

Neue Katalysatoren für die Oxidation von Dieselrußpartikeln

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Lars Hensgen

Saarbrücken

2011

Tag des Kolloquiums: 09.12.2011

Dekan: Prof. Dr. Wilhelm F. Maier

Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus Stöwe

Prof. Dr. Gerhard Wenz

Vorsitz: Prof. Dr. Wilhelm F. Maier

Akademischer Beirat: PD Dr. Holger Kohlmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2007 bis Dezember 2010 an der Universität des Saarlandes am Lehrstuhl für Technische Chemie von Herrn Prof. Dr. W. F. Maier angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Stöwe und Herrn Prof. Dr. W. F. Maier für die interessante Themenstellung, die Freiheiten bezüglich der Bearbeitung des Themas, die stetige Diskussionsbereitschaft und die hervorragenden bereitgestellten Arbeitsbedingungen.

Für die Übernahme des Koreferats möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr G. Wenz bedanken.

Ich danke allen Projektpartnern besonders Mischa Bachmann für die Unterstützung während dieser Arbeit.

Ich möchte mich bei Herrn J. Schmauch für die Durchführungen der TEM-Messungen und bei Herrn F. Müller für die XPS-Aufnahmen bedanken. Für die Durchführungen eines Teils der Röntgenfluoreszenzmessungen sowie die Hilfestellung bei allen Arten von analytischen Fragestellungen möchte ich Heike Hölzen danken. Ein Teil der Physisorptionsmessungen wurde von Christof Thome durchgeführt. Des Weiteren bedanke ich mich bei der Helmholtzgesellschaft für die Möglichkeit XAFS-Messungen am Bessy II in Berlin aufzunehmen.

Ich bedanke mich herzlich bei Joachim Kriesamer und Rudolf Richter für die Hilfestellung bei allen apparativen Fragen und individuellen problemangepassten Lösungen.

Für das fleißige Korrekturlesen und die zahlreichen konstruktiven Anmerkungen möchte ich mich besonders bei Jan Deska und Frauke Maurer bedanken.

Dank gilt auch meinen Vertiefungsstudenten Andreas, Christoph, Marion, Max und Vinoba für die engagierte Bearbeitung der Themen.

Der gesamten Arbeitsgruppe Maier/Stöwe möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, die Diskussionsbereitschaft, die Ideen und die schönen und lustigen Stunden danken.

Meiner Familie, der Familie meiner Freundin und meinen Freunden danke ich für die Hilfe, die Geduld und ihre Toleranz in allen Lebenslagen herzlich.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Frauke für ihre Unterstützung und ihre Geduld während der ganzen Zeit. Danke!

für Frauke

„La vida es una tombola!“

Manu Chao

Kurzzusammenfassung

Mittels kombinatorischen Methoden konnten neue Materialien, die die Oxidation von Dieselrußpartikeln zu Kohlenstoffdioxid unter 400°C katalysieren, entdeckt werden. Als aktivste Zusammensetzungen wurden die drei Mischoxide $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ identifiziert. Diese besitzen T_{50} -Werte von unter 380°C und Aktivierungsenergien von etwa 90 kJ/mol, was eine deutliche Verbesserung gegenüber dem unkatalysierten Rußabbrand, mit einer Aktivierungsenergie von 157 kJ/mol und einer Abbrandtemperatur von über 600°C, darstellt. Die Materialien liegen in der Spinellphase vor, was von entscheidender Bedeutung für die katalytische Aktivität ist. Nach einer Scale-up-Synthese konnte $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ für die Beschichtung eines Dieselpartikelfilters verwendet werden, der in Messungen an einem Motorteststand vielversprechende Ergebnisse lieferte. Hierbei oxidiert das Material den Ruß rein katalytisch ab einer Temperatur von etwa 350°C ohne den sogenannten CRT-Effekt. Nach einer thermischen Vorbehandlung beginnt der katalysierte Rußabbrand ab einer Temperatur von 400°C. Alternative Synthesemethoden wurden getestet, um ein zukünftiges Scale-up der Katalysatormenge kosten- und zeiteffizienter durchführen zu können. Hierbei zeigten besonders Fällungsmethoden großes Potential, da diese mit sehr geringen Kosten verbunden sind.

