Karlsruher Institut für Technologie

Experimentelle Untersuchung der Platinoxidbildung an einem kommerziellen Dieseloxidationskatalysator unter Variation äußerer Parameter

Diplomarbeit

von

Katharina Maria Roppertz

am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Betreuer: Dipl.- Chem. Denise Chan

Bearbeitungszeit: 02.05.2012 – 28.11.2012

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegeben Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde von mir in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, 28. November 2012

Danksagung

Ich möchte mich von Herzen bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt

Professor Dr. Olaf Deutschmann für das mir entgegengebrachte Vertrauen, das interessante Thema und die Rahmenbedingungen.
Dem gesamten Arbeitskreis, insbesondere Denise Chan, Jan Pesek und Jasmin Heck danke ich für die Zusammenarbeit.
Vanessa Trouillet vom Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffprozesstechnik (IAM-WPT) für die spektroskopische Untersuchung des Katalysators mittels Röntgenphoto-elektronenspektroskopie, deren Auswertung und Interpretation sowie die anschließende Diskussionsbereitschaft.
Dr. Heike Störmer vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie (KIT) für das Erstellen von Elektronenmikroskopieaufnahmen.
Hudson Carvaloh, Dmitry Doronkin und Alexey Boubnov für die Messungen von Röntgenabsorptionsspektren, deren Auswertung sowie die Bereitschaft zur Diskussion über die Ergebnisse.

Ausdrücklich möchte ich mich bei meinen Eltern und Brüdern bedanken, auf die ich mich in jeder Situation verlassen konnte und die sehr geduldig ohne Kenntnisse von Chemie meine Diplomarbeit Korrektur gelesen haben. Ebenso bei meinen Großeltern, die stets Interesse an meinem Studienverlauf hatten und mir in so mancher dunkler Stunde zur Seite standen.

Aber der meiste Dank gilt meinem Freund Andreas, der mit einer stoischen Ruhe dazu beigetragen hat, dass ich nicht zu nervös werde und mit Liebe und Zuversicht an meiner Seite war und ist.

Abkürzungsverzeichnis

cpsi	Cells per square inch
DFT	Density Functional Theory
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
E-R	Eley-Rideal
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HC	Hydrocarbons
L-H	Lindemann-Hinshelwood
MFC	Mass Flow Control
ML	Monolayer
NDIR	Nondispers Infrared Spectroscopy
NO_x	Nitrogenoxides
NSR	NO_x-Storage and Reduction
PM	Particulate Matter
PtO_x	Platinumoxide
SCR	Selective Catalytic Reduction
TEM	Transmissionelectronmicroscopy
TOR	Turn over Rate
TWC	Three Way Catalyst
VOC	Volatile Organic Compounds
WHO	World Health Organisation
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Inhalt

1. Einleitung 7
1.1. Hintergrund 7
1.2. Aufgabenstellung 11
2. Stand der Technik 13
2.1. Dieselabgasnachbehandlung 13
2.2. Dieseloxidationskatalysator 14
2.3. NO-Oxidation 16
2.3.1. Inhibierung durch Platinoxidbildung 17
2.3.2. Mechanismus der NO-Oxidation 20
3. Experimentelles 21
3.1. Charakterisierung 21
3.1.1. Infrarot-Spektroskopie 21
3.1.1.1. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie 22
Gerätespezifische Angaben (FTIR) 24
3.1.1.2. Nichtdispersive Infrarot Spektroskopie 24
3.1.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie 24
3.1.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie 27
3.2. Katalytische Experimente im Rohrreaktor 30
3.2.1. Versuchsaufbau 30
3.2.2. Versuchsdurchführung 31
3.2.2.1. Spektroskopische Methoden 33
3.2.2.2. Inverse Hysterese der NO-Oxidation 35
4. Ergebnisse 36
4.1. Charakterisierung des Katalysators 36
4.2. Platinoxidbildung unter verschiedenen Konditionen 38
4.2.1. Oxidation mit O_2 und anschließender CO-Titration 38
4.2.2. CO-TPD-Untersuchung 40
4.2.3. Oxidation mit O_2 und anschließender CO-TPR-Untersuchung 41
4.2.4. Oxidation mit O_2 und anschließender H_2-TPR-Untersuchung 42
4.2.5. Oxidation mit NO/NO_2 und anschließender CO-Titration 43
4.3. Überprüfung der Titrationsexperimente mittels Spektroskopischer Methoden (XANES, XPS) 44

4.3.1. Röntgenabsorptionsspektroskopie 44
4.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie 45
4.4. Inverse Hysterese der NO-Oxidation 46
5. Diskussion 48
5.1. PtO_x-Bildung bei O_2- oder $NO/NO_2/O_2$-Exposition 48
5.2. Auswirkungen der PtOx-Bildung auf die NO-Oxidation 52
6. Zusammenfassung und Ausblick 54
Literaturverzeichnis 55

1. Einleitung

1.1. Hintergrund

Die Historie der Katalyse beginnt im Jahr 1823 an der Universität Jena, wo Wolfgang Döbereiner in seiner Funktion als Professor für Chemie herausfand, dass feinkörniges Platinpulver gasförmigen Wasserstoff und gasförmigen Sauerstoff zu Wasser umsetzt, ohne sich jedoch selbst dabei zu verändern [1]. Um 1900 postulierte Wilhelm Ostwald die noch heute gültige Definition eines Katalysators. Demnach erhöht ein solcher die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie, wobei er selbst nicht verbraucht und die Lage des chemischen Gleichgewichts nicht verändert wird [2].

Katalysatoren finden von der Industrie bis in den Alltag in einer Vielzahl von Prozessen breite Anwendung. Eine der wichtigsten industriellen Anwendungen ist die Ammoniaksynthese mit Hilfe des Haber-Bosch-Verfahrens, bei dem α-Eisen als Katalysator verwendet wird. Für die Aufklärung der dabei ablaufenden Prozesse wurden mittlerweile drei Nobelpreise vergeben (Haber 1919 für die Gewinnung von Ammoniak im Labormaßstab, Bosch 1931 für die industrielle Umsetzung und Ertl 2007 für die Aufklärung der Oberflächenprozesse [3]). Die Mehrheit der weltweit produzierten Katalysatoren wird jedoch nicht großtechnisch verbaut, sondern findet im „Alltagsbereich“ Anwendung, wie zum Beispiel bei der Abgasnachbehandlung oder in Atemschutzmasken. Die bedeutendsten Vertreter dieser Kategorie sind die Abgaskatalysatoren zur Nachbehandlung der Rohemissionen von Verbrennungsmotoren. Bei idealer Umsetzung der Kraftstoffe würden (gemäß C_mH_n + (m + 0,25 n) O_2 → m CO_2+ n H_2O) als Produkte Wasser und CO_2 entstehen. Bei realen Prozessen erfolgt die Verbrennung jedoch nicht vollständig, weshalb für Mensch und Umwelt schädliche Nebenprodukte entstehen. Die gefährlichsten Nebenprodukte sind Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO, N_2O, NO_2, allg.: NO_x) und Rußpartikel (*particulate matter*, PM) sowie weitere leichtflüchtige organische Verbindungen (*volatile organic compounds*, VOC). CO-Emissionen sind akut toxisch, da das CO den ans Hämoglobin gebundenen Sauerstoff verdrängt, wodurch die lebensnotwendige Zellatmung zum Erliegen kommt. Wird es in größeren Mengen (MAK-Wert von 30 ml/m^3) eingeatmet, droht der Tod durch Ersticken. Die Stickoxide entstehen bei der Verbrennung des Kraftstoffs durch Verunreinigungen (Amide, Amine, heterocyclische Verbindungen) sowie bei der Reaktion von atmosphärischem Stickstoff mit Sauerstoff (thermisches NO_x). Stickoxide können beim Menschen indirekt zu

Atemwegserkrankungen führen [4, 5]. Zusätzlich zu den toxischen Auswirkungen auf den Menschen tragen diese Schadstoffe ebenfalls zu Umweltproblemen bei (z.B. Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre, Entstehung von bodennahem Ozon und saurem Regen).

Um die schädlichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt einzudämmen, haben die Europäische Union und die Vereinigten Staaten Richtlinien erlassen, die den Ausstoß an Autoabgasen regulieren [6-9]. Die derzeit geltende europäische Richtlinie zur Beschränkung der Abgasemissionen ist EURO5. Ab 2014 wird diese durch die EURO6-Norm abgelöst. Die jeweiligen Grenzwerte für Diesel-Personenkraftwagen (Diesel-Pkw) sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Grenzwerte für Schadstoffemissionen von Diesel-Pkw [6, 8]

Schadstoff [g/km]	**EURO1 (1992)**	**EURO2 (1996)**	**EURO3 (2000)**	**EURO4 (2005)**	**EURO5 (2009)**	**EURO6 (2014)**
CO	2,72	1	0,64	0,5	0,5	0,5
VOC+NOx	0,97	0,7	0,56	0,3	0,23	0,17
NOx	-	-	0,5	0,25	0,18	0,08
Partikelmasse	0,18	0,08	0,05	0,025	0,005	0,005

Die Einhaltung dieser Grenzwerte konnte bis 2009 (EURO4) durch innermotorische Maßnahmen (wie beispielsweise die Abgasrückführung) oder durch den Einsatz von Katalysatoren realisiert werden. Seit Inkrafttreten der EURO5–Norm ist der Einsatz von Abgaskatalysatoren unumgänglich. Für die verschiedenen Motorentypen wurden individuelle Katalysatoren entwickelt. Aufgrund der unterschiedlichen Betriebsweisen der beiden Motorentypen (Diesel- und Ottomotor) ist der Einsatz verschiedener Katalysatorsysteme erforderlich. Während beim Ottomotor ein Dreiwege-Katalysator (*Three Way Catalyst*, TWC) verwendet wird [10, 11, 12], kommt beim Dieselmotor ein Dieseloxidationskatalysator (*Diesel Oxidation Catalyst*, DOC) mit nachgeschaltetem $DeNO_x$-Katalysator zum Einsatz [10, 13, 14, 15].

Der konventionelle Ottomotor saugt ein stöchiometrisches Gemisch von Luft und Kraftstoff ein und komprimiert dieses. Kurz vor Ende der Verdichtung erfolgt die Zündung mittels eines elektrischen Funkens [16]. Da das Luft-Kraftstoffverhältnis, welches durch den λ-Wert (siehe

Gleichung {1}) definiert ist, bei ca. 1 liegt, kann im TWC eine optimale Umsetzung aller Schadstoffe realisiert werden (siehe Abbildung 1) [17].

$$\lambda = \frac{n(O_2\ (zur\ Verfügung\ stehend))}{n(O_2(stöchiometrisch))} \qquad \{1\}$$

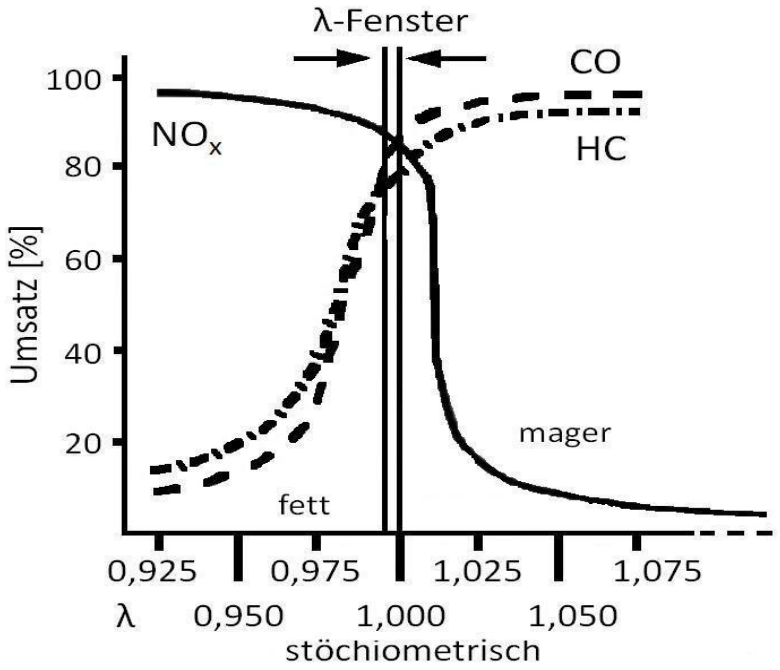

Abbildung 1: Umsatz von Schadstoffen an einem TWC in Abhängigkeit vom Luft-Kraftstoffverhältnis λ. Der optimale Betriebsbereich liegt im Bereich des λ-Fensters, die übliche Schwankungsbreite ist deutlich größer (in Anlehnung an [18]).

Der Zündvorgang beim Dieselmotor erfolgt ohne zusätzlichen Zündfunken. Die mit Hilfe eines Kompressors vorkomprimierte Luft wird im Motor weiter komprimiert und hierdurch stark erwärmt. Durch die vorherrschenden Temperaturen im Motor erfolgt beim Einspritzen eine Selbstentzündung des Kraftstoffes [16]. Während das Luft-Kraftstoffverhältnis im Benziner um etwa 1 liegt, ist das Verhältnis für Diesel deutlich größer als 1 [19]. Ein Nachteil dieser Art der Verbrennung ist beispielsweise, dass der Ausstoß an Rußpartikeln wesentlich höher als beim herkömmlichen Ottomotor ist, weshalb zur Verringerung ebendieses Ausstoßes Partikelfilter eingesetzt werden [10]. Die Problematik der Partikelemissionen wurde ebenfalls von der WHO (*World Health Organisation*, Weltgesundheitsorganisation) im

Juli 2012 neu bewertet. Das Resultat der Neubewertung ergab, dass die Abgase von Dieselmotoren als kanzerogen eingestuft werden müssen [20].

Sowohl beim DOC als auch beim TWC werden CO und HC (*Hydrocarbons*, Kohlenwasserstoffe) zu den entsprechenden Oxidationsprodukten umgesetzt. Die Reduktion der Stickoxide erfolgt jedoch nur am TWC. Dagegen arbeitet der Diesel mit einem Sauerstoffüberschuss, weswegen die reduktive Umsetzung hier nicht möglich ist und für den Dieselmotor andere Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung eingesetzt werden. Meist handelt es sich um eine Kombination verschiedener Katalysatoren, deren Zusammenspiel es ermöglicht, den Ausstoß an human- und umwelttoxischen Gasen zu minimieren [10, 13, 21].

Die zwei wichtigsten Technologien zur NO_x-Minderung sind die NO_x-Speicherkatalysatoren (*NO_x Storage and Reduction*, NSR) sowie die selektive katalytische Reduktion (*Selective Catalytic Reduction*, SCR) mittels Ammoniak [10, 12, 13, 14].

In der NH_3-SCR wird Ammoniak als stickstoffhaltiges Reduktionsmittel eingesetzt, um die Stickoxide an einem Katalysatorsystem zu reduzieren [22-24]. In der praktischen Umsetzung dieser Technologie wird eine Harnstofflösung, kommerziell als AdBlue® bezeichnet, verwendet [25]. Der Harnstoff ($CO(NH_2)_2$) ist dabei der Precursor, welcher aufgrund der Abgastemperaturen in 2 NH_3 und CO_2 dissoziiert [10, 17, 23].

$$4\ NH_3 + 4\ NO + O_2 \longrightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O \qquad (1)$$

$$4\ NH_3 + 6\ NO \longrightarrow 5\ N_2 + 6\ H_2O \qquad (2)$$

Es handelt sich um Fast-SCR, wenn das NO/NO_2-Verhältnis 1 beträgt. Dieses Verhältnis kann zum Beispiel durch Oxidation von NO erreicht werden [10, 23].

$$4\ NH_3 + 2\ NO + 2\ NO_2 \longrightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O \qquad (3)$$

Für die NSR-Technologie ist die Oxidation von NO zu NO_2 ebenfalls notwendig, da nur NO_2 auf dem Katalysator eingespeichert wird [10, 13, 26, 27]. Bei niedrigen Temperaturen ist es möglich, die Stickoxide alleine über das Aluminiumoxid (γ-Al_2O_3) einzuspeichern. Allerdings ist im Hochtemperaturbereich die entscheidende Komponente das Bariumcarbonat, welches fähig ist, die Stickoxide in Form von Nitraten einzuspeichern. Während der mageren (sauerstoffreichen) Phase erfolgt die Einspeicherung vereinfacht gemäß Gleichung (5) [26, 28-38] oder gemäß Gleichung (6) [33, 39, 40]:

$$NO + O^{*} \longrightarrow NO_2 \quad (4)$$

$$2\ NO_2 + O^{*} + BaO \longrightarrow Ba(NO_3)_2 \quad (5)$$

$$2\ BaO + 4\ NO_2 \longrightarrow Ba(NO_2)_2 + Ba(NO_3)_2 \quad (6).$$

Die Regeneration des Speicherkatalysators erfolgt unter reduktiven Bedingungen, welche in der fetten, d.h. der sauerstoffarmen Phase der Verbrennung vorherrschen. Während der fetten Phase sind Reduktionsmittel wie CO, HC sowie H_2 im Überschuss vorhanden. Im Hochtemperaturbereich erfolgt die Reduktion der zuvor gebildeten Nitrate daher gemäß [109, 42, 43, 44]:

$$Ba(NO_3)_2 + 3\ CO \longrightarrow BaCO_3 + 2\ NO + 2\ CO_2 \quad (7)$$

$$Ba(NO_3)_2 + 3\ H_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3 + 2\ NO + 3\ H_2O \quad (8)$$

$$Ba(NO_3)_2 + 1/3\ C_3H_6 \longrightarrow BaCO_3 + 2\ NO + H_2O \quad (9).$$

Der komplexe Mechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt, jedoch besteht Einigkeit darüber, dass die Oxidation von NO zu NO_2 einen entscheidenden Beitrag leistet [13, 26, 28, 31, 33, 36, 37].

1.2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Bildung und die thermische Stabilität von PtO_x an einem kommerziellen DOC untersucht werden, da sich die PtO_x-Bildung bekanntermaßen negativ auf die Aktivität des Katalysators auswirkt. Durch die Vorbehandlung mit oxidierenden Komponenten wie O_2 oder verschiedenen Zusammensetzungen von $NO/NO_2/O_2$ kann der Katalysator definiert oxidiert werden, wodurch die Deaktivierung schrittweise untersucht werden kann. Die ausgewählten Oxidationsmittel sind ebenfalls im Autoabgas vorhanden, weshalb die Ergebnisse auf die Anwendung im Automobil übertragbar sind. Die Untersuchungen orientieren sich an den bereits in der Literatur beschriebenen Methoden ([45-50]). Zur Quantifizierung der gebildeten PtO_x-Spezies werden die oberflächensensitiven Methoden Röntgenphotonelektronenspektroskopie (*X-Ray Photoelectron* Spectroscopy, XPS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-Ray Absorption Spectroscopy*, XAS) verwendet.

Ziel ist es, die Art und Anzahl an PtO_x-Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen Konditionen bestimmen zu können.

In einem weiteren Teil der Arbeit soll untersucht werden, inwiefern die Bildung der PtO_x-Spezies Einfluss auf die Inverse Hysterese der NO-Oxidation hat. Es wird dabei auf die Vorgehensweise bereits von Hauptmann et al. angewendeter Methoden zurückgegriffen [78]. Dessen Untersuchungen erfolgten an einem kommerziellen Katalysator (Fa. Umicore AG & Co. KG). Der in dieser Diplomarbeit untersuchte Katalysator wurde ebenfalls von der Fa. Umicore AG & Co. KG zur Verfügung gestellt.

2. Stand der Technik

2.1. Dieselabgasnachbehandlung

Der Aufbau eines Katalysatorsystems zur Nachbehandlung von Dieselabgasen besteht ganz allgemein aus einem Oxidationskatalysator, einer Komponente zur Entfernung der Rußpartikel sowie einer Einheit zur Entfernung von Stickoxiden. Das gesamte System wird von Sensoren und Sonden geregelt und überwacht.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist der vorgeschaltete Oxidationskatalysator von wesentlicher Bedeutung für die Effizienz des folgenden Katalysators (NSR oder SCR) [10, 11, 13, 21, 26, 53].

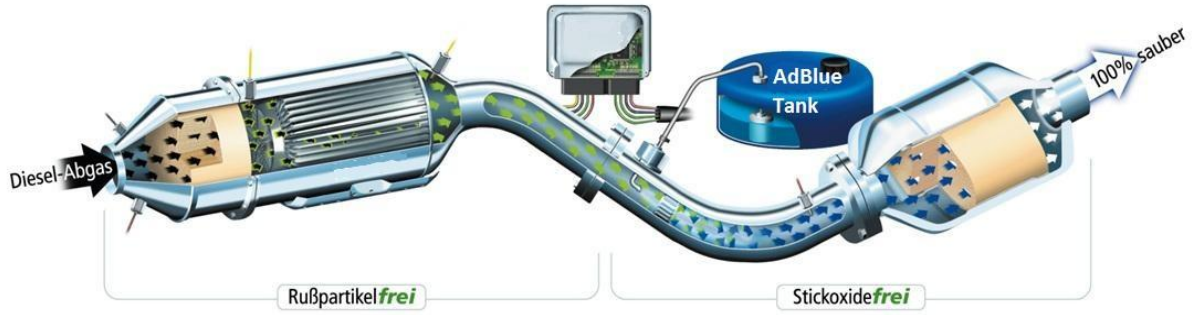

Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau eines Katalysatorsystems zur Dieselabgasnachbehandlung [54].

