

6 Vergleich der Prekursoren PTH und PtR

Bei der Zersetzung des organischen Rests von PtR während der Kalzinierung wird sowohl beim Sprüh- als auch Injektionsverfahren eine partielle Reduktion des Platins nachgewiesen (siehe Kapitel 5.1). Mit den nachfolgenden Untersuchungen soll gezeigt werden, inwiefern auch bei anorganischen Platinsalzen wie $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ oder $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ eine solche Reduktion beobachtet werden kann. Es wurden nach dem Sprühverfahren 3 Gew.-% Platin auf γ -Aluminiumoxid aufgebracht. Das Injektionsverfahren wird aufgrund der ungünstigen Adsorptionseigenschaften von PTH und PTN nicht angewandt (siehe Kap. 4.1.3). Der Schwerpunkt nachfolgender Untersuchungen ist der Vergleich von PTH und PtR. Zunächst werden die beiden Komplexe als Lösung und im frisch adsorbierten Zustand verglichen. Der Valenzzustand von Platin während Trocknung, Kalzinierung und Reduktion wird durch die Analyse des XANES-Bereichs bestimmt. Mit der EXAFS-Methode werden wertvolle Informationen bezüglich der unmittelbaren Umgebung während dieser thermischen Behandlung gewonnen. Abschließend werden die Aktivitäten der mit PTH und PtR hergestellten Katalysatoren in Abhängigkeit von der Edelmetallbeladung verglichen.

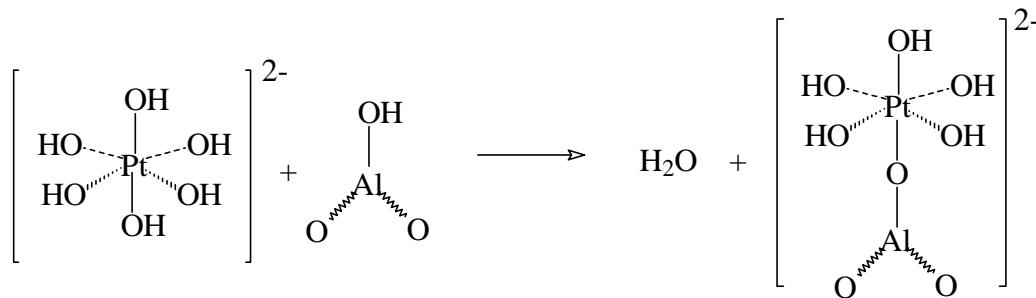
6.1 EXAFS-Untersuchung der Platinsalzlösungen

Das Pt^{4+} -Ion des Prekursors PtR ist oktaedrisch von Hydroxylgruppen koordiniert, wobei im PTH das Pt^{2+} -Ion quadratisch-planar von Amingruppen umgeben ist. Bei der Adsorption der Prekursoren an das Trägeroxid stellt sich die Frage, ob sich die mittleren Koordinationszahlen der Prekursoren in Lösung und im adsorbierten Zustand unterscheiden. Hierzu wurden die Lösungen der beiden Edelmetallsalze bei Raumtemperatur mit Röntgenabsorption an der Pt L_{III} -Kante untersucht und die EXAFS quantitativ ausgewertet. Diese Ergebnisse werden mit denen des Prekursors in adsorbierten Zuständen verglichen. Die Ergebnisse der EXAFS-Anpassung für die Lösungen von PtR und PTH sind in Tabelle 6.1, für PtR im adsorbierten Zustand in Tabelle 5.2 und für PTH im adsorbierten Zustand in Tabelle 6.2 aufgeführt.

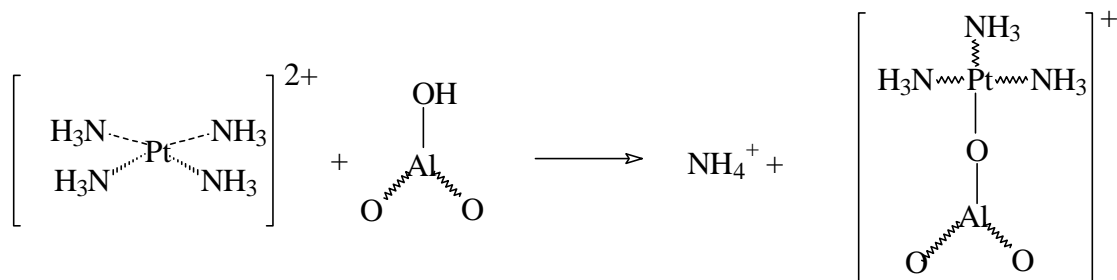
Tab. 6.1 EXAFS-Ergebnisse der Platinsalzlösung von PtR und der kolloidalen Ausfällung von PtR bei pH 6

Probe	N_{PtO1}	$d_{\text{PtO1}} [\text{\AA}]$	$\sigma^2_{\text{PtO1}} [\text{\AA}^2]$
PtR (Lösung pH10)	$5,4 \pm 0,3$	$2,009 \pm 0,005$	$2,6 \pm 0,5$
PtR (kolloidal pH6)	$5,3 \pm 0,3$	$2,006 \pm 0,004$	$2,8 \pm 0,5$
PTH (Lösung pH10)	$3,2 \pm 0,2$	$2,032 \pm 0,005$	$2,7 \pm 0,6$

Die mittlere Platin-Sauerstoffkoordination des Prekursors PtR ist für den Zustand in Lösung [$N_{\text{PtO1}} = 5,4(3)$] und adsorbierten Zustand [$N_{\text{PtO1}} = 5,6(4)$, Injektions- und Sprühverfahren] im Bereich der Fehlertoleranz gleich. Das Platinsalz adsorbiert durch Ligandenaustausch an das Trägeroxid (siehe Abb. 6.1, die Darstellung des Trägeroxids ist lediglich skizziert).

**Abb. 6.1 Adsorption von PtR an die Oberfläche von γ -Aluminiumoxid**

Die mittlere Platin-Sauerstoff- bzw. Platin-Stickstoffkoordination des Prekursors PTH ist für den Zustand in Lösung [$N_{\text{PtO1}} = 3,2(2)$] und für den adsorbierten Zustand [$N_{\text{PtO1}} = 3,5(8)$] mit Berücksichtigung der Fehlertoleranz gleich (es sei angemerkt, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und Sauerstoff als Liganden mit der Auswertung der EXAFS, aufgrund der ähnlichen Elektronendichte und der nahezu gleichen Bindungslänge, keine Unterscheidung möglich ist).

**Abb. 6.2 Adsorption von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ an die Trägeroxidoberfläche**

Die Adsorption von PTH an die Oberfläche von γ -Aluminiumoxid kann als Ligandenaustausch von NH_3 durch Al-O^- (siehe Abb. 6.2) beschrieben werden und beruht im wesentlichen auf Coulomb-Wechselwirkungen (zur Wechselwirkung von Platinsalzen mit Trägeroxiden siehe Kapitel 4.1.3). Bezüglich der geometrischen Anordnung der Koordinationspolyeder kann in diesem Zusammenhang keine Aussage getroffen werden.

Die Prekursorlösung von PtR ist mit einem pH-Wert von 10 basisch. Beim Ansäuern dieser Lösung bildet sich bei einem pH-Wert von 8,7 ein weißer, kolloidaler Niederschlag von $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. Dieses Gemisch wurde mit der EXAFS-Methode untersucht, um eine eventuelle Veränderung der Pt-O Koordinationsgeometrie nachweisen zu können. Der Vergleich der Werte für die Lösung und den kolloidalen Zustand zeigt keinen signifikanten Unterschied.

6.2 Oxidationszustand von Platin während Trocknung, Kalzinierung und Reduktion

Für den Precursor PTH wurde der XANES-Bereich während der Trocknung, Kalzinierung und Reduktion quantitativ bestimmt (siehe Abb. 6.3). Die Proben frisch adsorbiert, 120°C und 120°C 16 h besitzen mit rund 13,3 eV einen Pt²⁺-ähnlichen Valenzzustand. Die Proben unterscheiden sich um ±0,1 eV voneinander; somit sind während dieser thermischen Behandlung hinsichtlich des Platinvalenzzustandes keine Veränderungen zu beobachten. Die Werte der White-Line-Fläche für diese Proben ist um ca. 1 eV höher als der der Referenz [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂. Dies kann mit der Platinsalz-Trägeroxid-Wechselwirkung begründet werden. Die Probe 300°C zeigt einen deutlichen Anstieg der White-Line-Fläche auf 18,6 eV; der Oxidationszustand von Platin wird erhöht. Der Precursor PTH als Reinsubstanz zersetzt sich bei 262°C (siehe Kapitel 4.2.2). Mit der in situ Messung des XANES-Bereichs wird ab einer Temperatur von 268°C die Zunahme der White-Line-Fläche beobachtet (siehe Kapitel 4.2.2). Somit kann ex situ und in situ mit der Zersetzung des Precursors die Oxidation des Platins nachgewiesen werden. Während der vierstündigen isothermen Phase bei 300°C wird das Platin weiter oxidiert, die White-Line-Fläche beträgt dann 20 eV. Durch reduzierende Behandlung der Proben (500°C) findet eine starke Abnahme der White-Line-Fläche auf 12,7 eV statt. Dieser Wert entspricht nahezu der White-Line-Fläche der Pt²⁺-Referenz. Nach zweistündiger Reduktion beträgt die White-Line-Fläche 13,6 eV.

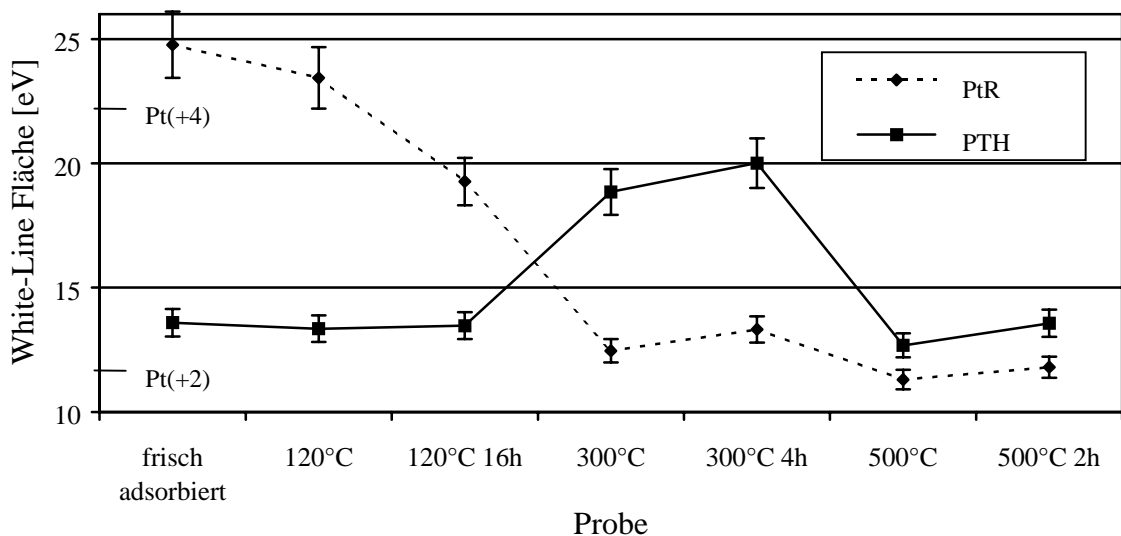


Abb. 6.3 XANES: Einfluß der thermischen Behandlung auf den Valenzzustand (Sprühverfahren, 3 Gew.-%, PTH und PtR)

Der Vergleich der Prekursoren PtR und PTH verdeutlicht das unterschiedliche Zersetzungsverhalten. Bei PtR findet bis 300°C eine Reduktion, bei PTH eine Oxidation des Platins statt. Beide Proben werden während der vierstündigen isothermen Phase bei 300°C oxidiert. Die Reduktion führt bei PTH zu einer starken Verringerung der White-Line-Fläche auf 12,7 eV, bei PtR ist ebenfalls eine Verringerung der White-Line-Fläche auf 11,3 eV zu beobachten. Korreliert man eine geringe White-Line-Fläche mit einem zunehmenden metallischen Charakter (Besetzung des 5d-Zustands), dann besitzt die PtR-Probe nach der Reduktion einen höheren metallischen Charakter. Dieser Zusammenhang lässt sich anhand der EXAFS-Auswertung belegen (siehe Kapitel 6.3).

6.3 Untersuchung der Nahordnung während Trocknung, Kalzinierung und Reduktion

Die XANES-Untersuchungen zeigen die Oxidation des Platins während der Kalzinierung. Dies wird auch durch die Quantifizierung des EXAFS-Bereiches von ex situ hergestellten Proben bestätigt (siehe Tab. 6.2). Während der Temperaturerhöhung von 120 auf 300°C steigt die mittlere Platin-Sauerstoffkoordination um 0,5 und während der vierstündigen isothermen Phase nochmals um 0,5. Die Reduktion führt zu einer wesentlichen Verringerung der mittleren Platin-Sauerstoffkoordination von $N_{\text{PtO1}} = 4,5(7)$ (nach der Kalzinierung) zu $N_{\text{PtO1}} = 2,5(5)$ (Beginn der Reduktion). Während der zweistündigen Reduktion ist keine signifikante Veränderung der Probe hinsichtlich des Sauerstoff-Rückstreuers nachzuweisen.

Tab. 6.2 Strukturelle Parameter der EXAFS nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PTH)

Probe	N_{PtO1}	$d_{\text{PtO1}} [\text{Å}]$	$\sigma^2_{\text{PtO1}} [\text{Å}^2]$
frisch adsorbiert	$3,5 \pm 0,8$	$2,02 \pm 0,02$	$3,1 \pm 2,4$
120°C	$3,5 \pm 0,7$	$2,02 \pm 0,02$	$3,0 \pm 2,0$
120°C 16 h	$3,5 \pm 0,7$	$2,02 \pm 0,02$	$2,9 \pm 2,0$
300°C	$4,0 \pm 0,6$	$2,01 \pm 0,01$	$3,4 \pm 1,6$
300°C 4 h	$4,5 \pm 0,7$	$2,01 \pm 0,01$	$3,1 \pm 1,5$
500°C	$2,5 \pm 0,5$	$2,03 \pm 0,02$	$6,0 \pm 2,7$
500°C 2 h	$2,8 \pm 0,6$	$2,02 \pm 0,02$	$5,2 \pm 2,5$

Der Platin-Sauerstoffabstand ist während der gesamten thermischen Behandlung nahezu konstant. Auffällig ist der hohe Grad der statischen Ordnung (ausgedrückt durch σ^2_{PtO1}) während der Trocknung und Kalzinierung. Nach reduzierender Behandlung der kalzinierten Proben steigt der Debye-Waller Faktor erheblich an. Erstaunlicherweise wird bei PTH zu Beginn (500°C) und gegen Ende (500°C 2 h) der Reduktion keine Platin-Platin-Wechselwirkung nachgewiesen; dies steht im krassen Gegensatz zum Prekursor PtR (siehe Tab. 5.2). Somit liegt das Platin selbst nach der Reduktion oxidisch auf dem Trägeroxid vor.

Die EXAFS-Auswertung der Proben, frisch adsorbiert, 120°C, 120°C 16 h, 300°C, 300°C 4 h, 500°C und 500°C 2 h vom System PTN auf Aluminiumoxid sind im Anhang XIII tabellarisch dargestellt. Unter Berücksichtigung des Fehlers der mittleren Platin-Stickstoff- bzw. Platin-Sauerstoffkoordination, können im Vergleich zum Prekursor PTH keine Unterschiede festgestellt werden.

6.4 Aktivitätsmessungen

Mit dem Prekursor PTH wurden Katalysatoren mit einer Edelmetallbeladung von 1,5, 3 und 10 Gew.-% Platin mit dem Sprühverfahren hergestellt. Die Aktivität wurde anhand der CO *lo*-Temperatur ermittelt. Man unterscheidet dabei eine kalzinierende und eine reduzierende (die Katalysatoren wurden kalziniert und anschließend reduziert) Vorbehandlung. Diese Ergebnisse werden mit Aktivitäten der auf PtR basierenden Katalysatoren verglichen und sind in Tabelle 6.3 dargestellt.