Abstract

New materials which catalyze the oxidation of soot to carbon dioxide below a temperature of 400°C could be discovered by means of combinatorial methods. As the best materials the three mixed oxides $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ and $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ have been identified. These three materials show T_{50} -values lower than 380°C and activation energies with values around 90 kJ/mol. In contrast to this, the activation energy for uncatalyzed combustion of soot has a value of 157 kJ/mol and hence the combustion starts at temperatures higher than 600°C. The fact that the materials are crystallizing in the spinell structure type is very important for the catalytic activity. After a scale-up synthesis $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ could be used for the coating of a full-size Diesel particulate filter which showed promising results in measurements on a motor test rig. Here the material oxidized the soot catalytically, without the so called CRT-effect, starting from a temperature of about 350°C. After thermal treatment, the catalytic oxidation starts at a temperature of 400°C. Alternative synthetic methods have been tested to perform a future catalyst scale-up more efficiently related to costs and time. Thereby, especially precipitation methods show huge potential because the resulting catalyst have shown good activity and low costs in the synthesis process.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1. Katalyse	1
1.1.1. Homogene Katalyse	3
1.1.2. Heterogene Katalyse.....	4
1.1.3. Heterogenisierung homogener Katalysatoren	4
1.2. Autoabgaskatalyse.....	5
1.2.1. Ottomotoren	8
1.2.2. Dieselmotoren	9
1.3. Hochdurchsatz- und Kombinatorische Chemie.....	10
1.3.1. Design of Experiment.....	12
1.3.2. Synthese	12
1.3.3. High-Throughput-Screening	13
1.3.4. Data Mining.....	14
1.4. Aktuelle Forschung nach Materialien zur Oxidation von Dieselrußpartikeln	14
1.4.1. Katalysatoren auf Cer-Basis	16
1.4.2. Katalysatoren auf Basis anderer Metalloxide.....	17
1.4.3 Katalysatoren mit Perowskitstruktur	18
1.4.4. Katalysatoren mit Spinellstruktur.....	20
1.4.5. Hochdurchsatzforschung nach neuen Rußabbrandkatalysatoren.....	20
1.5. Herstellungsmethoden für oxidische Materialien.....	22
1.5.1. Sol-Gel-Prozesse	22
1.5.2. Imprägnierungsmethoden.....	25
1.5.3. Fällungsmethoden	27
1.6. Zielsetzung	27
2. Ergebnisse und Diskussion.....	29
2.1. Ruß-Katalysator-Kontakt	29

2.1.1. Ruß- und Katalysator-Charakterisierung	29
2.1.2. Untersuchungen der verschiedenen Kontaktarten	32
2.1.3. Untersuchungen der Doppelpeakstruktur	36
2.1.4. Einfluss des Lösemittels auf den nassen Kontakt	39
2.2. Kombinatorische Suche nach neuen Katalysatoren für die Oxidation von Rußpartikeln	40
2.2.1. Prescreening	41
2.2.2. Erste Generation	46
2.2.3. Zweite Generation	57
2.2.4. Dritte Generation	67
2.3. Numbering-up und Scale-up von $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	70
2.3.1. Numbering-up	70
2.3.2. Scale-up	72
2.3.3. Vergleich der Numbering-up-Probe und der Scale-up-Probe	77
2.4. Alternative Synthesemöglichkeiten aktiver Materialien	82
2.4.1. Sol-Gel-Methoden	82
2.4.2. Fällungsmethoden	86
2.4.3. Imprägnierungsmethoden	88
2.4.4. Flammenpyrolytische Herstellung	90
2.5. Untersuchung des Cr_2O_3 - Co_3O_4 Systems	94
2.6. Stabilitätsuntersuchen der aktiven Materialien	98
2.6.1. Einfluss der Kalzinierungstemperaturen	98
2.6.2. Einfluss von Schwefelkomponenten im Abgas	101
2.7. Wiederholungsmessungen zur Bestimmung der Katalysator-alterung	104
2.7.1. Wiederholungsmessungen ohne Schwefeldioxid	104
2.7.2. Wiederholungsmessungen mit Schwefeldioxid	105
2.8. Weitere Untersuchungen an den aktiven Substanzen	108
2.8.1. Einfluss der Heizrate während den thermogravimetrischen Messungen	108

2.8.2. Einfluss des Ruß-Katalysator Verhältnisses	110
3. Experimenteller Teil.....	113
3.1. Ruß Katalysator Kontakte	113
3.1.1. Loser Kontakt	113
3.1.2. Enger Kontakt	113
3.1.3. Druckkontakt.....	113
3.1.4. Nasser Kontakt	113
3.1.5. Nasser Kontakt für Hochdurchsatztests	114
3.2. Katalysatorsynthese.....	114
3.2.1. Hochdurchsatzsynthese	114
3.2.2. Konventionelle und Numbering-up Synthese	115
3.2.3. Scale-up Synthese	116
3.2.4. Alternative Sol-Gel-Synthesen.....	116
3.2.5. Synthese durch Fällungen	127
3.2.6. Synthese durch Imprägnierungen.....	130
3.2.7. Sol-Gel-Synthese auf Trägermaterialien.....	132
3.2.8. Katalytische Beschichtung von Bohrkernen und Partikelfiltern	133
3.3. Katalysatormessungen.....	134
3.3.1. Hochdurchsatzmessungen	134
3.3.2. Konventionelle Messungen	137
3.4. Charakterisierung der aktiven Materialien	140
3.4.1. Physisorptionsmessungen.....	140
3.4.2. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	140
3.4.3. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	141
3.4.4. Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	141
3.4.5. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	141
3.4.6. Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Analyse (XAFS)	142
4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	143

5. Literatur	145
6. Anhang	153
6.1. Abkürzungsverzeichnis	153
6.2. Chemikalienliste.....	155
6.3. Softwareliste.....	158
6.4. Geräteliste.....	159
6.5. Belegungspläne der Bibliotheken.....	160
6.6. TGA-Messungen	170
6.7. Abbildungsverzeichnis	175
6.8. Tabellenverzeichnis.....	181