In Abbildung 2 ist beispielhaft ein solches Katalysatorsystem abgebildet. Anstelle des gezeigten SCR-Katalysators kann ebenso ein NO_x-Speicherkatalysator Anwendung finden [10, 13, 14].

2.2. Dieseloxidationskatalysator

Da in dieser Arbeit die durch PtO_x verursachte Alterung eines DOC untersucht wird, soll im Folgenden genauer auf dessen Aufbau eingegangen werden. Eine schematische Darstellung eines DOC ist in Abbildung 3 zu finden.

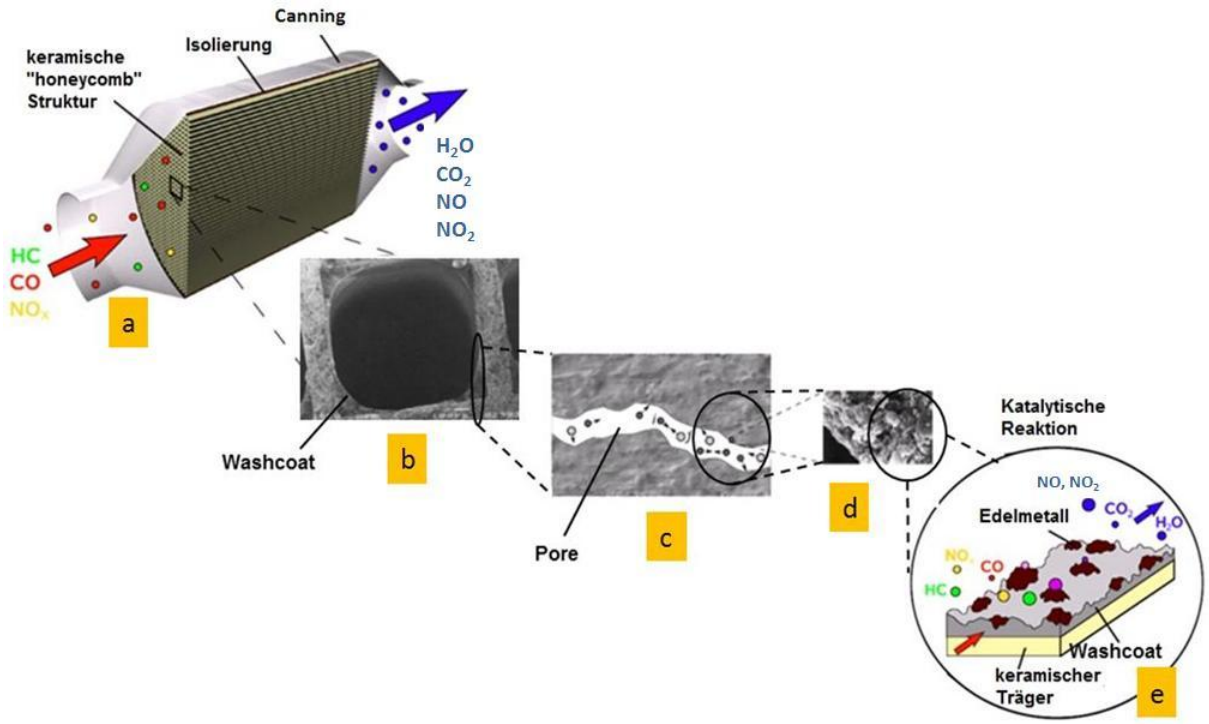

Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Dieseloxidationskatalysators [55]; a: Vollteil, b: Lichtmikroskopische Aufnahme eines einzelnen Kanals des Wabenkörpers, c: Pore im Washcoat, d: TEM-Aufnahme der Oberfläche in der Pore, e: Schematischer Aufbau (in Anlehnung an [12, 55]).

In Abbildung 3 Teilbild a ist ein gecannter keramischer Wabenkörper (Cordierit) dargestellt, wie er in den gängigen Abgasnachbehandlungssystemen appliziert wird. In Teilbild b dieser Abbildung ist eine Ausschnittsvergrößerung auf einen einzelnen Kanal des Wabenkörpers zu sehen, in der deutlich wird, dass die gesamte Keramik mit einem Washcoat überzogen ist. Ein genauerer Blick in Abbildung 3 c auf den Washcoat ermöglicht die Sicht auf eine einzelne Pore, durch die die Edukt- und Produktgase strömen. Die Oberfläche einer Pore ist in Abbildung 3 d anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (*Transmission Elektron Microscopy*, TEM) und in Abbildung 3 e schematisch genauer dargestellt. In der schematischen Darstellung ist die genaue Schichtenfolge eines Katalysators aufgezeigt: Auf

einem keramischen Träger befindet sich der Washcoat, welcher wiederum hochdispers mit Edelmetall überzogen ist, das als Aktivkomponente fungiert [12, 55].

Aufgrund der zunehmend strenger werdenden Emissionsgrenzwerte ist der Einsatz hocheffizienter, edelmetallhaltiger Katalysatoren unverzichtbar [10, 15]. Mit der steigenden Anzahl an Emittenten (beispielsweise Automobilen) nimmt die Nachfrage an Katalysatoren zu. Aus dem anhaltenden Bedarf an Edelmetall resultiert eine Rohstoffverknappung, aus der sich eine drastische Preisentwicklung ergibt. Lag der Platinpreis vor 10 Jahren noch bei etwa 450 US$/Unze, so ist er inzwischen um mehr als das Vierfache auf etwa 1.850 US$/Unze angestiegen [5, 56].

Durch die Beschichtung des Cordierits mit Washcoatmaterial wird die aktive Oberfläche um ein Vielfaches erhöht. Die Beschichtung mit Aluminiumoxid beispielsweise vergrößert die aktive Oberfläche von ca. 15 m^2/g (reines Cordierit) auf zwischen 100 und 260 m^2/g, weshalb es häufig als Washcoatmaterial eingesetzt wird [5, 10, 12]. Ein weiterer Effekt der Oberflächenvergrößerung [9, 10] ist die daraus resultierende Stabilisierung der Partikeldispersion, da das Sintern der Partikel vermindert wird [57, 58, 59, 60, 61, 62]. Die starken Wechselwirkungen zwischen den Edelmetallclustern und dem anorganischen Oxid sorgen dafür, dass die Mobilität der Edelmetallcluster eingeschränkt wird. Erst bei Temperaturen oberhalb von 800°C kommt es dennoch zu Agglomerationseffekten [10, 57]. Ebenso hat die Acidität des Trägermaterials Einfluss auf die PtO_x-Bildung [10, 63]. Saure Trägermaterialien, wie γ-Al_2O_3, erschweren die Oxidation von Platin und somit die Deaktivierung des Katalysators [1] [57-66].

Ein effizienter Katalysatorträger zeichnet sich durch wenig Transportgewicht, eine hohe geometrische Oberfläche, kaum Druckverlust sowie eine hohe Stabilität gegenüber verschiedenen Betriebsbedingungen aus. Das keramische Trägermaterial Cordierit (chemische Zusammensetzung $2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}SiO_2$) erfüllt diese Anforderungen, weshalb es in der Abgaskatalyse häufig eingesetzt wird [10, 12, 67]. Die handelsübliche Form ist die eines Wabenkörper-Monoliths, dessen Zelldichte bei einer Wanddicke von 0,15 mm zwischen 200, 400, 600 und 800 cpsi (*cells per square inch*, Zellen pro Quadrat-Inch) variiert. Veränderungen in der Wanddicke und der Zelldichte beeinflussen sowohl die geometrische Oberfläche als auch die Wärmeübertragung. Die Optimierung wird limitiert durch ein Mindestmaß an mechanischer Festigkeit und einem minimalen Strömungswiderstand [10, 12].

[1] Die Platin-Sauerstoffbindung wird durch die Erniedrigung der 5d-Elektronendichte am Platin geschwächt.

2.3. NO-Oxidation

Zur Minderung des Stickoxidausstoßes ist die Oxidation von NO notwendig, da sie eine Voraussetzung für die beiden oben beschriebenen Technologien zur optimalen Umsetzung der NO_x ist. In der NSR-Technologie erfolgt die Nitrat-Speicherung über die Adsorption von NO_2 und bei der SCR ist NO_2 für die Fast-SCR notwendig.

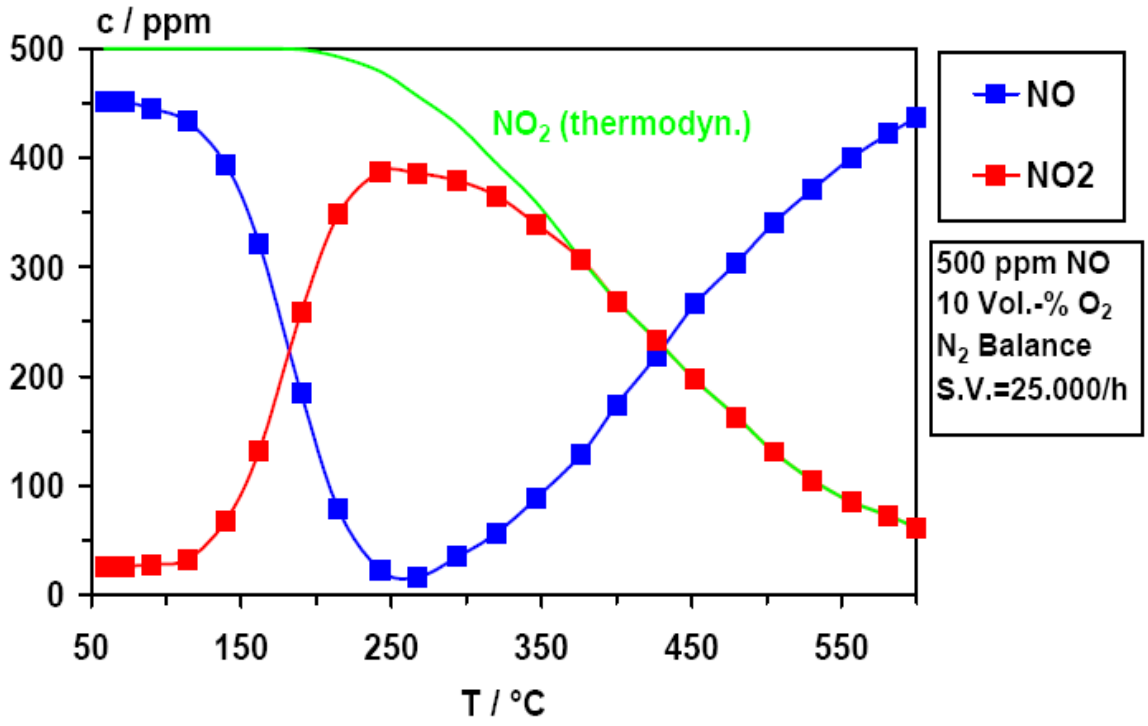

Abbildung 4: Thermodynamisches Gleichgewicht und realer Verlauf der NO-Oxidation für 500 ppm NO, 10 Vol.-% O_2 mit N_2 als Trägergas an einem kommerziellen Pt-Katalysator (90g/ft^3) [68].

Es handelt sich bei der NO-Oxidation um eine exotherme Reaktion, die an der Oberfläche der Metallkomponente des Katalysators stattfindet. In Abbildung 4 ist der Tieftemperaturbereich für die Umsetzung von 500 ppm NO und 10 Vol.-% O_2 mit N_2 als Trägergas an einem Platinkatalysator dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass unterhalb von 350 °C die Reaktion kinetisch kontrolliert ist, während sie für Temperaturen über 350 °C das thermodynamische Gleichgewicht (grüne Kurve) erreicht [68]. Diese Beobachtung wurde ebenfalls von Olsson et al. [69] sowie von Bhatia et al. [27] für das Katalysatorsystem Pt/Al_2O_3 gemacht wie auch

von Xue et al. [70] für das System Pt/SiO_2, wobei die kinetische Kontrolle unterhalb von 250°C relevant ist.

2.3.1. Inhibierung durch Platinoxidbildung

Wie der Literatur zu entnehmen ist, sind bereits viele Untersuchungen zur NO-Oxidation durchgeführt worden, wobei stets ein mit der Zeit rückläufiger NO-Umsatz sowie eine Abnahme der NO_2-Dissoziation festgestellt wurde, welche jeweils auf die Deaktivierung des Platins durch Bildung von Platinoxiden zurückzuführen waren [8, 27, 46, 47, 48, 53, 68]. Diese war bei der NO-Oxidation sowohl mit Sauerstoff als auch mit Stickstoffdioxid zu beobachten, wobei das Ausmaß der Oxidation durch NO_2 wesentlich größer ist. Das Ausmaß der Deaktivierung ist dabei abhängig von der Oberflächenbedeckung der Aktivkomponente mit Sauerstoff [10, 27, 53, 71]. Erfolgt die Beladung mittels Sauerstoffzufuhr, so beträgt die maximale Beladung 0,25 Monolagen (*Monolayer*, ML), während sie bei der dissoziativen Adsorption von NO_2 bis zu 0,77 ML beträgt [27, 53, 71, 72]. Oberhalb von 0,25 ML adsorbiertem Sauerstoff wird davon ausgegangen, dass sich Platinoxide unterschiedlicher Natur bilden oder eine „Bulk Oxidation“ stattfindet, der Sauerstoff also unterhalb der Oberfläche eingespeichert wird [46, 73, 74, 75], wobei eine Abhängigkeit von der Temperatur, der Dauer der Behandlung und der Partikelgröße festgestellt wurde [45-47, 76]. Allerdings wurden auf der Grundlage der Dichte Funktional Theorie (*Density Functional Theory*, DFT) Berechnungen zur Bedeckung von Pt mit O_2 gemacht, woraus sich eine bis maximal 0,5 ML stabile Oberflächenbedeckung mit O_2 ergibt [73]. Die Deaktivierung durch NO_2 muss beachtet werden, da das NO_2 im Autoabgas vorhanden ist sowie bei der Oxidation von NO entsteht. Eine Behandlung des Katalysators mit NO_2 sowie mit $NO/NO_2/O_2$-Mischungen führt sowohl zur Abnahme der NO_2-Dissoziation als auch der NO-Oxidation [27, 47, 51]. Grund dafür ist, dass die aktiven Oberflächenspezies bereits durch den Sauerstoff belegt sind und somit weitere Reaktionen an der Oberfläche erschwert werden. Dabei rührt der größte Teil der Sauerstoffbeladung von der Dissoziation von NO_2 her. Daher ist davon auszugehen, dass die Adsorption bzw. die Desorption von Sauerstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [51, 77]. Welcher der beiden Schritte der geschwindigkeitsbestimmende ist, hängt vom zu Grunde gelegten Reaktionsmechanismus ab, worauf an späterer Stelle genauer eingegangen wird (siehe 2.3.2). Eine partielle Reaktivierung ist bei erhöhten Temperaturen möglich, wobei eine nahezu vollständige Reaktivierung jedoch erst bei Temperaturen größer 600 °C und unter reduktiven Bedingungen (zum Beispiel mit Propylen oder H_2) erfolgt [8, 10].

Wird ein Platinkatalysator einem geschlossenen Temperaturkreislauf (von 80 °C bis 270 °C zu 80 °C), beginnend bei niedrigen Temperaturen, ausgesetzt, so ist für eine Vielzahl von Oxidationen (wie zum Beispiel der CO-Oxidation) ein Hystereseverhalten festzustellen. Der Umsatz ist während der Aufheizphase geringer als während der Abkühlphase. Eine der Ursachen hierfür ist zum einen die thermische Inertheit des Katalysators, weswegen die Katalysatortemperatur sich von der Eingangstemperatur unterscheidet (niedriger in der Aufheizphase, höher in der Abkühlphase). Zum anderen handelt es sich bei der CO-Oxidation um eine exotherme Reaktion, sodass kontinuierlich Wärme entsteht. Daher ist es möglich, dass die Reaktion fortläuft, obwohl die Eingangstemperatur zu niedrig ist (autotherme Reaktion). Ebenso können auch Oberflächeninhibierungseffekte zu einer Hysterese führen. In der CO-Oxidation ist der Katalysator zu Beginn des Versuchs mit CO beladen. Im Verlauf der Reaktion allerdings wird das absorbierte CO umgewandelt und die Oberfläche wird mit Sauerstoff beladen. Ist die Oberfläche mit Sauerstoff beladen, so ist der Katalysator auch unterhalb der Zündtemperatur (Mindesttemperatur zum Start der Reaktion) aktiv. Die Hysterese ergibt sich aus dem Zusammenspiel der verschiedenen Effekte [78].

Für die NO-Oxidation wurde dagegen eine inverse Hysterese gefunden. Dieses inverse Verhalten erklären Hauptmann et al. [78] mit einer reversiblen Oxidation. So wird die Platinoberfläche bei hohen Temperaturen durch das im Gasstrom befindliche O_2 bzw. durch NO_2, welches durch die Oxidation von NO entstanden ist, oxidiert. Das gebildete PtO_x ist katalytisch weniger aktiv, weswegen in der Abkühlphase nicht die gleichen Umsätze wie in der Aufheizphase erzielt werden können. Allerdings wirkt das im Gasstrom befindliche NO bei tieferen Temperaturen als Reduktionsmittel, sodass die Platinoberfläche wieder in ihren Ausgangszustand zurückgeführt wird. Das Verhalten wiederholt sich in einem zweiten Temperaturzyklus. Die Umsatzkurven der NO-Oxidation in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 5 dargestellt.

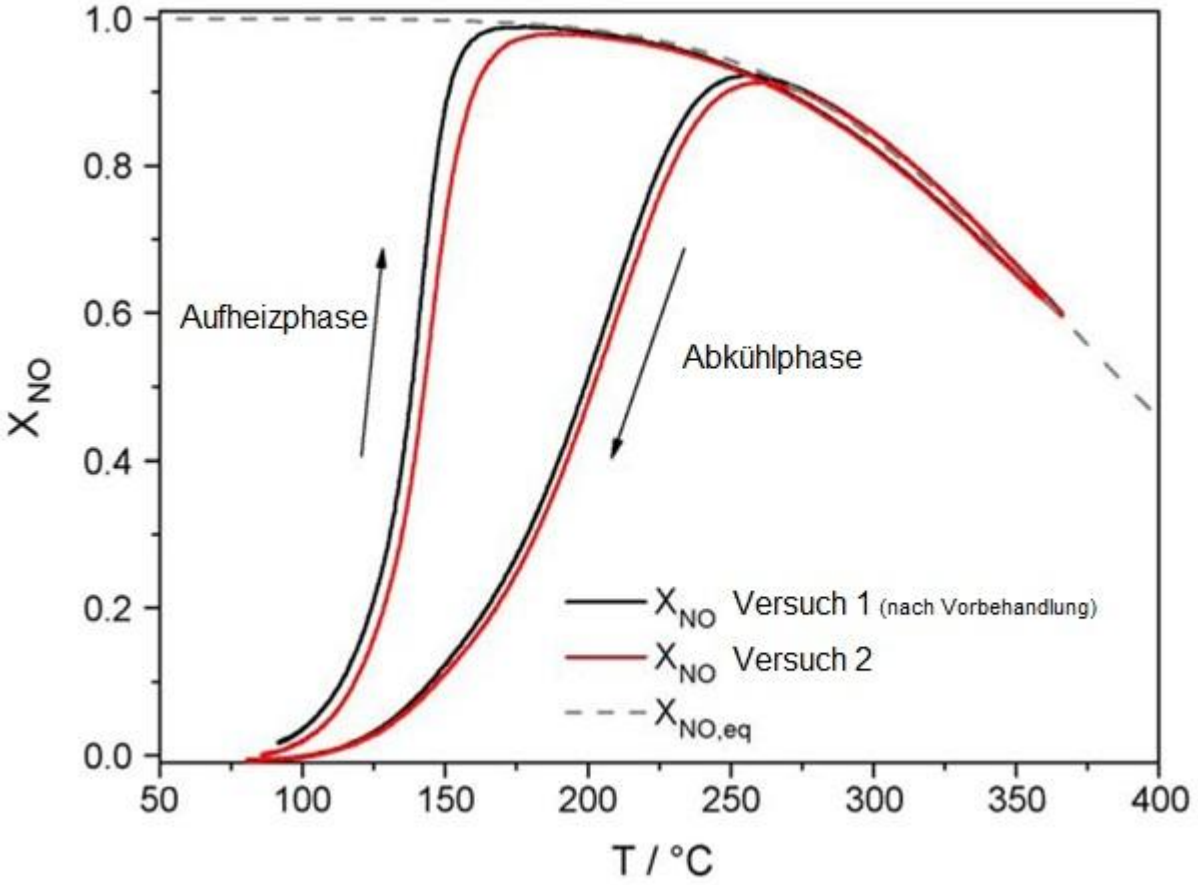

Abbildung 5: NO-Umsatzkurven für zwei Wiederholungen (Versuch 1 und Versuch 2) in einem Light-Off/-Down-Experiment mit 450 ppm NO und 6 % O_2 in N_2 (basierend auf Experimenten von Hauptmann et al.) [78].