Tab. 6.3 CO *lo*-Temperatur nach Kalzinierung und Reduktion als Funktion der Edelmetallbeladung und Prekursor (Sprühverfahren, PTH, PtR, 1,5, 3 und 10 Gew.-% Pt)

Platinbeladung [Gew.-%]	CO <i>lo</i> -Temperatur [°C]			
	PTH kalziniert	PTH reduziert	PtR kalziniert	PtR reduziert
1,5 Gew.-%	200	170	159	151
3 Gew.-%	170	152	133	104
10 Gew.-%	162	151	153	126

Der Prekursor PtR besitzt im Vergleich zu PTH für alle Edelmetallbeladungen, bei kalzinierender und reduzierender Vorbehandlung die niedrigere *lo*-Temperatur. Bei

Verwendung des Prekursors PTH haben die lediglich kalzinierten Katalysatoren im Vergleich zu den reduzierten Katalysatoren eine höhere l_0 -Temperatur. Dieser Trend konnte bereits bei dem Prekursor PtR für die Herstellungsverfahren Injektion und Sprühen nachgewiesen werden. Die Differenz der l_0 -Temperatur (Δl_0) von kalzinierender und reduzierender Vorbehandlung sinkt mit der Edelmetallbeladung: $\Delta l_0(1,5 \text{ Gew.-% Pt}) = 30^\circ\text{C}$, $\Delta l_0(3 \text{ Gew.-% Pt}) = 18^\circ\text{C}$ und $\Delta l_0(10 \text{ Gew.-% Pt}) = 11^\circ\text{C}$. Die l_0 -Temperaturen zeigen auch für PTH eine Abhängigkeit von der Edelmetallbeladung: Die 100 g ft^{-3} Katalysatoren ($=3$ und 10 Gew.-% Pt) haben eine niedrigere l_0 -Temperatur als der 50 g ft^{-3} ($=1,5 \text{ Gew.-% Pt}$) Katalysator. Die l_0 -Temperaturen der 3 und 10 Gew.-% Katalysatoren unterscheiden sich kaum voneinander.

7 Thermische Alterung der Katalysatoren

Die mit dem Prekursor PtR durch Sprüh- und Injektionsverfahren hergestellten Katalysatoren wurden an Luft thermisch gealtert. Mit der Röntgenabsorption (in situ XANES-Ofenmessung, EXAFS von ex situ hergestellten Proben) wird der Temperaturbereich bestimmt, in welchem die Agglomeration der Platinkristallite auf der Trägeroxidoberfläche einsetzt. Die Alterung der mit PtR und PTH hergestellten Katalysatoren wurde zeitabhängig im Bereich von 1 bis 100 Stunden an Luft bei einer Temperatur von 750°C untersucht und anschließend deren Aktivität bestimmt. Zusätzlich wurde die Platinpartikelgröße dieser Katalysatorpulver mit CO-Chemisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelt.

7.1 XANES: Übergang vom kalzinierten bzw. reduzierten in den gealterten Zustand

Die kalzinierten und reduzierten Katalysatoren die mit PtR hergestellt wurden (siehe Kapitel 5), haben Platincluster im Größenbereich von 3 bis 5 nm. Bei der thermischen Alterung der Katalysatoren findet ein Wachstum der Platincluster statt und gleichzeitig steigt der metallische Charakter des Platins. Es ist somit zu erwarten, daß im Temperaturbereich dieses Clusterwachstums eine Verringerung der White-Line-Fläche zu beobachten ist. Um diesen Temperaturbereich zu bestimmen, wurde mit einer in situ Ofenmessung der XANES-Bereich der Platin L_{III} -Kante untersucht (siehe Abb. 7.1). Es wurden Katalysatorpulver 3 Gew.-% Platinbeladung nach dem Injektionsverfahren mit PtR als Prekursor hergestellt. Hierbei wird die Vorbehandlung:

- a) Kalzinierung (300°C 4 h)
- b) Reduktion (300°C 4 h + 500°C 2 h)

verglichen. Die beiden Pulver wurden anschließend mit $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 650°C erhitzt und noch 40 min isotherm bei hoher Temperatur gemessen. Beim Vergleich der Spektren ist zu berücksichtigen, daß für jede Vorbehandlungsform eine separate Meßreihe durchgeführt wurde und lediglich die Spektrendarstellung kombiniert ist.

Bis zu einer Temperatur von ca. 500°C ist für beide Vorbehandlungsmethoden keine signifikante Veränderung der White-Line zu beobachten. Im Temperaturbereich von 500 bis 650°C findet eine sukzessive Verringerung der White-Line-Fläche statt, die ab einer Temperatur von ca. 600°C verstärkt wird.

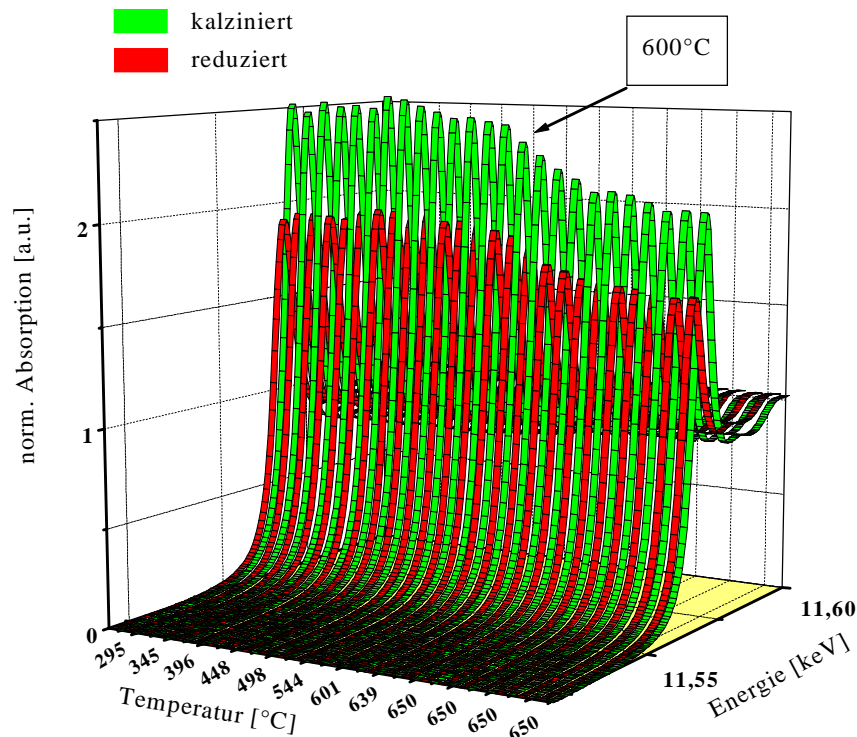


Abb. 7.1 In situ Ofenmessung der XANES (Pt L_{III}) bei kalzinierender (grün) und reduzierender (rot) Vorbehandlung (260-650°C, 5°C min⁻¹, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren, PtR)

Nach Erreichen von 650°C und bei ca. 25 min isothermen Bedingungen ist keine wesentliche Verringerung der White-Line-Fläche mehr zu beobachten. Dieser Zusammenhang wird sowohl bei kalzinierender als auch reduzierender Vorbehandlung beobachtet. Hieraus läßt sich schließen, daß im Temperaturbereich 500 bis 600°C der metallische Charakter von Platin steigt (Partikelwachstum). Die Zunahme des metallischen Charakters ist dabei unabhängig von der jeweiligen Art der Vorbehandlung.

7.2 EXAFS-Experimente zur Alterung von reduzierten Katalysatoren: Vergleich von Injektions- und Sprühverfahren

Die Untersuchung des XANES-Bereichs mit einer Ofenmessung zeigt die Zunahme des metallischen Charakters im Bereich 500 bis 600°C (siehe Abb. 7.1). Um diesen Übergang mit einer Zunahme der Platin-Platin-Wechselwirkung zu korrelieren, wurden reduzierte Katalysatoren (Injektionsverfahren und Sprühverfahren, PtR, 3 Gew.-% Pt) bei 400°C, 500°C und 600°C zwei Stunden an Luft gealtert. Exemplarisch sind die fouriertransformierten Spektren der mittels Injektionsverfahren hergestellten Proben in Abb. 7.2 dargestellt. Die Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen für die Proben des Sprüh- und Injektionsverfahrens sind in Tabelle 7.1 dargestellt.

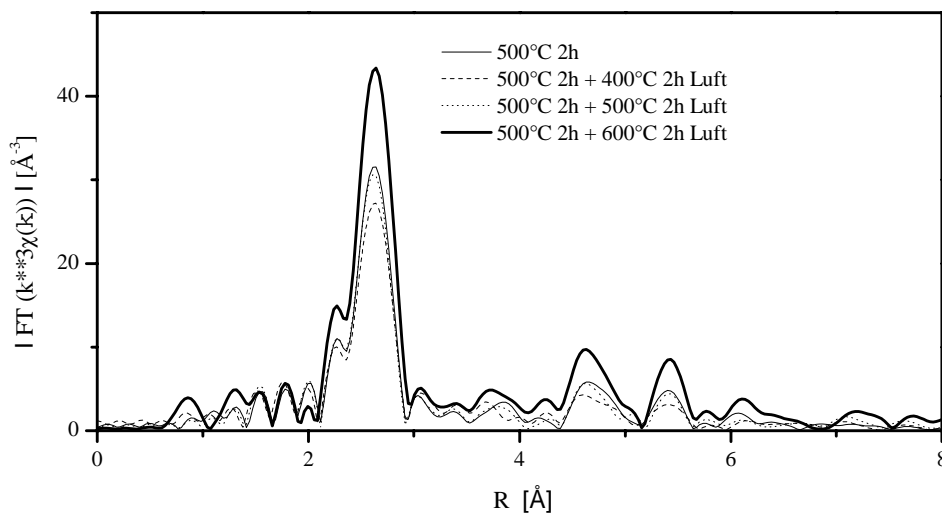


Abb. 7.2 Fouriertransformierte der reduzierten, sowie der reduziert bei 400°C, 500°C und 600°C jeweils zwei Stunden gealterten Proben (Injektionsverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)

Die reduzierten Proben aus dem Sprühverfahren haben eine größere Platin-Platin-Wechselwirkung als die nach dem Injektionsverfahren hergestellte Probe. Hinsichtlich der Platin-Sauerstoffkoordination unterscheiden sich die Herstellungsverfahren nicht. Auch nach 400°C, 500°C und 600°C Alterung zeigt das Injektionsverfahren eine geringere Platin-Platinkoordination als das Sprühverfahren. Die gealterten Proben haben gegenüber dem reduzierten Zustand eine in der Reihenfolge 500°C < 600°C steigende Platin-Platin-Wechselwirkung.

Tab. 7.1 EXAFS: Strukturelle Parameter nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)

Probe	N_{PtO1}	$d_{\text{PtO1}} [\text{\AA}]$	$\sigma_{\text{PtO1}}^2 [\text{\AA}^2]$	N_{Pt1}	$d_{\text{Pt1}} [\text{\AA}]$	$\sigma_{\text{Pt1}}^2 [\text{\AA}^2]$
Injektion reduziert	$1,9 \pm 0,4$	$2,00 \pm 0,01$	$5,3 \pm 2,4$	$3,7 \pm 0,3$	$2,774 \pm 0,001$	$1,8 \pm 0,2$
Injektion 400°C	$2,7 \pm 0,6$	$2,001 \pm 0,009$	$4,5 \pm 1,4$	$3,7 \pm 0,3$	$2,771 \pm 0,001$	$2,1 \pm 0,2$
Injektion 500°C	$2,7 \pm 1,2$	$2,0 \pm 0,02$	$4,8 \pm 3,1$	$4,3 \pm 0,6$	$2,772 \pm 0,003$	$2,2 \pm 0,3$
Injektion 600°C	-	-	-	$7,0 \pm 1,0$	$2,769 \pm 0,003$	$1,9 \pm 0,3$
Sprühen reduziert	$1,8 \pm 1,0$	$2,01 \pm 0,02$	$7,5 \pm 5,4$	$5,0 \pm 0,4$	$2,77 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,2$
Sprühen 400°C	$1,8 \pm 0,5$	$2,01 \pm 0,01$	$5,2 \pm 2,2$	$4,2 \pm 0,3$	$2,767 \pm 0,002$	$2,9 \pm 0,2$
Sprühen 500°C	$1,8 \pm 0,8$	$2,01 \pm 0,02$	$5,7 \pm 3,5$	$4,7 \pm 0,4$	$2,764 \pm 0,002$	$3,0 \pm 0,2$
Sprühen 600°C	-	-	-	$7,4 \pm 0,9$	$2,770 \pm 0,003$	$3,2 \pm 0,3$

- = Rückstreuer nicht nachweisbar

Die Platin-Sauerstoff-Wechselwirkung ist beim Sprühverfahren bei allen untersuchten Proben mit $N_{\text{PtO1}} = 1,8$ konstant. Beim Injektionsverfahren steigt diese gegenüber dem reduzierten Zustand von $N_{\text{PtO1}} = 1,9$ auf $N_{\text{PtO1}} = 2,7$. Bei der Probe 600°C ist für beide Herstellungsverfahren keine Platin-Sauerstoff-Wechselwirkung nachweisbar. Das Wachstum des metallischen Platinkerns ist zu diesem Zeitpunkt so weit fortgeschritten, daß adsorbierter Sauerstoff bzw. eine möglicherweise vorhandene Oxidschicht nicht mehr nachweisbar ist.

Der Vergleich der Ergebnisse der in situ Ofenmessung (s. Abb. 7.1) und der EXAFS-Auswertung (Tab. 7.1) zeigt, daß in einem Temperaturbereich von 500 bis 600°C die Abnahme der White-Line-Intensität mit der Zunahme der mittleren Platin-Platin Koordinationszahl sowie der Abnahme der Platin-Sauerstoff-Wechselwirkung verknüpft ist und auf diese Weise das Kristallitwachstum von Platin beschrieben wird. Die Oxidation von Platin durch Sauerstoff findet lediglich in einer dünnen Oberflächenschicht des Platinpartikels statt und hat aufgrund der geringen Wichtung keinen Einfluß auf die White-Line-Fläche.

Die Partikelgröße wird anhand der Strukturparameter aus der EXAFS-Auswertung mit dem Kern-Schale-Modell berechnet. Die Werte für den Gesamtdurchmesser, den Metallkerndurchmesser und die Dicke der Oxidschicht sind in Tabelle 7.2 dargestellt.

Tab. 7.2 Berechnete Partikelgrößen aus den mittleren Koordinationszahlen N_{Pt} und N_{PtO_1} für Injektions- und Sprühverfahren anhand des Kern-Schale-Modells für die thermische Behandlung: reduziert, 400°C, 500°C und 600°C (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)

Probe	Partikel-Durchmesser [\AA]	Durchmesser metallischer Kern [\AA]	Dicke der Oxidschicht [\AA]
Injektion	17,5	13,1	2,1
Injektion 400°C	24,4	16,6	3,9
Injektion 500°C	31,1	21,3	4,9
Sprühen	23,6	18,1	2,7
Sprühen 400°C	19	14,5	2,3
Sprühen 500°C	21,5	16,6	2,5

Bei den mit dem Injektionsverfahren hergestellten Katalysatoren steigt die Partikelgröße mit zunehmender Temperatur der thermischen Behandlung. Dies ist auf den steigenden Durchmesser des metallischen Kerns und die steigende Oxidschichtdicke zurückzuführen. Beim Vergleich der Partikelgröße der mit dem Sprühverfahren hergestellten Katalysatoren mit denen mittels Injektionsverfahren hergestellten Proben weisen nach einer thermischen Behandlung von 400 und 500°C die letztgenannten die größeren Partikeldurchmesser auf. Dies ist ein Effekt der wesentlich größeren Platin-Sauerstoffkoordination (siehe Tab. 7.1) von $N_{PtO_1} = 2,7$ (Injektionsverfahren) im Vergleich zu $N_{PtO_1} = 1,8$ (Sprühverfahren). Bei den mittels Sprühverfahren hergestellten Proben ist die Platin-Sauerstoffkoordination mit $N_{PtO_1} = 1,8$ konstant. Die Platin-Platinkoordination wird mit $N_{Pt} = 5,0$ bzw. 4,2 und 4,7 berechnet. Bei Anwendung des Kern-Schale-Modells wird trotz konstantem N_{PtO_1} eine unterschiedliche Dicke der Oxidschicht berechnet. Dieser Zusammenhang resultiert aus der Verknüpfung von Gl. 5.1 und 5.2.