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Katalyse

Das Wort Katalyse stammt aus der griechischen Sprache und bedeutet Auflösung. In diesem klassischen Sinn wurde Katalyse im Jahre 1597 das erste Mal von Andreas Libavius in seinem Werk „Alchemia“ verwendet.^[1] Für fast 240 Jahre verschwand dieser Begriff aus der Fachsprache bis er im Jahre 1836 vom schwedischen Chemiker Jöns Jacob Berzelius wieder eingeführt wurde. Er versuchte verschiedene Experimente wie die Zündung eines Wasserstoff-Luft-Gemisches an Platin (Döbereiner-Feuerzeug), die Veretherung von Alkoholen mit Hilfe konzentrierter Schwefelsäure oder die Verbrennung von Ether- oder Alkoholdämpfen an Platin mit Hilfe der Katalyse zu erklären. Somit verwendete er den Begriff Katalyse in einer modernen Bedeutung und nicht im klassischen Sinne.^[2] Die heutige Definition von Katalysatoren wurde im Jahre 1894 von Wilhelm Ostwald formuliert: „Ein Katalysator verändert die Geschwindigkeit der Reaktion, ohne als Produkt aufzutauchen.“ Diese Geschwindigkeitserhöhung erfolgt durch Absenkung der Aktivierungsenergie, was durch den Katalysator hervorgerufen wird. Dabei haben katalytische Systeme häufig den Vorteil, dass nur die Aktivierungsenergie der Hauptreaktion abgesenkt wird, jene etwaiger Parallelreaktionen jedoch nicht. Durch die Absenkung läuft die Hauptreaktion wesentlich schneller ab als die der Parallelreaktion, so dass das gewünschte Hauptprodukt schneller und damit selektiver gebildet wird. Abbildung 1 zeigt ein in der Lehre häufig verwendetes Diagramm, welches die Absenkung der Aktivierungsenergie durch den Katalysator illustriert.

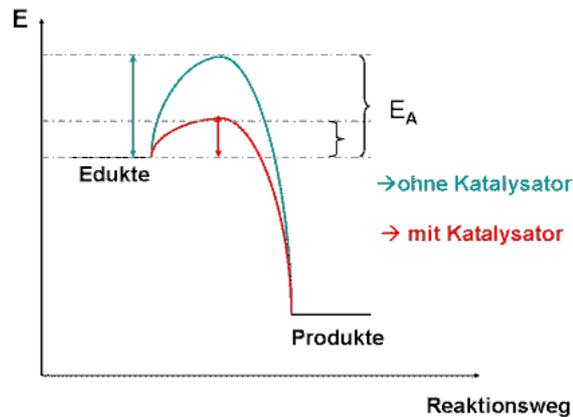


Abbildung 1: Energiediagramm einer katalytischen Reaktion^[3]

Diese Abbildung entspricht jedoch nicht der Realität, da der Aspekt, dass die Energiehyperfläche durch die Anwesenheit des Katalysators verändert wird und sich so die Möglichkeit für einen anderen Reaktionsweg eröffnet, nicht dargestellt ist. Wie genau diese Änderung zustande kommt, ist in vielen Fällen noch ungeklärt, weswegen sehr viele Wissenschaftler ihren Forschungsschwerpunkt in die Katalysatorforschung gelegt haben. Eines der wenigen Beispiele, in dem der Reaktionsmechanismus vollständig aufgeklärt ist, stellt die heterogen katalysierte Ammoniaksynthese aus Wasserstoff und Stickstoff dar. (Abbildung 2)

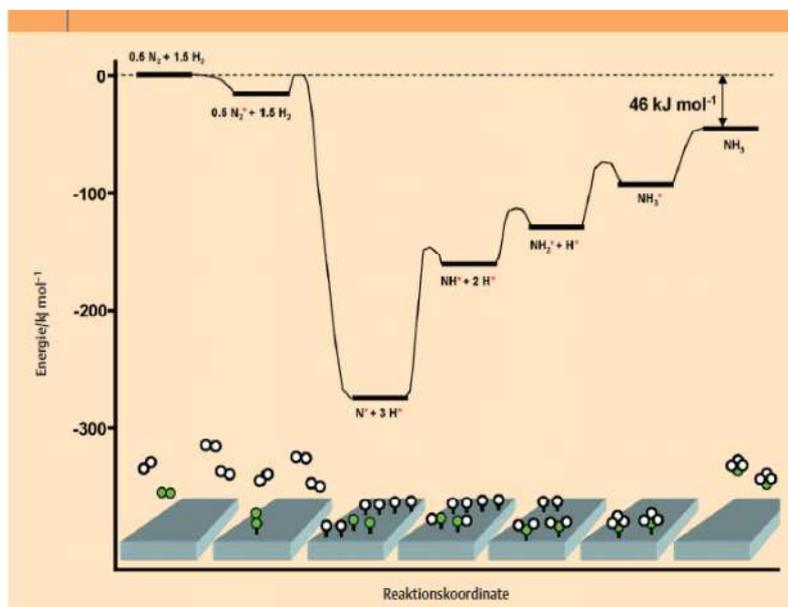


Abbildung 2: Energiediagramm der Ammoniaksynthese^[4]

An dem eisenhaltigen Katalysator werden Stickstoff und Wasserstoff dissoziativ adsorbiert, woraufhin sich eine sukzessive Hydrierung der Stickstoffatome bis zur Entstehung der Ammoniakmoleküle anschließt. Die Aktivierungsenergien der einzelnen Teilreaktionen sind so gering, dass die Reaktion in einer technischen akzeptablen Geschwindigkeit ablaufen kann.^[4]

Heute basieren etwa 90 % aller chemischen Prozesse auf Katalysatoren, mit denen 60 % aller Chemikalien produziert werden.^[5] Die Katalysatoren haben dabei einen Einfluss sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Produktselektivität.^[6] Aufgrund des zunehmenden Drucks in Richtung der Entwicklung umweltfreundlicher Herstellungsverfahren werden diese Zahlen wohl auch künftig weiter anwachsen.^[5]

In der Katalyse wird zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren unterschieden. Während die homogenen Katalysatoren in derselben Phase wie Edukte und Produkte vorliegen (z.B. flüssig-flüssig-Systeme), liegen die heterogenen Katalysatoren in einer anderen Phase vor (z.B. gasförmig-fest-Systeme).