Der Einfluss der verschiedenen Reaktivgase auf die Platinoxidbildung wurde mittels EXAFS untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass eine Exposition des Platins mit den Reaktivgasen O_2 und NO bzw. NO_2 zu einer Verschiebung der Platinbanden führt, was auf die Bildung von Platinoxiden zurückzuführen ist [79].

In der Literatur wurden anhand verschiedener experimenteller Methoden O/Pt-Verhältnisse zwischen 0,5 und 2 gefunden, weswegen als vorkommende PtO_x-Spezies Pt_2O [118], PtO [119], PtO_2 [41, 121, 122] sowie für nicht-stöchiometrische O/Pt-Verhältnisse eine Mischung dieser Oxide [121] in Frage kommen. Die Verhältnisse sind dabei rein aus experimentellen Ergebnissen gewonnen, ergänzende spektroskopische Untersuchungen wurden nicht durchgeführt. Die Charakterisierung mittels XPS oder XAS wäre dabei für jede PtO_x-Spezies, deren Bindungsenergien charakteristisch sind, eindeutig.

2.3.2. Mechanismus der NO-Oxidation

Die NO-Oxidation verläuft im Allgemeinen gemäß den folgenden Reaktionen:

$$NO + * \longleftrightarrow NO^{*} \quad (10)$$

$$NO_2 + 2 * \longleftrightarrow NO^{*} + O^{*} \quad (11)$$

$$O_2 + * \longleftrightarrow O_2^{*} \quad (12)$$

$$O_2^{*} + * \longleftrightarrow 2O^{*} \quad (13).$$

Dabei kennzeichnet * ein freies Oberflächenatom, an dem die Adsorption möglich ist, bzw. eine adsorbierte Spezies [53, 27, 77, 80].

Mulla et al. fanden heraus, dass es sich bei der Hinreaktion der NO-Oxidation in Bezug auf sowohl NO als auch O_2 um eine Reaktion erster Ordnung handelt, während sie in Bezug auf NO_2 auf Grund der NO_2-Inhibierung negativer erster Ordnung ist. Dagegen verläuft die Rückreaktion (Dissoziation von NO_2 in NO und O_2) an metallischem Platin bei niedrigen Temperaturen (300 °C) nur sehr langsam, da die Sauerstoffdesorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt nur langsam verläuft [77].

Als Grundlage für kinetische Berechnungen dienen entweder der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [77, 81-85] oder aber der Eley-Rideal-Mechanismus [77, 80, 86]. Die zugehörigen grundlegenden Gleichungen sind im Folgenden beschrieben:

$$NO^{*} + O^{*} \longleftrightarrow NO_2^{*} + * \quad (L\text{-}H) \quad (14)$$

$$NO + O^{*} \longleftrightarrow NO_2^{*} \quad (E\text{-}R) \quad (15).$$

Die mit * markierten Moleküle sind auf der Oberfläche adsorbierte Spezies [53].

Die grundlegende Reaktion des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ist die Reaktion zwischen zwei Molekülen, die zunächst an der Oberfläche der Aktivkomponente adsorbieren, dort reagieren und als neue Spezies desorbieren [10, 87, 88]. Das Fundamentale des Eley-Rideal-Mechanismuses ist die Adsorption lediglich einer Spezies, welche mit einem Molekül aus der Gasphase reagiert [10, 87, 88].

3. Experimentelles

3.1. Charakterisierung

3.1.1. Infrarot-Spektroskopie

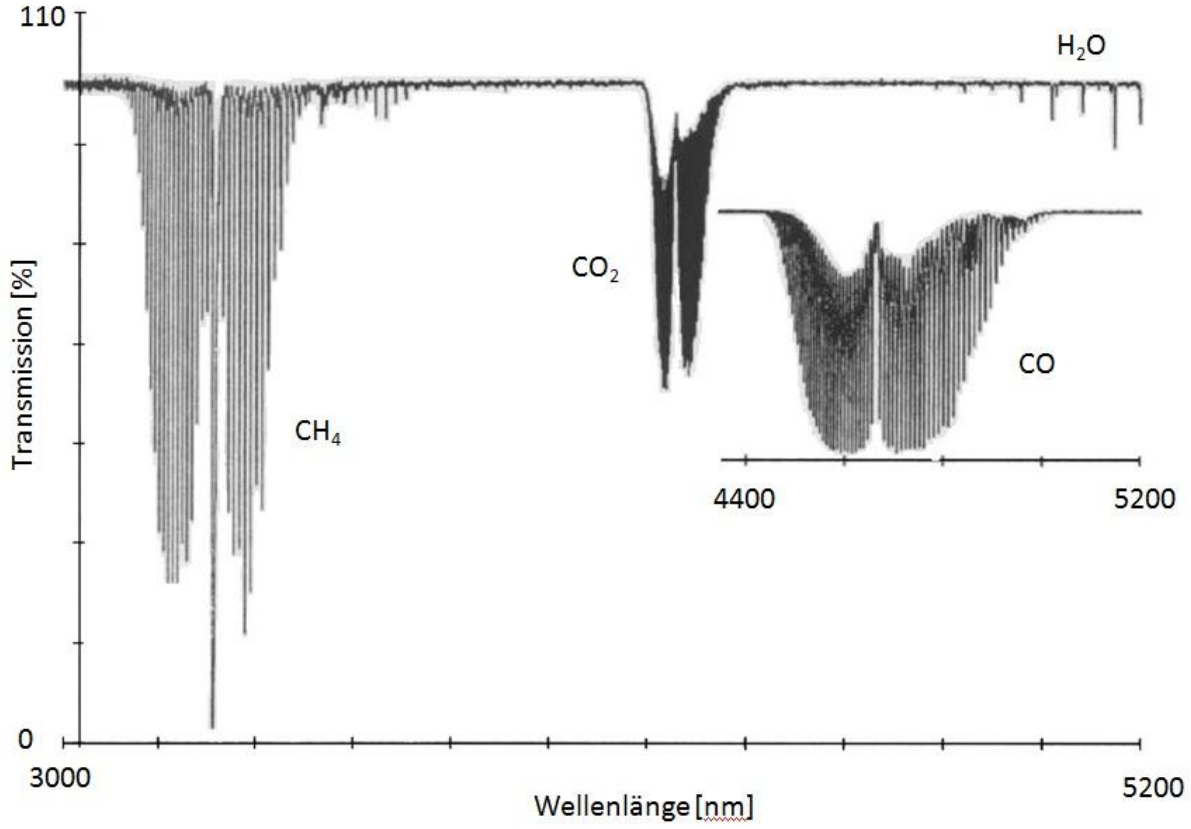

Abbildung 6: Absorptionsspektrum von CO, CO_2, CH_4 und H_2O im Bereich von 3 µm – 5,2 µm mit einer Auflösung von 0,5 cm^{-1} [90].

Mittels der IR-Spektroskopie (Infrarot-Spektroskopie) ist es möglich, molekulare Verbindungen mit permanentem bzw. induziertem Dipolmoment zu vermessen. Beispielhaft für solche molekularen Verbindungen sind CO (Kohlenmonoxid), CO_2 (Kohlendioxid), CH_4 (Methan) sowie alle Kohlenwasserstoffe (C_nH_m). Verbindungen, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, zeigen im Infrarot-Bereich (2 bis 12 µm) mehr oder weniger deutlich Absorptionsbanden (resultierend aus Schwingung), die aus vielen Absorptionslinien (resultierend aus Rotation) bestehen. Diese Linien wiederum entsprechen einem bestimmten Übergang [89, 90].

Das Spektrum eines zweiatomigen Moleküls ist nahezu symmetrisch um die Schwingungsfrequenz ν_0 aus äquidistanten Rotationslinien aufgebaut. Diese werden unterteilt

in einen P-Zweig (langwellig) und einen R-Zweig (kurzwellig). Für kompliziertere Moleküle (wie zum Beispiel CH_4) ergibt sich ein dritter Zweig (Q-Zweig). Beispielhaft sind Absorptionsbanden unterschiedlicher Moleküle in Abbildung 6 zu sehen.
Die Boltzmann-Verteilung bestimmt die Intensität der Linien in den Zweigen. Die Frequenz jeder einzelnen Absorptionslinie kann über die folgende Gleichung bestimmt werden:

$$\nu = \nu_0 + 2BJ + \left(B' + B''\right)J^2 \qquad \{2\}$$

mit B als Rotationskonstante, J als Rotationsquantenzahl und ν_0 als Frequenz des Bandenzentrums. Ist B positiv, so befindet sich die Linie im R-Zweig, während sie für negative B-Werte im P-Zweig liegt [88, 90]. In Tabelle 2 sind beispielhaft Zahlenwerte für einige wichtige Größen der Rotationsschwingungsspektroskopie für CO und CO_2 aufgeführt.

Tabelle 2: Typische Zahlenwerte für die wichtigen Größen in der Rotationsschwingungsspektroskopie an den Beispielgasen CO und CO_2 [90]

Größe	**CO**	**CO_2**	**Dimension**
ν_0	2142,3	2349,3	cm^{-1}
B	1,9318	0,3835	cm^{-1}
B'-B''	0,018	0,003	cm^{-1}

Das Lambert-Beer´sche Gesetz beschreibt die Absorption der IR-Strahlung:

$$J(\nu) = J_0(\nu)e^{-\varepsilon(\nu)\cdot C\cdot l} \qquad \{3\},$$

wobei ν die Wellenzahl, J(ν) die Intensität nach der Küvette, $J_0(\nu)$ die Intensität vor der Küvette, ε(ν) den Extinktionskoeffizienten, C die Konzentration und l die Küvettenlänge darstellt [88-90].

3.1.1.1. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie können Molekülschwingungen angeregt werden. Die jeweilige Schwingung bzw. Energie, die zur Schwingungsanregung benötigt wird, ist

charakteristisch für ein bestimmtes Molekül oder eine Molekülgruppe. Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ermöglicht es, alle relevanten Frequenzen gleichzeitig zu untersuchen (polychromatische Lichtquelle) und somit schneller zu einem Ergebnis zu gelangen als mit monochromatischen Lichtquellen. Mit Hilfe des sogenannten Michelson-Interferometers ist es möglich, alle für die Messung relevanten Frequenzen simultan zu vermessen. In Abbildung 7 ist ein solches Interferometer mit Strahlengang

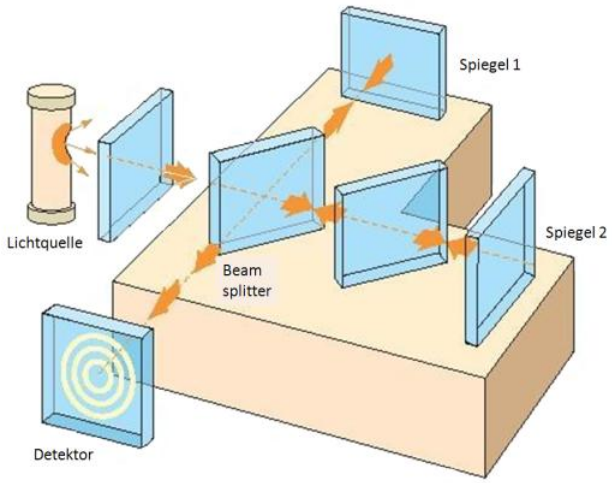

Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers [91].

dargestellt. Das von der Quelle stammende Licht trifft auf einen halbdurchlässigen Spiegel („Beamsplitter“), an dem das Licht idealerweise zu gleichen Teilen in zwei Strahlen geteilt wird. Jedes dieser Lichtbündel trifft auf einen der beiden Spiegel (1 oder 2), wobei Spiegel 1 fest und Spiegel 2 frei beweglich ist. Durch die Beweglichkeit von Spiegel 2 entsteht beim Wiederaufeinandertreffen der beiden Strahlenbündel Interferenz, die entweder konstruktiv oder destruktiv ist. Die Intensität der Interferenz ist abhängig vom Weg x, den die Strahlung zu und von Spiegel 2 zurücklegt, sodass sich eine Zeitverschiebung von $\Delta t=2x/c$ ergibt. Mit Hilfe der Fourier-Transformation ist es möglich die Dimension „Zeit“ in die Dimension „Frequenz“ umzuwandeln. Meist wird eine besondere Form der Fourier-Transformation zur Datenauswertung herangezogen: FFT (Fast Fourier Transformation) oder DFT (diskrete Fourier Transformation). So werden nur ganz bestimmte Werte betrachtet, was dem Versuchsaufbau des Michelson-Interferometers entspricht, welches nur bestimmte Wegdifferenzen aufzeichnen kann [89, 91].

Gerätespezifische Angaben (FTIR)

Für die Messungen wird ein MultiGas 2030 FTIR Continuous Gas Analyzer (Fa. MKS) verwendet. Die Messzelle hat ein Volumen von 200 ml und die Messfrequenz beträgt 1 Hz. Die Messungen erfolgen bei einer Zelltemperatur von 191°C.

3.1.1.2. Nichtdispersive Infrarot Spektroskopie

Bei der nichtdispersiven Infrarot Spektroskopie (NDIRS) wird eine breitbandige Lichtquelle verwendet. Zur Detektion wird ein akustooptischer Detektor verwendet, dessen Messzelle mit dem zu detektierenden Gas angefüllt ist und weiterhin ein Kondensatormikrophon enthält [92, 93, 95]. Wird vom Gas Strahlung adsorbiert, so erwärmt sich das Gasgemisch in der Messzelle und der Druck steigt. Dieser Druckanstieg wird vom Kondensatormikrophon registriert. Die Amplitude der Druckschwankung ist dabei abhängig von der Konzentration des absorbierenden Gases in der Messzelle. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes kann die Konzentration über die Transmissionsintensität berechnet werden, sodass die Quantifizierung der untersuchten Spezies möglich ist [89, 90, 92-95].

Für die Messungen wird ein BINOS 100 (Fa. Rosemount) eingesetzt.

3.1.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-Ray Photoemission Spectroscopy*, XPS) ermöglicht es, genaue Aussagen über die Oxidationszustände der betrachteten Atome zu treffen. Von entscheidender Bedeutung für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist der photoelektrische Effekt. Dieser wurde 1905 von Albert Einstein quantenmechanisch gedeutet, wofür er 1921 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde [96].

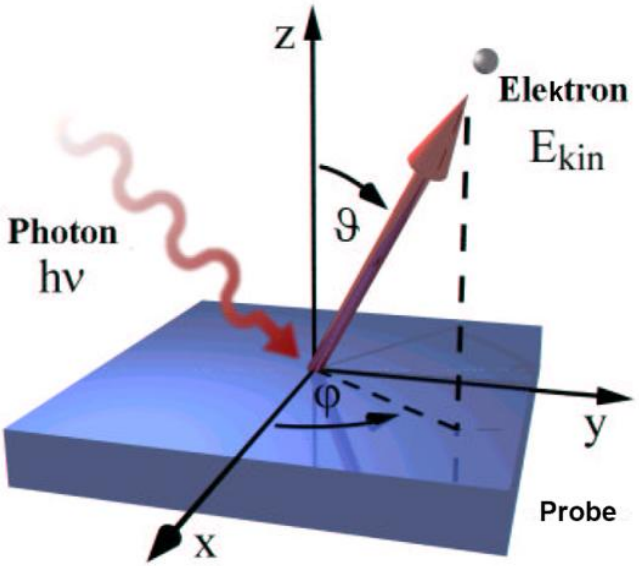

Abbildung 8: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (Geometrie und Messgrößen) [97].

Demnach trifft ein Photon mit der Energie *hν* auf eine Probe (siehe Abbildung 8). Die gesamte Energie des Photons überträgt sich auf ein Elektron, das daraufhin in einen höher energetischen Zustand angeregt wird. Das Elektron kann dann in Abhängigkeit von der Bindungsenergie (E_B) und der Austrittsarbeit (Φ) die Probe mit einem Überschuss an kinetischer Energie (E_{kin}) verlassen und mittels eines Energieanalysators detektiert werden. Es gilt dabei:

$$E_{kin} = h\nu - \phi - E_B \qquad \{4\}.$$

Das Drei-Stufen-Modell [98] ermöglicht tiefere Einblicke in die dabei ablaufenden physikalischen Prozesse, indem es den vollständig zusammenhängenden, quanten-mechanischen Prozess in drei unabhängige, einfache Einzelprozesse zerlegt:

1. *Photoabsorption:* Ein Elektron im Festkörper wird mittels eines einfallenden Photons vom Anfangszustand $|\Psi_i>$ in den Endzustand $|\Psi_f>$ (oberhalb des Vakuumniveaus E_{vac}) angeregt. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang ist in der zeitabhängigen Störungstheorie von Fermis Goldener Regel wiedergegeben.

2. *Propagation:* Beim Transport des Elektrons durch den Festkörper zur Oberfläche kann es zu inelastischen Streuprozessen kommen, wodurch die mittlere freie Weglänge λ

der Elektronen, die detektiert werden sollen, eingeschränkt wird. Daher ist es nur in den oberflächennahen Atomlagen möglich, Photoelektronen zu beobachten.

3. *Durchtritt:* Abschließend tritt das Elektron mit E_{kin} (siehe Gleichung {6}) aus dem Festkörper aus.

Wird Röntgenstrahlung als Energie-/Lichtquelle verwendet, so können auch Rumpfelektronen emittiert werden. Die Bindungsenergie ist dabei nach Wagner et al. [99] elementspezifisch. Jedoch ist die genaue energetische Lage, genauso wie die Linienform, abhängig von der Oxidationsstufe des betreffenden Elements. Diese Abhängigkeit ermöglicht es, die genaue chemische Umgebung eines Atoms spezifisch zu untersuchen [97].

3.1.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie

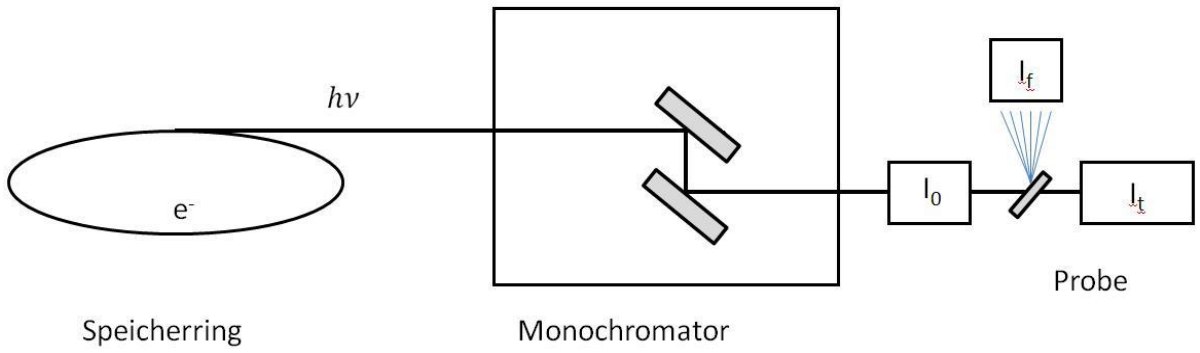

Abbildung 9: Grundlegender Aufbau für XAS-Experimente (in Anlehnung an [49]).

Anhand von Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-Ray Absorption Spectroscopy*, XAS) ist es möglich, die nähere Umgebung eines Atoms zu bestimmen. Generell wird bei XAS ein Elektron aus dem Rumpf eines Atoms ins Vakuum befördert. Es gibt zwei Bereiche in der XAS: XANES (*X-Ray Absorption Near Edge*) und EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden XANES-Messungen durchgeführt. Auf EXAFS-Messungen wurde verzichtet, da diese vor allem angewendet werden, wenn es sich um eine unbekannte Substanz handelt. Im XANES-Bereich spricht man vom sogenannten Fingerprint einer Substanz und es ist möglich, diese anhand von Referenzproben genau zu bestimmen.

Der prinzipielle Aufbau für XAS ist in Abbildung 9 dargestellt. Im Speicherring werden Elektronen gespeichert. Mithilfe eines Magnetfelds werden diese umgelenkt, wobei sie polychromatische Röntgenstrahlung emittieren. Mittels eines Kristallmonochromators ist es möglich, Strahlung bestimmter Energie zu selektieren und über die Probe zu lenken. Dabei werden flache Monochromatoren verwendet, da die Synchrotronstrahlung die Streuung von sich aus reduziert. Diese monoenergetische Röntgenstrahlung wird dann durch einen ersten Detektor gelenkt, in dem die einfallende Intensität (I_0) gemessen wird. Danach trifft die Strahlung auf die Probe und die transmittierte Intensität (I_t) und die fluoreszierte Intensität (I_f) werden detektiert [49].

Mit Hilfe von XAS-Messungen ist es möglich, interatomare Abstände direkt und eindeutig zu bestimmen. Zwar ist die Genauigkeit geringer als bei konventionellen Einkristall-Strukturanalysen, jedoch ist es möglich, ohne Einkristall Messungen durchzuführen. Die

Anwesenheit eines einzigen Nachbaratoms ist ausreichend, um im XANES/EXAFS-Bereich des Spektrums Oszillationen zu erzeugen. Diese Messmethode ermöglicht daher die genaue Betrachtung von Katalysatoroberflächen. Mittels in-situ Messungen ist es ebenso möglich, die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse mit der Zeit zu beobachten [49, 101, 102].