7.3 Charakterisierung der hochtemperaturgealterten Katalysatoren mit Röntgenabsorption

Die Katalysatorpulver (PtR, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren) mit reduzierender bzw. kalzinierender Vorbehandlung wurden bei 750°C im Zeitraum von 1 bis 100 Stunden gealtert und anschließend der XANES- und EXAFS-Bereich quantitativ ausgewertet. In diesem Zusammenhang wird die Anwendbarkeit der Röntgenabsorptionsspektroskopie auf Edelmetallpartikelgrößen über 10 nm diskutiert. Ergänzend wird die Partikel- bzw. Kristallitgröße nach dieser Hochtemperaturalterung mit CO-Chemisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Dazu werden die Katalysatorsysteme PtR/Injektionsverfahren, PtR/Sprühverfahren und PTH/Sprühverfahren aus Abschnitt 5 und 6 verglichen. Abschließend wird zusätzlich noch die Aktivität dieser Katalysatoren nach Alterung bestimmt.

XANES der gealterten Katalysatoren

In Abschnitt 7.1 wird von Katalysatoren, die mit dem Injektionsverfahren hergestellt wurden, nach kalzinierender und reduzierender Vorbehandlung, im Temperaturbereich von 500 bis 650°C eine deutliche Abnahme der White-Line-Fläche beobachtet. Um die Veränderung der White-Line-Fläche nach einer Hochtemperaturalterung zu untersuchen, wurden diese Katalysatoren bei 750°C im Zeitraum 1 bis 100 Stunden thermisch gealtert. Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen werden bei Betrachtung des XANES-Bereichs der Pt L_{III} -Kante Informationen über den Valenzzustand des Platins gewonnen (siehe Abb. 7.3). Neben den gealterten Proben ist als Referenz der XANES-Bereich von Platinfolie dargestellt.

Sowohl bei kalzinierender als auch reduzierender thermischer Vorbehandlung sinkt die White-Line-Fläche mit steigender Alterungsdauer. Die Platinpartikel haben bereits nach 1 h Alterungsdauer im Vergleich zum kalzinierten (20,1 eV) oder reduzierten (13,75 eV) Zustand einen stark metallischen Charakter, der mit zunehmender Alterungsdauer weiter steigt (= White-Line-Fläche sinkt).

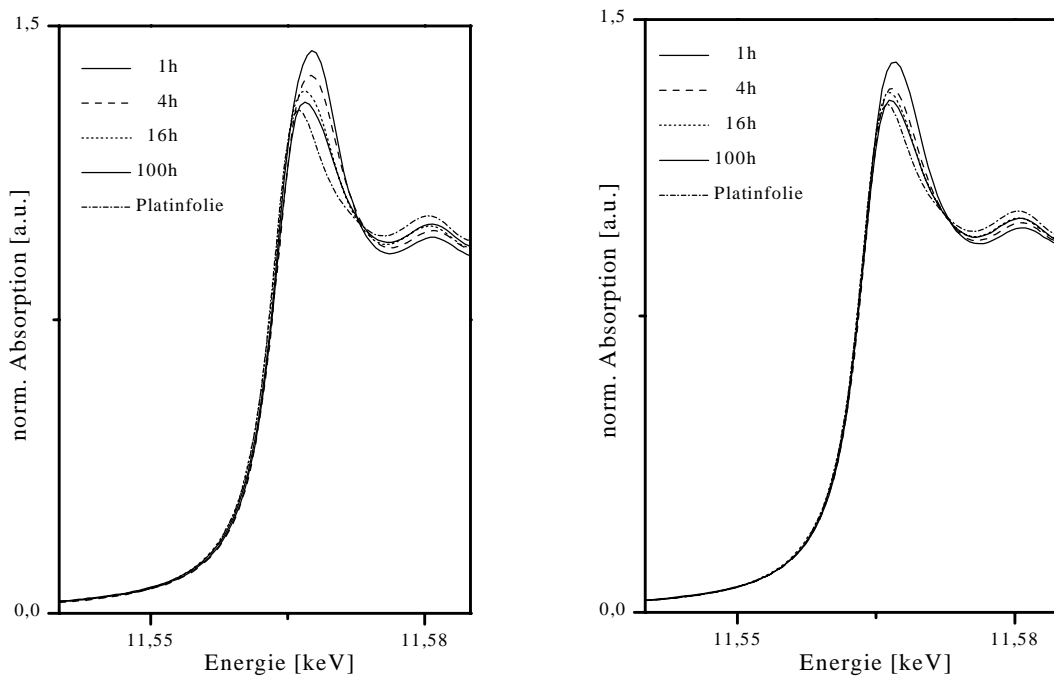


Abb. 7.3 XANES der Pt L_{III} -Kante von kalziniert (links) und reduziert (rechts) gealterten Katalysatoren (750°C, Luft, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren)

Die White-Line-Fläche der Katalysatoren mit reduzierender Vorbehandlung verringert sich durch die Alterung von 11,0 eV (1 h) auf 9,8 eV (100 h) und bei kalzinierender Vorbehandlung von 11,5 eV (1 h) auf 10,0 eV (100 h). Der Unterschied bezüglich der kalzinierenden oder reduzierenden Vorbehandlung ist nicht signifikant. Die White-Line-Fläche der Platinfolie beträgt im Vergleich hierzu 9,6 eV.

EXAFS der gealterten Katalysatoren

Nachfolgend werden die EXAFS-Ergebnisse der bei 750°C gealterten Proben (PtR, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren) vorgestellt. Exemplarisch sind die Fouriertransformierten der reduzierten und gealterten Proben sowie von Platinfolie in Abb. 7.4 dargestellt. Die Ergebnisse der EXAFS-Anpassung sind in Tabelle 7.3 zusammengefaßt. Es besteht eine gute Übereinstimmung der gealterten Katalysatoren mit bulk-Platin. Es ist mit steigender Alterungsdauer eine deutliche Zunahme von $|FT(k^3\chi(k))|$ und somit der mittleren Platin-Platinkoordination zu beobachten.

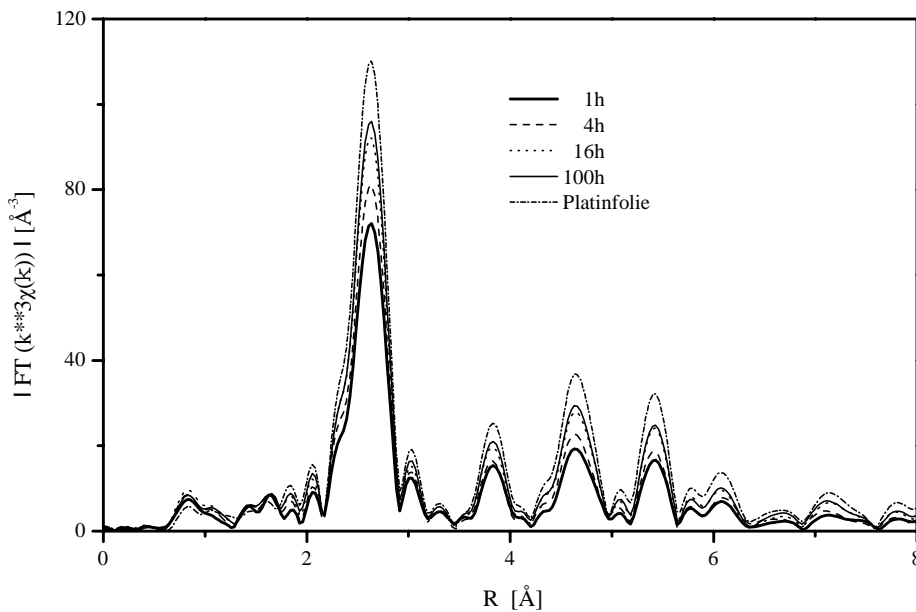


Abb. 7.4 Fouriertransformierte der reduzierten und gealterten Proben
($T = 750^{\circ}\text{C}$, Luft, Injektionsverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR)

Die Ergebnisse der Verfeinerung der Strukturparameter (siehe Tabelle 7.3) zeigen für kalzinierende und reduzierende Vorbehandlung steigende N_{Pt1} , N_{Pt2} und N_{Pt3} bei zunehmender Alterungsdauer (die Ergebnisse der Anpassung der dritten Pt-Schale sind im Anhang XIV und XV dargestellt). Vergleicht man N_{Pt} , d_{Pt} und σ_{Pt1}^2 bezüglich der thermischen Vorbehandlung Kalzinierung oder Reduktion, so ist kein signifikanter Unterschied festzustellen. Der Debye-Waller Faktor läßt für alle drei Schalen auf eine hohe statistische Ordnung schließen. Die berechneten Abstände von erster, zweiter und dritter Koordinationsschale zum Zentralatom stimmen gut mit den kristallographischen Daten überein (siehe Anhang VIII). Die Berechnung der Partikelgröße aus der mittleren Koordinationszahl der ersten Platinschale ergibt im Falle von $N_{\text{Pt1}} = 8,2$ (= reduziert + 1 h Alterung) einen Partikeldurchmesser von 1,8 nm, sowie im Falle von $N_{\text{Pt1}} = 10,5$ (= reduziert + 100 h Alterung) einen Partikeldurchmesser von 4,4 nm. Im Vergleich hierzu zeigen die Ergebnisse der CO-Chemisorption, XRD- und TEM-Untersuchung Partikelgrößen von über 10 nm (siehe Kapitel 7.4).

Tab. 7.3 Ergebnisse der Anpassung der ersten und zweiten Schale der Fouriertransformierten von gealterten Katalysatoren (T = 750°C, Luft, Herstellungsverfahren: Injektion, PtR), sowie von Platinfolie

reduziert + Alterung [h]	N_{Pt1}	d_{Pt1} [Å]	σ_{Pt1}^2 [*10 ⁻³ Å ²]	N_{Pt2}	d_{Pt2} [Å]	σ_{Pt2}^2 [*10 ⁻³ Å ²]
1	8,2 ± 1,0	2,773 ± 0,003	2,4 ± 0,3	5,2 ± 3,5	3,93 ± 0,01	3,9 ± 1,6
4	9,4 ± 1,2	2,773 ± 0,003	2,5 ± 0,3	6,4 ± 4,3	3,93 ± 0,01	4,1 ± 1,6
16	10,3 ± 1,4	2,773 ± 0,003	2,4 ± 0,3	6,9 ± 4,9	3,93 ± 0,01	3,9 ± 1,7
100	10,5 ± 1,4	2,774 ± 0,003	2,4 ± 0,3	6,8 ± 4,9	3,93 ± 0,01	3,8 ± 1,7
kalziniert + Alterung [h]	N_{Pt1}	d_{Pt1} [Å]	σ_{Pt1}^2 [*10 ⁻³ Å ²]	N_{Pt2}	d_{Pt2} [Å]	σ_{Pt2}^2 [*10 ⁻³ Å ²]
1	8,5 ± 1,2	2,774 ± 0,003	2,5 ± 0,3	3,8 ± 3,0	3,91 ± 0,01	2,4 ± 1,8
4	8,8 ± 1,2	2,773 ± 0,003	2,4 ± 0,3	4,8 ± 3,7	3,91 ± 0,01	3,5 ± 1,8
16	9,7 ± 1,4	2,775 ± 0,003	2,3 ± 0,3	5,5 ± 4,2	3,93 ± 0,01	3,3 ± 1,8
100	10,0 ± 1,4	2,775 ± 0,003	2,4 ± 0,3	6,1 ± 4,4	3,93 ± 0,01	3,6 ± 1,7
Platinfolie	11,7 ± 1,8	2,774 ± 0,003	2,3 ± 0,3	8,4 ± 6,3	3,93 ± 0,01	3,7 ± 1,7

Für die Bestimmung von Partikeln größer als 10 nm ist die Methode der Röntgenabsorptionsspektroskopie ungeeignet. Der Anteil an Oberflächenatomen nimmt bei Partikeln ab einem Größenbereich von 4 bis 5 nm stark ab und die mittlere Koordinationszahl konvergiert an den theoretischen Maximalwert.

Es wird für keine der gealterten Proben eine Platin-Sauerstoff-Wechselwirkung nachgewiesen. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß nach der Alterung keine röntgenamorphe Platinoxidphase vorliegt und daß physisorbierter oder chemisorbierter Sauerstoff aus der Luft, sowie die mögliche Platin-Sauerstoff-Wechselwirkung über das Trägeroxid, bei einer Kristallitgröße von über 10 nm mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie nicht mehr erfaßt werden kann. Dafür ist das Verhältnis der Oberflächen- zu Volumenatomen von Platin zu klein. Die Anwesenheit von chemisorbiertem Sauerstoff aus der Luft muß in Betracht gezogen werden. Sauerstoff hat eine hohe Neigung an Platin zu adsorbieren [Jackson 93] und hat bei 25°C die gleiche Tendenz an Platin(111)-Oberflächen zu adsorbieren wie Kohlenmonoxid. Es findet lediglich eine verbrückende Adsorption statt [Norton 81], was durch das Verhältnis von adsorbiertem Sauerstoff zu Kohlenmonoxid von 0,53 beschrieben wird.

7.4 Untersuchung der Partikel- und Kristallitgröße nach Hochtemperaturalterung

Mit Hilfe von XRD (mittlerer Kristallitdurchmesser) und der CO-Chemisorption (mittlerer Partikeldurchmesser) wurde die Platinpartikelgröße der in Abschnitt 5 und 6 beschriebenen Katalysatorsysteme nach thermischer Alterung an Luft bei 750°C im Zeitraum 1 h, 2 h, 4 h, 16 h und 100 h bestimmt. Die Ermittlung der mittleren Kristallitgröße der lediglich reduzierten und ungealterten Katalysatoren ist mittels Röntgenbeugung aufgrund einer zu geringen Intensität des (111)-Reflexes nicht möglich. Um ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen bei den drei Edelmetallbeladungen 1,5, 3 und 10 Gew.-% Platin für unterschiedliche Kristallitgrößen zu erhalten, wurde eine Regressionsfunktion vom mittleren Fehler des Mittelwertes y_K [Papula 90] als Funktion der Kristallitgröße bestimmt. Dazu wurde jede bei 750°C und 1 h, 2 h, 4 h, 16 h und 100 h gealterte Probe viermal neu präpariert, röntgenographisch vermessen und aus der Halbwertsbreite die mittlere Kristallitgröße berechnet. Aus den vier Werten wird der arithmetische Mittelwert und anschließend der mittlere Fehler des Mittelwertes bestimmt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind im Anhang X dargestellt. Die Werte der Proben mit 1,5 Gew.% Pt werden mit einem Polynom erster Ordnung (siehe Gl. 7.1) und der Proben mit 3 und 10 Gew.% Pt mit Polynomen zweiter Ordnung (siehe Gl. 7.2 und 7.3) hinreichend angepaßt.

$$1,5 \text{ Gew.-% Pt:} \quad y_K = 0,1034L - 1,1606 \quad (7.1)$$

$$3 \text{ Gew.-% Pt:} \quad y_K = 0,0021L^2 - 0,0268L + 0,1398 \quad (7.2)$$

$$10 \text{ Gew.-% Pt:} \quad y_K = 0,0024L^2 - 0,0331L + 0,125 \quad (7.3)$$

In Abbildung 7.5 sind die XRD-Ergebnisse der reduzierten und anschließend gealterten Katalysatoren dargestellt. Zur übersichtlicheren Darstellung sind die Achsen logarithmisch skaliert und die Datenpunkte durch Linien verknüpft. In Abschnitt 5.4 wird die Platinpartikelgröße nach der Reduktion der Katalysatorproben mittels TEM und CO-Chemisorption mit einem Wert von 3 bis 5 nm bestimmt. Bereits nach einstündiger Alterung bei 750°C steigt diese auf ca. 10 nm im Falle der PtR-Katalysatoren und auf ca. 17 nm für den PTH-Katalysator. Der Katalysator „Sprühverfahren/PTH“ hat im gesamten Alterungszeitraum die größten Platinpartikel. Dieses Ergebnis wird mit CO-Chemisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen. Im Zeitraum von 1 bis 4 Stunden unterscheiden sich die Partikelgrößen von PtR (Sprüh- und Injektionsverfahren) nicht signifikant (Röntgenpulverdiffraktometrie).

