Single-crystals - Surface-analysis and Pressure Dependent Mechanisms. *Surface Science* **1985**, *149*, 175–190.

- [63] N. Seriani, W. Pompe, L. C. Ciacchi. Catalytic oxidation activity of Pt3O4 surfaces and thin films. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 14860–14869.
- [64] M. D. Ackermann, T. M. Pedersen, B. L. M. Hendriksen, O. Robach, S. C. Bobaru, I. Popa, C. Quiros, H. Kim, B. Hammer, S. Ferrer, J. W. M. Frenken. Structure and reactivity of surface oxides on Pt(110) during catalytic CO oxidation. *Physical Review Letters* 2005, *95*, 255505.
- [65] X. Q. Gong, Z. P. Liu, R. Raval, P. Hu. A systematic study of CO oxidation on metals and metal oxides: Density functional theory calculations. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 8–9.
- [66] B. R. Cuenya. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* 2010, 518, 3127– 3150.
- [67] H. Over, A. P. Seitsonen. Oxidation of metal surfaces. Science 2002, 297, 2003-+.
- [68] R. S. Mulukutla, T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa. Nanoparticles of RhOx in the MCM-41: A novel catalyst for NO-CO reaction in excess O-2. *Scripta Materialia* 2001, 44, 1695–1698.
- [69] P. Li, D. E. Miser, S. Rabiei, R. T. Yadav, M. R. Hajaligol. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B-environmental* 2003, 43, 151–162.
- [70] K. VINODGOPAL, U. STAFFORD, K. A. GRAY, P. V. KAMAT. Electrochemically Assisted Photocatalysis .2. the Role of Oxygen and Reaction Intermediates In the Degradation of 4-chlorophenol On Immobilized Tio2 Particulate Films. *Journal* of Physical Chemistry 1994, 98, 6797–6803.
- [71] L. Soriano, M. Abbate, A. Fernandez, A. R. GonzalezElipe, F. Sirotti, G. Rossi, J. M. Sanz. Thermal annealing of defects in highly defective NiO nanoparticles studied by X-ray and electron spectroscopies. *Chemical Physics Letters* 1997, 266, 184–188.
- [72] B. White, M. Yin, A. Hall, D. Le, S. Stolbov, T. Rahman, N. Turro, S. O'Brien. Complete CO oxidation over Cu2O nanoparticles supported on silica gel. *Nano Letters* 2006, *6*, 2095–2098.
- [73] T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schauermann, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, H. J. Freund. Oxygen storage at the metal/oxide interface of catalyst nanoparticles. *Angewandte Chemie-international Edition* 2005, 44, 7601–7605.

- [74] B. Huber, P. Koskinen, H. Hakkinen, M. Moseler. Oxidation of magnesia-supported Pd-clusters leads to the ultimate limit of epitaxy with a catalytic function. *Nature Materials* 2006, 5, 44–47.
- [75] Y. Yazawa, N. Kagi, S. Komai, A. Satsuma, Y. Murakami, T. Hattori. Kinetic study of support effect in the propane combustion over platinum catalyst. *Catalysis Letters* 2001, 72, 157–160.
- [76] J. R. Croy, S. Mostafa, J. Liu, Y. H. Sohn, H. Heinrich, B. R. Cuenya. Support dependence of MeOH decomposition over size-selected Pt nanoparticles. *Catalysis Letters* 2007, 119, 209–216.
- [77] J. R. Croy, S. Mostafa, L. Hickman, H. Heinrich, B. R. Cuenya. 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, 207–216.
- [78] R. V. Hull, L. Li, Y. C. Xing, C. C. Chusuei. Pt nanoparticle binding on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Chemistry of Materials* 2006, 18, 1780–1788.
- [79] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science* 2003, 301, 935–938.
- [80] J. R. Croy, S. Mostafa, H. Heinrich, B. R. Cuenya. Size-selected Pt Nanoparticles Synthesized via Micelle Encapsulation: Effect of Pretreatment and Oxidation State on the Activity for Methanol Decomposition and Oxidation. *Catalysis Letters* 2009, 131, 21–32.
- [81] M. Schmid, S. Zimmermann, H. F. Krug, B. Sures. Influence of platinum, palladium and rhodium as compared with cadmium, nickel and chromium on cell viability and oxidative stress in human bronchial epithelial cells. *Environment International* 2007, 33, 385–390.
- [82] E. Fridell, A. Amberntsson, L. Olsson, A. W. Grant, M. Skoglundh. Platinum oxidation and sulphur deactivation in NO_x storage catalysts. *Topics In Catalysis* 2004, 30-1, 143–146.
- [83] Y. Yazawa, H. Yoshida, S. Komai, T. Hattori. 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, 113–124.
- [84] R. J. BERRY. Study of Multilayer Surface Oxidation of Platinum By Electricalresistance Technique. Surface Science 1978, 76, 415–442.
- [85] V. E. Henrich, P. A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, 1996.