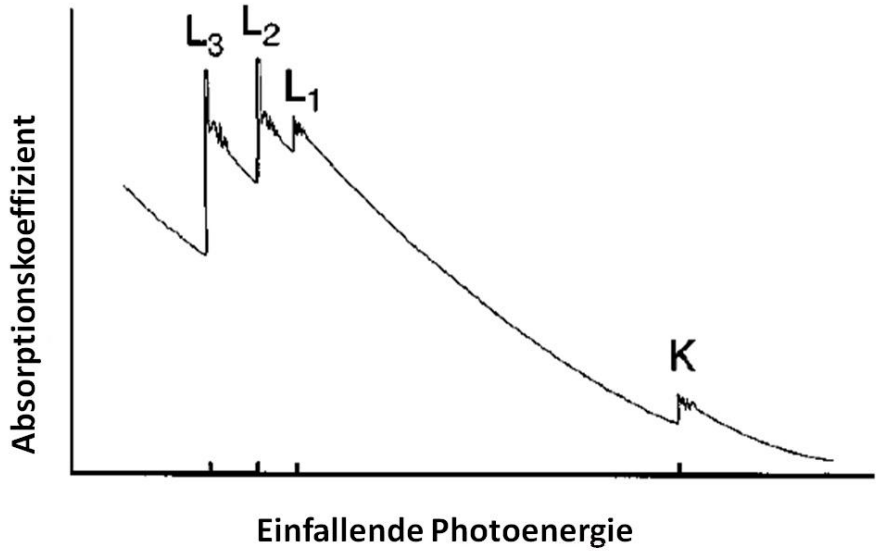

Abbildung 10: Schematische Darstellung des Röntgenabsorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der einfallenden Photoenergie. Es sind vier Absorptionskanten dargestellt (K, L_1, L_2 und L_3). Die Gesamtenergie zeigt einen generellen Abfall unterbrochen von vier stufenförmigen Unterbrechungen an jeder Kante. An jeder diese Kanten sind die für EXAFS/XANES typischen Oszillationen zu beobachten [100].

Der Prozess beruht darauf, dass Rumpfelektronen mittels Röntgenstrahlung in unbesetzte Zustände angeregt werden. Ist dabei die Energie der Röntgenstrahlung etwa so groß wie die Bindungsenergie E_0, so kommt es zu einem unmittelbaren Anstieg der Absorption, allgemein als Absorptionskante bezeichnet. Die genaue Bezeichnung der Absorptionskante ist abhängig davon, aus welcher Schale das Rumpfelektron angeregt worden ist (1s → K-Kante, 2s, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ →$L_{1, 2, 3}$-Kante, usw.) (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) . ie Bindungsenergie E_0 ist charakteristisch für das jeweilige Element. Die Oszillationen der Feinstruktur hinter jeder Absorptionskante sind abhängig von der Koordination und der Bindungssituation des Elements. Der physikalische Grund für die Oszillationen ist die Rückstreuung eines emittierten Elektrons an den Elektronenschalen der Nachbaratome (siehe Abbildung 11). Dabei hat das angeregte Elektron eine kinetische Energie $E_{kin}=E-E_0$, die der Differenz aus eingestrahlter Energie E und Bindungsenergie E_0 entspricht. Das Elektron kann als von der kinetischen Energie E_{kin} abhängige Welle angesehen werden (Welle-Teilchen-

Dualismus), die an den Nachbaratomen gestreut wird. Abhängig von der Wellenlänge kommt es dann auf der Position des absorbierenden Atoms zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz, weshalb Maxima und Minima im Spektrum ersichtlich sind. Die Amplitude der Oszillation erlaubt es, eine Aussage über die Koordination des absorbierenden Atoms zu treffen, da sie abhängig ist von der Anzahl der Nachbaratome. Die Frequenz gibt Aufschluss über den Abstand zwischen absorbierendem Atom und Nachbaratomen, woraus auf die interatomaren Abstände geschlossen werden kann [101].

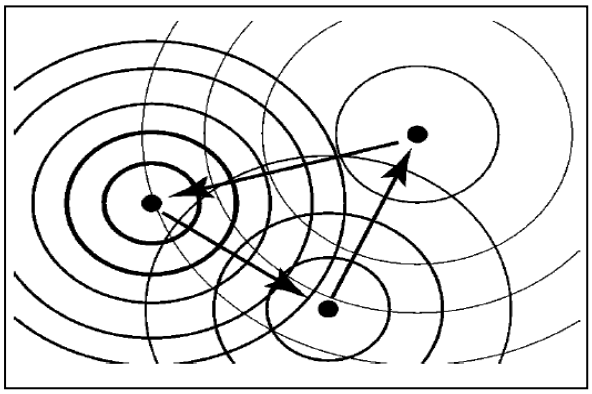

Abbildung 11: Graphische Darstellung der multiplen Rückstreuprozesse einer Welle an benachbarten Atomen. Das linke Atom stellt die Quelle der Wellenfront dar, die an den beiden rechten Atomen gebrochen werden. Dabei wird die Intensität geringer, was sich in der Liniendicke wiederspiegelt [100].

Ein großer Vorteil von XAS liegt darin, dass es keine Beschränkung auf bestimmte Elemente gibt, wie es bei einigen anderen Analysemethoden der Fall ist. Beispiele für solche beschränkten Spektroskopien sind die Mößbauer-Spektroskopie, die sich auf einige höhere Nebengruppenelemente und wenige hohe Hauptgruppenelemente mit einer Ordnungszahl Z größer 32 beschränkt, oder die Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR), die lediglich für Elemente in Frage kommt, deren Kernspin ungleich null ist [102].

Ein EXAFS-Experiment kann dabei von wenigen Sekunden (QEXAFS (*Quick EXAFS*) und DEXAFS (*Dispersive EXAFS*)) bis zu 30 Minuten dauern [102].

Für ein Ergebnis mit hoher Auflösung, das gut analysierbar ist, und gutem Signal-zu-Rauschverhältnis, ist Synchrotronstrahlung unbedingt notwendig [102].

3.2. Katalytische Experimente im Rohrreaktor

3.2.1. Versuchsaufbau

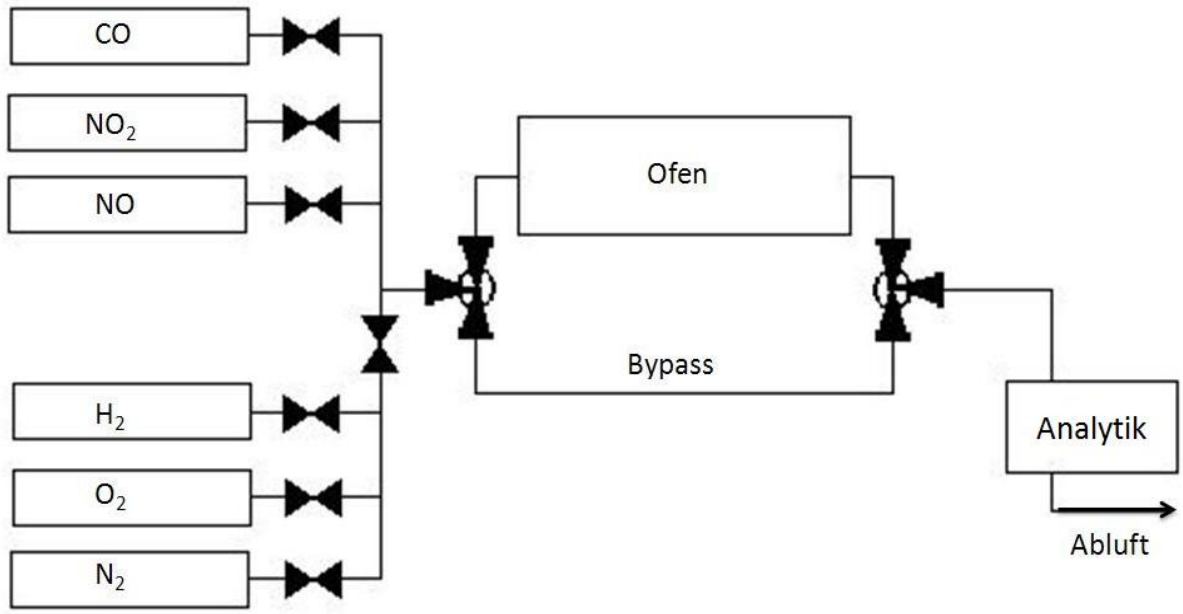

Abbildung 12: Vereinfachtes Fließschema der verwendeten Versuchsanlagen

Ein vereinfachtes Fließschema der Versuchsanlage ist in Abbildung 12 dargestellt. Der Katalysator DOC-147 (Dieseloxidationskatalysator) wird von Fa. Umicore AG & Co. KG zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um einen mit Aluminiumoxid (γ-Al_2O_3) beschichteten, zylindrischen Wabenkörper (Länge = 26,9 mm, Durchmesser = 18,8 mm, 400 cpsi), welcher als Aktivkomponente Platin (147 g/ft^3) enthält. Ein Quarzglasrohr (Länge = 600 / 800 mm, Innendurchmesser = 20,0 mm) dient als Strömungsrohrreaktor, in dessen Mitte der Katalysator platziert ist. Die Temperatur wird direkt vor und hinter dem Katalysator von Thermoelementen des Typ K aufgenommen. Die Dosierung der Gase erfolgt mit MFCs (*Mass Flow Control*, Massenflussregler) der Fa. Bronckhorst, welche über einen Computer steuerbar sind, sowie mit manuell steuerbaren MFCs (Fa. MKS Instruments). Die Gase werden vor Eintritt in das Reaktorrohr zusammengeführt, sodass ein homogenes Gasgemisch gewährleistet ist. Damit die eingeleiteten Gase den Monolithen nicht umströmen, wird Quarzwolle zur Isolierung zwischen Wabenkörper und Reaktorwand verwendet (siehe Abbildung 13 b). Um den Rohrreaktor (inklusive Katalysator) auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen, wird ein Klappofen (Länge = 0,66m, Fa. GERO) eingesetzt. Die Temperatur des Ofens ist mit einem separaten Thermoelement geregelt.

Die Gasanalyse hinter dem Katalysator erfolgt für Anlage 1 anhand eines FTIR-Spektrometers (MultiGas Analyzer 2030, Fa. MKS Instruments). An Anlage 2 erfolgt die Analytik zusätzlich mittels eines Sektorfeldmassenspektrometers (H-Sense, Fa. V & F Analyse- und Messtechnik GmbH).

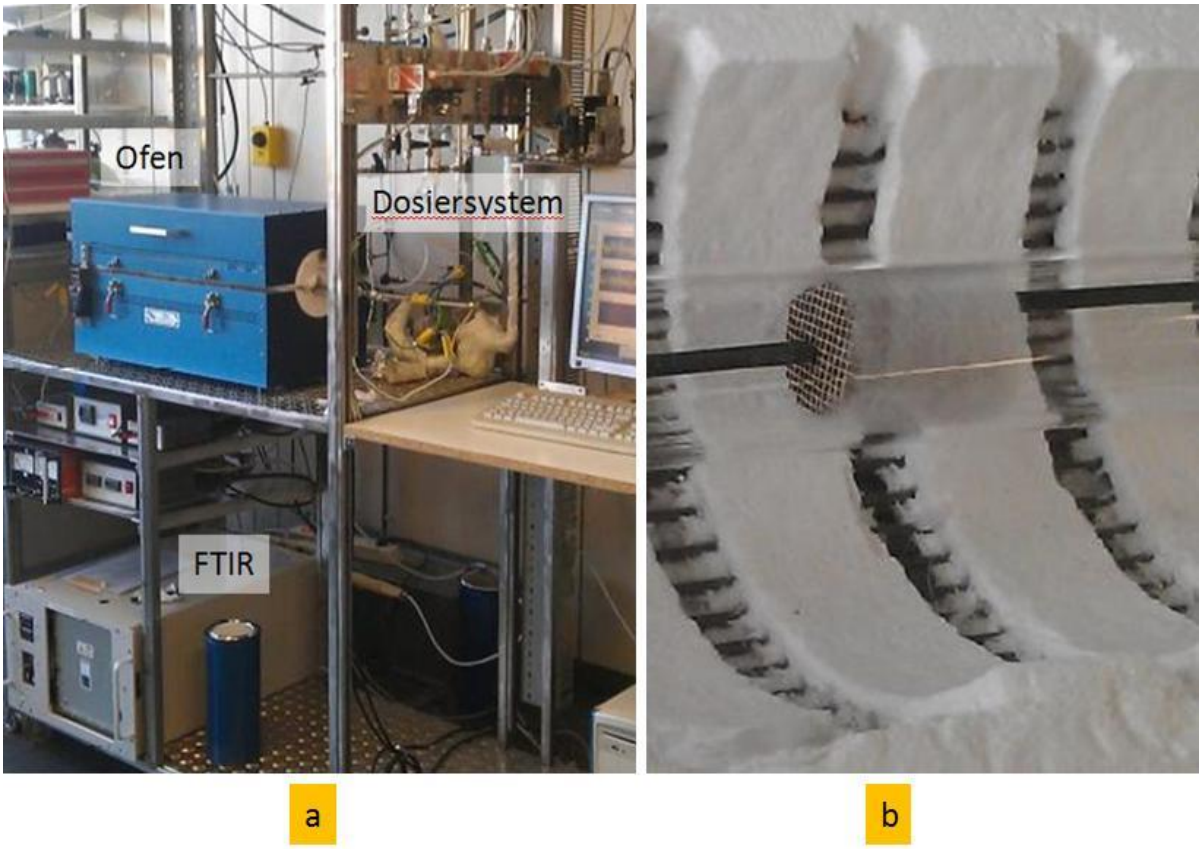

Abbildung 13: a) Klappofen inklusive Dosiersystem und Analytik (FTIR); b) Ausschnitt des Rohrreaktors mit isoliertem Katalysator

3.2.2. Versuchsdurchführung

- CO-TPD-Untersuchung

  Anhand der Temperaturprogrammierten Desorption von CO soll die Platindispersion bestimmt werden. Die experimentellen Untersuchungen erfolgen an Anlage 1 (siehe Abschnitt 3.2.1). Der Katalysator wird im Rohrreaktor zunächst mit Druckluft (ca. 21% O_2) bei 550 °C oxidiert. Anschließend erfolgt die Reduktion mittels 40 Vol.-% H_2 bei 400 °C. Im Anschluss daran erfolgt bei Raumtemperatur die Adsorption von CO (Konzentration von CO). Zwischen jedem einzelnen Schritt wird bei der entsprechenden Temperatur mit N_2 gespült. Im Anschluss wird der Katalysator mit 30 K/min bis 550 °C aufgeheizt. Die CO- bzw. CO_2-Desorption wird mittels eines

BINOS 100 online verfolgt. Der Gesamtfluss beträgt dabei jeweils 0,5 L/min. N_2 dient als Trägergas

- Titration

  Die Sauerstoffaufnahme des Katalysators wird mittels CO-Titration in einem Rohrreaktor (siehe Abschnitt 3.2.1) bestimmt. Dabei erfährt der Katalysator verschiedenen Vorbehandlungen: (1) Sauerstoff – 15 Vol.-% O_2/N_2 bei Raumtemperatur für 30 Minuten, (2) NO-Oxidationsmischung – 300 Vol.- ppm NO, 170 Vol.-ppm NO_2, 10 Vol.-% O_2, Rest N_2 bei 300 °C für 90 Minuten. Anschließend an diese Vorbehandlung wurden 2000 Vol.-ppm CO dosiert. Mittels des FTIR-Spektrometers wurde die Konzentration an CO und an CO_2 mit der Zeit verfolgt. Da von einer Umsetzung gemäß der Reaktion $CO + O^* \rightarrow CO_2$ ausgegangen wird, lässt sich durch Integration des FTIR-Signals nach der Zeit der Gehalt an adsorbiertem Sauerstoff auf dem Katalysator bestimmen. Der Gesamtfluss beträgt 1 L/min N_2.

- CO-TPR-Untersuchung

  Die Temperaturprogrammierte Reduktion mit CO sollen die verschiedenen PtO_x-Spezies aufgrund verschiedener Reduktionstemperaturen nachgewiesen werden. Die experimentelle Untersuchung erfolgte an Anlage 1 (siehe Abschnitt 3.2.1). Zunächst wurde der Katalysator bei einem Fluss von 1 L/min N_2 bei 500 °C ausgeheizt. Anschließend wurde zuerst mit 10 Vol.-% O_2 bei 400 °C oxidiert und dann mit 5 Vol.-% H_2 reduziert, gefolgt von unterschiedlichen definierten Oxidationen: (1) O_2 bei 400 °C oder (2) 300 Vol.-ppm NO, 170 Vol.-ppm NO_2, 10 Vol.-% O_2. Das TPR-Experiment wird mit 2000 Vol.-ppm CO mit einer Heizrate von 30 K/min durchgeführt.

- H_2-TPR-Untersuchung

  Mittels der Temperaturprogrammierten Reduktion mit H_2 soll untersucht werden, ob sich unterschiedliche PtO_x-Spezies auf der Oberfläche der Aktivkomponente bilden. Die Messungen erfolgen an Anlage 2. Nach Ausheizen des Katalysators in N_2 (Fluss 4 L/min) bei 700°C wird der Katalysator zunächst oxidiert und anschließend reduziert (genaue Angaben siehe Tabelle 3). Gefolgt wird die Reduktion von einer definierten

Oxidation mit verschiedenen Oxidationsmitteln bzw. unterschiedlicher Konzentration des Oxidationsmittels (Angaben zu Oxidationsmitteln und Oxidationsmittelkonzentrationen siehe Tabelle 4). Abschließend erfolgt das TPR-Experiment mit 5 Vol.- % H_2 (in N_2) mit einer Heizrate von 30 K/min. Zur Bestimmung der H_2-Konzentration wird eine H-Sense der Fa. Ms4 verwendet.

Tabelle 3: Vorbehandlung H_2-TPR-Untersuchung (Gesamtfluss 4 L/min)

Gas	Anteil	Dauer der Exposition
O_2	10 Vol.-%	40 min
H_2	5 Vol.-%	40 min

Tabelle 4: Zusammensetzungen für die definierte Oxidation des Katalysators für H_2-TPR-Untersuchung (Gesamtfluss 4 L/min)

Gas	Anteil	Dauer der Exposition
O_2	1 Vol.-%, 5 Vol.-%, 10 Vol.-% oder 15 Vol.-%	60 min
NO	300 Vol.-ppm	60 min
NO_2	170 Vol-ppm	
O_2	10 Vol.-%	

3.2.2.1. Spektroskopische Methoden

- XANES

  Die Röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen wurden an der X1-Beamline, HASYLAB (DESY, Hamburg) durchgeführt. Der Speicherring DORIS III hatte dabei eine Positronenengergie von 4,45 GeV und einen Injektionsstrom von 140 mA. Die XANES-Spektren wurden an der Pt L_3-Kante (11.564 eV) in Transmission vermessen. Die Proben wurden dabei analog zur CO-Titration behandelt. Die Behandlung wurde entweder nach der definierten Oxidation mit O_2 bzw. NO/NO_2 abgebrochen oder nach der Titration mit CO. Der Washcoat wurde anschließend von der Oberfläche des

Cordierits gelöst und das gewonnene Pulver in ein Kaptonröhrchen (Durchmesser 1,6 mm) gefüllt. Zusätzlich wurden PtO_2 (Alfa Aesar) und Pt-Folie als Referenzen vermessen.

Die XANES-Spektren wurden mit der Athena Erweiterung der IFEFFIT Software analysiert [116]. Die Spektren wurden Energie-kalibriert und normiert. Der Anteil an oxidiertem Pt (in Form von PtO_2) wurde mittels linearkombinierter Analyse basierend auf den Spektren von Pt-Folie und PtO_2 berechnet.

- XPS

  Die Charakterisierung der PtO_x mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) erfolgt an einem K-Alpha XPS-Spektrometer (ThermoFisher Scientific), welches als Anregungsquelle mikrofokussierte, monochromatisierte Al Kα-Röntgenstrahlung benutzt (400 µm Anregungsfleckdurchmesser). Das Aufladungskompensationssystem wird während der Messungen eingesetzt, dazu werden Elektronen mit 8 eV Energie und niederenergetische Argon-Ionen benutzt, um lokale Aufladungen zu vermeiden. Die Datenerfassung und Auswertung wird mit der Thermo Avantage Software durchgeführt [111], wobei die Peakanpassung mit einer oder mehreren Voigt-Funktionen erfolgte. Zur Quantifizierung werden die Transmissionsfunktion des Analysators, die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen sowie die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield berücksichtigt [112]. Alle Spektren sind auf die C 1s = 285.0 eV Photoelektronenlinie von Kontaminationskohlenstoff referenziert. Die Energieskala wird über die bekannten Photoelektronenlinien von metallischem Gold, Silber und Kupfer kalibriert. Die Energieauflösung bei einer Durchlassenergie von 50 eV beträgt 1.0 eV Halbwertsbreite der Ag $3d_{5/2}$ Line. Die experimentelle Unsicherheit liegt bei ± 0.2 eV.

- HRTEM

  Zur Identifizierung der Partikelgröße des Pt auf dem Aluminiumoxid wird der Katalysator mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Untersuchungen werden an einem Philips CM200FEG Transmissions-elektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die erhaltenen Aufnahmen sind Hellfeldabbildungen. Die Messungen wurden am Institut für Physik am KIT durchgeführt.