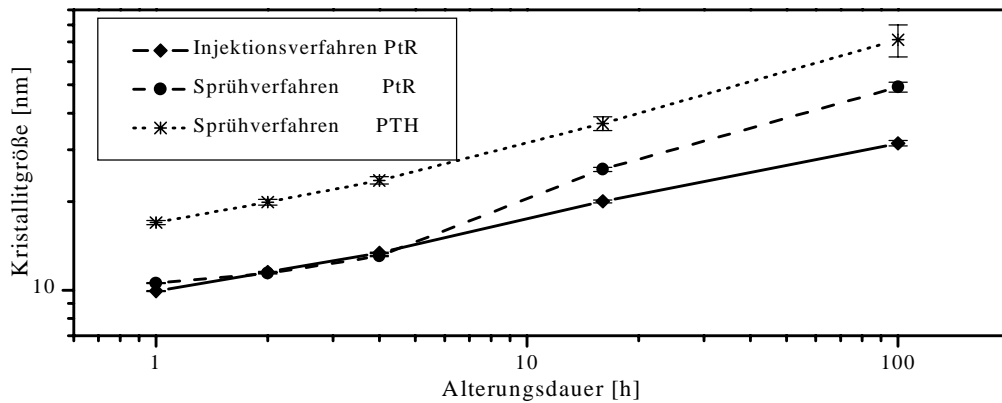


Abb. 7.5 Platinkristallitgröße (Röntgenpulverdiffraktometrie) nach Alterung (Vorbehandlung: Reduktion, 3 Gew.-% Pt, 750°C, Luft)
 a) Vergleich von Sprüh- und Injektionsverfahren (PtR)
 b) Vergleich von PTH und PtR (Sprühverfahren)

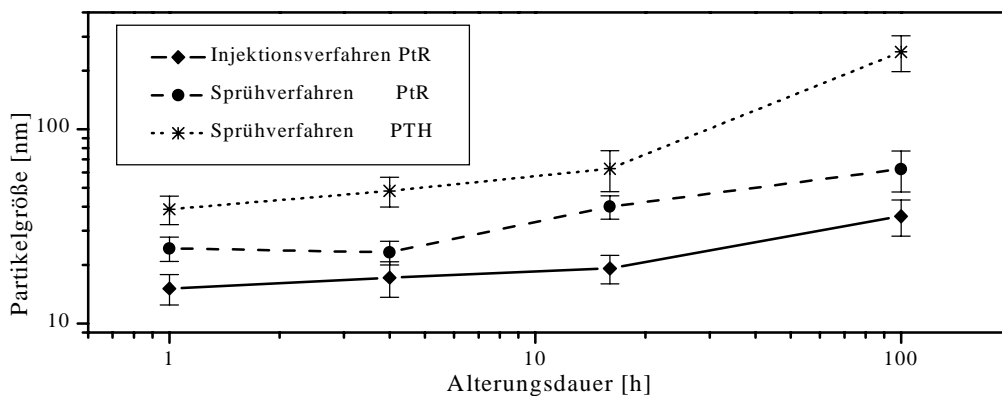


Abb. 7.6 Platin-Partikelgröße aus CO-Chemisorption nach Alterung (Vorbehandlung: Reduktion, 3 Gew.-% Pt, 750°C, Luft)
 a) Vergleich von Sprüh- und Injektionsverfahren (PtR)
 b) Vergleich von PTH und PtR (Sprühverfahren)

Nach 16 und 100 Stunden Alterung ist mit CO-Chemisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie eine steigende Partikelgröße in der Reihenfolge PtR Injektionsverfahren < PtR Sprühverfahren < PTH Sprühverfahren zu beobachten. Im Vergleich zur XRD-Methode liefert die CO-Chemisorption größere Werte für die Partikelgröße. Vermutlich adsorbiert das Kohlenmonoxid nicht an alle Platinpartikel bzw. an die gesamte zur Verfügung stehende Platinoberfläche auf dem Katalysator.

Hierfür können folgende Gründe diskutiert werden:

- das Platinpartikel wird partiell von der Trägeroxid-Pore eingeschlossen (siehe Abb. 7.7): Der mittlere Porendurchmesser des γ -Aluminiumoxids beträgt zwischen 6,8 nm (ungealtert) und 8,2 nm (100 Stunden 750°C Alterung) und liegt damit im Größenbereich der Platinpartikel.
- die Form der Platinpartikel weicht von einer sphärischen Partikelmorphologie ab (siehe Abb. 7.7 und 5.11)
- das CO/N₂-Gemisch durchströmt nicht optimal die Pulverschüttung; es bilden sich in der Pulverschüttung Kanäle aus, durch die das Gas mit geringerem Widerstand strömt, die verbleibenden Bereiche der Pulverschüttung werden in vermindert Maße oder überhaupt nicht durchströmt.

Ein weiterer Grund für die abweichenden Werte ist die möglicherweise verbrückende Chemisorption des CO-Moleküls an Platin [Kappers 93].

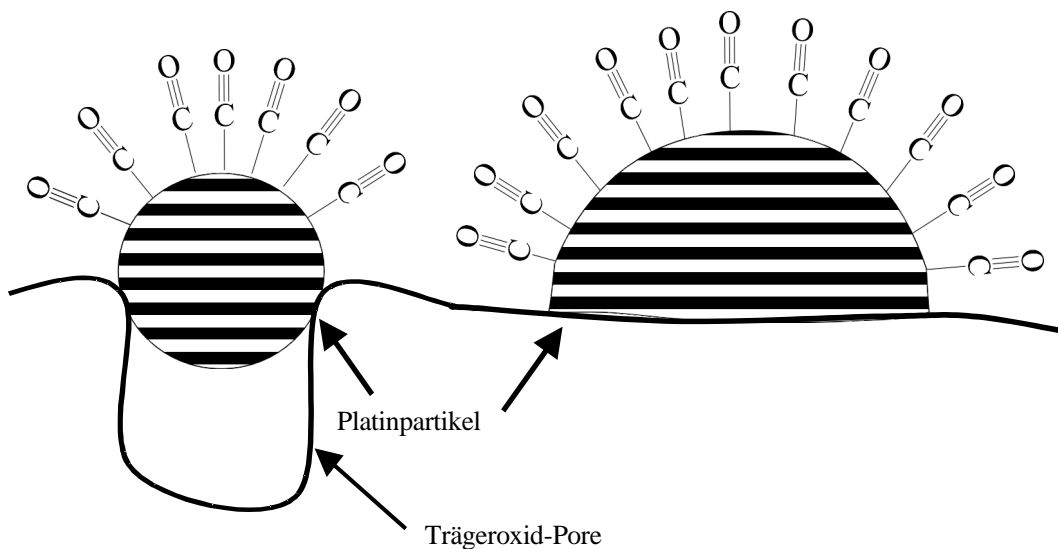


Abb. 7.7 Schematische Darstellung eines Platinpartikels (partuell durch Trägeroxid Pore eingeschlossen bzw. abgeflachte Partikelmorphologie)

7.5 Aktivität der gealterten Katalysatoren

Das Herstellungsverfahren und der verwendete Prekursor haben nach Kalzinierung und Reduktion einen deutlichen Einfluß auf die Aktivität (siehe Abschnitt 5 und 6). Der Einfluß der thermischen Alterung bei 750°C an Luft bei einer Alterungsdauer von 1h, 2 h, 4 h, 16 h und 100 h auf die Aktivität wird im Folgenden untersucht und mit den Werten der kalzinierten und anschließend reduzierten Katalysatoren verglichen. Hierzu wird die CO lo-Temperatur für Katalysatoren, die nach dem Sprüh- und Injektionsverfahren mit PtR, sowie Sprühverfahren (PTH) hergestellt wurden bestimmt. Die Edelmetallbeladung beträgt für alle drei Systeme 3 Gew.-% Platin. (siehe Abb. 7.8).

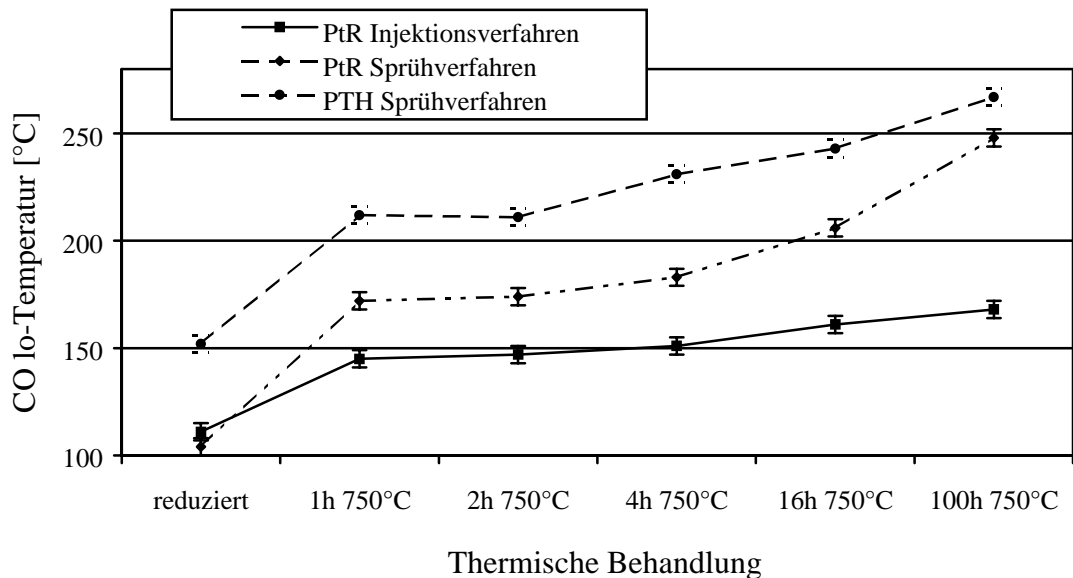


Abb. 7.8 CO lo-Temperaturen von gealterten Katalysatoren (von 1 h, 2 h, 4 h, 16 h und 100 h an Luft, Vorbehandlung: Reduktion, 3 Gew.-% Pt.)
 a) Vergleich von Sprüh- und Injektionsverfahren (PtR)
 b) Vergleich von PTH und PtR (Sprühverfahren)

Bei allen drei Katalysatorsystemen steigt erwartungsgemäß die CO lo-Temperatur mit zunehmender Alterungsdauer an. Der Anstieg der lo-Temperatur nach einer Stunde Alterung bei 750°C beträgt 35°C (PtR, Injektionsverfahren), 70°C (PtR, Sprühverfahren) und 60°C (PTH, Sprühverfahren) gegenüber dem reduzierten Zustand. Bei der gesamten Alterungsreihe haben die Katalysatoren in dieser Reihenfolge auch die niedrigsten lo-Temperaturen. Hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit stellt das System PtR/Injektionsverfahren somit die beste Kombination dar.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von Präparationsverfahren und Art des Prekursors auf die Aktivität von Katalysatoren auf Basis von Platin/ γ -Aluminiumoxid hinsichtlich der CO 10-Temperatur mit einer für Dieselmotoren typischen Modellgaszusammensetzung untersucht. Zur strukturellen Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren wurden die Methoden Röntgenabsorptionsspektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, hochauflösende Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie, Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie, CO-Chemisorption und Stickstoffadsorption verwendet. Bei den präparierten Katalysatoren handelt es sich um Realkatalysatoren zur Nachbehandlung von Abgasen dieselmotorbetriebener Kraftfahrzeuge. Eine der wichtigsten Fragestellungen bei der Entwicklung dieser Katalysatoren ist die Konversion von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid bei möglichst tiefen Temperaturen. Ausgehend von einer thermischen Behandlung der Katalysatoren (Trocknung: 120°C 16 Stunden, Kalzinierung: 300°C 4 Stunden und Reduktion: 500°C 2 Stunden) bei der Herstellung, wurden zwei Herstellungsverfahren und zwei Edelmetallprekursoren vergleichend untersucht.

Mit Hilfe von Voruntersuchungen wurde zunächst die Beständigkeit von Trägeroxiden gegenüber thermischer Alterung bei 750°C bis zu 100 Stunden untersucht. Dabei konnte für die SiO₂-haltigen Trägeroxide die höchste Alterungsbeständigkeit nachgewiesen werden. Die spezifische Oberfläche eines reinen γ -Aluminiumoxids ist auch nach 100 Stunden Alterung bei 750°C an Luft mit 165 m²g⁻¹ ausreichend hoch. Die Alterungsuntersuchungen können somit am einfachen System Platin/ γ -Aluminiumoxid durchgeführt werden.

Ein Verfahren zum Aufbringen des Platinprekursors auf das Trägeroxid ist das sogenannte Injektionsverfahren. Hierbei wird das Trägeroxid in Wasser feinverteilt dispergiert und das Platinsalz in definierter Weise zugegeben. Es wird gezeigt, daß bei kationischen Platin-komplexen die Wechselwirkung stark vom pH-Wert und dem Trägeroxid abhängig ist. Der anionische Platinsalzkomplex des PtR adsorbiert im sauren und basischen pH-Bereich mit über 90 %. Die Hydroxylgruppendichte der Trägeroxide hat auf die Wechselwirkung keinen Einfluß.

Eine ergänzende Untersuchung ist die Einkristallstrukturbestimmung von [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂. Das Platin ist quadratisch-planar von Aminliganden umgeben und kettenförmig angeordnet. Das Hydrogencarbonat-Anion dimerisiert über Wasserstoff-

brückenbindungen. Die exotherme Zersetzung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ ist einstufig und das Zersetzungsprodukt ist kristallines Platin. Im Gegensatz hierzu zersetzt sich das PtR unter Luft vierstufig und ebenfalls exotherm. Die vierstufige Zersetzung von PtR kann auch massenspektrometrisch auf dem Trägeroxid nachgewiesen werden. Mit temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie konnte der Zersetzungsprozeß durch den Übergang vom röntgenamorphen über einen Nahordnungszustand bis hin zu nanokristallinem Platin charakterisiert werden. Durch temperaturlöste Röntgenabsorptionsspektroskopie wird anhand des XANES-Bereichs die Reduktion von Platin während der Zersetzung nachgewiesen. Dies wird sowohl für PtR als Reinsubstanz als auch für PtR auf γ -Aluminiumoxid beschrieben.

Ein Schwerpunkt der Arbeit ist die vergleichende Untersuchung der Verfahrensschritte Trocknung, Kalzinierung und Reduktion der Katalysatoren, die sowohl mit Sprühverfahren als auch mit Injektionsverfahren hergestellt wurden. Als Prekursor wurde für diese Untersuchungen ausschließlich PtR verwendet. Die mit den beiden Verfahren hergestellten Katalysatoren unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften. Der mit dem Sprühverfahren hergestellte Katalysator zeigt in einem frühen Stadium der thermischen Behandlung einen metallischen Charakter. Dieser kann durch Auswertung der XANES-Messungen und des EXFAS-Bereichs, sowie mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie hinreichend beschrieben werden. Der ausgeprägte metallische Charakter des Platins führt zu einer verbesserten Aktivität im Vergleich zu Katalysatoren, die mit dem Injektionsverfahren hergestellt wurden.

Für den Prekursor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ kann durch Auswertung der EXAFS und XANES die Oxidation von Platin während der Kalzinierung nachgewiesen werden. Selbst nach der Reduktion ist bei Verwendung dieses Salzes keine Platin-Platin-Wechselwirkung nachweisbar und somit liegt kein metallisches Platin vor. Außerdem ist die Aktivität im Vergleich zu PtR geringer.

Mit XANES wird nachgewiesen, daß im Temperaturbereich von 500 bis 600°C der metallische Charakter von Platin ansteigt. Das Verhalten in diesem Temperaturbereich ist unabhängig von einer kalzinierenden oder reduzierenden Vorbehandlung. Die Aktivität der Katalysatoren, die bei 750°C im Zeitraum 1 bis 100 Stunden gealtert wurden, ist ebenfalls vom Prekursor und Herstellungsverfahren abhängig. Durch Partikelgrößenbestimmung aus Röntgenpulvermessungen und CO-Chemisorption konnte die unterschiedliche Aktivität mit der Partikelgröße von Platin korreliert werden. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Aktivität von Oxidationskatalysatoren wesentlich vom Präparations-

verfahren und vom Platinprecursor abhängig ist. Der Zersetzungsprozeß des Precursors spielt hinsichtlich der Aktivität eine entscheidende Rolle.

Ausblick

Es besteht ein hohes Entwicklungspotential hinsichtlich der Auswahl der Edukte als auch der Präparation von Oxidationskatalysatoren. Die Übertragung auf andere Systeme der Abgasnachbehandlung bzw. Darstellung von heterogenen Katalysatoren ist prinzipiell möglich.