1.1.1. Homogene Katalyse

Homogene Katalysatoren zeichnen sich durch exzellente Aktivitäten und Selektivitäten aus. Sie finden in der Feinchemikalienproduktion ihre Hauptanwendungen, aber auch einige Prozesse zur Herstellung von Grundchemikalien laufen homogen katalysiert ab. So wird Essigsäureethylester durch die säurekatalysierte Veresterung von Essigsäure mit Ethanol hergestellt.^[7] Die dazu benötigte Essigsäure wird aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid mit Hilfe eines Rhodium-Iodocarbonylkomplexes als Katalysator gewonnen. Daneben werden Titanocene als Katalysatoren für Polymerisationen zur Herstellung von Polyethylen oder Polypropylen verwendet.^[8] Auch das großtechnische Verfahren der Hydroformylierung von Alkenen wird in Anwesenheit homogener Rhodium-Phosphin-Katalysatoren durchgeführt.^[9] Ein weiteres sehr wichtiges Element aus der Reihe der Übergangsmetalle ist Nickel, welches als Komplex als Polymerisations- oder als Hydrocyanierungskatalysator eingesetzt wird.^[10] In der Feinchemikalienproduktion wird sehr häufig das Edelmetall Palladium verwendet, welches als Komplex vielfältige Reaktionen katalysiert. Zu den prominentesten Vertretern gehören die Suzuki,^[11] die Sonogashira^[12] oder auch die Heck-Kupplung.^[13] Für asymmetrische Hydrierungen von Doppelbindungen werden häufig chirale Iridium- und Rhodiumkomplexe eingesetzt.^[14]

1.1.2. Heterogene Katalyse

Durch das Vorliegen in einer anderen Phase können heterogene Katalysatoren im Gegensatz zu homogenen leichter abgetrennt werden. So ist die Aufreinigung der Produkte einfacher, die Katalysatoren sind im Allgemeinen stabiler und können leichter regeneriert werden, was große Kostenersparnisse für die Industrie bedeutet.^[15] Zu den wichtigsten industriellen Anwendungen von heterogenen Katalysatoren gehört das katalytische Cracken in der Erdöl-verarbeitenden Industrie. Hierbei werden hochsiedende, langkettige Kohlenwasserstoffe des Rohöls in kleinere Kohlenwasserstoffe gespalten, welche als Benzin, Diesel oder Heizöl verwendet werden können. Als Katalysatoren werden meist saure Zeolithe verwendet, welche oft mit Seltenerden dotiert sind, damit ihre Struktur unter den Bedingungen von 500°C im Wasserdampf nicht an Stabilität verliert.^[16] Eine weitere wichtige Anwendung ist die Herstellung von Ammoniak, wobei Stickstoff und Wasserstoff bei mehreren hundert bar Druck an einem hochkomplexen Katalysator zur Reaktion gebracht werden. Der Katalysator enthält neben den Hauptbestandteilen Eisen, Kalium und Aluminium noch eine Vielzahl anderer Elemente.^[17] Auch die Herstellung von Schwefelsäure läuft über einen heterogen katalysierten Prozess ab. Hierbei wird Schwefeldioxid mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxid oxidiert, welches in Wasser zur Schwefelsäure hydrolysiert. Für die Oxidation wurde in den ersten Jahren der industriellen Schwefelsäureherstellung Platin auf Asbest als Katalysator verwendet. Aufgrund der hohen Kosten und der schnellen Materialvergiftungen, wurde von der BASF SE im Jahre 1913 Vanadiumpentoxid als Katalysator patentiert und seitdem auch bis heute verwendet.^[18]

1.1.3. Heterogenisierung homogener Katalysatoren

Um die Lücke zwischen den beiden Katalysatorsystemen zu schließen, können homogene Katalysatoren heterogenisiert werden. Hierbei besteht die Möglichkeit, katalytisch aktive Komplexe, die in der homogenen Katalyse verwendet werden, an eine feste Phase, wie zum Beispiel Siliziumoxide oder auch Aluminiumoxide, über die Sauerstoffatome zu verankern. So konnten schon zahlreiche homogen katalysierte Reaktionen heterogen durchgeführt werden, z.B. die Olefinmetathese,^[19] Olefinpolymerisation^[20] und die katalytische Hydrierung.^[21] Auch stereoselektive Reaktionen konnten mit dieser neuen Generation von Katalysatoren durchgeführt werden. So wurden heterogene Katalysatoren für die Sharpless-Epoxidierung entwickelt, die bezüglich Aktivität und Selektivität dem ursprünglichen Sharpless-Katalysator sogar überlegen sind.^[22] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den

Liganden über einen Linker an der festen Phase zu verankern. Dieser Ligand kann das katalytisch aktive Metall komplexieren und so heterogenisieren.^[23]