3.2.2.2. Inverse Hysterese der NO-Oxidation

An dem zur Verfügung gestellten Katalysator soll die inverse Hysterese der NO-Oxidation untersucht werden. Zunächst wird der Katalysator mit 5 Vol.-% H_2 in N_2 bei 500 °C reduziert und anschließend auf 80 °C abgekühlt. Mit einer Gaszusammensetzung von 500 Vol.-ppm NO und 5 Vol.-% O_2 in N_2 wird der Reaktor mit einer Heizrate von 5 K/min auf 400 °C aufgeheizt sowie anschließend mit gleicher Heizrate abgekühlt. Der Gesamtfluss beträgt dabei 2 L/min.

Ebenso soll die Auswirkung von zuvor gebildeten PtO_x auf die inverse Hysterese der NO-Oxidation untersucht werden. Dazu wird vorgegangen wie zuvor beschrieben. Allerdings wird der Katalysator nach der Reduktion mit 15 Vol.-% O_2 in N_2 bei 500 °C oxidiert.

4. Ergebnisse

Zur Untersuchung der Platinoxidbildung wurde ein kommerzieller Dieseloxidationkatalysator der Fa. Umicore AG & Co. KG verwendet. Zunächst wurde der DOC mithilfe von HR-TEM und Dispersionsmessungen charakterisiert. Anschließend wurden Experimente zu gezielten Oxidationen am Katalysator durchgeführt. Als Oxidationsmittel werden O_2 bzw. eine $NO/NO_2/O_2$-zusammensetzung eingesetzt. Die oxidierten Katalysatorproben wurden sowohl spektroskopisch (Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenphotoemissions-spektroskopie) als auch mit analytischen (Titration, TPR-/TPD-Experimenten) Methoden untersucht. Abschließend wurde das Verhalten des DOC 147 in der NO-Oxidation in Hinblick auf die Hysterese untersucht. In diesem Kapitel sind die Ergebnisse dargestellt, in Kapitel 0 folgt eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse.

4.1. Charakterisierung des Katalysators

Aus den HRTEM-Aufnahmen (Abbildung 14 und Abbildung 15) geht hervor, dass die Platinpartikel verschiedene Durchmesser haben, jedoch nicht größer als 10 nm sind. Es sind deutliche kristalline Domänen der Pt-Partikel zu erkennen.

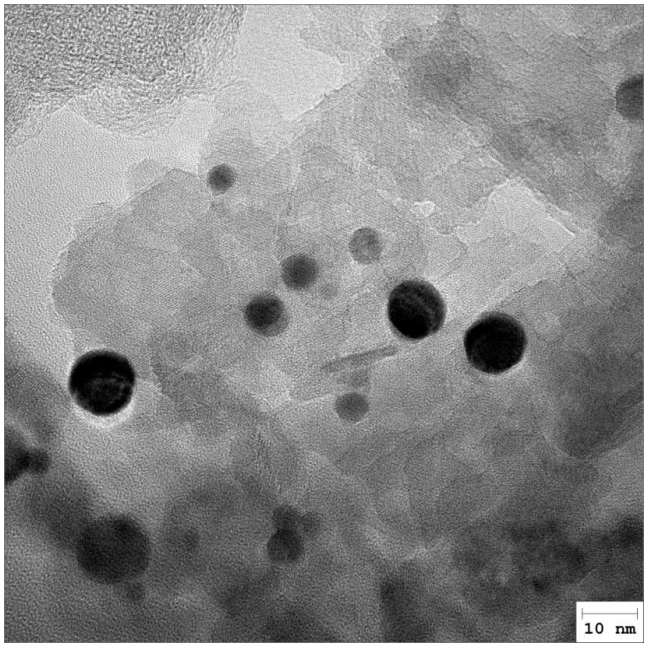

Abbildung 14: HRTEM-Aufnahme des DOC147 (Pt/Al_2O_3). Aufnahme im Hellfeldmodus.

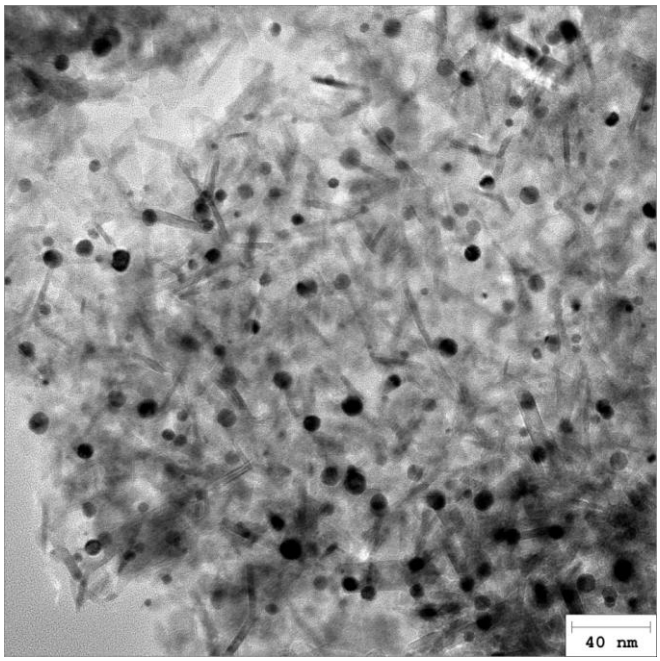

Abbildung 15: HRTEM-Aufnahme des DOC147 (Pt/Al_2O_3). Aufnahme im Hellfeldmodus.

Der verwendete Katalysator besitzt laut Herstellerangaben eine Platinbeladung von 147 g/ft^3. Demnach hat der vermessene Monolith (Länge = 26,9 mm, Durchmesser = 18,8 mm) eine Beladung von etwa 0,2 mmol Platin. Um die Anzahl an aktiven Oberflächenzentren zu bestimmen, wird die Pt-Dispersion mittels CO-TPD-Experimenten bestimmt. Die Dispersion des Platins beträgt im Mittel 11,39 % (siehe Abbildung 16).

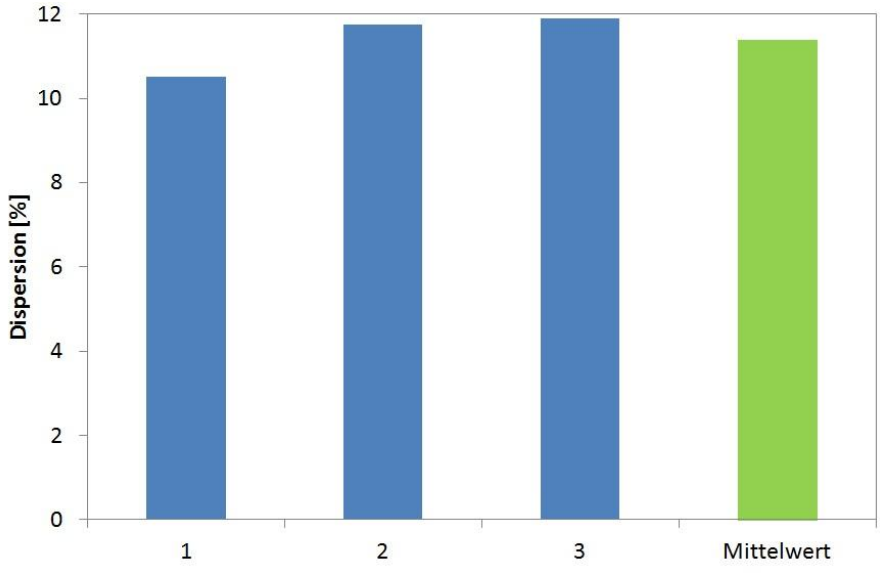

Abbildung 16: Ergebnisse der Dispersionsmessung am DOC147 mittels CO-TPD-Untersuchungen.

4.2. Platinoxidbildung unter verschiedenen Konditionen

Die Versuche zur Platinoxidbildung werden mit zwei Oxidationsmitteln (O_2 und einer Mischung aus $NO/NO_2/O_2$) durchgeführt und mit unterschiedlichen Methoden (Titration, TPR-/ TPD-Experimenten) untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass die PtO_x-Bildung von äußeren Parametern (z.B. Temperatur, Konzentration des Oxidationsmittels) abhängig ist [45-47, 50, 74]. Zur Identifikation der unterschiedlichen PtO_x-Spezies können grundsätzlich alle oben genannten Methoden verwendet werden. Wie nachfolgend dargestellt wird, liefern die verschiedenen Methoden nur in begrenztem Maß übereinstimmende Ergebnisse.

4.2.1. Oxidation mit O_2 und anschließender CO-Titration

Nach definierter Oxidation des Katalysators mit O_2 (bei Raumtemperatur oder bei 300 °C) erfolgt bei 160 °C die Titration mit CO. Die Konzentrationen von CO und CO_2 werden mit einem FTIR detektiert. Gemäß Gleichung (16) ist das Verhältnis von O/CO_2 mit eins anzunehmen.

$$CO + O^* \longrightarrow CO_2 + {}^* \qquad (16)$$

O^* kennzeichnet dabei den an der Pt-Oberfläche adsorbierten Sauerstoff.

Daher wird die CO_2-Konzentration über die Zeit integriert, sodass daraus die Menge an adsorbiertem Sauerstoff ermittelt werden kann. Aus dem Verhältnis von adsorbiertem Sauerstoff zu Oberflächenplatinatomen kann der Oxidationsgrad des Platins bestimmt werden. Üblicherweise liegt dieses Verhältnis zwischen 0,5 und 3,7 [45], sodass das Platin zu Pt_2O, PtO, PtO_2 oder vielen unterschiedlichen Platinoxiden (PtO, PtO_2, $PtAl_2O_4$, Pt_3O_4, Pt_3O_8) oxidiert worden ist.

Der Verlauf der CO-Titration ist anhand des CO_2-Signals dargestellt, wobei anstelle der CO_2-Konzentration die auf die Platinoberfläche bezogene Umsatzfrequenz (*Turn Over Rate*, TOR) angegeben wird. In Abbildung 17 und Abbildung 18 sind die Umsätze gegen die Zeit aufgetragen, wobei die definierte Oxidation mit O_2 bei zwei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur bzw. 300 °C) erfolgt. Die Umsatzfrequenz ist definiert als Stoffmenge eines beliebigen Reaktanden, die pro Sekunde pro aktivem Zentrum der Metalloberfläche (in mol) umgesetzt wird. Die Menge an desorbiertem CO_2 beträgt für die zwei Oxidationstemperaturen zwischen 0,0267 mmol und 0,0388 mmol. Daraus ergibt sich ein O/Pt-Verhältnis von ca. 2, sodass als PtO_x-Spezies PtO_2 angenommen wird.

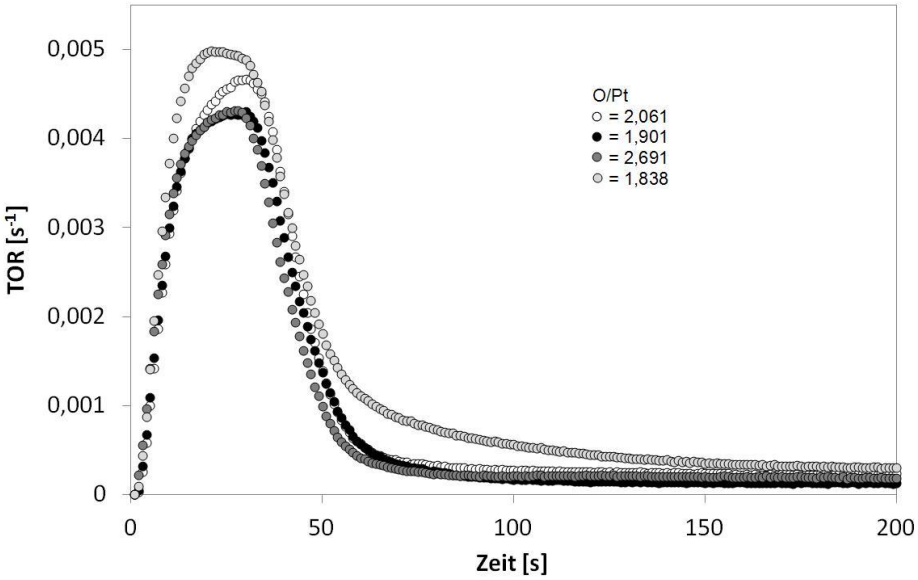

Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf der Umsatzfrequenz (TOR) von CO_2 am Katalysator DOC147. Vorbehandlung mit 15 % O_2 bei Raumtemperatur; Titration mit 2000 ppm CO bei einem Gesamtvolumenstrom von 1 L/min. ○ 1. Messung, ● 2. Messung, ◍ 3. Messung, ○ 4. Messung.

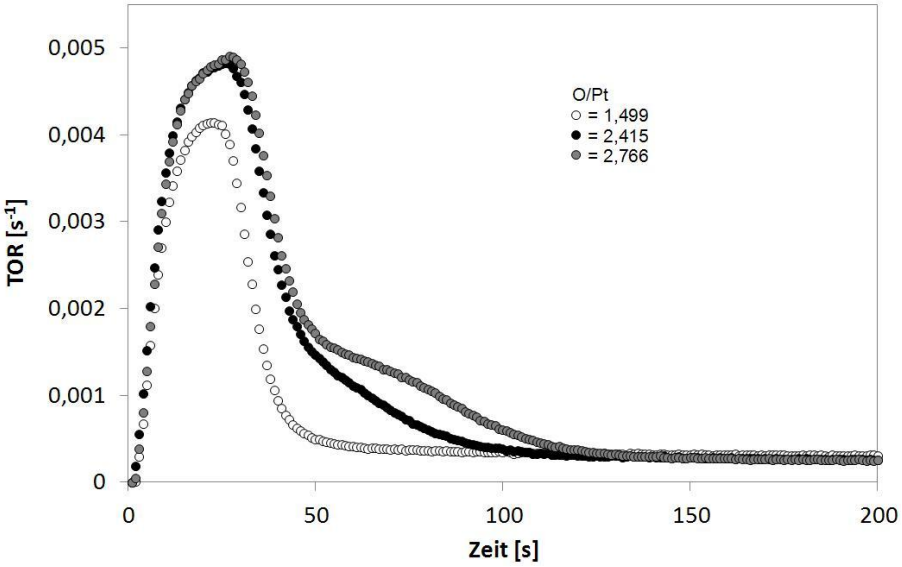

Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Umsatzfrequenz (TOR) von CO_2 am Katalysator DOC147. Vorbehandlung mit 15 % O_2 in N_2 bei 300 °C; Titration mit 2000 ppm CO bei einem Gesamtvolumenstrom von 1 L/min.○1. Messung,●2. Messung,◍3. Messung.

4.2.2. CO-TPD-Untersuchung

Die bereits in Kapitel 4.1 gezeigten CO-TPD-Experimente sollten lediglich ein CO-Signal aufweisen, jedoch wird sowohl CO als auch CO_2 detektiert. Daher werden beide Signale integriert, woraus sich die Dispersion ergibt. Das erhaltene CO_2-Signal zeigt weiterhin diskrete Peaks bei T_1= 93±6 °C, T_2= 173±5 °C und T_3= 259±3 °C. Dabei beträgt die gemittelte Stoffmenge an desorbiertem CO_2 0,0308 mmol. Es ergibt sich somit ein O/Pt-Verhältnis von 2, weswegen PtO_2 als vorwiegend gebildete PtO_x-Spezies angenommen werden kann.

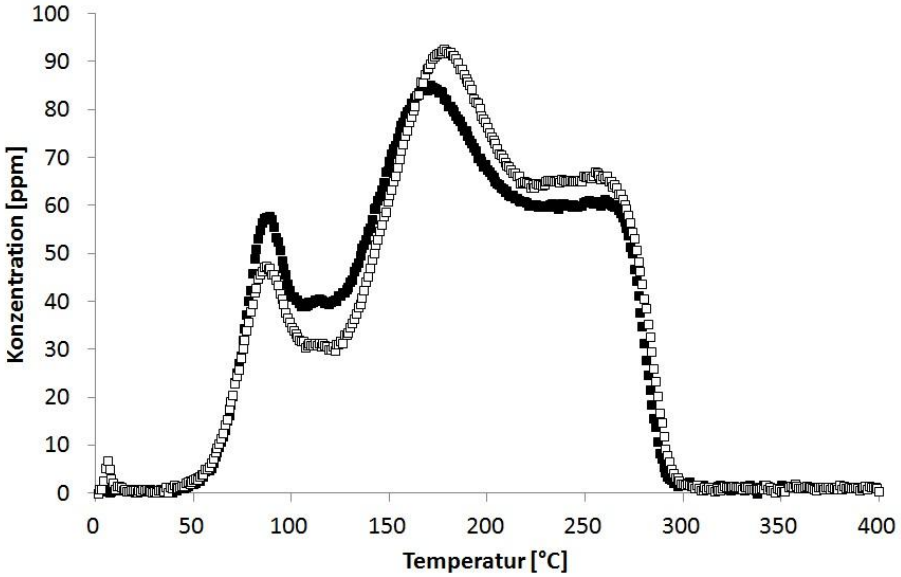

Abbildung 19: Darstellung des CO_2-Signals der CO-TPD-Untersuchung mit einem Gesamtvolumenstrom von 1 L/min N_2. □ 1. Messung, ■ 2. Messung. Heizrate 20 K/min.

4.2.3. Oxidation mit O_2 und anschließender CO-TPR-Untersuchung

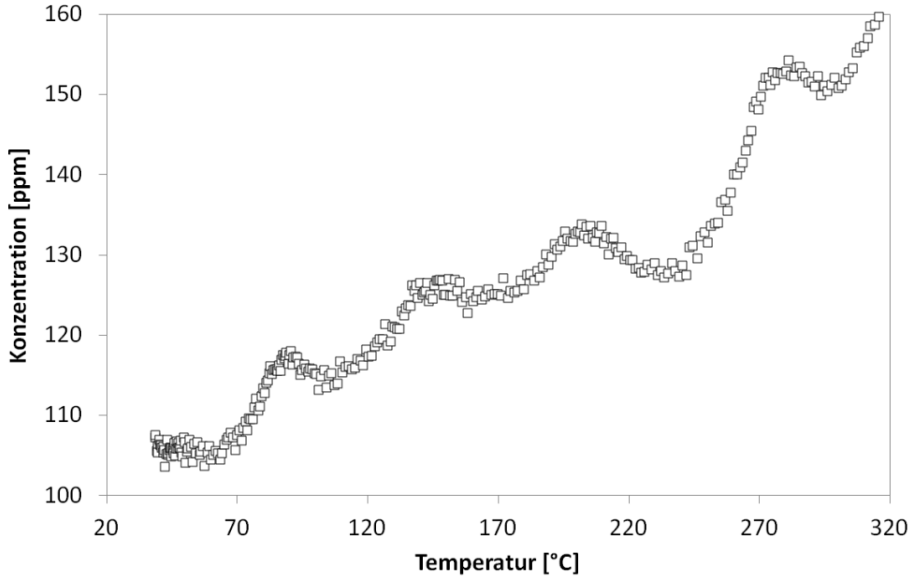

Abbildung 20: CO_2-Signal während der CO-TPR-Untersuchung mit 2000 Vol.- ppm CO in einem Gesamtvolumenstrom von 1 L/min N_2 und einer Heizrate von 30 K/min.

Die verschiedenen PtO_x weisen unterschiedliche Reduktionstemperaturen auf [45], weshalb zur Identifikation CO-TPR-Untersuchungen durchgeführt werden. Hierbei wird erneut die CO_2-Konzentration über die Zeit integriert, woraus sich das O/Pt-Verhältnis berechnen lässt (gemäß Gleichung (16)). Anhand des CO_2-Signals können vier diskrete Peaks zugeordnet werden (T_1 = 88 °C, T_2 = 145 °C, T_3 = 201 °C, T_4 = 280 °C). Aus der desorbierten Menge CO_2 von 0,0327 mmol ergibt sich ein O/Pt-Verhältnis von annähernd 2, sodass sich PtO_2 als vorrangig gebildete PtO_x-Spezies ergibt.

4.2.4. Oxidation mit O_2 und anschließender H_2-TPR-Untersuchung

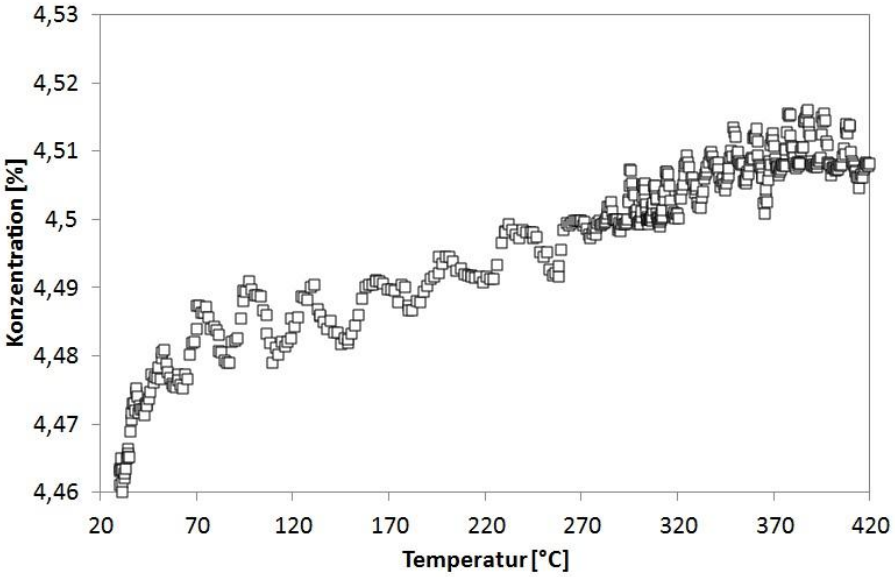

Abbildung 21: H_2-Signal während der H_2-TPR-Untersuchung mit 5 Vol.-% H_2 in einem Gesamtvolumenstrom von 4 L/min und einer Heizrate von 30 K/min.