Mit dieser Arbeit wird die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom verwendeten Precursor und vom Präparationsverfahren gezeigt. Zur Verbesserung der Tieftemperaturaktivität sind Präparationsverfahren geeignet, welche die gezielte Herstellung von Platinpartikeln im Bereich von 2 bis 7 nm mit einer möglichst engen Partikelgrößenverteilung ermöglichen. Hierzu ist unter anderem die Methode der Mikroemulsion [Fendler 87] geeignet. [Claerbout 91] beschreibt die Herstellung von Platinpartikel im Bereich von 2 bis 14 nm mit einer engen Größenverteilung. Die hochdisperse Verteilung dieser nanokristallinen Platinpartikel auf einem Trägeroxid läßt eine hohe Aktivität bei tiefen Temperaturen erwarten. Zusätzlich könnte mit diesem Verfahren die Alterungsstabilität erhöht werden.

Die Alterungsstabilität kann außerdem durch Zulegieren von Palladium zu Platin verbessert werden. Die Zusammensetzung der Pt/Pd Katalysatoren hat hierbei einen entscheidenden Einfluß. [Barani 99] zeigt, daß die CO 10^{-5} -Temperatur von Pt/Pd Katalysatoren nach Alterung von 1 bis 100 Stunden bei 750°C an Luft nahezu unabhängig von der Alterungsdauer ist, dabei sinkt die CO 10^{-5} -Temperatur mit abnehmendem Palladiumanteil. Durch Variation der Präparationsparameter (Palladiumprecursor, Verfahren zum Aufbringen des Edelmetallkomplexes usw.) sowie der Edelmetallzusammensetzung besteht für dieses System ein hohes Entwicklungspotential.

In dieser Arbeit wird eine deutliche Abhängigkeit der Aktivität vom verwendeten Precursor nachgewiesen. Die Entwicklung neuer Edelmetallsalzprecursoren, die bereits während der Zersetzung die Reduktion des Edelmetalls ermöglichen, ist eine weitere Möglichkeit, gezielt die Katalysatoreigenschaften zu verbessern. Hierbei sollte die Präparation von organometallischen Precursoren der Platinreihe im Vordergrund stehen. So könnte mit einem geeigneten Precursor der teure Reduktionsschritt vermieden werden.

Der atmosphärische Einfluß auf die Zersetzung von Prekursoren, sowie der Reduktions- und Alterungsprozeß der Katalysatoren ließe sich mit einer EXAFS in situ Meßzelle mit variabler Temperatur sowie Gasatmosphäre beschreiben. Des weiteren ließen sich mit einer solchen Meßzelle adsorbierte Spezies auf dem Platin unter Betriebsbedingungen nachweisen. Ergänzend hierzu könnte mit einer XRD-Ofenmeßzelle der Einfluß der Gasatmosphäre auf das Phasenverhalten von Platin untersucht werden.

9 Literaturverzeichnis

- [Atoji 57] M. Atoji, J. W. Richardson, R. E. Rundle, On the Crystal Structure of the Magnus Salts $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4$,
J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 3017-3020.
- [Bandel 81] G. Bandel, C. Platte, M. Trömel, Hydroxoplatin(IV)-säure und Ammoniumhexahydroxoplatinat(IV),
Z. Anorg. Allg. Chem. **472** (1981) 5-8.
- [Barani 99] A. Barani, Charakterisierung von Platin/Palladium-Dieseloxydationskatalysatoren, *Diplomarbeit*, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt (1999).
- [Batholomew 94] C. H. Batholomew, Sintering Kinetics of supported metals: Perspectives from a generalized power law approach,
Studies, Surface and Science **88** (1994) 1-19.
- [Bazin 97] D. Bazin, D. Sayers, J. J. Rehr, C. Mottet, Numerical Simulation of the Platinum L_{III} Edge White Line Relative to Nanometer Scale Clusters,
J. Phys. Chem. **101** (1997) 5532-5336.
- [Benfield 93] R. E. Benfield, H. G. Fritsche, Exact Analytical Formulae for Mean Coordination Numbers in Clusters,
Z. Phys. **D2** (1993) 615-17.
- [Benfield 92] R. E. Benfield, Mean Coordination Numbers and the Non-Metal Transition in Clusters,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **88(8)** (1992) 1107-1110.
- [Böck 83] H. Böck, H. Günzler, IR-Spektroskopie. Weinheim, VCH, 2. Auflage (1983).
- [Brogan 98] M. S. Brogan, A. D. Brogan, A. D. Clark, R. J. Brisley, Recent Progress in NOx Trap Technology, *SAE* 980681.
- [Brown 77] M. Brown, R. E. Peierls, E. A. Stern, White Lines in X-Ray Absorption,
Phys. Rev. B **15(2)** (1977) 738-744.

- [Brunauer 40] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases,
J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 1723-1732.
- [Bünger 97] J. Bünger, Der Autoabgaskatalysator aus Sicht der Umwelt- und Arbeitsmedizin, Teil 2: Zytotoxizität und Mutagenität von Metallen der Platinreihe,
Zbl. Arbeitsmed. **47** (1997) 56-60.
- [Cadle 65] R. D. Cadle, Particle size, Reinhold, New York, 1965.
- [Claerbout 91] A. Claerbout, J. B. Nagy, Preparation of Monodisperse Colloidal Pt-ReO₂ Particles Using Microemulsion, aus: G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon, Preparation of Catalysts V, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam (1991).
- [DIN 66 131 93] Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET),
DIN 66 131, Juli (1993).
- [DIN 66141 74] Darstellung von Korngrößenverteilungen; Grundlagen
DIN 66 141, Februar (1974).
- [Eckhoff 96] S. Eckhoff, J. A. A. van den Tillaart, J. Leyrer, E. S. Lox, Effect of support oxide and noble metal precursor on the activity of automotive diesel catalysts,
Appl. Cat. B: Env. **10** (1996) 53-68.
- [ENVIRONEX 97] Diesel Emission Control Options: Diesel Engines, Emissions, Regulations, Engine Design, Fuel Modifications, Aftertreatment and Economics,
ENVIRONEX INC. Report (1997).
- [Fendler 87] J. H. Fendler, Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry,
Chem. Rev. **87** (1987) 877-899.

-
- [Fiedorow 76] R. M. J. Fiedorow, S. E. Wanke, The Sintering of Supported Metal Catalysts,
J. Catal. **43** (1976) 34-42.
- [Flynn 75] P. C. Flynn, S. E. Wanke, Experimental studies of sintering of supported platinum catalysts,
J. Catal. **37** (1975) 432-448.
- [Flynn1 74] P. C. Flynn, S. E. Wanke, A model of supported metal catalyst Sintering:
I. Development of Model,
J. Catal. **34** (1974) 390-399.
- [Flynn2 74] P. C. Flynn, S. E. Wanke, A model of supported metal catalyst Sintering:
II. Application of Model,
J. Catal. **34** (1974) 400-410.
- [Gallezot 79] P. Gallezot, R. Weber, R. A. Dalla Betta, M. Boudart, X-Ray Absorption Spectroscopy of Platinum Clusters Supported on Zeolites,
Z. Naturforschung **34** (1979) 40-42.
- [Guérin 95] D. M. A. Guérin, A. G. Alvarez, A survey on the determination of crystal size in powder diffractometry,
Cryst. Rev. **4** (1995) 261-281.
- [Heald 88] S. M. Heald, Design of an EXAFS Experiment; aus: D. C. Koningsberger, R. Prins, Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Chemicals Analysis, Wiley & Sons, Vol. 92, Kap. 3 (1988).
- [Heide 79] K. Heide, Dynamische thermische Analysenmethoden, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1979).
- [Heise 85] M. S. Heise, J. A. Schwarz, Preparation of metal distributions within catalyst supports,
J. of Colloid and Interface science **197(1)** (1985) 237-243.
- [Hemminger 88] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork (1988).

- [Herein 96] D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, The Reaction of Molecular Oxygen with Silver at Technical Catalytic Conditions: Bulk Structural Consequences of a Gas-Solid Interface Reaction, *Z. Phys. Chem.* **197** (1996) 67-96.
- [Hillbrandt 97] N. Hillbrandt, In situ Röntgenabsorptionsspektroskopie an dotierten Oxiden bei hohen Temperaturen ($T > 1200$ K) und definierten Sauerstoffaktivitäten, *Dissertation* Fachbereich Chemie, TH Darmstadt (1997).
- [Horsley 82] J. A. Horsley, Relationship between the area of $L_{III,II}$ X-ray absorption edge resonance and the orbital occupancy in compounds of platinum and iridium, *J. Chem. Phys.* **76(3)** (1982) 1451-1458.
- [Ibers 74] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, International Tables for X-Ray Crystallography, **IV** (1974).
- [Jackson 93] S. D. Jackson, J. Willis, G. D. McLellan, G. Weber, M. B. T. Keegan, R. B. Moyes, S. Simpson, P. B. Wells, R. Whyman, Supported Metal Catalysts: Preparation, Characterisation, and Function: II. Carbon Monoxide and Dioxygen Adsorption on Platinum Catalysts, *J. Catal.* **139** (1993) 207-220.
- [Kappers 93] M. Kappers, Characterisation of Supported Platinum Catalysts. A DRIFTS Study of Chemisorbed Carbon Monoxide, *Dissertation* Utrecht (1993).
- [Kasedorf 95] J. H. Kasedorf, Benzineinspritzung und Katalysatortechnik, Vogel Buchverlag, Würzburg, 1. Auflage (1995).
- [Khan 90] A. Khan-Lodhi, B. H. Robinson, T. Towey, C. Herrmann, W. Knoche, U. Thesing, Microparticle Formation In Reverse Micelles, aus: The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1990).

- [Keijser 83] Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, H. C. F. Rozendaal, The determination of crystallite-size and lattice strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures, *J. Appl. Cryst.* **16** (1983) 309-316.
- [Kisenyi 98] J. M. Kisenyi, B. Cumming, R. A. Marshall, E. F. Gibbons, D. Webb, T. E. Hoost, Correlation between Dynamometer- and Vehicle-Aged Catalysts for Automotive Learn Burn Applications, *SAE* 980934.
- [König 96] A. König, T. Richter, E. Jobson, M. Preis, E. Leveroni, B. Krutzsch, R. Noirot, M. Chevrier, Research Results on Processes and Catalyst Materials for Lean NO_x Conversion, *SAE* 962041.
- [Koningsberger 88] D. C. Koningsberger, R. Prins, Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Chemical Analysis, Wiley & Sons **92** (1988).
- [Kossel 20] W. Kossel, *Z. Phys.* **1** (1920) 119.
- [Koth 95] D. Koth, H. Ferch AG, AEROSIL, Aluminiumoxid C und Titandioxid P25 für Katalysatoren, *Schriftenreihe Pigmente Degussa AG* **Nr. 72** (1995).
- [Kronig1 31] R. de L. Kronig, Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren, *Z. Phys.* **70** (1931) 317-323.
- [Kronig2 32] R. de L. Kronig, Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren II, *Z. Phys.* **75** (1932) 191-202.
- [Kronig3 32] R. de L. Kronig, Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren III, *Z. Phys.* **75** (1932) 468-475.
- [Kurzweil 90] P. Kurzweil, Modellanalyse leichtgemacht: Optimalanpassung beliebiger Funktionen an Meßwerte, *MC* **5** (1990) 124-131.

- [Lemaitre 94] J. L. Lemaitre, P. G. Menon, F. Delannay, The measurement of catalyst dispersion, aus: Characterisation of heterogeneous catalysts (1994) 299-365.
- [Liu 97] X. Liu, R. E. Truitt, DRIFT-IR Studies of the Surface γ -Alumina, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 9856-9860.
- [Lööf 93] P. Lööf, B. Stenbom, H. Nordén, B. Kasemo, Rapid sintering in NO of nanometer-sized Pt particles on γ -Al₂O₃ observed by CO Temperature-Programmed Desorption and Transmission Electron Microscopy, *J. Catal.* **144** (1993) 60-76.
- [Lytle 79] F. W. Lytle, P. S. W. Wei, R. B. Gregor, G. H. Via, J. H. Sinfelt, Effect of Chemical environment on magnitude of x-ray absorption resonance at L_{III} edges. Studies on metallic elements, compounds and catalysts, *J. Chem. Phys.* **79(11)** (1979) 4849-4855.
- [Mansour 84] A. N. Mansour, J. W. Cook, D. E. Sayers, Quantitative Technique for the Determination of the Number of Unoccupied d-Electron States in Platinum Catalyst using the L_{2,3} X-ray Absorption Edge Spectra, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2330-2334.
- [Mossiopoulos 89] N. Mossiopoulos, W. Oehler, K. Zellner, Kraftfahrzeugemission und Ozonbildung; Springer Verlag, Berlin (1989).
- [Mathias 88] J. Mathias, G. Wannemacher, Basic characteristics and applications of aerosil. The chemistry and physics of the aerosil surface, *J. Colloid Interface Sci.* **129** (1988) 61-68.
- [Mattheis] L. F. Mattheis, R. E. Dietz, Relativistic tight-binding Calculation of Core-Valence Transitions in Pt and Au, *Physical Review B* **22(4)** (1980) 1663-1676.
- [Matyi 87] R. J. Matyi, L. H. Schwartz, J. B. Butt, Particle size, particle size distribution and related measurements of supported metal catalysts, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **29(1)** (1987) 41-99.
- [Meyer 90] A. Meyer, K. Noweck, A. Reichenauer, J. Schimanski Patent DE3839580 C1 (1990).

- [Muñoz-Páez 95] A. Muñoz-Páez, D. C. Koningsberger, Decomposition of the precursor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ genesis and structure of the metal-support interface of alumina supported platinum particles: A structural study using TPR, MS and XAFS spectroscopy,
J. Phys. Chem. **99** (1995) 4193-4204.
- [Nakatsuji 98] T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, T. Sugaya, K. Ueda, Highly Durable NO_x Reduction System and Catalysts for NO_x Storage Reduction System, *SAE* 980680.
- [Nakamoto 77] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, A Wiley-Interscience publication, 3rd Edition (1977).
- [Neri 97] G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M. G. Musolino, A. M. Visco, Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalyst
Appl. Cat. B: Env. **11** (1997) 217-231.
- [Newville 95] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, D. Haskel, The UWXAFS analysis package: philosophy and details
Physica B **208&209** (1995) 117-120.
- [Nitta 52] I. Nitta, Y. Tomiie, C. H. Koo, The crystal structure of potassium bicarbonate KHCO_3 ,
Acta Cryst. **5** (1952) 292.
- [Norton 81] P. R. Norton, J. A. Davies, D. K. Creber, C. W. Sitter, T. E. Jackman, The platinum(100) phase transition: a study by Rutherford back-scattering, LEED and thermal desorption spectroscopy,
Surf. Sci. **108** (1981) 205-220.
- [Papageorgiou 96] P. Papageorgiou, D. M. Price, A. Gavrilidis, A. Varma, Preparation of Pt/ γ - Al_2O_3 -pellets with internal step distribution of catalyst: Experiments and theory,
J. Catal. **158** (1996) 439-451.
- [Papula 90] L. Papula, Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Friedrich Vieweg & Sohn
Braunschweig/Wiesbaden 3. Auflage (1990).

- [Parfitt 76] G. D. Parfitt, C. H. Rochester, Surface Characterisation: Chemical, aus: G. D. Parfitt, K. S. W. Sing, Characterisation of Powder Surfaces, Academic Press, London, New York, San Francisco, Kap. 2 (1976).
- [Petzold 91] A. Petzold, J. Ulbricht, Aluminiumoxid: Rohstoff-Werkstoff-Werkstoffkomponente, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Auflage Leipzig (1991).
- [Rehr 92] J. J. Rehr, R. C. Albers, S. I. Zabinsky, High-order multiple-scattering calculations of x-ray-absorption fine structure, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3397-3400.
- [Reyes 96] P. Reyes, M. Oportus, G. Pecchi, R. Fréty, B. Moraweck, Influence of the Nature of the Platinum Precursor on the Surface Properties and Catalytic Activity of Alumina-Supported Catalysts, *Catal. Lett.* **37** (1996) 193-197.
- [Rickard] J. M. Rickard, L. Genovese, A. Moata, S. Nitsche, Redispersion of Platinum on Pt/ Al₂O₃ Model Catalyst in Oxygen Studied by Transmission Electron Microscopy, *J. Catal.* **121** (1990) 141-152.
- [Rossin 90] J. A. Rossin, Effects of Pretreatment Conditions on the Activity of a Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst for the Oxidation of Di(n-Propyl)Sulfide, *J. Mol. Catal.* **68** (1990) 363-372.
- [Ruckenstein 73] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, Growth kinetics and the size distributions of supported metal crystallites, *J. Catal.* **29** (1973) 224-245.
- [Sachtler 93] W. M. H. Sachtler, Z. Zhang, Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts, *Adv. Catal.* **39** (1993) 129-220.
- [Sayers 88] D. E. Sayers, B. A. Bunker, Data Analysis, aus: D. C. Koningsberger, R. Prins, Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Wiley & Sons, Vol. 92, Kap. 6, (1988).