- [86] J. W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis 3rd ed., Wiley-VCH, 2007.
- [87] F. P. J. M. KERKHOF, J. A. MOULIJN. Quantitative-analysis of Xps Intensities For Supported Catalysts. *Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*, 1612–1619.
- [88] T. A. Woodruff, David P.; Delchar, Modern techniques of surface science 2nd ed., of Cambridge solid state science series ; [4], Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1994, Zählung der Schriftenreihe aus Übersicht in Bd. 8.
- [89] J. STOHR, R. JAEGER, J. J. REHR. Transition From Adiabatic To Sudden Coreelectron Excitation - N-2 On Ni(100). *Physical Review Letters* 1983, 51, 821–824.
- [90] C. J. Powell, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma, D. R. Penn. Surface sensitivity of Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1999**, 98-99, 1–14.
- [91] R. W. JOYNER, M. W. ROBERTS. Study of the Adsorption of Oxygen On Silver At High-pressure By Electron-spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 1979, 60, 459–462.
- [92] A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, M. Kiskinova, G. Paolucci. Real-time X-ray photoelectron spectroscopy of surface reactions. *Surface Science Reports* 2003, 49, 169– 224.
- [93] J. Z. SHYU, K. OTTO. Identification of Platinum Phases On Gamma-alumina By Xps. Applied Surface Science 1988, 32, 246–252.
- [94] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics 1st ed., WILEY-VCH, 2003.
- [95] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti. FT-IR and TPD investigation of the NOx storage properties of BaO/Al2O3 and Pt-BaO/Al2O3 catalysts. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 12732–12745.
- [96] B. Westerberg, E. Fridell. A transient FTIR study of species formed during NOx storage in the Pt/BaO/Al2O3 system. *Journal of Molecular Catalysis A-chemical* 2001, 165, 249–263.
- [97] C. Paze, G. Gubitosa, S. O. Giacone, G. Spoto, F. X. L. I. Xamena, A. Zecchina. An XRD, FTIR and TPD investigation of NO2 surface adsorption sites of delta, gamma Al2O3 and barium supported delta, gamma Al2O3. *Topics In Catalysis* 2004, 30-1, 169–175.
- [98] N. Apostolescu, T. Schroder, S. Kureti. Study on the mechanism of the reaction of NO2 with aluminium oxide. Applied Catalysis B-environmental 2004, 51, 43–50.

- [99] T. Szailer, J. H. Kwak, D. H. Kim, J. C. Hanson, C. H. F. Peden, J. Szanyi. Reduction of stored NOx on Pt/Al2O3 and Pt/BaO/Al2O3 catalysts with H-2 and CO. *Journal of Catalysis* 2006, 239, 51–64.
- [100] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova, S. Morandi, F. Prinetto, G. Ghiotti. Reaction pathway of the reduction by CO under dry conditions of NOx species stored onto Pt-Ba/Al2O3 Lean NOx Trap catalysts. *Journal of Catalysis* 2010, 274, 163–175.
- [101] C. M. L. Scholz, B. H. W. Maes, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten. Influence of reducing agent (CO, H-2, and C2H4) and of H2O on NOx reduction on a Pt-Ba/gamma-Al2O3 catalyst. *Applied Catalysis A-general* 2007, 332, 1–7.
- [102] J. Szanyi, J. H. Kwak, D. H. Kim, X. Q. Wang, R. Chimentao, J. Hanson, W. S. Epling, C. H. F. Peden. Water-induced morphology changes in BaO/gamma-Al2O3 NOx storage materials: An FTIR, TPD, and time-resolved synchrotron XRD study. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 4678–4687.
- [103] F. SOLYMOSI, J. KISS. Adsorption and Surface Dissociation of Hnco On Pt(110) Surfaces - Leed, Aes, Els and Tds Studies. Surface Science 1981, 108, 641–659.
- [104] J. H. Miners, A. M. Bradshaw, P. Gardner. Direct observation of surface isocyanate (NCO) formation during the CO plus NO reaction on Pt100. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1999, 1, 4909–4912.
- [105] M. L. UNLAND. Isocyanate Intermediates In Reaction of No and Co Over Noblemetal Catalysts. *Journal of Catalysis* 1973, 31, 459–465.
- [106] A. Kecskemeti, T. Bansagi, F. Solymosi. Formation and migration of NCO species on Ag/SiO2 catalyst. *Catalysis Letters* 2007, 116, 101–104.
- [107] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, M. Daturi. Study by in situ FTIR spectroscopy of the SCR of NO, by ethanol on Ag/Al2O3 - Evidence of the role of isocyanate species. *Journal of Catalysis* 2003, 217, 47–58.
- [108] K. Y. Kung, P. Chen, F. Wei, Y. R. Shen, G. A. Somorjai. Sum-frequency generation spectroscopic study of CO adsorption and dissociation on Pt(111) at high pressure and temperature. *Surface Science* 2000, *463*, L627–L633.
- [109] N. Hurst, S. Gentry, A. Jones, B. McNicol. Temperature Programmed Reduction. Catalysis Reviews-Science and Engineering 1982, 24, 233–309–.
- [110] O. Wimmers, P. Arnoldy, J. Moulijn. Determination of the Reduction-Mechanism by Temperature-Programmed Reduction - Application to Small Fe2o3 Particles. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 1331–1337.
- [111] E. S. Putna, J. M. Vohs, R. J. Gorte. Oxygen desorption from alpha-Al2O3(0001) supported Rh, Pt and Pd particles. *Surface Science* 1997, 391, L1178–L1182.