Zur Identifikation der unterschiedlichen PtO_x werden H_2-TPR-Untersuchungen durchgeführt. Dabei wird die Abnahme der Konzentration von H_2 mit zunehmender Temperatur verfolgt. Aus Abbildung 21 ist ersichtlich, dass die Änderungen des H_2-Signals während der Reduktion der PtO_x gering sind. Da diese geringfügigen Änderungen nicht von der gerätespezifischen Ungenauigkeit zu unterscheiden sind, ist eine Auswertung der Ergebnisse nicht möglich.

4.2.5. Oxidation mit NO/NO_2 und anschließender CO-Titration

Die definierte Oxidation erfolgt mit einer Gaszusammensetzung von 300 ppm NO, 170 ppm NO_2 und 10 % O_2 in N_2 unter denselben Bedingungen wie in Abschnitt 4.2.1. beschrieben. Die gemittelte Stoffmenge an desorbiertem CO_2 beträgt 0,0340 mmol. Es kann daher ebenso wie in Abschnitt 4.2.1. aus dem O/Pt-Verhältnis von ca. 2 auf PtO_2 als vorwiegend gebildete PtO_x-Spezies geschlossen werden.

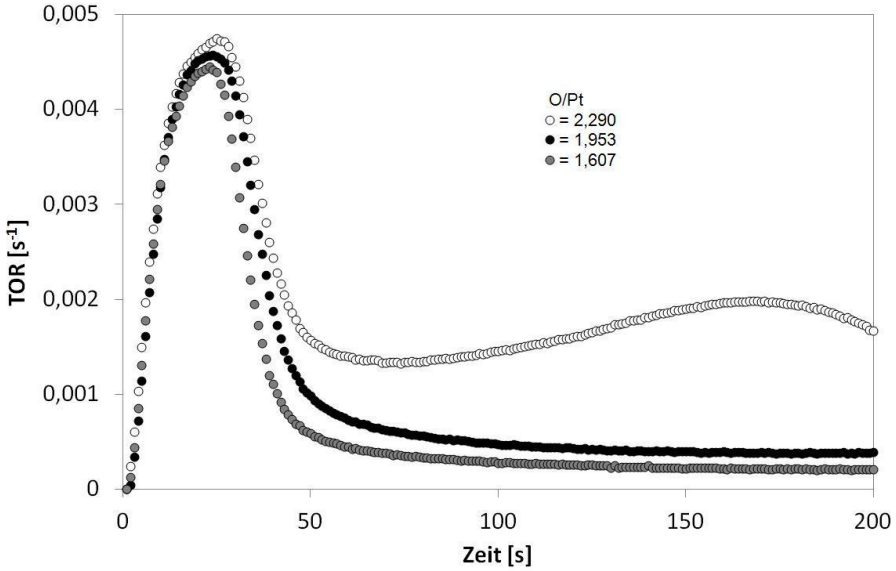

Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Umsatzfrequenz von CO_2 am Katalysator DOC147. Vorbehandlung mit 300 ppm NO, 170 ppm NO_2, 10 % O_2 in N_2 bei 300 °C; Titration mit 2000 ppm CO bei einem Gesamtvolumenstrom von 1 L/min. ○ 1. Messung, ● 2. Messung, ● 3. Messung.

4.3. Überprüfung der Titrationsexperimente mittels Spektroskopischer Methoden (XANES, XPS)

4.3.1. Röntgenabsorptionsspektroskopie

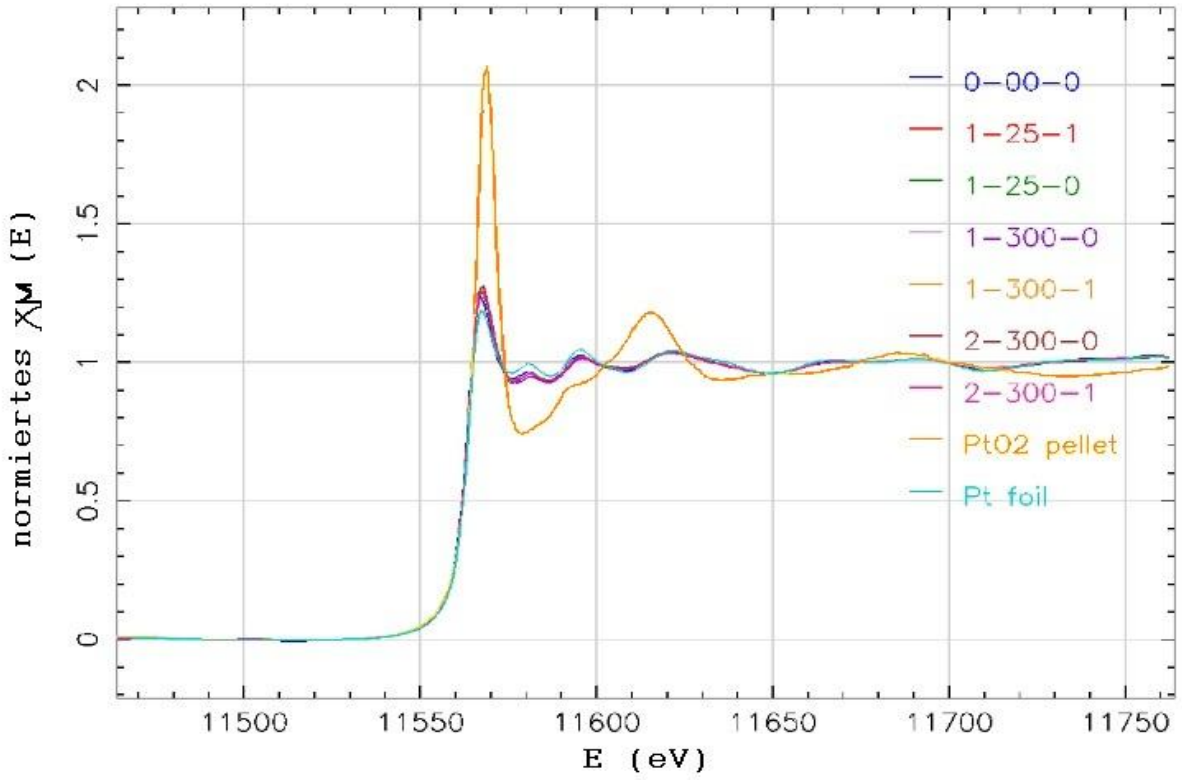

Abbildung 23: XANES-Spektren aller untersuchten Proben sowie Pt und PtO_2 als Referenzen.

Die Pt L_3-Absorptionskante bei 11.564 eV ist auf den 2p → 5d Elektronenübergang zurückzuführen und das Absorptionsmaximum ist ein Indikator für den Oxidationszustand des Platins [117]. Das Absorptionsmaximum der Pt-Folie (Türkise Kurve) liegt bei $\Delta\mu = 1{,}2$, das für PtO_2 (Gelbe Kurve) bei 2,1, dies entspricht den in der Literatur gemachten Angaben. Die XAS-Messungen erfolgen an den in der CO-Titration verwendeten Katalysatorproben. Dabei werden alle Proben definiert oxidiert (entweder mit O_2 bei Raumtemperatur oder bei 300 °C oder mit $NO/NO_2/O_2$ bei 300 °C) und anschließend mit 2000 ppm CO bei 160°C titriert. Als Trägergas wird N_2 verwendet. Die Untersuchungen erfolgen sowohl nach der definierten Oxidation als auch nach der Titration. Die Aufnahme der Röntgenabsorptionsspektren erfolgt dabei exsitu. Die Absorptionsmaxima der unterschiedlichen Proben liegen alle im Bereich von $\Delta\mu = 1{,}24 \pm 0{,}02$. Der Unterschied zwischen den Probenspektren und der Pt-Referenz fällt gering aus, wie aus Abbildung 23 ersichtlich ist.

4.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

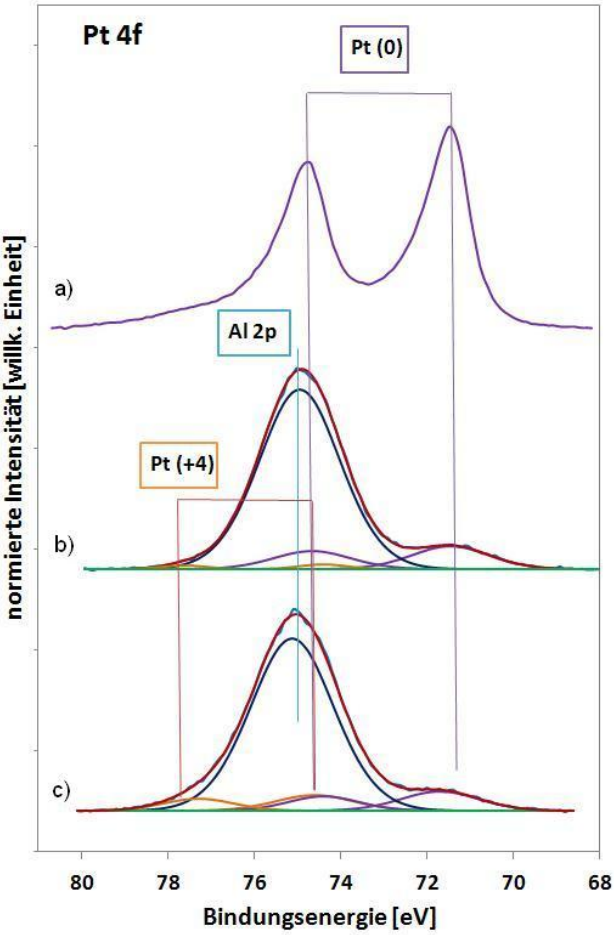

Abbildung 24: Pt 4f XP-Spektren von zwei Katalysatorproben vor der Titration mit CO (b) und nach der Titration mit CO (c) sowie von einer Pt(0)-Referenz (a).

Die in der CO-Titration verwendeten Katalysatoren werden mittels XPS spektroskopisch untersucht. Dabei wurden Proben nach der definierten Oxidation mit O_2 bzw. $NO/NO_2/O_2$ vermessen sowie Proben, die nach der definierten Oxidation bei 160 °C mit 2000 ppm CO titriert wurden. Das Pt 4f-Spektrum zweier beispielhafter Proben sowie der Pt(0)-Referenz ist in Abbildung 24 dargestellt. Es ist schwierig das Pt 4f Dublett zu identifizieren, da die Probe hauptsächlich aus Aluminiumoxid besteht, dessen Al 2p Dublett im gleichen Bindungsenergiebereich liegt und aufgrund der hohen Konzentration sehr intensiv ist. Trotz allem ist es möglich das Spektrum zu fitten und zwei Platinkomponenten zu erkennen: der eine Pt $4f_{7/2}$-Peak liegt bei einer Bindungsenergie von 71,3 eV und ist Pt(0) zuzuordnen, während der in Abbildung 24 c) zu sehende zweite Pt $4f_{7/2}$-Peak bei einer Bindungsenergie von 74,4 eV liegt und Pt(IV) zuzuordnen ist. Die beobachteten Dubletts für Pt(0) sowie für PtO_2 sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [46, 47, 53, 113]. Eine quantitative

Aussage über den Anteil an PtO_2 ist dabei jedoch nicht möglich, da lediglich ein oder zwei Punkte auf dem Pulver vermessen werden, aber aufgrund der Dispersion nicht sichergestellt werden kann, dass an jedem dieser willkürlich untersuchten Punkte dieselbe Menge an PtO_x und Pt vorhanden ist.

4.4. Inverse Hysterese der NO-Oxidation

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität und des Verhaltens der inversen Hysterese am reduzierten (oxidierten) Katalysator wurde eine Gaszusammensetzung von 600 Vol.-ppm NO (2000 Vol.-ppm NO), 5 Vol.-% O_2 sowie N_2 als Trägergas gewählt. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 5 K/min auf 340 °C aufgeheizt und anschließend auf 80 °C ebenfalls mit einer Heizrate von 5 K/min abgekühlt.

Um Informationen über die katalytische Aktivität sowie die inverse Hysterese der NO-Oxidation zu gewinnen, werden die Umsatzkurven der vollständigen Temperaturzyklen dargestellt (Abbildung 25 und Abbildung 26).

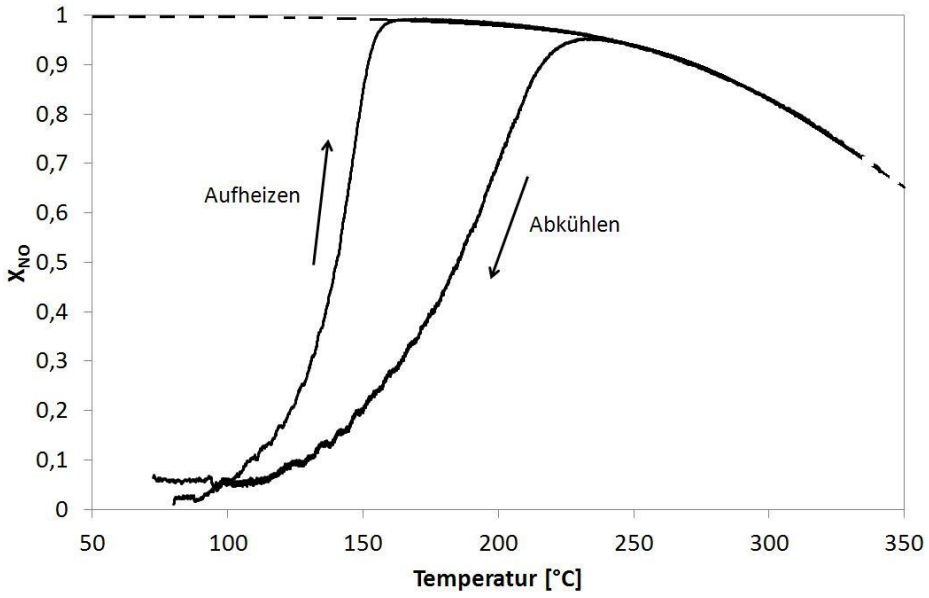

Abbildung 25: NO-Umsatz für ein Light-Off/-Down-Experiment mit 600 Vol.-ppm NO, 5 Vol.-% O_2 und N_2 als Trägergas (Gesamtfluss: 2 L/min). Der Katalysator wurde vor der NO-Oxidation reduziert. ━ Messung, - - - Gleichgewichtskurve.

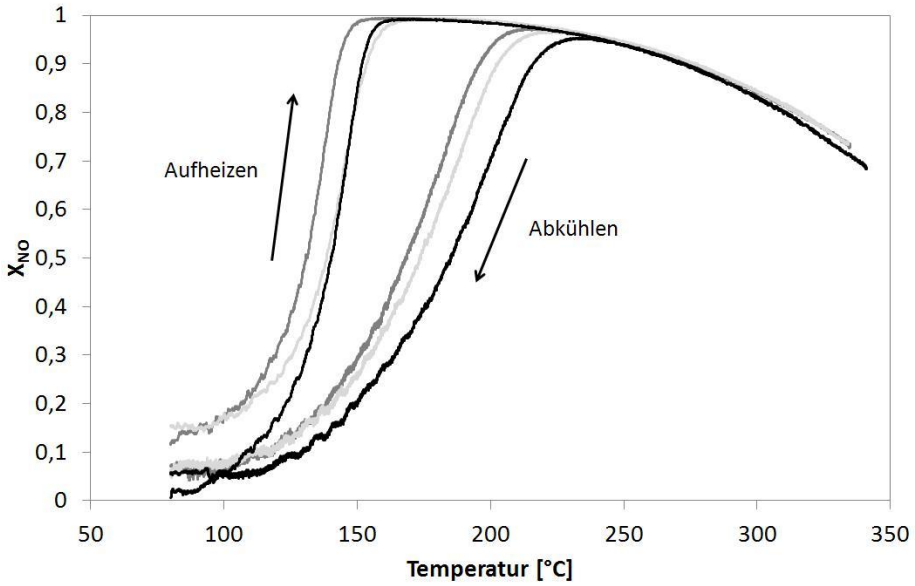

Abbildung 26: Umsatzkurven der NO-Oxidation für ein Light-Off/-Down-Experiment mit 600 Vol.-ppm NO, 5 Vol.-% O_2 in N_2 als Trägergas. Der Katalysator wurde auf verschiedene Weisen vorbehandelt: ▬ reduziert, ▬ Vorbehandlung mit 15 Vol.-% O_2, ▬ Vorbehandlung mit 300 Vol.-ppm NO, 170 Vol.-ppm NO_2 und 10 Vol.-% O_2.

Nach Erreichen eines Maximalumsatzes sinkt der Umsatz der NO-Oxidation aufgrund des Thermodynamischen Gleichgewichts, welches oberhalb von etwa 200 °C auf der Seite von NO liegt. Unabhängig von der Vorbehandlung der Probe ist die inverse Hysterese bei der NO-Oxidation zu finden. Der Unterschied zwischen den zuvor oxidierten Proben und der nicht-oxidierten Probe besteht darin, dass die voroxidierten Proben bereits zu Beginn des Temperaturzyklus eine geringe Aktivität (ca. 15 %) aufweisen. Desweiteren ist in der Abkühlphase für die Voroxidierten Proben für gleiche Temperaturen ein höherer Umsatz festzustellen (bspw. T = 170 °C: keine Vorbehandlung→35,5 % Umsatz, O_2-Vorbehandlung→52,4 %, NO_x-Vorbehandlung→45,9 %).

In der Aufheizphase wie auch in der Abkühlphase wird ein Umsatzmaximum durchlaufen. Das Umsatzmaximum (Aufheizphase) der mit O_2 behandelten Probe ist im Gegensatz zu den Umsatzmaxima der unbehandelten sowie der mit NO_x vorbehandelten Probe zu niedrigeren Temperaturen verschoben. In der Abkühlphase liegen die Umsatzmaxima bei deutlich unterschiedlicheren Temperaturen (1) keine Vorbehandlung: 232 °C; 2) O_2-Vorbehandlung: 210 °C; 3) NO_x-Vorbehandlung: 219 °C).

5. Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war es die durch O_2 und NO_x induzierte PtO_x-Bildung mit analytischen und spektroskopischen Methoden zu untersuchen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

5.1. PtO_x-Bildung bei O_2- oder $NO/NO_2/O_2$-Exposition

Die aus den CO-TPD-Untersuchungen ermittelte Dispersion von 11,39 % belegt, dass lediglich etwas mehr als ein Zehntel des Platins an der Oberfläche ist und somit maximal dieser Anteil oxidiert werden kann. Es wird ausgeschlossen, dass sich unterhalb der Oberfläche Oxide bilden. Die mit HRTEM gemachten Aufnahmen zeigen, dass die Pt-Partikel einen Durchmesser von maximal 10 nm haben. In der Literatur werden für ähnliche Katalysatormaterialen mit ähnlicher Partikelgröße vergleichbare Dispersionen gefunden [46, 106]. Dass nicht ausschließlich das erwartete CO-Signal detektiert wird, sondern zudem ein CO_2-Signal, resultiert aus Verunreinigungen des Trägergases N_2 mit O_2 im ppm-Bereich. Desweiteren sind auch im Reduktionsmittel (H_2) Verunreinigungen im ppm-Bereich an O_2 enthalten, sodass während des Spülens und der Reduktion PtO_x entstanden sein können. Weiterhin wurde von Karakaya [107] festgestellt, dass Diffusionsprozesse von Umgebungsluftsauerstoff in die Anlage stattfinden und somit das CO_2-Signal erklärbar ist. Ebenso wurde bereits von Foger und Anderson [86] festgestellt, dass ein gewisser Anteil CO_2 bei CO-TPD-Untersuchungen an Pt/Al_2O_3 entsteht. Das CO_2 könnte dabei auf drei unterschiedliche Weisen gebildet worden sein: (1) aus $CO + O_{ads} \rightarrow CO_2$ oder (2) aus $2\ CO \rightarrow CO_2 + C_{ads}$ oder (3) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. In der vorliegenden Arbeit kann davon ausgegangen werden, dass nur die Reaktionswege (1) und (2) von Bedeutung sind, da der Katalysator vor Beginn der CO-TPD-Untersuchung bei 500 °C ausgeheizt worden ist. Hierdurch sollten sämtliche OH-Spezies, die möglicherweise auf dem Aluminiumoxid eingespeichert sind, in diesem Schritt desorbiert werden. Die Desorption von CO_2 wird ebenfalls an anderen Katalysatormaterialien, wie zum Beispiel Pd/Al_2O_3, gefunden [84].