- [Schnell 96] R. Schnell, H. Fuess, Growth of Nanocrystalline Platinum in Zeolite Host- An in situ X-Ray powder Diffraction Study,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100** (1996) 578-584.
- [Schneider 98] M. Schneider, H. Lörch, W. Weisweiler, N₂O-Minderung bei der NO_x-Reduktion von sauerstoffreichen Motorabgasen an Platin und anderen Edelmetall-Katalysatoren,
Chem. -Ing. Tech. **79** (1998) 570-574.
- [Seifert 87] J. Seifert, G. Emig, Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen,
Chem. -Ing. Tech. **59** (1987) 475-484.
- [Shyu] J. Z. Shyu, K. Otto, Identification of Platinum Phases on γ -Alumina,
Appl. Surf. Sc. **32** (1988) 246-252.
- [Siegel 69] S. Siegel, H. R. Hoekstra, B. S. Tani, Crystal structure of beta. PtO₂,
J. Inorg. Nucl. Chem. **31(12)** (1969) 3803-3807.
- [Sing 85] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Perotti, Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,
Pure & Appl. Chem. **57** (1985) 603-619.
- [Spalleck 97] M. Spalleck, Der Autoabgaskatalysator aus Sicht der Umwelt- und Arbeitsmedizin, Teil1: Aufbau, Funktion, gesundheitliche Relevanz von Platinimmissionen,
Zbl. Arbeitsmed. **47** (1997) 52-55.
- [Stern 95] E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, Single and multiple scattering XAFS in BaZrO₃: A comparison between theory and experiment,
Physica B **117** (1995) 208-209.
- [Summers 78] J. C. Summers, L. L. Hegedus, Effects of Platinum and Palladium Impregnation on the Performance and Durability of Automobile Exhaust Oxidizing Catalysts,
J. Catal. **51** (1978) 185-192.

- [Sushumna 87] I. Sushumna, E. Ruckenstein, Redispersion of Pt/Alumina via Film Formation,
J. Catal. **108** (1987) 77-96.
- [Swanson 53] K. Swanson, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* **I 31** (1953) 539-542.
- [Taneguchi 89] S. Taneguchi, Y. Mori, T. Haddori, Y. Murakami, Activity enhancement for the hydrogenation of CO adsorbed on Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ induced by high temperature reduction,
J. Chem. Faraday Trans. **85(10)** (1989) 3135-3143.
- [Teo 86] B. K. Teo, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1986).
- [Tröger 97] L. Tröger, H. Hünnefeld, S. Nunes, M. Oehring, D. Fritsch, Structural Characterisation of Catalytically Active Metal Nanoclusters in Poly(amide imide) Films with High Metal Loading,
J. Phys. Chem. B **101** (1997) 1279-1291.
- [van den Broek 97] A. C. M. van den Broek, J. van Grondelle, R. A. van Santen, Preparation of Highly Dispersed Platinum Particles in HZSM-5 Zeolite: A Study of the Pretreatment Process of [Pt(NH₃)₄]²⁺,
J. Catal. **167** (1997) 417-424.
- [Wagner 60] E. Wagner, H. Brünner, AEROSIL, Herstellung, Eigenschaften und Verhalten in organischen Flüssigkeiten,
Angew. Chem. **19/20** (1960) 744-751.
- [Wang 98] Z. L. Wang, J. M. Petroski, T. C. Green, M. A. El-Sayed, Shape Transformation and Surface Melting of Cubic and Tetrahedral Platinum Nanocrystals,
J. Phys. Chem. B **102** (1998) 6145-6151.
- [Warren 90] B. E. Warren X-Ray Diffraction, Dover Publications Inc., New York (1990) 251-279.
- [Wistuba 67] H. Wistuba, Die Silanolgruppen der Siliziumdioxidoberfläche und ihre chemischen Reaktionen, *Dissertation* Universität Heidelberg (1967).

-
- [Zelenka 96] P. Zelenka, W. Cartellieri, P. Herzog, Worldwide diesel emission standards, current experiences and future needs, *Appl. Catal. B: Env.* **10** (1996) 3-28.

10 Anhang

Anhang I Zusammensetzung des Modellgases und Reinheit der Gase

Gaskomponente	Konzentration [ppm]	Reinheit
N ₂	Rest	4.6
CO ₂	107000	2.5
H ₂ O	100000	destilliert
O ₂	60000	2.5
CO	350	3.7
NO	270	2.5
H ₂	116	4.6
Propen	90	2.5
SO ₂	20	2.5

Anhang II Analysengeräte der Modellgasanlage

Gaskomponente	Detektionsprinzip	Gerätehersteller/-typ
HC	FID	Ratfish/RS 55HC
O ₂	Paramagnetismus	Siemens / Oxymat 5E
CO ₂	IR	Rosemount / CO ₂ Binos100
CO	IR	Rosemount / CO
N ₂ O	IR	Rosemount / N ₂ O
SO ₂	IR	Rosemount / SO ₂
NO und NO ₂	Chemolumineszens	ECO-Physics / Tecan CLD 700EL ht

Anhang III Wiederholungsmessung von 2 Stunden gealtertem Katalysator

Messung Nr.	CO lo-Temperatur [°C]	HC lo-Temperatur [°C]
1	180	212
2	176	232
3	179	196
4	184	211

Anhang IV Voruntersuchungen zur Röntgenabsorption

Mit Wiederholungsmessungen von Proben während zweier zeitlich unabhängigen Meßzeiten wird die Reproduzierbarkeit der Röntgenabsorptionsspektren überprüft. Einerseits werden alte Proben erneut vermessen, andererseits die unter Inertgas gelagerten Pulver neu verpreßt und gemessen. Durch den Vergleich der White-Line-Flächen werden die Abweichungen quantifiziert.

Wiederholungsmessung alter Preßlinge

Die Reproduzierbarkeit der XANES-Spektren wurde durch Wiederholungsmessungen identischer Proben während zweier unterschiedlichen Meßzeiten (Juli 1998, März 1999) untersucht. Die Katalysatorpulver wurden nach dem Injektionsverfahren hergestellt und die Probe nach Trocknung (120°C 16 h), sowie die Proben der Heizphase der Kalzinierung (= 150°C, 180°C, 230°C, 280°C und 300°C) untersucht. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der XANES sind in Abb. 10.1 dargestellt. Um den Einfluß von Luftsauerstoff auszuschließen, wurden die Pellets mit Kaptonfolie luftdicht versiegelt.

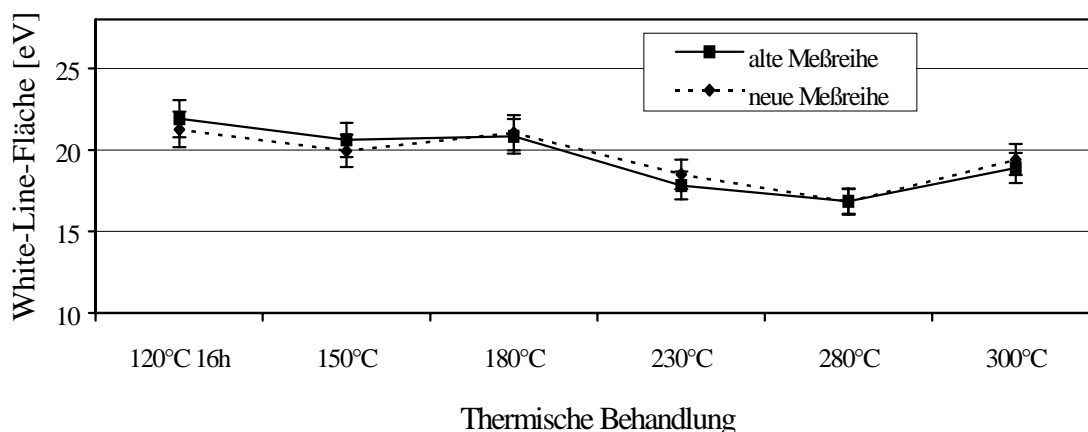


Abb. 10.1 XANES der Pt L_{III} -Kante: Wiederholungsmessung alter Preßlinge (3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren, PtR)

Es liegt eine gute Übereinstimmung zwischen der alten und der neuen Meßreihe vor. Eine quantitative Aussage bezüglich der Differenzen soll anhand des mittleren Fehlers des Mittelwerts Δx (siehe Anhang VI) getroffen werden. Dieser wird wie folgt berechnet: Zunächst bestimmt man die Differenz der einzelnen Meßwertepaare und berechnet hieraus den Mittelwert der Differenz. Aus den einzelnen Differenzen und dem arithmetischen

Mittelwert der Abweichung kann dann der mittlere Fehler des Mittelwerts bestimmt werden, dieser wird mit $\Delta x = \pm 0,58$ eV bestimmt.

Wiederholungsmessung von thermisch vorbehandelten Pulvern

Eine weitere Möglichkeit des Vergleichs der Spektren von zeitlich getrennten Meßzeiten ist das erneute Verpressen von alten Pulvern in PE und Wiederholung der Messung. Die zur Meßzeit Juli 1998 hergestellten Pulver werden unter Luftausschluß aufbewahrt und während der Meßzeit März 1999 neu in PE verpreßt. Das Edelmetallsalz PtR wird mit einer Edelmetallbeladung von 3 Gew.-% Pt nach dem Sprühverfahren auf das Trägeroxid aufgebracht. Die Katalysatorpulver werden folgendermaßen thermisch vorbehandelt: 120°C 16 h, 300°C und 300°C 4 h. Der XANES-Bereich der Pt L_{III} -Kante wird quantifiziert und die Werte der alten und neuen Meßreihe vergleichend gegenübergestellt (siehe Abb. 10.2).

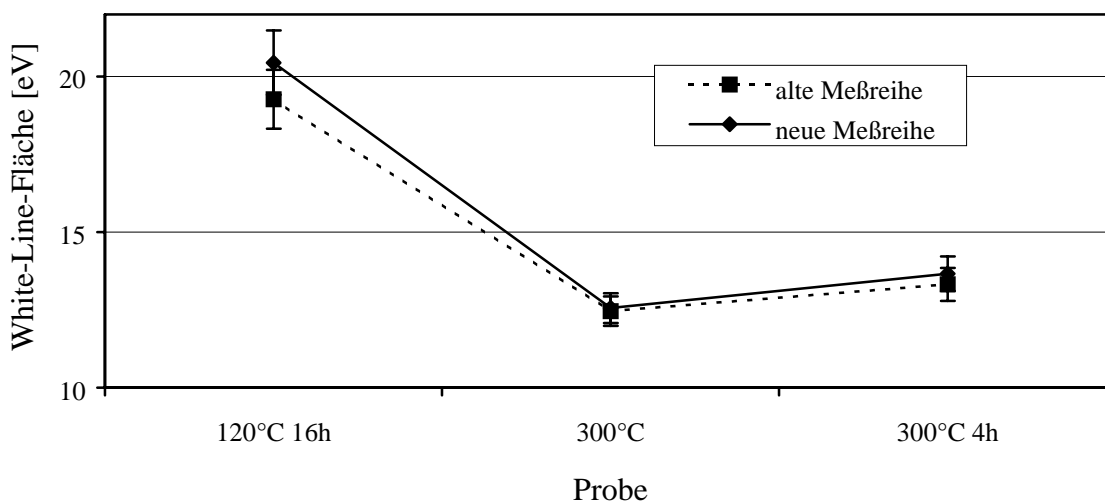


Abb. 10.2 XANES der Pt L_{III} -Kante: Wiederholungsmessung von Katalysatorpulver (erneutes Verpressen der Pulver, 3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren, PtR)

Es kann eine gute Übereinstimmung der alten und neuen Meßreihe festgestellt werden. Die Lagerung der Katalysatoren unter Luftausschluß und die erneute Exposition an Luft hat keinen Einfluß auf die White-Line-Fläche.

Anhang V Spezifikation der verwendeten Materialien und Chemikalien

[Pt(NH ₃) ₄](OH) ₂	16 Gew.-% Pt	Hersteller: Degussa-Hüls
[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	5,014 Gew.-% Pt	Hersteller: Degussa-Hüls
PtR	10,17 Gew.-% Pt	Hersteller: Degussa-Hüls
PtO ₂		Hersteller: Degussa-Hüls
SiO ₂	Handelsname: AEROSIL200	Hersteller: Degussa-Hüls
Monolith	400 cps 8 mil	Hersteller: Corning
		Abmessung: 4,66" x 3,0"
		Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha = 1,05-1,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Platinfolie (Referenz für EXAFS-Spektren):		Dicke 4 μm
		Hersteller: Goodfellow
Güte: NLD, wie gewalzt		Reinheit: 99,95 %
Synthetische Luft		Hersteller: Linde
Zusammensetzung:	20 % Sauerstoff	Reinheit: 99,995 Vol.-%
	80 % Stickstoff	Reinheit: 99,996 Vol.-%

Anhang VI Mittlerer Fehler des Mittelwertes

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Δx	Mittlerer Fehler des Mittelwertes
x_i	Meßwert
\bar{x}	Arithmetischer Mittelwert
n	Anzahl der Meßwerte

Anhang VII Verwendete Software

Programm	Autor/ Vertreiber	Betriebssystem	Anwendung
Microcal™Origin™ Version: 5.0	Microcal Software	Windows98	White-Line-Anpassung Datenvisualisierung
Ortep-3 für Windows Version: 1.0.2	L. J. Farugia	Windows98	Visualisierung von Einkristallstrukturen
Atoms Version2.44b	B. Ravel	Windows98	Generiert input-file für Programm Feff
Feff6.0	J. J. Rehr	Unix	<i>ab initio</i> Berechnung von Streupfaden
AUOTBK	M. Newville	VMS	Bestimmt und entfernt den Untergrund von EXAFS- Daten
FEFFIT	M. Newville	VMS	Berechnung der EXAFS
Diffac AT Vers. 3	Siemens	Windows3.1	Berechnung der integralen Halbwertsbreite
FullProf98 Version 0.2	J. Rodriguez- Carvajal	Windows98	Profilgesamtanpassung einer Röntgenpulveraufnahme
WinPLOT beta Version may98	T. Roisnel	Windows98	Visualisierung der Rietveld- Ergebnisse
Microsoft®Word97	Microsoft	Windows98	Textverarbeitung
Microsoft®Excel97	Microsoft	Windows98	Datenvisualisierung

Anhang VIII Kristallographische Daten zur Berechnung der theoretischen Streupfade

Platin

Kristallsystem: kubisch
 Gitterkonstanten: $a = b = c = 3,9231 \text{ \AA}$
 Raumgruppe: Fm3m
 Z: 4