Eine neue Generation von heterogenisierten homogenen Katalysatoren stellen die SILP-Katalysatoren (SILP = Solid Ionic Liquid Phase) dar. In einer geringen Menge an organischem Lösemittel werden ein Organometallkomplex und eine Ionische Flüssigkeit gelöst. Daraufhin erfolgt die Imprägnierung eines porösen Trägers, bevor das Lösemittel im Unterdruck evaporiert wird. So wird ein festes Material erhalten, welches mit einem dünnen Film von Ionischer Flüssigkeit beschichtet ist, in dem die katalytisch aktive Komponente als homogener Katalysator reagieren kann und so ihre hohe Selektivität und Aktivität beibehält.^[24,25] Riisager *et al.* konnten auf diese Weise Rhodium-Phosphin-Komplexe auf Silikagel immobilisieren und Hydroformylierungen von Olefinen in einem Strömungsrohr durchführen.^[26,27] Durch Immobilisierung von Ruthenium-Imidazolyiden-Komplexen konnten Consorti *et al.* einen wiederverwendbaren Metathese-Katalysator entwickeln.^[28] Auch organische C-C-Kupplungsreaktionen wie die Suzuki-Miyaura-Kupplung konnten schon mit SILP-Katalysatoren durchgeführt werden.^[29] Diese neue Klasse von Katalysatoren wurden auch in enantioselektiven Hydrierungen eingesetzt.^[30] Sogar die Synthese von Menthol konnte in einer Eintopfreaktion mit dieser neuen Klasse an Katalysatoren durchgeführt werden.^[31]

1.2. Autoabgaskatalyse

Auf Grund der Erfindung des Fließbandes durch Henry Ford sind Kraftfahrzeuge ein bezahlbares Massenprodukt geworden. (Abbildung 3) Da in unserer globalisierten Welt Mobilität eine sehr große Rolle spielt, steigt das weltweite Verkehrsaufkommen jährlich. Durch diese hohe Motorisierung auf der Welt sind die schädlichen Abgase ein großes Problem für Mensch und Umwelt. Im Abgas sind unter anderem Komponenten wie Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Stickoxide (NO_x), Schwefeloxide (SO_x), Wasser (H₂O), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickstoff (N₂) und Rußpartikel enthalten. Jede dieser Komponenten, ausgenommen Wasser und Stickstoff, wirken sich negativ auf die Umwelt aus. Es wird daher versucht, das Abgas soweit zu reinigen, damit letztendlich möglichst nur CO₂, H₂O und N₂ in die Umwelt entweichen. Um diese Reinigung möglichst effektiv durchführen zu können, werden heterogene Katalysatoren in der Abgasnachbehandlung verwendet. Da die gesetzlichen Vorgaben

bezüglich der Höchstwerte für die Abgaskomponenten immer strenger werden, erhöhen sich die Ansprüche an den Treibstoff, das Motorenmanagement und den Abgaskatalysator in zunehmendem Maße.

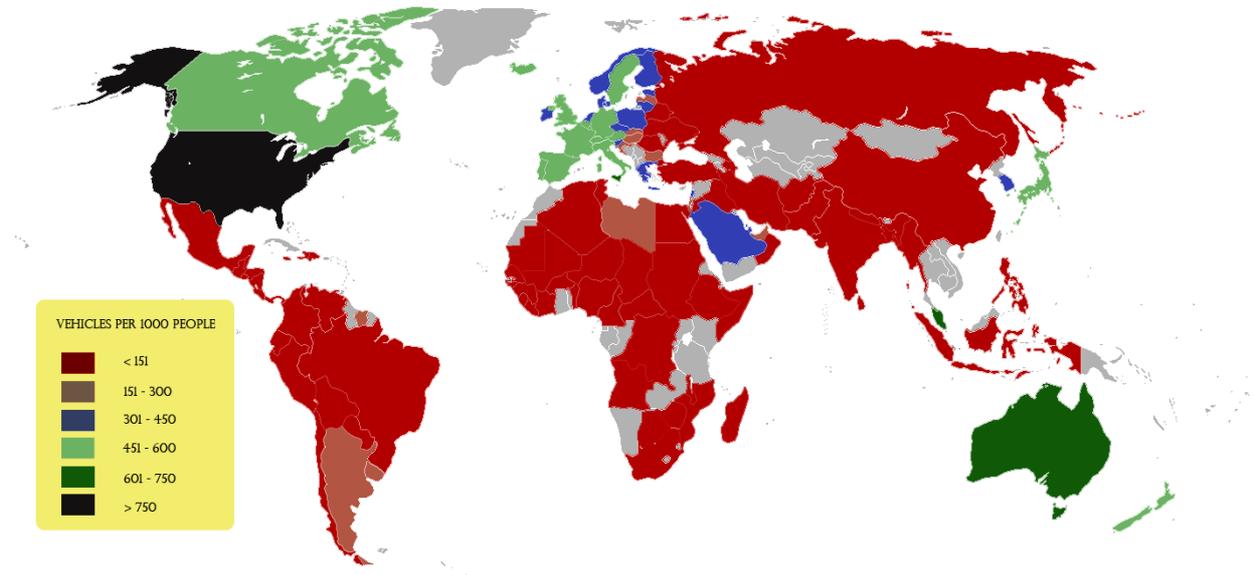


Abbildung 3: Weltweiter Motorisierungsgrad^[32]

In der Autoabgasreinigung muss grundsätzlich zwischen Otto- und Dieselmotoren unterschieden werden, da durch die verschiedenen Verbrennungskonzepte die Bedingungen im Abgasstrang sehr unterschiedlich sind.