Aus den Experimenten mit O_2 und $NO/NO_2/O_2$ mit anschließender CO-Titration die Sauerstoffaufnahme des Platins gemessen, wobei für alle drei Experimente O/Pt-Verhältnisse von circa 2 gefunden werden (siehe Abbildung 27). Dieses Verhältnis deutet darauf hin, dass vor allem PtO_2 entstanden ist. Die Abweichungen von 2 sind gering, lassen aber vermuten, dass weitere Spezies entstanden sein könnten, allerdings nicht in signifikanten Mengen. Bei

der Oxidation von Pt/Al_2O_3 bei Temperaturen von 25 °C, 300 °C und 500 °C wurden von Yeh et al. vorwiegend PtO und PtO_2 gefunden [76].

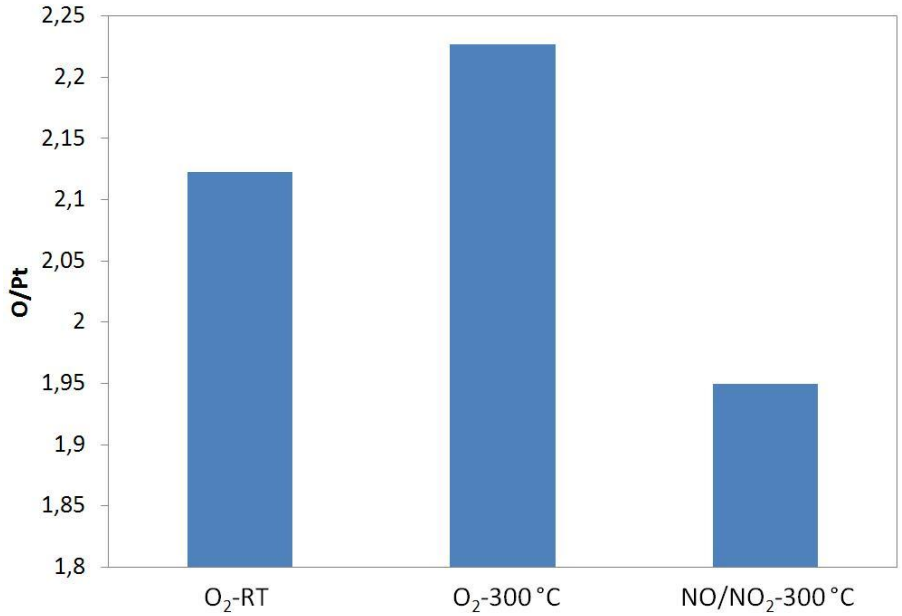

Abbildung 27: Ermittelte O/Pt-Verhältnisse (in Bezug auf die Pt-Oberfläche) durch Titration mit 2000 ppm CO bei 160 °C und einem Gesamtvolumenstrom von 1 L/min.

CO-Titrationen wurden bereits von Mulla et al. [46] durchgeführt. Dabei hat er herausgefunden, dass der Katalysator 1,5-mal soviel Sauerstoff adsorbiert, wenn er mit NO/NO_2 behandelt worden ist. Der Vergleich zu den durchgeführten Experimenten zeigt deutliche Unterschiede zu denen von Mulla. So wird vom Pt mehr Sauerstoff adsorbiert, wenn er mit O_2 oxidiert worden ist. Dieses Ergebnis steht jedoch im Widerspruch zu den in der Literatur zu findenden Ergebnissen, dass mit NO_2 höhere ML möglich sind als mit O_2 [27, 53, 71, 72]. Zudem konnte anhand von DFT-Berechnungen (Dichte Funktional Theorie) gezeigt werden, dass an Pt (111) eine durch O_2 bedingte Sauerstoffadsorption bis maximal 0,5 ML unterhalb von 700 °C und weniger als 1 bar O_2-Druck stabil ist (außer es würden Schichten unterhalb der Oberfläche oxidiert) [73].

Dass sich weitere PtO_x-Spezies gebildet haben, zeigt sich in den CO-TPR-Untersuchungen sowie den CO-TPD-Untersuchungen. Diese weisen bei der Vorbehandlung mit O_2 während der Reduktion bzw. während der Desorption diskrete Peaks auf. Die erste und die letzte Desorptionstemperatur (93 ± 6 °C und 259 ± 3 °C) liegen sehr eng an der ersten und letzen Reduktionstemperatur (88 °C und 280 °C). Der Mittelwert der dazwischen liegenden Reduktionstemperaturen liegt bei 173 °C, was der mittleren Desorptionstemperatur entspricht.

Da die verschiedenen PtO_x-Spezies unterschiedliche Reduktions- bzw. Desorptionstemperaturen haben, deuten diese Peaks auf die Anwesenheit unterschiedlicher Spezies hin. Hwang et al. haben ebenfalls Temperaturprogrammierte Versuche an Pt auf Aluminiumoxid durchgeführt [45] und dabei den PtO_x-Spezies Pt_sO, PtO, PtO_2 sowie $PtAl_2O_4$ jeweils Reduktionstemperaturen (-25 °C, 50 °C, 100 °C sowie 220 °C) zugeordnet. Die beobachten Reduktionstemperaturen weichen von denen von Hwang ab. Weiterhin sind die PtO_x-Spezies, deren Reduktionstemperatur unterhalb von 50°C liegen, mit dem vorhandenen Versuchsaufbau nicht nachweisbar. Das O/Pt-Verhältnis von circa 2 deutet darauf hin, dass vorwiegend PtO_2 gebildet worden ist.

Die XAS-Ergebnisse im XANES-Bereich liefern auf Grund der geringen Dispersion keine belastbaren Daten, sondern lassen lediglich Tendenzen erkennen.

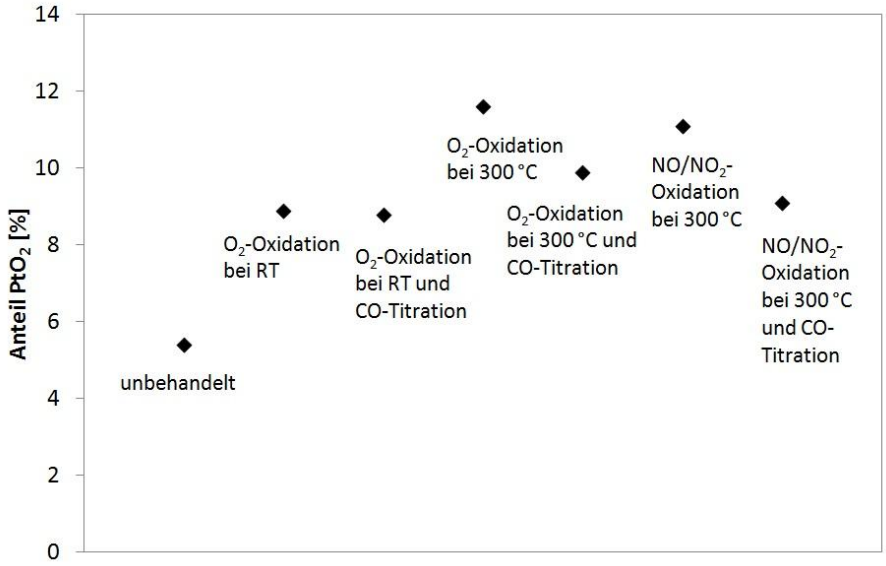

Abbildung 28: Relativer Anteil an PtO_2 am Katalysatorsystem Pt/Al_2O_3, welcher unterschiedlichen Behandlungen ausgesetzt worden ist. Die jeweilige Behandlung ist am Datenpunkt beschrieben. Ermittelt anhand von XANES-Messungen.

In Abbildung 28 ist der relative Anteil an PtO_2 der Probe dargestellt, demnach besitzen alle mit O_2 und NO_x vorbehandelten Proben PtO_2-Anteile zwischen 8 % und 12 %. Basierend auf diesen Ergebnissen, ändert sich der Oxidationszustand zwischen der bei Raumtemperatur oxidierten und der anschließend bei 160 °C mit CO titrierten Probe nicht, was im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.1 steht. Die bei 300 °C mit O_2 oxidierte Probe besitzt einen höheren Anteil an PtO_x-Spezies. Ebenso weist die mit

NO_x vorbehandelte Probe einen nennenswerten Anteil an PtO_x auf, wobei dieser geringer ausfällt als bei der mit O_2 vorbehandelten Probe. In beiden Fällen ist die durch die Titration induzierte Reduktion mit XANES nachweisbar, allerdings führt sie nicht zur vollständigen Bildung von Pt(0). Dass nach der Reduktion nicht ausschließlich Pt(0) vorliegt, könnte auch darin begründet sein, dass die Proben nicht in-situ vermessen worden sind und somit eine Oxidation des Pt mit Luftsauerstoff möglich gewesen ist. Abschließend soll noch einmal angemerkt werden, dass die messbaren Unterschiede sehr gering ausfallen, weshalb diese Interpretation lediglich Tendenzen widerspiegelt.

Yoshida [64] hat die Oxidation und Reduktion von Pt auf verschiedenen Trägermaterialien mit XANES untersucht und dabei festgestellt, dass nach der Reduktion das Pt auf allen Trägermaterialien der Pt(0)-Referenz gleicht. Nach der Oxidation allerdings spielt die Acidität bzw. Basizität des Trägermaterials eine wichtige Rolle. Für das System Pt/Al_2O_3 wurde nur eine partielle Oxidation festgestellt. Der Anteil an Pt betrug dabei 5 Gew.- % und hatte eine Dispersion von 70 %, somit ist ein hoher Anteil der Pt-Oberfläche oxidierbar [115]. Aufgrund des hohen Pt-Anteils und der hohen Dispersion sind messtechnisch gut auswertbare XANES-Spektren zugänglich, welche vorwiegend PtO_2 aufweisen. Schneider und Bazin [79] haben den Einfluss verschiedener Reaktivgase auf Pt/Al_2O_3 (Partikelgröße 1,5 nm) mittels EXAFS untersucht, wobei sie für die Behandlung mit NO und mit NO/O_2-Mischung herausgefunden haben, dass sich die Bindungsabstände der Probe deutlich zu Pt-O verschieben.

Die Nachweisgrenze bei XPS liegt generell bei 0,1 bis 1 Atom-%. Dieser Grenzwert wird vom untersuchten Katalysatorsystem erfüllt. Aus Abbildung 24 geht hervor, dass Platin auf der Probe gefunden werden konnte (Abbildung 24 b)), PtO_2 konnte ebenfalls nachgewiesen werden (Abbildung 24 c)). Der PtO_2-Anteil ist dabei allerdings nur sehr gering (0,14 Atom-%). Weiterhin konnte nicht auf jeder Probe PtO_2 nachgewiesen werden. McCabe et al. [115] schreiben, dass in einer Reihe von Versuchen mit Pt/SiO_2 und Pt/Al_2O_3 mit vielen unterschiedlichen Partikelgrößen klar wurde, dass der oxidierbare Anteil an Platin von dem Anteil an Oberflächen-Pt abhängig ist. Da die Dispersion am untersuchten Katalysator lediglich etwas mehr als 11 % beträgt, kann maximal dieser Anteil als PtO_x vorliegen. Der Anteil an PtO_x liegt also unterhalb der Nachweisgrenze und ist somit nicht eindeutig zu detektieren.

Der Nachweis von Pt bzw. PtO_2 wird zusätzlich wie oben schon erwähnt erschwert, da das Al 2p Dublett eine ähnliche Bindungsenergie wie die Hauptlinien von Pt bzw. PtO_2 hat. Dennoch sind in der Literatur XPS-Messungen am Katalysatorsystem Pt/Al_2O_3 zu finden [46, 47].

Messungen an anderen Katalysatorsystemen (Pt/SiO_2 und Pt/ZrO_2) zeigen deutliche PtO_2- und Pt-Dubletts [53]. Anhand von In-situ-Messungen war es Olsson et al. [47] möglich PtO_2 im Katalysatorsystem $Pt/BaO/Al_2O_3$ im Pt 4f Spektrum zu finden. Sowohl einen PtO- als auch ein PtO_2-Dublett im Pt 4f Spektrum hat Despres [53] für die Katalysatorsysteme Pt/ZrO_2 und Pt/SiO_2 belegt. Dabei wurde die Bildung von PtO bei der Behandlung von Pt/ZrO_2 mit O_2 beobachtet. PtO_2 wurde dagegen bei der Behandlung mit NO_2 gebildet. Liegen unterschiedliche Oxidationszustände des Pt vor, so publiziert Kaushik [114], dass der Pt 4f Peak einen großen Zentralpeak mit ausgeprägten Schultern aufweisen sollte. Diese ausgeprägten Schultern in einem breiten Zentralpeak findet Olsson für Pt/Al_2O_3 nach Vorbehandlung mit NO_2 [47]. In der vorliegenden Arbeit wird ein solcher Peak nicht gefunden, wie zuvor schon begründet wurde.

5.2. Auswirkungen der PtOx-Bildung auf die NO-Oxidation

Für alle Proben konnte eine inverse Hysterese festgestellt werden, wie sie auch von Hauptmann et al. [78] festgestellt worden ist. Wie in Abbildung 26 ersichtlich ist, ist vor der Aufheizphase bis 95 °C und nach der Abkühlphase ab etwa 95 °C ein Umsatz größer null zu verzeichnen. Dieser wird auf mögliche Speichereffekte des Aluminumoxids zurückgeführt, welches NO und NO_2 in Form von Nitraten einspeichert, welche wiederum bei niedrigen Temperaturen vorwiegend als NO_2 desorbieren können [68, 125]. Dass in der Aufheizphase der Umsatz der voroxidierten Proben bei etwa 15 % liegt, wird ebenfalls auf Speichereffekte des Aluminumoxids zurückgeführt. Dabei wird davon ausgegangen, dass während der Vorbehandlung O_2 bzw. NO_x vom Aluminiumoxid eingespeichert werden, sobald die Gaszusammensetzung des Temperaturzyklus eingestellt sind, werden diese vom Aluminiumoxid desorbiert.

Hauptmann et al. [78] haben ebenfalls Umsätze von über 90 % sowohl in der Aufheizphase als auch in der Abkühlphase festgestellt. Das Umsatzmaximum der Abkühlphase liegt dabei bei deutlich höheren Temperaturen als das der Aufheizphase, die Aktivität allerdings ist geringer. Diese Ergebnisse wurden in der vorliegenden Arbeit ebenfalls gefunden. Von Conrad [123] wurden an einem Katalysator mit 4 % Pt auf Aluminiumoxid wesentlich weniger ausgeprägte inverse Hysteresen beobachtet. Daher wurde eine Abhängigkeit der Ausprägung der inversen Hysterese von der Partikelgröße vermutet.

Despres [124] hat das Verhalten der NO-Oxidation an Pt/SiO_2 untersucht und festgestellt, dass es sich dabei um eine normale Hysterese handelt, der Umsatz also in der Abkühlphase höher als in der Aufheizphase ist. Dieses von den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit und derer von Hauptmann et al. [78] abweichende Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass ein anderes oxidisches Trägermaterial verwendet worden ist. Bereits in anderen Zusammenhängen wurde festgestellt, dass die Wahl des Trägermaterials Auswirkungen auf verschiedene Reaktionen bzw. deren Umsätze hat [10]. Desweiteren hat Despres den Katalysator mit NO_2 vorbehandelt. In der vorliegenden Arbeit wurden als Oxidationsmittel O_2 sowie eine Mischung von NO, NO_2 und O_2 verwendet, deren Oxidationspotential wesentlich geringer ist als das von NO_2. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in der vorliegenden Arbeit das Pt weniger oxidiert worden ist als bei Despres, weswegen die Aktivität des Katalysators höher ist.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die durch O_2 sowie durch eine $NO/NO_2/O_2$-Gaszusammensetzung resultierende PtO_x-Bildung untersucht. Mit HRTEM-Aufnahmen wurde die maximale Partikelgröße zu 10 nm bestimmt. Aus CO-TPD-Untersuchungen wurde eine Pt-Dispersion von 11,39 % berechnet. Anhand verschiedener experimenteller Methoden wird zunächst der Anteil an adsorbiertem Sauerstoff auf der Pt-Oberfläche ermittelt. Aus dem O/Pt-Verhältnis von circa 2 ergibt sich PtO_2 als bevorzugt gebildete PtO_x-Spezies. Die Abweichungen von 2 weisen darauf hin, dass während der definierten Oxidation verschiedene PtO_x gebildet worden sind, welche mit weiteren experimentellen Methoden (CO-TPR-/-TPD-Experimenten) untersucht werden. Eine genaue Zuordnung der beobachteten Peaks konnte nicht vorgenommen werden, da nicht jeder Peak einzeln quantifiziert werden konnte, was jedoch in kommenden Arbeiten geschehen könnte. Die Quantifizierung könnte mittels CO-Titration erfolgen, wobei als Titrationstemperatur die Temperatur des zuzuordnenden Peaks verwendet wird.

Anhand von Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) und Röntgenabsorptions-spektroskopie (XANES) wird der Katalysator auf die zuvor festgestellte PtO_2-Bildung spektroskopisch untersucht. Die aktive Oberfläche des Katalysators ist allerdings so gering, dass aus den Daten lediglich Tendenzen abgeleitet werden können.

Um die Ergebnisse der bisherigen Versuche zu verifizieren sollten dieselben Experimente an reinem Aluminumoxid auf Cordierit wiederholt werden, sodass mögliche Speichereffekte berücksichtigt werden können. Aufgrund geringer Anlagenkapazität und Anlagenausstattungen waren nur wenige Messungen mit $NO/NO_2/O_2$-Gaszusammensetzung möglich, weswegen in kommenden Arbeiten diese genauer untersucht werden sollten.

Hauptmann et al. [78] haben das Verhalten der NO-Oxidation auf die Bildung von PtO_x zurückgeführt. In folgenden Arbeiten könnte untersucht werden, zu welchem Zeitpunkt bzw. bei welcher Temperatur die PtO_x-Bildung beginnt bzw. welches Ausmaß sie bei welcher Temperatur hat.

Literaturverzeichnis

1. Schiff, J. (ed.); *Briefwechsel zwischen Goethe und Johann Wolfgang Döbereiner (1810-1830)* **1994**, 78.
2. Ostwald, W.; Phys. Z. **1902**, *3*, 313; Ann. Naturphil. **1910**, *9*, 1.
3. Nobelpreis, Liste der Chemienobelpreise: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/ (Zugriff 28.07.2012).
4. Skalska, K.; Miller, J.S.; Ledakowicz, S; *Trends in NOx abatement: A review.* Sci. Total Environ. **2010**, *408*, 3976-3989.
5. Hagelücken, C.; *Autoabgaskatalysatoren* expert verlag **2005**.
6. European Union. *Euro 5 and Euro 6 Standards: Reduction of Pullutant Emissions from Light Vehicles.* http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28186_de.htm (Zugriff 19.07.22012).
7. United States Environmental Protection Agency. *Light-Duty Vehicle, Light-Duty Truck and Medium-Duty Passenger Vehicle- Tier 2 Exhaust Emission Standards.* http://www.epa.gov/otaq/standards/light-duty/tier2stds.htm (Zugriff 19.07.2012).
8. Webster, D.E.; *25 years of catalytic automotive pollution control: a collaborative effort* Topics Catal. **2001**, *16/17(1-4)*, 1-4.
9. Votsmeier, M.; Kreuzer, T.; Lepperhoff, G.; *Automobile exhaust control Technical Reptort*, OMG AG &Co KG, **2005**.
10. Russel, A.; Epling, W.S.; *Diesel Oxidation Catalyst* Catal. Rev.-Sci. Eng. **2011**, *53(4)*, 337-423.
11. Twigg, M.; *Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions* Appl. Catal. B: Environ. **2007**, *70*, 2-15.
12. Tomasic, V.; *Application of the monoliths in $DeNO_x$ catalysis* Catal. Today **2007**, *119*, 106-113.
13. Stepanek, J.; Koci, P.; Marek, Milos, Kubicek, M.; *Investigation of combined DOC and NSRC diesel car exhaust catalysts* Comput. Chem. Eng. **2010**, *34*, 744-752.
14. Forzatti, P.; Lietti, L.; Nova, I.; Tronconi, E.; *Diesel NO_x after-treatment catalytic technologies: Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry* Catal. Today **2010**, *151*, 202-211.
15. Haass, F.; Fuess, H.; *Structural characterization of automotive catalysts* Adv. Eng. Mater. **2005**, 7(10), 899–913.