Parameter der berechneten Einfachstreupfade von Platin

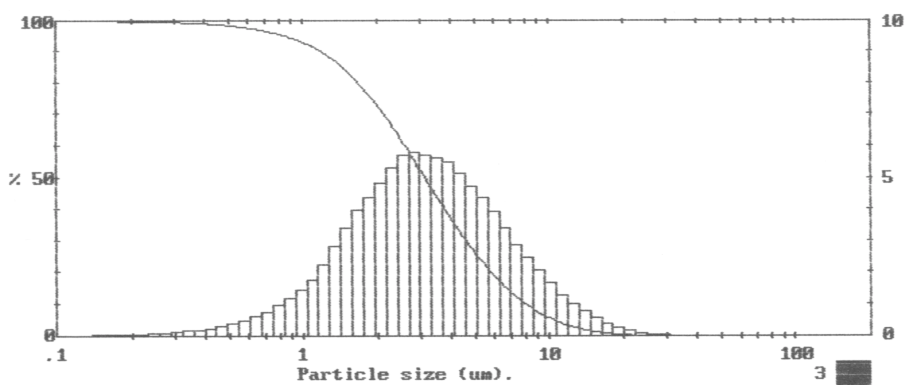
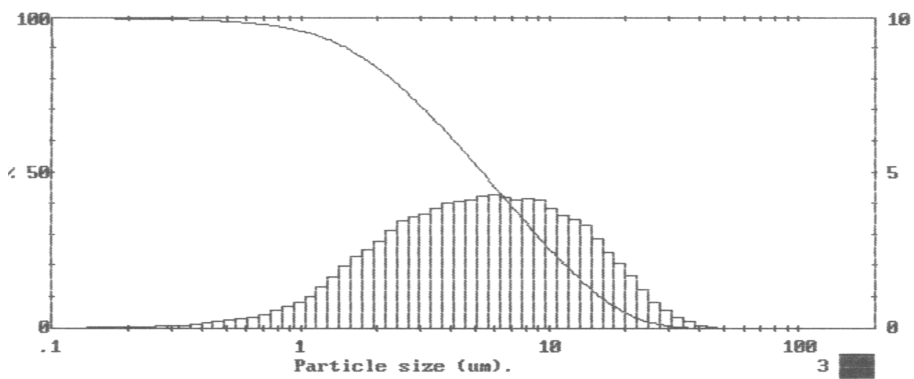
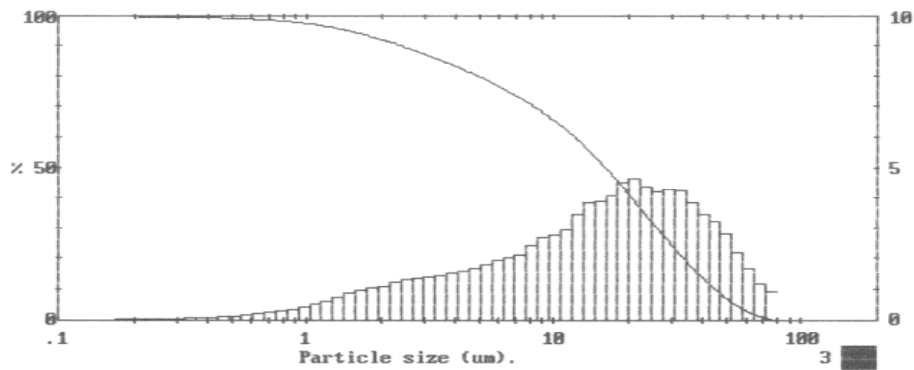
Koordinationschale	N_{\max}	$R_j [\text{\AA}]$
1	12	2,7741
2	6	3,9231
3	24	4,8048

PtO₂

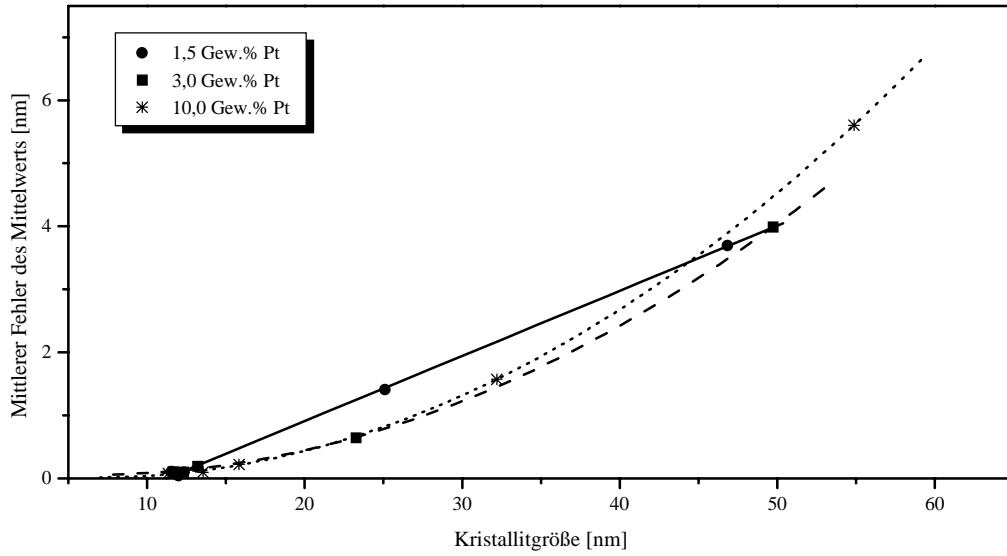
Kristallsystem: orthorhombisch
 Gitterkonstanten: $a = 4,488 \text{ \AA}$ $b = 4,533 \text{ \AA}$ $c = 3,138 \text{ \AA}$
 Raumgruppe: Pnnm
 Z: 2

Parameter der berechneten Einfachstreupfade von Platinoxid

Koordinationschale	N_{\max}	Rückstreuer	$R_j [\text{\AA}]$
1	4	O	1,97

Anhang IX Partikelgrößenverteilung des Trägeroxids nach Mahlen

**Anhang X Kristallitgrößenbestimmung aus Röntgenpulverdiffraktogrammen:
Regressionsfunktion des mittleren Fehlers des Mittelwerts als Funktion
der Kristallitgröße, Platinbeladung: 1,5, 3 und 10 Gew.-%**



Anhang XI Kristallographische und experimentelle Daten von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$

Summenformel	C2 H2 N4 O6 Pt
Moelkulargewicht [g mol^{-1}]	373.17
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.17 x 0.05
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	25(2)
Diffraktometer	Nonius CAD4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Wellenlänge [\AA]	0,71093
Monochromator	Graphit
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/mbm
a [\AA]	11.074(2)
b [\AA]	11.074(2)
c [\AA]	3.8230(10)
α, β, γ [$^{\circ}$]	90
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	468.8(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Berechnete Dichte [g cm^{-3}]	2.643
Linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	14.393
F(000)	336
Theta (min. und max.) [$^{\circ}$]	$2.60 \leq \theta \leq 34.89$
Index Grenzen	$-17 \leq h \leq 0$
	$-17 \leq k \leq 0$
	$-6 \leq l \leq 6$
Gemessene Reflexe	2039
Symmetrieunabhängige Reflexe	607 [$R_{\text{int}} = 0.0450$]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data, restraints, parameters	607, 0, 26
Goodness-of-fit on F^2	1.155
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0271, wR2 = 0.0666$
R indices [all data]	$R1 = 0.0454, wR2 = 0.0801$
Largest difference peak and hole [$e \text{\AA}^{-1}$]	1.002, -1.508

Atomkoordinaten (*10⁴) der Struktur von [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂

Atom	x	y	z
Pt(1)	0	0	0
N(1)	-0,1625(5)	0,0901(5)	0
O(2)	0,3468(5)	0,0113(3)	0,5
O(3)	0,2961(4)	0,2039(4)	0,5
C(1)	0,3759(6)	0,1241(6)	0,5
H(1)	0,431(1)	-0,069(1)	0,5

Ausgewählte Bindungslängen der Struktur von [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂

Gruppe	Bindungslänge [Å]
Pt(1)-N(1)#1	2.058(5)
Pt(1)-N(1)#2	2.058(5)
Pt(1)-N(1)	2.058(5)
Pt(1)-N(1)#3	2.058(5)
O(2)-C(1)	1.290(6)
O(2)-H(1)	1.289(6)
O(3)-C(1)	1.250(10)
C(1)-O(2)#4	1.290(7)

Ausgewählte Bindungswinkel der Struktur von [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂

Gruppe	Bindungswinkel [°]
N(1)#1-Pt(1)-N(1)#2	180,0
N(1)#1-Pt(1)-N(1)	90,0
N(1)#2-Pt(1)-N(1)	90,0
N(1)#1-Pt(1)-N(1)#3	90,0
N(1)#2-Pt(1)-N(1)#3	90,0
N(1)-Pt(1)-N(1)#3	180,0
C(1)-O(2)-H(1)	119(7)
O(3)-C(1)-O(2)	120,5(4)
O(3)-C(1)-O(2)#4	120,5(4)
O(2)-C(1)-O(2)#4	119,0(9)

Anhang XII Strukturelle Parameter der EXAFS für Pt / γ -Al₂O₃ nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Injektionsverfahren, 10 Gew.-% Pt, PtR)

Probe	N _{PtO1}	d _{PtO1} [Å]	σ^2_{PtO1} [Å ²]
120°C 16 h	4,3 ± 0,2	2,006 ± 0,003	3,2 ± 0,4
150°C	4,1 ± 0,2	2,012 ± 0,003	2,6 ± 0,4
180°C	4,1 ± 0,2	2,012 ± 0,003	2,7 ± 0,4
230°C	3,8 ± 0,1	2,013 ± 0,003	3,0 ± 0,4
280°C	3,7 ± 0,1	2,015 ± 0,003	3,0 ± 0,4
300°C	4,0 ± 0,2	2,012 ± 0,004	2,8 ± 0,4
300°C 4 h	4,7 ± 0,2	2,01 ± 0,004	2,6 ± 0,4

Anhang XIII Strukturelle Parameter der EXAFS nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PTN)

Probe	N _{PtO1}	d _{PtO1} [Å]	σ^2_{PtO1} [Å ²]
frisch adsorbiert	3,4 ± 0,7	2,019 ± 0,02	3,3 ± 2,2
120°C	3,3 ± 0,7	2,02 ± 0,02	2,8 ± 2,0
120°C 16 h	3,4 ± 0,6	2,02 ± 0,02	3,2 ± 1,9
300°C	4,4 ± 0,6	2,01 ± 0,01	2,8 ± 1,3
300°C 4 h	4,9 ± 0,7	2,01 ± 0,01	3,0 ± 1,4
500°C	2,6 ± 0,5	2,03 ± 0,02	5,4 ± 2,7
500°C 2 h	2,8 ± 0,5	2,03 ± 0,02	5,7 ± 2,1

Anhang XIV Anpassungsergebnisse für dritte Schale von reduzierten und gealterten Katalysatoren (T = 750°C, Luft, Injektionsverfahren, PtR),

Reduziert und gealtert			
Dauer [h]	N _{Pt3}	d _{Pt3} [Å]	σ^2_{Pt3} [*10 ⁻³ Å ²]
1	9,2 ± 4	4,811 ± 0,006	2,7 ± 0,9
4	11,2 ± 4,7	4,809 ± 0,006	2,8 ± 0,9
16	11,7 ± 5,1	4,81 ± 0,007	2,4 ± 0,9
100	11,4 ± 5,0	4,811 ± 0,006	2,2 ± 0,8

Anhang XV Anpassungsergebnisse für dritte Schale von kalzinierten und gealterten Katalysatoren (T = 750°C, Luft, Injektionsverfahren, PtR)

Kalziniert und gealtert			
Dauer [h]	N _{Pt3}	d _{Pt3} [Å]	σ ² _{Pt3} [*10 ⁻³ Å ²]
1	8,9 ± 4,1	4,809 ± 0,006	2,3 ± 0,9
4	10,6 ± 4,9	4,81 ± 0,006	2,7 ± 0,9
16	11,4 ± 5,1	4,812 ± 0,007	2,3 ± 0,9
100	12,1 ± 5,5	4,812 ± 0,007	2,6 ± 0,9

Anhang XVI Variablenverzeichnis

a, b, c	Gitterkonstanten [Å]
A	XANES: Amplitude [a.u.]
a _m	BET: N ₂ -Flächenbedarf [nm ²]
c ₃	EXAFS: Dritter Cumulant [Å ³]
C	BET-Konstante [-]
C _v	Konstante (Victoreen-Gleichung) [-]
Cps	Cells per square inch (1 square inch = 2,54 cm * 2,54 cm)
ft ³	cubic foot (Volumeneinheit ≈ 28,32 L)
d	Netzebenenabstand [Å]
d _b	Durchmesser eines Bohrkerns [cm]
d _i	Durchmesser einer Partikelsorte i [m]
d _K	Schalenmodell: Metallkerndurchmesser [Å]
d _l	längengemittelter Partikeldurchmesser [m]
d _p	Porendurchmesser [m]
d _s	oberflächengemittelter Partikeldurchmesser [m]
d _v	volumengemittelter Partikeldurchmesser [m]
d _{PtO1}	EXAFS: Mittlerer Abstand Absorber zur ersten Platin-Schale [Å]
d _{Pt1}	EXAFS: Mittlerer Abstand Absorber zur ersten Platin-Schale [Å]
d _{Pt2}	EXAFS: Mittlerer Abstand Absorber zur zweiten Platin-Schale [Å]
d _{Pt3}	EXAFS: Mittlerer Abstand Absorber zur dritten Platin-Schale [Å]
D	Schalenmodell: Gesamtpartikeldurchmesser [Å]
D _{0,5}	Mittlere Partikelgröße (Laserbeugung) [µm]

D_v	Konstante (Victoreen-Formel) [-]
$f_{Pt}(d)$	Schalenmodell: Normalisierte mittlere Koordinationszahl (Kern) [-]
$f_0^{Ring}(d, l_{ox})$	Schalenmodell: Normalisierte mittlere Koordinationszahl (Schale) [-]
E	Energie des Röntgenphotons [eV]
E_0	Lage der Absorptionskante [eV]
F	XANES: White-Line-Fläche [eV]
$ F_j $	Betrag der Streuamplitude der Rückstreuung [\AA]
g_j	Anteil der Komponente j [-]
h	Plancksche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)
h_b	Höhe eines Bohrkernes [cm]
j	Spin-Bahndrehimpulsquantenzahl [-]
K	Scherrer-Konstante[-]
l	Bahndrehimpulsquantenzahl [-]
l_{ox}	Schalenmodell: Oxidschichtdicke [\AA]
L	Kristallitgröße [m]
m	Molmasse [g mol^{-1}]
m_e	Ruhemasse des Elektrons ($9,109 \cdot 10^{-31}$ kg)
m_E	Platinbeladung der Lösung vor Adsorption [g L^{-1}]
m_L	Platinbeladung der Lösung nach Adsorption [g L^{-1}]
m_u	XANES: Formfaktor (Pseudo-Voigt) [-]
n_a	BET: Spezifische, adsorbierte Menge N_2 [mol g^{-1}]
n_i	Anzahl der Partikel eines definierten Durchmessers [-]
n_m	BET: Spezifische Monoschichtkapazität des Adsorbats N_2 [mol g^{-1}]
M_{Pt}	Schalenmodell: Molare Masse von Platin [g mol^{-1}]
M_{PtO_2}	Schalenmodell: Molare Masse von Platin(IV)-Oxid [g mol^{-1}]
N_j	EXAFS: Anzahl der Rückstreuatome der Koordinationsschale j [-]
N_{\max}	Maximale Anzahl der Rückstreuatome [-]
N_{Pt1}	EXAFS: Mittlere Koordinationszahl, Bulk-Platin, erste Schale [-]
N_{Pt2}	EXAFS: Mittlere Koordinationszahl, Bulk-Platin, zweite Schale [-]
N_{Pt3}	EXAFS: Mittlere Koordinationszahl, Bulk-Platin, dritte Schale [-]
N_{PtO1}	EXAFS: Mittlere Koordinationszahl, PtO_2 , erste Schale [-]
p	BET: Druck des Sorptivs [mbar]
p_0	BET: Sättigungsdampfdruck des Sorptivs [mbar]

p_1	XANES: Steigung des Arcustangens [eV^{-1}]
p_2	XANES: Wendepunkt des Arcustangens [eV]
$p(d, l_{ox})$	Anteil Platinatome (metallischer Kern) [-]
R_j	EXAFS: Abstand Absorberatom zur Koordinationsschale j [\AA]
s	Spinquantenzahl [-]
S_0	EXAFS: Skalierungsfaktor
w	XANES: Halbwertsbreite (Pseudo-Voigt) [eV]
y_d	XANES: Differenz $p_2 - x_c$ [eV]
x_c	XANES: Lage des Maximums Pseudo-Voigt-Funktion [eV]
z	Ladungszahl
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle [$^\circ$]
β_H	Reflex-Halbwertsbreite (instrumentell korrigiert) [$^\circ$]
β_R	Reflex-Halbwertsbreite (Referenz) [$^\circ$]
β_s	Reflex-Halbwertsbreite (gemessen) [$^\circ$]
λ	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung [m]
λ_j	EXAFS: Mittlere freie Weglänge des Elektrons [m]
ϕ	EXAFS: Rückstreuphase [-]
ρ	Dichte [g cm^{-3}]
ρ_{Pt}	Schalenmodell: Dichte von Platin [g cm^{-3}]
ρ_{PtO_2}	Schalenmodell: Dichte von Platin(IV)-Oxid [g cm^{-3}]
μ	Linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]
σ_j^2	EXAFS: Mittlere quadratische Auslenkung der Koordinationsschale j [m^2]
$\sigma_{PtO_1}^2$	EXAFS: Debye-Waller Faktor, erste Schale von PtO_2 [\AA^2]
σ_{Pt1}^2	EXAFS: Debye-Waller Faktor, erste Schale von Bulk-Platin [\AA^2]
σ_{Pt2}^2	EXAFS: Debye-Waller Faktor, zweite Schale von Bulk-Platin [\AA^2]
σ_{Pt3}^2	EXAFS: Debye-Waller Faktor, dritte Schale von Bulk-Platin [\AA^2]
θ	Beugungswinkel [$^\circ$]