- [112] P. BRIOT, A. AUROUX, D. JONES, M. PRIMET. Effect of Particle-size On the Reactivity of Oxygen-adsorbed Platinum Supported On Alumina. *Applied Catalysis* 1990, 59, 141–152.
- [113] M. N. Padilla-Serrano, F. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla. Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B-environmental* 2005, 61, 253–258.
- [114] C. P. Hwang, C. T. Yeh. Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina. *Journal of Molecular Catalysis A-chemical* 1996, 112, 295–302.
- [115] C. B. Wang, C. T. Yeh. Effects of particle size on the progressive oxidation of nanometer platinum by dioxygen. *Journal of Catalysis* 1998, 178, 450–456.
- [116] C. B. Wang, C. T. Yeh. Oxidation behavior of alumina-supported platinum metal catalysts. Applied Catalysis A-general 2001, 209, 1–9.
- [117] W. X. Huang, Z. Q. Jiang, J. Jiao, D. L. Tan, R. S. Zhai, X. H. Bao. Decomposition of NO2 on Pt(110): formation of a new oxygen adsorption state. *Surface Science* 2002, 506, L287–L292.
- [118] H. NIEHUS, G. COMSA. Surface and Subsurface Oxygen Adsorbed On Pt(111). Surface Science 1980, 93, L147–L150.
- [119] T. MATSUSHIMA, D. B. ALMY, J. M. WHITE. Reactivity and Auger Chemicalshift of Oxygen Adsorbed On Platinum. Surface Science 1977, 67, 89–108.
- [120] R. B. Shumbera, H. H. Kan, J. F. Weaver. Oxidation of Pt(100)-hex-R0.7 degrees by gas-phase oxygen atoms. *Surface Science* 2007, 601, 235–246.
- [121] R. DUCROS, R. P. MERRILL. Interaction of Oxygen With Pt(110). Surface Science 1976, 55, 227–245.
- [122] S. Wartewig, IR and Raman Spectroscopy, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [123] P. Svedberg, E. Jobson, S. Erkfeldt, B. Andersson, M. Larsson, M. Skoglundh. Influence of the storage material on the storage of NOx at low temperatures. *Topics In Catalysis* 2004, 30-1, 199–206.
- [124] I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, F. Frola, F. Prinetto, G. Ghiotti. Reaction Pathways in the Reduction of NOx Species by CO over Pt-Ba/Al2O3: Lean NOx Trap Catalytic Systems. *Topics In Catalysis* 2009, 52, 1757–1761.

- [125] I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti. Experimental investigation of the reduction of NOx species by CO and H-2 over Pt-Ba/Al2O3 lean NOx trap systems. *Catalysis Today* 2010, 151, 330–337.
- [126] J. SEGNER, W. VIELHABER, G. ERTL. Interaction of No2 With A Pt(111) Surface. Israel Journal of Chemistry 1982, 22, 375–379.
- [127] N. W. Cant, D. C. Chambers, I. O. Y. Liu. The reduction of NO by CO in the presence of water vapour on supported platinum catalysts: formation of isocyanic acid (HNCO) and ammonia. *Applied Catalysis B-environmental* **2003**, 46, 551–559.
- [128] W. A. Brown, R. Kose, D. A. King. Femtomole adsorption calorimetry on singlecrystal surfaces. *Chemical Reviews* 1998, 98, 797–831.

Danksagung

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate deutlich kenntlich gemacht zu haben.

Karlsruhe, den 30.07.2010

David Zink