16. Van Basshuysen, R.; Schäfer, F.; *Handbuch Verbrennungsmotor* Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH **2010**.
17. Baehr, H.D.; Kabelac, S.; *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen* Springer-Lehrbuch **2009**, 448-451.
18. Brinkmeier, C.; Opferkuch, F.; Tuttlies, U.; Schmeißer, V.; Bernnat, J.; Eigenberger, G.; *Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik* Chem. Ing. Tech. **2005**, *77(9)*, 1333-1355.
19. Heck, R.; *Automobile exhaust catalysts* Appl. Catal. A **2001**, *221*, 443–457.
20. World Health Organisation - toxikologische Bewertung von Diesel: http://www.who.int/bulletin/volumes/90/7/12-010712/en/ (Zugriff: 28.07.2012).
21. Winkler, A.; Ferri, D.; Aguirre, M.; *The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst* Appl. Catal. B: Environ. **2009**, *93*, 177-184.
22. G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun.; *The effect of an oxidation precatalyst on the NO_x reduction by Ammonia SCR* Ind. Eng. Chem. Res. **2002**, *41*, 3512–3517.
23. Weisweiler, W.; Walz, C.; *Effiziente NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren bei niederen Temperaturen durch Erhöhung des NO_2-Anteils* Chem. Ing. Tech. **2002**, *74 (1+2)*, 117-121.
24. Weisweiler, W.; Burkardt, A.; van den Tillaart, J. A. A.; Schäfer-Sindlinger, A., E.S. Lox, *Influence of the V_2O_5 loading on the structure and activity of V_2O_5/TiO_2 SCR catalysts for vehicle application* Topics Catal. **2001**, *1(4)*, 369.
25. Verband der Automobilindustrie AdBlue®-Kennzeichnung: http://www.vda.de/de/arbeitsgebiete/adblue/index.html (Zugriff 28.0.2012).
26. Epling, W. S.; Campbell, L. E.; Yezerets, A.; Currier, N. W.; Parks, J. E.; *Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts* Catal. Rev.-Sci. Eng. **2004**, *46(2)*, 163-245.
27. Bhatia, D.; McCabe, R. W.; *Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts* J. Catal. **2009**, *266(1)*, 106-119.
28. Epling, W.; Campbell, G.; Parks, J.; Currier, N.; Yezerets, A. 18th North American Meeting of the North American Catalysis Society, Cancun, Mexico, June 2003.
29. Lietti, L.; Forzatti, P.; Nova, I.; Tronconi, E.; *NO_x storage reduction over Pt-Ba/γ-Al_2O_3 catalyst* J. Catal. **2001**, *204*, 175-191.
30. Rodrigues, F.; Juste, L.; Potvin, C.; Tempere, J.F.; Blanchard, G.; Djega-

Mariadassou, G.; *NO_x storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of CO_2* Catal. Lett. **2001**, *72*, 59-64.

31. Cant, N.W.; Patterson, M.J.; *The storage of nitrogen oxides on alumina-supported barium oxide* Catal. Today **2002**, *73*, 271-278.
32. Mahzoul, H.; Brilhac, J.F.; Gilot, P.; *Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts* Appl. Catal. B: Environ. **1999**, *20*, 47.
33. Prinetto, F.; Ghiotti, G.; Nova, I.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P.; *FTIR and TPD investigation of the NO_x storage properties of BaO/Al_2O_3 and Pt-BAO/Al_2O_3 catalysts* J. Phys. Chem. B **2001**, *105*, 12732-12745.
34. Kobayashi, T.; Yamada, T.; Kayano, K.; *Effect of basic metal additives on NO_x reduction property of Pd-based three-way catalyst* Appl. Catal. B: Environ. **2001**, *30*, 287-292.
35. Kikuyama, S.; Matsukuma, I.; Kikuchi, R.; Sasaki, K.; Eguchi, K.; *A role of components in Pt-ZrO_2/Al_2O_3 as a sorbent for removal of NO and NO_2* Appl. Catal. A: Gen. **2002**, *226*, 23-30.
36. Fridell, E.; Skoglundh, M.; Westerberg, B.; Johansson, S.; Smedler, G.; *NO_x storage in Barium-containing catalysts* J. Catal. **1999**, *183*, 196-209.
37. Li, X.; Meng, M.; Lin, P.; Fu, Y.; Hu, T.; Xie, Y.; Zhang, J.; *Study on the properties and mechanism for NOx storage over Pt/$BaAl_2O_4$-Al_2O_3 catalysts* Topics Catal. **2003**, *22*, 111-115.
38. Nova, I.; Scotti, A.; Tronconi, E.; Lietti, L.; Forzatti, P. 18th North American Meeting of the North American Catalysis Society, Cancun, Mexico, June 2003.
39. Schmitz, P.; Baird, R.; *NO and NO_2 adsorption on Barium Oxide: Model study of the trapping stage of NO_x conversion via lean NO_x traps* J. Phys. Chem. B **2002**, *106*, 4172-4180.
40. Nova, I.; Castoldi, L.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P.; Prinetto, F.; Ghiotti, G.; *NO_x adsorption study over Pt-BA/Alumina catalysts: FTIR and pulse experiments* J. Catal. **2004**, *222*, 377-388.
41. Lieske, H.; Lietz, G.; *Reactions of Platinum in oxygen-treated and hydrogen-treated Pt-gamma-Al_2O_3 catalysts 1. TPR, adsorption, and redispersion* J. Catal. **1983,** *81(1)*, 8-16.
42. Matsumoto, S.; *Catalytic reduction of nitrogen oxides* CatTech **2000**, *4(2)*, 102-109.
43. Takeuchi, M.; Matsumoto, S.; *NO_x storage-reduction catalysts for gasoline engines* Topics Catal. **2004**, *28(1-4)*, 151-156.

44. Güthenke, A., Chatterjee, D.; Weibel, M; Waldbüßer, N., Koci, P.; Marek, M.; Kubicek, M.; *Development and application of a model for a NO_x storage and reduction catalyst* Chem. Eng. Sci. **2007**, *62*, 5357-5363.
45. Hwang, C. P.; Yeh, C. T.; *Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina* J. Mol. Catal.- A Chem. **1996**, *112(2)*, 295-302.
46. Mulla, S. S., Chen, N.; *Reaction of NO and O_2 to NO_2 on PT: Kinetics and catalyst deactivation* J. Catal. **2006**, *241(2)*, 389-399.
47. Olsson, L.; Fridell, E.; *The influence of Pt Oxide formation and Pt Dispersion on the reactions NO_2-NO+1/2 O_2 over Pt/Al_2O_3 and $Pt/BaO/Al_2O_3$* J. Catal. **2002**, *210(2)*, 340-353.
48. Hauptmann, W.; Drochner, A.; *Global kinetic models for the oxidation of NO on Platinum under lean conditions* Topics Catal. **2007**, *42-43(1-4)*, 157-160.
49. Fay, M.J.; Proctor, A.; Hoffmann, D.P.; Hercules, D.M.; *Unraveling EXAFS spectroscopy* Anal. Chem. **1988**, *60*, 1225-1243.
50. Lietz, G.; Lieske, H.; *Reactions of Platinum in oxygen-treated and hydrogen-treated Pt-gamma-Al_2O_3 catalysts 2 UV/VIS studies, sintering of Pt, and soluble Pt* J. Catal. **1983**, *81(1)*, 17-25.
51. Mulla, S. S., Chen, N.; *NO_2 inhibits the catalytic reaction of NO and O_2 over Pt* Catal. Lett. **2005**, *100(3-4)*, 267-270.
52. Hansen, P.L.; Molenbroek, A.M.; Ruban, A.V.; *Alloy formation and surface segregation in Zeolite-supported Pt-Pd Bimetallic Catalysts* J. Phys. Chem. B **1997**, *101*, 1861–1868.
53. Despres, J.; Elsener, M.; Koebel, M.; Krocher, O.; Schnyder, B.; Wokaun, A.; *Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO_2* Appl. Catal. B-Environ. **2004**, *50(2)*, 73-82.
54. Prinzipieller Aufbau Dieselabgasnachbehandlung: www.icvt.uni-stuttgart.de/bilder/projekte/abgas2.png (Zugriff 29.07.2012)
55. Mladenov, N.; *Modellierung von Autoabgaskatalysatoren* PhD-Thesis, KIT, **2009**
56. Edelmetallpreise http://www.finanzen.net/rohstoffe/platinpreis (Zugriff 30.07.2012).
57. Kim, J.; Kim, Ch.; Choung, S.-J.; *Comparison studies on sintering phenomenon of diesel oxidation catalyst depending upon aging conditions* Catal. Today **2012**, *185*, 296-301.
58. Neyestanaki, A.K.; Klingstedt, F.; Salmi, T.; Murzin, D.Y.; *Deactivation of postcombustion catalysts, a review* Fuel **2004**, *83(4-5)*, 395-408.

59. Beck, D.D.; Sommers, J.W.; DiMaggio, C.L.; *Axial characterization of catalytic activity in close-coupled light off and underfloor catalytic converters* Appl. Catal. B: Environ. **1997**, *11*, 257-272.
60. Kröger, V.; Kanerva, T.; Lassi, U.; Rahkamaa-Tolonen, K.; Lepisto, T.; Keiski, R.L.; *Phosphorus poisoning of ZSM-5 and Pt/ZSM-5 zeolite catalysts in diesel exhaust gas conditions* Topics Catal. **2007**, *42-43(1-4)*, 433-436.
61. Van den Tillaar, J.A.A.; Leyrer, J.; Eckhoff, S.; Lox, E.S.; *Effect of support oxide and noble metal precursor on the activity of automotive diesel catalysts* J. Catal. **1996**, *10*, 53-68.
62. Russel, A.; Epling, W.S.; Hess, H.; Chen, H.-Y.; Henry, C.; Currier, N.; Yezerts, A.; *Spatially-resolved temperature and gas species changes in a lean-burn engine emissions control catalyst* Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **2010**, *48*, 10311-10322.
63. Olsson, L.; Abul-Milh, M.; Karlsson, H.; Jobson, E.; Thormählen, P.; Hinz, A.; *The effect of a changing lean gas composition on the ability of NO_2 formation and NO_x reduction over supported Pt catalysts* Topics Catal. **2004**, *30/31(1-4)*, 85-90.
64. Yoshida, H.; Yazawa, Y.; Takagi, N.; Satsuma, A.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; Hattori, T.; *XANES study of the support effect on the state of platinum catalysts* J. Synch. Rad. **1999**, *6*, 471–473.
65. Yazawa, Y.; Yoshida, H.; Hattori, T.; *The support effect on platinum catalyst under oxidizing atmosphere: improvement in oxidation-resistance of platinum by the electrophilic property of support materials* Appl. Catal. A: Gen. **2002**, *237*, 139–148.
66. Yazawa, Y.; Yoshida, H.; Komai, S.-I.; Hattori, T.; *The support effect on propane combustion over platinum catalyst: control of the oxidation-resistance of platinum by the acid strength of support materials* Appl. Catal. A: Gen. **2002**, *233*, 113–124.
67. Twigg, M.; *Roles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emission* Catal. Today **2006**, *117*(4), 407–418.
68. Vorlesung WS 07/08: Angewandte heterogene Katalyse, S. Kureti Technische Hochschule Karlsruhe
69. Olsson, L.; Westerberg, B.; Persson, H.; Fridell, E.; Skoglundh, M.; Andersson, B.; *A Kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO Oxidation over Pt/Al_2O_3 catalysts* J. Phys. Chem. B **1999**, *103(47)*, 10433-10439.
70. Xue, E.; Seshan, K.; van Ommen, J.G.; *Catalytic control of diesel engine particulate emission* Appl. Catal. B: Environ. **1993**, *2*, 183-197.

71. Segner, J.; Vielhaber, W.; Ertl, G.; *Interaction of NO_2 with a Pt(111) surface* Isr. J. Chem. **1982**, *22*, 375-379.
72. Putna, E. S.; Vohs, J. M.; Gorte, R.; *Oxygen desorption from α-Al_2O_3 (0001) supported Rh, Pt and Pd particles* Surf. Sci. **1997**, *391(1-3)*, L1178-L1182.
73. Legare, P.; *Interaction of oxygen with Pt(111) surface in wide conditions range. A DFT-based thermodynamically simulation* Surf. Sci. **2005**, *580 (1-3)*, 137-144.
74. Weaver, J.; Chen, J.; Gerrard, A.; *Oxidation of Pt(111) by gas-phase oxygen atoms* Surf. Sci. **2005**, *592 (1-3)*, 83-103.
75. Bashlakov, D.L.; Juurlink, L.B.F.; Koper, M.T.M.; Yanson, A.-I.; *Subsurface Oxygen on Pt(111) and its reactivity for CO oxidation* Catal. Lett. **2012**, *142*,1-6.
76. Wang, C.B.; Yeh, C.T.; *Effects of Particle size on the Progressive oxidation of nanometer Platinum by Dioxygen* J. Catal. **1998**, *178*, 450-456.
77. Olsson, L.; Persson, H.; Fridell, E.; Skoglundh, M.; Andersson, B.; *A kinetic study of NO oxidation and NO_x storage on Pt/Al_2O_3 and $Pt/BaO/Al_2O_3$* J. Phys. Chem. **2001**, *105*, 6895-6906
78. Hauptmann, W.; Votsmeier, M.; *Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions* Appl. Catal. B-Environ. **2009**, *93(1-2)*, 22-29.
79. Schneider, S.; Bazin, D.; *Analyse par EXAFS dágegats de platine de taille nonometrique soumis a differents gaz reactifs* Journal De Physique Iv **2000**, *10(P10)*, 299-309.
80. Crocoll, M.; Weisweiler, W.; *Kinetische Untersuchung zur Pt-katalysierten Oxidation von NO: Modellierung und Simulation* Chem. Ing. Tech. **2004**, *76(10)*, 1490-1494.
81. Bourane, A.; Bianchi, D.; *Oxidation of CO on a Pt/Al_2O_3 catalyst: From the surface elementary steps to light-off tests* J. Catal. **2001**, *202*, 34-44.
82. Campbell, C.T.; Ertl, G.; Kuipers, H.; Segner, J.; *A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface* J. Chem. Phys. **1980**, *73*, 5862-5873.
83. Deutschmann, O.; Schmidt, R.; Behrendt, F.; Warnatz, J.; Symposium (International) on Combustion, vol. 26, **1996**, 1747-1754.
84. Pavlova, S.N.; Sadykov, V.A.; Razdobarov, V.A.; Paukshtis, E.A.; *The influence of support on the Low-temperature activity of Pd in the Reaction of CO oxidation* J. Catal. **1996**, *161*, 507-516.
85. Schwiedernoch, R.; Tischer, S.; Correa, C.; Deutschmann, O.; *Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith* Chem. Eng. Sci. **2003**, *58*, 633-642.

86. Foger, K.; Anderson, J.R.; *Temperature-programmed desorption of carbon monoxide adsorbed on supported platinum catalysts* Appl. Surf. Sci. **1979**, *2*, 335-351.
87. Behr, A.; Agar, D.W.; Jörissen, J.; *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Verlag **2010**.
88. Atkins, P.; *Lehrbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH 4.Auflage **2006**, 483-538.
89. Allgemeines zu FTIR: http://www.ir-spektroskopie.de/spec/ftir-prinzip/index.html (Zugriff 31.07.2012).
90. Wiegleb, G.; *Infrarot-Gasanalysator BINOS 100 mit integrierter Mikroprozessor-Steuerung* messen prüfen automatisieren **1988**, 430-434.
91. Michelson-Interferrometer: http://www.scienceclarified.com/images/uesc_06_img0318.jpg (Zugriff 31.07.2012).
92. Stockmann, Dr. M.; *Wertigkeit eines neu entwickelten Verfahrens zur Bestimmung der Leberfunktion in der Leberchirurgie (LiMAx-Test)*, Habilitationsschrift, Charité Berlin, **2009**.
93. Haisch M, Hering P, Fuss W, Fabinski W.; *A sensitivity isotope selective nondispersive infrared spectrometer for $^{13}CO_2$ and $^{12}CO_2$ concentration measurements in breath samples* Isotopes Environ Health Stud **1994**, *30*, 247-251.
94. Haisch M, Hering P, Schadewaldt P, Brösicke H, Braden B, Koletzko S, Steffen C.; *Biomedical Application of an Isotope selective nondispersive infrared spectormeter for $^{13}CO_2$ and $^{12}CO_2$ concentration measurements in breath samples* Isotopes Environ Health Stud **1994**, *30*, 253-257.
95. Koletzko S, Haisch M, Seeboth I, Braden B, Hengels K, Koletzko B, Hering P.; *Isotope-selective nondispersive infrared spectrometry for detection of Helicobacter pylori infection with ^{13}C-urea breath test* Lancet **1995**, *345*, 961-962.
96. Einstein, A.; Ann. Phys. **1905**, *17*, 132.
97. Meeder, A.; *Defektspektroskopie an $CuGaSe_2$ aus der halogenunterstützen Gasphasenabscheidung* Promotionsschrift, Freie Universität Berlin, **2003**.
98. Berglund, C.N.; Spicer, W.E.; *Photoemission studies of copper+silver - Theory* Phys. Rev. A **1964**, *136*, 1030.
99. Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davei, L.E.; Moulder, J.F. and Muilenberg, G.E.; *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, **1978**.
100. Rehr, J.J.; Albers, R.C.; *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure* Rev. Mod. Phys. **2000**, *72(3)*, 621-654.

101. Behrens, P.; *X-Ray absorption spectroscopy in chemistry* Trends Anal. Chem. **1992**, *11*, 218-222.

102. Behrens, P.; *X-Ray absorption spectroscopy in chemistry II. X-Ray absorption near edge structure* Trends Anal. Chem. **1992**, *11*, 237-244.

103. Bartram, M. E.; Windham, R. G.; *The molecular adsorption of nitrogen dioxide on Pt(111) studied by temperature programmed desorption and vibrational spectroscopy* Surf. Sci. **1987**, *184(1-2)*, 57-74.

104. Pandya, A.; Mmbaga, J.; *Global kinetic model and parameter optimization for diesel oxidation catalyst* Topics Catal. **2009**, *52(13-20)*, 1929-1933.

105. Hauff, K.; Tuttlies, U.; Eigenberger, G.; Nieken, U.; *A global description of DOC kinetics for catalysts with different platinum loadings and aging status* Appl. Catal. B: Environ. **2010**, *100*, 10-18.

106. Boll, W.; Tischer, S.; Deutschmann, O.; *Loading and Aging effects in exhaust gas after-treatment catalysts with Pt as active component* Ind. Eng. Chem. Res. **2010**, *49*, 10303-10310.

107. Karakaya, C.; Deutschmann, O.; *A simple method for CO chemisorption studies under continuous flow: adsorption and desorption behavior of Pt/Al_2O_3 catalysts* Appl. Catal. A: Gen. **2012**, http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.022.

108. Mandur, J.S.; Al-Harbi, M.; Epling, W.S.; Budman, H.M.; *Modeling the transient cyclic operation of a commercial NSR catalyst* Chem. Eng. J. **2011**, *166*, 607-615.

109. Roy, S.; Baiker, A.; *NO_x storage-reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance* Chem. Rev. **2009**, *109*, 4054-4091.

110. Liu, G.; Gao, P-X.; *A review of NO_x storage/reduction catalysts: mechanism, materials and degradations studies* Catal. Sci. Tech. **2011**, *1*, 552-568.

111. Parry, K.L.; Shard, A.G., Short, R.D., White, R.G., Whittle, J.D., Wright, A.; *ARXPS characterization of plasma polymerized surface chemical gradients* Surf. Interface Anal. **2006**, *38*, 1497.

112. Scofield, J.H.; *Hartree-Slater subshell photoionization cross-section at 1254 and1487 eV* J. Electron Spectr. Relat. Phen. **1976**, *8*, 129.

113. Zhensheng, J.; Chanjuan, X; Qingmei, Z.; Feng, Y.; Jiazheng, Z.; Jinzhen, X; *Catalytic behavior of nanoparticle α-PtO_2 for ethanol oxidation* J. Mol. Catal. A-Chem. **2003**, *191*, 61-66.

114. Kaushik, V. K., Phys. Chem. **1991**, *173*, 105.

115. McCabe, R.W.; Wong, C.; Woo, H.S.; *The passivating oxidation of Platinum* J. Catal. **1988**, *114*, 354.

116. Newville, M.; *Interactive XAFS analysis and FEFF fitting* J. Synchrotron Rad. **2001**, *8*, 322-324.

117. Mansour, A.N.; Cook, J.W.; Sayers, D.E.; *X-Ray absorption studies of some platinum oxides* J. Phys. Chem. A **1984**, *88(9)*, 1778-1781.

118. Otter, G.J.; Dautzenberg, F.M.; *Metal support interaction in Pt/Al_2O_3 catalysts* J. Catal., **1978**, *53*, 116-125.

119. Volter, J.; Lieske, H.; Lietz, G.; *Dehydrogenation of cyclohexane and chemisorption of H_2 and O_2 on supported Pt-Pb and Pt-Sn catalysts* React. Kinet. Catal. Lett. **1981**, *16*, 87-91.

120. Wagstaff, N.; Prins, R.; *Temperature programmed reduction of Pt-Ir-γ-Al_2O_3 catalysts* J. Catal. **1979**, *59*, 446-447.

121. Yao, H.C.; Sieg, M.; Plummer, H.K.; *Surface interactions in the Pt-γ-Al_2O_3-system* J. Catal. **1979**, *59*, 365-374.

122. McNicol, B.D.; *Reducibility of Rhenium in Re on γ-Alumina and Pt-Re on γ-Alumina catalysts* J. Catal. **1977**, *46*, 438-440.

123. Conrad, S. *Experimentelle Untersuchungen an Platin-Modellkatalysatoren in der CO- und NO-Oxidation*, Diplomarbeit, KIT, **2011**.

124. Despres, J. *Adsorption and Catalytic Oxidation of Nitrogen Monoxide in Lean Exhaust for Future Automotive DeNOx Techniques*, Promotionsschrift, ETH Zürich, **2003**.

125. Apostolescu, N.; Schröder, T.; Kureti, S.; *Study on the mechanism of the reaction of NO_2 with aluminium oxide* Appl. Catal. B Environ. **2004**, *51*, 43-50.