So wurden von der Europäischen Union für diese beiden Systeme unterschiedliche Emissionsgrenzwerte für die Abgaskomponenten festgesetzt. Tabelle 1 zeigt die gesetzliche Entwicklung dieser Grenzwerte für Fahrzeuge mit Benzinmotoren über die Jahre. Während im Jahre 1993 noch 3160 mg pro km Kohlenstoffmonoxid (CO) ausgestoßen werden durfte, ist ab dem Jahr 2015 nur noch eine Emission von 1000 mg pro km zulässig. Auch der Ausstoß von unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC), Stickoxiden (NO_x) und Rußpartikeln (PM), wobei letztere nur bei Direkteinspritzungsmotoren entstehen, wurde gesetzlich stark limitiert. Für Kraftfahrzeuge mit Ottomotoren werden durch die Einführung der Euro 6 Norm die Emissionsgrenzen nicht weiter erniedrigt.

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte für Personenkraftfahrzeuge mit Benzinmotoren in Europa

Norm	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Jahr	1993	1997	2001	2006	2011	2015
CO [mg/km]	3160	2200	2300	1000	1000	1000
HC + NO _x [mg/km]	1130	500				
NO _x [mg/km]			150	80	60	60
HC [mg/km]			200	100	100	100
PM [mg/km]					5	5

Die Emissionsgrenzen von Dieselfahrzeugen sind in Tabelle 2 dargestellt. Auch hier wurde die Menge der erlaubten Emissionen über die Jahre immer weiter begrenzt. Da Rußpartikel bei Dieselfahrzeugen im Gegensatz zu Kraftfahrzeugen mit einem Benzinmotor immer entstehen, wurde deren ausgestoßene Menge schon in der Euro 1-Norm limitiert. Während 1993 noch 180 mg/km erlaubt waren, dürfen ab dem Jahr 2015 nur noch 5 mg/km emittiert werden. Zusätzlich werden in der Euro 6 Norm neben der Menge auch die Anzahl der emittierten Partikel (PN) beschränkt.^[33]

Tabelle 2: Emissionsgrenzwerte für Personenkraftfahrzeuge mit Dieselmotoren

Norm	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Jahr	1993	1997	2001	2006	2011	2015
CO [mg/km]	3160	1000	640	500	500	500
HC + NO _x [mg/km]	1130	700	560	300	230	170
NO _x [mg/km]			500	250	180	80
PM [mg/km]	180	80	50	25	5	5
PN [#/km]						6*10 ¹¹

1.2.1. Ottomotoren

Um die gesetzlichen Grenzwerte der Euro Normen nicht zu überschreiten, wird in Kraftfahrzeugen mit Ottomotor der Drei-Wege-Katalysator eingesetzt. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass er drei unterschiedliche Reaktionen katalysiert. (Tabelle 3)

Tabelle 3: Reaktionen im Drei-Wege-Katalysator

	Reaktion	Katalysator
1	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt, Pd
2	$\text{C}_x\text{H}_y + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Pt, Pd
3	$\text{NO}_x + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	Rh
	$\text{NO}_x + \text{HC} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
	$\text{NO}_x + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	

Kohlenstoffmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe werden katalytisch durch Platin und Palladium mit dem im Abgasstrang vorhandenen Restsauerstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert (1 und 2). Zusätzlich werden die Stickoxide von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Kohlenstoffmonoxid und entstehendem Wasserstoff an Rhodium katalytisch reduziert (3). Eine entscheidende Rolle spielt die Sauerstoffkonzentration, da in Anwesenheit zu großer Mengen an Sauerstoff die Stickoxide nicht vollständig reduziert werden können. Dagegen werden bei einem zu geringen Sauerstoffgehalt die Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxide nicht vollständig umgesetzt. Damit der Sauerstoffgehalt im idealen Bereich liegt, wird dieser über eine im Abgasstrang befindliche Lambda-sonde gemessen, welche das Verhältnis von Kraftstoff und Luftsauerstoff im Motor regelt.^[34,35] Abbildung 4 zeigt den Umsatz der einzelnen Abgaskomponenten in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt.