Anhang XVII Abkürzungsverzeichnis

BET	B runauer- E mmett- T eller
DESY	D eutsches E lektronen S ynchrotron
DTA	D ifferenz t hermo a nalyse
EXAFS	E xtended X - R ay A bsorption F ine S tructure
FT	F ourier t ransformierte
FEG	F ield E mission G un
FID	F lamm e ionisations d etektor
HASYLAB	H amburger S ynchrotron L abor
IR	I nfrarot
lo	light-off
MVEG	M otor V ehicle E mission G roup
PE	P olyethylen
TEM	T ransmissionselektronen m ikroskop
TPMS	T emperature P rogrammed M ass S pectrometry
TG	T hermogravimetrie
XANES	X - R ay A bsorption N ear E dge S tructure
XAS	X - R ay A bsorption S tructure
XPS	X - R ay P hotoelectron S pectroscopy
XRD	X - R ay D iffraction

Anhang XVIII Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1 MVEG-A Testzyklus für Emissionsmessung von Personenkraftwagen
- Abb. 2.1 Fließbild der Synthesegasanlage
- Abb. 2.2 Exemplarischer Synthesegastest der Modellgasanlage
- Abb. 2.3 Definitionen des Partikeldurchmessers d
- Abb. 2.4 d_l , d_s und d_v bei enger Größenverteilung
- Abb. 2.5 d_l , d_s und d_v mit breiter Größenverteilung
- Abb. 2.6 Rohdaten-Röntgenabsorptionsspektrum von Pt auf γ -Aluminiumoxid
- Abb. 2.7 XANES- und EXAFS-Bereich eines normierten Röntgenabsorptionsspektrums von Platin(IV)-oxid im Energiebereich der Pt L_{III}-Kante
- Abb. 2.8 Normierter XANES-Bereich von Platin und Platin(IV)-oxid im Energiebereich der Platin L_{III}-Kante
- Abb. 2.9 Aufbau des Röntgenabsorptionsexperiments am X1 (DESY, Hamburg)
- Abb. 2.10 $\chi(k)$ einer Platinfolie in einem Bereich von $k = 2$ bis 20 \AA^{-1} .
- Abb. 2.11 Experimentelle und berechnete Fouriertransformierte von Platinfolie
- Abb. 2.12 Experimentelles und berechnetes $\chi(k)$ einer Platinfolie in einem Bereich von $k = 2$ bis 20 \AA^{-1}
- Abb. 2.13 Fouriertransformierte eines Katalysators, bei dem lediglich Sauerstoff als Rückstreuer nachgewiesen wird
- Abb. 2.14 Fouriertransformierte eines Katalysator bei dem Sauerstoff und Platin als Rückstreuer nachgewiesen werden (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)
- Abb. 2.15 Fouriertransformierte eines Katalysator bei dem nur Platin als Rückstreuer nachweisbar ist (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid Alterung: 750°C 100 h Luft)
- Abb. 2.16 Kantenlagenkorrigiertes Rohdatenspektrum von Platinfolie im Energiebereich der Platin L_{III}-Kante.
- Abb. 2.17 Kantenlagen- und untergrundkorrigiertes Rohdatenspektrum von Platinfolie im Energiebereich der Platin L_{III}-Kante.
- Abb. 2.18 Kantenlagen-, untergrundkorrigiertes und normiertes Rohdatenspektrum von Platinfolie im Energiebereich der Platin L_{III}-Kante
- Abb. 2.19 Anpassung der White-Line-Fläche der Pt L_{III}-Kante des adsorbierten PtR Salzes (frisch adsorbiert, Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt)

- Abb. 3.1 Aufbau zur Herstellung der Katalysatoren nach dem Injektionsverfahren
- Abb. 3.2 Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme (Dünnschnitt) eines mit Washcoat beschichteten Monolithen
- Abb. 4.1 Spezifische Oberfläche von thermisch gealterten Trägeroxiden (750°C, Luft)
- Abb. 4.2 OH-Gruppendichte von Trägeroxiden vor und nach thermischer Alterung (750°C, Luft)
- Abb. 4.3 Platinbeladung der Trägeroxide als Funktion des pH-Werts (Injektionsverfahren)
- Abb. 4.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des γ -Aluminiumoxids (vor Mahlen)
- Abb. 4.5 Röntgenpulverdiffraktogramm des γ -Aluminiumoxids
- Abb. 4.6 Schematischer Aufbau eines γ -Al₂O₃ Partikels
- Abb. 4.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des γ -Aluminiumoxids (nach Mahlen)
- Abb. 4.8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Sekundärpartikel von Siliziumdioxid
- Abb. 4.9 Elementarzelle von [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂ (Projektion in ab-Ebene)
- Abb. 4.10 Elementarzelle von [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂ (Projektion in ac-Ebene)
- Abb. 4.11 Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung von [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂
- Abb. 4.12 TG-DTA von [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂ (Luft, 5°C min⁻¹)
- Abb. 4.13 TG-DTA von [Pt(NH₃)₄](OH)₂ auf γ -Aluminiumoxid (3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren, 5°C min⁻¹ Luft)
- Abb. 4.14 XANES in situ Ofenmessung von [Pt(NH₃)₄](OH)₂ auf γ -Aluminiumoxid (3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren)
- Abb. 4.15 TG-DTA des Platinprecursors PtR (Luft, 5°C min⁻¹)
- Abb. 4.16 XRD-Ofenmessung von PtR im Temperaturbereich 25 bis 550°C
- Abb. 4.17 XANES in situ Ofenmessung von PtR (T = 25 bis 300°C)
- Abb. 4.18 Temperatur aufgelöste IR-Spektren von PtR (120-135°C, Transmission)
- Abb. 4.19 TG-DTA von 1,5, 3 und 10 Gew.-% Pt (Luft, 5°C min⁻¹, Injektionsverfahren, PtR). Die Skalierung der DTA-Auftragung ist für alle Edelmetallbeladungen identisch und unterscheidet sich nur in den Wertebereichen.
- Abb. 4.20 TPMS von PtR auf γ -Aluminiumoxid (3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren, Luft, 5°C min⁻¹)
- Abb. 4.21 XANES in situ Ofenmessung von PtR auf γ -Aluminiumoxid (T = 25 bis 300°C, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren)

- Abb. 5.1 XANES: Einfluß der thermischen Behandlung auf den Valenzzustand von Platin (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)
- Abb. 5.2 Quantifizierte White-Line als eine Funktion der thermischen Behandlung und des Herstellungsverfahrens (Injektions- und Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)
- Abb. 5.3 Fouriertransformierte nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Injektionsverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)
- Abb. 5.4 Fouriertransformierte der Zustände Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)
- Abb. 5.5 Fouriertransformierte von Pt/ γ -Al₂O₃ (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, 500°C 2 h)
- Abb. 5.6 Schematische Darstellung eines Platinpartikels mit metallischem Kern und oxidischer Außenschicht
- Abb. 5.7 TEM-Aufnahme der reduzierten Probe (500°C 2 h, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren, PtR)
- Abb. 5.8 HRTEM-Aufnahme der 280°C Probe (3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren, PtR)
- Abb. 5.9 HRTEM-Aufnahme der reduzierten Probe (3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren, PtR)
- Abb. 5.10 HRTEM-Aufnahme der reduzierten Probe (3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren, PtR)
- Abb. 5.11 Epitaktisches Aufwachsen von Platin auf γ - Aluminiumoxid (111)-Ebene (3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren, PtR)
- Abb. 5.12 EXAFS-Auswertung: N_{PtO1} für Platin / γ -Aluminiumoxid nach Trocknung, Kalzinierung, Reduktion (Injektionsverfahren, 3 und 10 Gew.-% Pt, PtR)
- Abb. 5.13 White-Line-Fläche als Funktion der thermischen Behandlung und Platinbeladung (Injektionsverfahren, 3 und 10 Gew.-% Pt, PtR)
- Abb. 5.14 Schematische Darstellung eines Sekundärpartikels von γ -Aluminiumoxid: Verteilung von PtR nach „Adsorption“ (Injektions- und Sprühverfahren, sowie die Struktur von Platin bei Probe (280°C))
- Abb. 6.1 Adsorption von PtR an die Oberfläche von γ -Aluminiumoxid
- Abb. 6.2 Adsorption von [Pt(NH₃)₄]²⁺ an die Trägeroxidoberfläche
- Abb. 6.3 XANES: Einfluß der thermischen Behandlung auf den Valenzzustand (Sprühverfahren, 3 Gew.-%, PTH und PtR)
- Abb. 7.1 In situ Ofenmessung der XANES (Pt L_{III}) bei kalzinierender (grün) und reduzierender (rot) Vorbehandlung (260-650°C, 5°C min⁻¹, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren, PtR)
- Abb. 7.2 Fouriertransformierte der reduzierten, sowie der reduzierten und bei 400°C, 500°C und 600°C jeweils zwei Stunden gealterten Proben (Injektionsverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)

-
- Abb. 7.3 XANES der Pt L_{III} -Kante von kalziniert (links) und reduziert (rechts) gealterten Katalysatoren (750°C, Luft, 3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren)
- Abb. 7.4 Fouriertransformierte der reduziert gealterten Proben (T = 750°C, Luft, Injektionsverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR)
- Abb. 7.5 Platinkristallitgröße aus XRD-Pulvermessung nach Alterung (Vorbehandlung: Reduktion, 3 Gew.-% Pt, 750°C, Luft)
c) Vergleich von Sprüh- und Injektionsverfahren (PtR)
d) Vergleich von PTH und PtR (Sprühverfahren)
- Abb. 7.6 Platin-Partikelgröße aus CO-Chemisorption nach Alterung (Vorbehandlung: Reduktion, 3 Gew.-% Pt, 750°C, Luft)
c) Vergleich von Sprüh- und Injektionsverfahren (PtR)
d) Vergleich von PTH und PtR (Sprühverfahren)
- Abb. 7.7 Schematische Darstellung eines Platinpartikels (partiell durch Trägeroxid-Pore eingeschlossen bzw. abgeflachte Partikelmorphologie)
- Abb. 7.8 CO 10^{-5} -Temperaturen von gealterten Katalysatoren (von 1-, 2-, 4-, 16- und 100 Stunden an Luft, Vorbehandlung: Reduktion, 3 Gew.-% Pt,)
c) Vergleich von Sprüh- und Injektionsverfahren (PtR)
d) Vergleich von PTH und PtR (Sprühverfahren)
- Abb. 10.1 XANES der Pt L_{III} -Kante: Wiederholungsmessung alter Preßlinge (3 Gew.-% Pt, Injektionsverfahren, PtR)
- Abb. 10.2 XANES der Pt L_{III} -Kante: Wiederholungsmessung von Katalysatorpulver (erneutes Verpressen der Pulver, 3 Gew.-% Pt, Sprühverfahren, PtR)

Anhang XIX Tabellenverzeichnis

- Tab. 2.1 Definitionen der mittleren Partikelgröße und Methoden zur Bestimmung
- Tab. 2.2 White-Line-Fläche von Referenzen
- Tab. 3.1 Zusammensetzung der mit Washcoat beschichteten Monolithe
- Tab. 3.2 Übersicht der hergestellten Katalysatorpulver und -systeme
- Tab. 3.3 Probenbezeichnung der thermisch behandelten Katalysatorpulver
- Tab. 4.1 Mittlere Kristallitgröße des γ -Al₂O₃ nach thermischer Alterung
- Tab. 4.2 OH-Gruppendichte der Trägeroxide (thermisch ungealtert)
- Tab. 4.3 Adsorption der Edelmetallsalze PTH, PTN und PtR bei pH10 an Siliziumdioxid, γ -Aluminiumoxid und γ -Al₂O₃/SiO₂ (Sollbeladung des Trägeroxids: 1,5 Gew.-% Pt)
- Tab. 4.4 Zuordnung der IR-Banden von PtR
- Tab. 5.1 Strukturelle Parameter der EXAFS-Auswertung für Pt / γ -Aluminiumoxid nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Injektionsverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR)
- Tab. 5.2 EXAFS: Strukturelle Parameter nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)
- Tab. 5.3 Berechnete Partikelgrößen aus den mittleren Koordinationszahlen N_{Pt1} und N_{PtO1} für Injektions- und Sprühverfahren anhand des Kern-Schale Modells
- Tab. 5.4 CO-Chemisorption: Platinpartikelgröße nach Kalzinierung und Reduktion (Injektions- und Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR)
- Tab. 5.5 CO I₀-Temperatur von kalzinierten und reduzierten Katalysatoren (Sprühverfahren, Injektionsverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR)
- Tab. 5.6 CO-Chemisorption: Platinpartikelgröße [nm] nach Kalzinierung und Reduktion als Funktion der Edelmetallbeladung (Injektions- und Sprühverfahren, 1,5, 3 und 10 Gew.-% Pt, PtR)
- Tab. 5.7 CO I₀-Temperatur nach Kalzinierung und Reduktion als Funktion der Edelmetallbeladung (Sprühverfahren, PtR, 1,5, 3,10 Gew.-% Pt, PtR)
- Tab. 6.1 EXAFS-Ergebnisse der Platinsalzlösung von PtR und der kolloidalen Ausfällung von PtR bei pH 6
- Tab. 6.2 Strukturelle Parameter der EXAFS nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PTH)

-
- Tab. 6.3 CO I₀-Temperatur nach Kalzinierung und Reduktion als Funktion der Edelmetallbeladung und Prekursor (Sprühverfahren, PTH, PtR, 1,5, 3, 10 Gew.-% Pt)
- Tab. 7.1 EXAFS: Strukturelle Parameter nach Trocknung, Kalzinierung und Reduktion (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)
- Tab. 7.2 Berechnete Partikelgrößen aus den mittleren Koordinationszahlen N_{Pt} und N_{PtO} für Injektions- und Sprühverfahren anhand des Kern-Schale Modells für die thermische Behandlung: reduziert, 400°C, 500°C und 600°C (Sprühverfahren, 3 Gew.-% Pt, PtR, γ -Aluminiumoxid)
- Tab. 7.3 Ergebnisse der Anpassung für die beiden ersten Schalen der Fouriertransformierten von gealterten Katalysatoren ($T = 750^\circ\text{C}$, Luft, Herstellungsverfahren: Injektion, Prekursor: PtR), sowie von Platinfolie

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Dietmar Schmitt
Geburtsdatum: 09.09.1969
Geburtsort: Bensheim
Familienstand: ledig

Ausbildung

1976 - 1980 Grundschule: Hemsbergschule in Bensheim

1980 - 1989 Gymnasium: Altes Kurfürstliches Gymnasium in Bensheim

06/1989 – 09/1990 Zivildienst: Stationsdienst im Heilig-Geist-Hospital in Bensheim

10/1990 – 10/1992 Grundstudium und Vordiplom der Chemie an der TH Darmstadt

11/1992 – 02/1996 Hauptstudium der Chemie mit dem Schwerpunkt Chemische Technologie an der TH Darmstadt

03/1996 – 08/1996 Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. H. Vogel mit dem Titel:
„Korrosionsuntersuchungen von potentiellen Katalysatormaterialien bei hohen Temperaturen und Drücken“

seit 09/1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Strukturforschung von Prof. Dr.-Ing. H. Fueß. Durchführung von Experimenten in Kooperation mit der Abteilung AK-FA-FE der Firma Degussa-Huels AG in Hanau-Wolfgang als Grundlage für die Promotion

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Ich habe bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Bensheim, den

Dietmar Schmitt