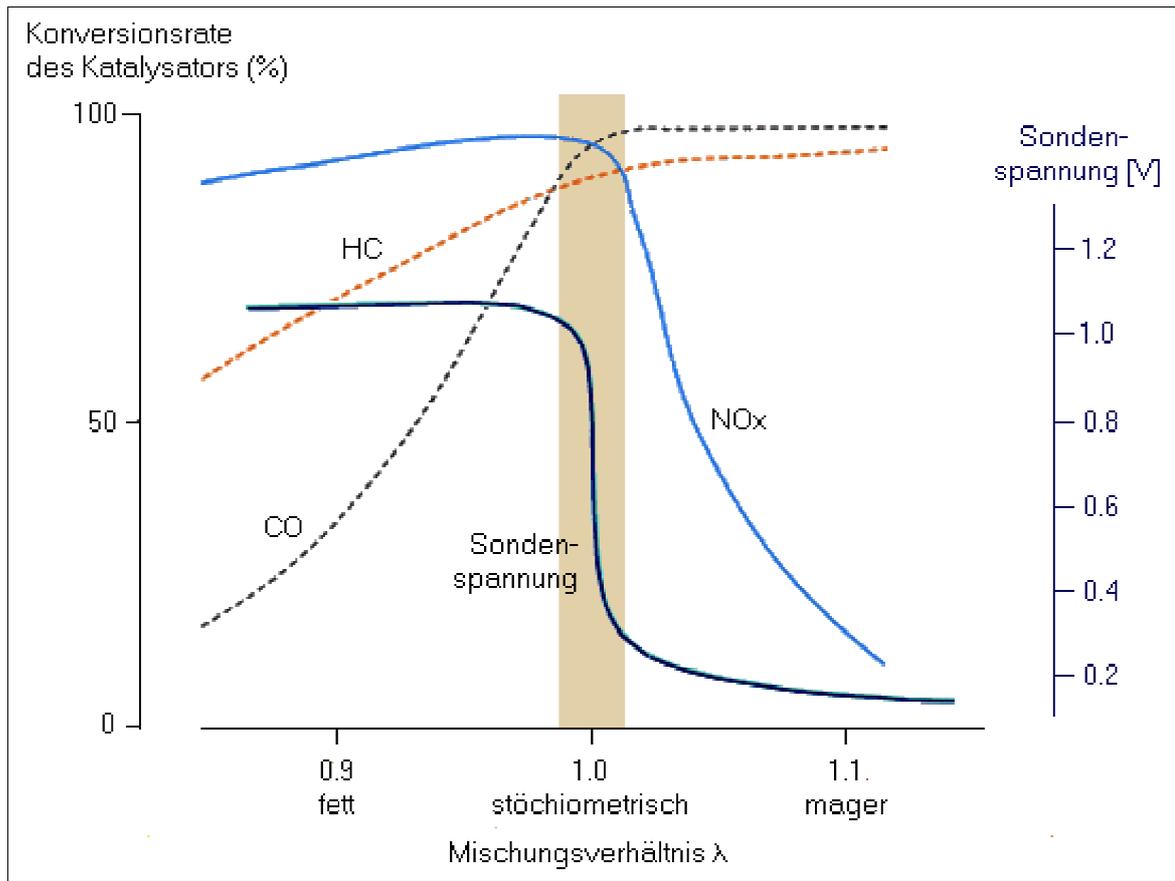


Abbildung 4: Umsätze der verschiedenen Komponenten in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt^[36]

1.2.2. Dieselmotoren

Da Dieselmotoren mit einem Sauerstoffüberschuss betrieben werden, kann der Drei-Wege-Katalysator hier nicht genutzt werden, weshalb die Abgasreinigung in Dieselfahrzeugen in verschiedenen Schritten ablaufen muss.

1.2.2.1. Oxidationskatalysator (DOC)

Um die unverbrannten Kohlenwasserstoffe und das Kohlenstoffmonoxid zu CO_2 zu oxidieren, wird ein Wabenkörper als Oxidationskatalysator verwendet, der als katalytische Komponenten die Edelmetalle Platin und Palladium enthält. Wegen des Sauerstoffüberschusses und der Abwesenheit eines Reduktionskatalysators, werden die Stickoxide praktisch vollständig zu Stickstoffdioxid oxidiert.^[37]

1.2.2.2. NO_x-Speicherkatalysatoren (NSR) oder „Selective Catalytic Reduction“ (SCR) Katalysatoren

In NO_x-Speicherkatalysatoren werden die Stickoxide durch Nitratbildung eingelagert. Sobald die Maximalbeladung erreicht ist, wird für wenige Sekunden ein fettes Gemisch eingespritzt, was zu einer reduzierenden Atmosphäre führt, in der die Nitrats zu Stickstoff reduziert werden. Als Speicherkatalysatormaterialien finden geträgerte Erdalkalioxide Verwendung, die zusätzlich Platin enthalten.^[38]

Die andere Möglichkeit die NO_x-Emissionen zu reduzieren, ist die „Selective Catalytic Reduction“-Technik. Diese Technik wurde aus der Kraftwerkabgasreinigung übernommen und 2005 von Daimler-Chrysler auf Personenkraftfahrzeuge übertragen. Sie nannten diese Technik AdBlue[®], was gleichzeitig auch der Markenname für eine wässrige 32,5%ige Harnstofflösung ist. Diese wird aus einem separaten Tank entnommen und in der Hitze zu Wasser und Ammoniak umgesetzt. Dieser Ammoniak komproportioniert im SCR-Katalysator mit den Stickoxiden zu Wasser und Stickstoff.^[39]

1.2.2.3. Dieselpartikelfilter (DPF)

Bei den Dieselpartikelfiltern wird zwischen zwei Arten von Filtern unterschieden, den Wandstromfiltern und den Durchflussfiltern. Wandstromfilter sind gasdurchlässige Keramikkörper, in denen sich die Dieselrußpartikel abscheiden. Diese Partikel werden nach einem bestimmten Zyklus thermisch (>600°C) abgebrannt, in dem ein fettes Abgasgemisch direkt vor den Oxidationskatalysator eingespritzt wird und so durch die exotherme Reaktion die Temperaturen erreicht werden, die für den thermischen Abbrand benötigt werden.^[40] Durchflussfilter bestehen aus Metallfolien, in denen Vliese eingearbeitet sind, in denen sich der Ruß ablagert. In diesen Durchflussfiltern setzt sich der Dieselruß zu CO₂ um. Dies geschieht bei moderateren Temperaturen (~450°C) in Anwesenheit von NO₂. Dieser Effekt wird CRT (CRT = continuous regeneration trap) genannt und hat den Vorteil, dass kein zusätzlicher Kraftstoff eingespritzt werden muss.^[41]

1.3. Hochdurchsatz- und Kombinatorische Chemie

Katalysatoreigenschaften hängen von einer Vielzahl von verschiedenen Parametern ab, was die Neuentwicklungen von Katalysatoren zu einem empirischen Ansatz zwingt. Bei diesem werden solange verschiedene Substanzen synthetisiert, bis die gewünschten Eigenschaften des Materials erreicht werden.^[42] Um diese zeitaufwendige Forschung schneller und

günstiger betreiben zu können, wird häufig auf Techniken und Methoden der Kombinatorischen Chemie zurückgegriffen.

In der Kombinatorischen Chemie werden große Substanzbibliotheken synthetisiert, die mit Hilfe von Hochdurchsatztechniken auf verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften untersucht werden. Eine entscheidende Rolle spielen dabei Miniaturisierungs-, Parallelisierungs- und Automatisierungsprozesse für die Synthese und Untersuchungen sowie Fortschritte in der Informatik zur Auswertung großer Datenmengen.^[5] Als Startpunkt der Kombinatorischen Chemie wird allgemein die Veröffentlichung von J. J. Hanak im *Journal of Material Science* im Jahr 1970 angesehen, die sich mit dem Aufbau von binären Supraleitern beschäftigt. In dieser Veröffentlichung schrieb er: „Die derzeitigen Verfahren zur Suche nach neuen Materialien (Feststoffe mit einer Funktion) leiden an dem grundsätzlichen Problem, dass immer nur eine Probe nach der anderen in der Synthese, der chemischen Analyse und der Überprüfung der Materialeigenschaften abgearbeitet wird. Dies ist nicht nur teuer und zeitraubend, sondern es verhindert den optimalen Einsatz der Talente des hoch ausgebildeten Personals und hält die Geschwindigkeit neuer Entdeckungen auf niedrigem Niveau.“^[43] Der erste kombinatorische Ansatz wurde aber schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts bei der Entwicklung des Haber-Bosch Verfahrens von Alwin Mittasch verwendet, wobei 2500 Katalysatoren synthetisiert und an diesen 6500 Aktivitätsmessungen durchgeführt wurden. Da aber die Synthesen und die katalytischen Experimente manuell und einzeln von sehr vielen Mitarbeitern durchgeführt worden sind, ist dies nicht der Kombinatorischen Chemie im heutigen Sinn zuzuordnen.^[44]

Aufgrund des steigenden Drucks durch wachsende Konkurrenz auf dem Weltmarkt, sind beschleunigte Entwicklungsverfahren für neue Produkte von entscheidender Bedeutung für die Wettbewerbsfähigkeit von vielen chemischen Industriebetrieben. Um diese Beschleunigung zu erreichen, wird in vielen Bereichen auf Methoden der Kombinatorischen Chemie zurückgegriffen. Des Weiteren sind diese Methoden umweltschonender, da wertvolle Ressourcen infolge von Miniaturisierungen eingespart werden können. Durch diese Einsparungen von Zeit und Materialien können neue Produkte nicht nur schneller sondern auch kostengünstiger auf den Markt gebracht werden.^[5, 45] Durch diese Vorteile hat sich die Kombinatorische Chemie bereits in vielen Bereichen der chemischen Industrie und Forschung durchgesetzt, wie zum Beispiel in der Peptidsynthese,^[46] der pharmazeutischen Chemie,^[47] bei der Materialentwicklung^[48] sowie in der

homogenen^[49] und heterogenen Katalyse.^[50] Die Kombinatorische Suche nach neuen Materialien läuft dabei immer nach dem in Abbildung 5 gezeigten Schema ab.

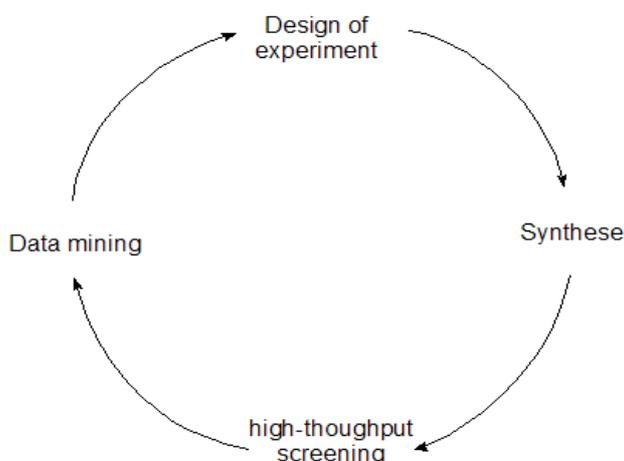


Abbildung 5: Schema der Kombinatorischen Chemie

1.3.1. Design of Experiment

Am Anfang jedes kombinatorischen Zyklus steht immer das Design of Experiment. Hier wird geplant welche Zusammensetzungen synthetisiert werden sollen. Um neue aktive Materialien entdecken zu können gibt es zwei verschiedenen Ansätze: entweder werden bekannte Katalysatoren optimiert oder es werden alle zugänglichen Materialien mit willkürlichen Elementzusammensetzungen erzeugt, ohne auf Vorwissen zurückzugreifen.^[51]

1.3.2. Synthese

Um den Ansprüchen der Kombinatorischen Chemie zu genügen, müssen die Synthesen mit einem hohen Automatisierungs- und Parallelisierungsgrad ablaufen. So lassen sich die Materialien schneller und mit einem sehr hohen Maß an Reproduzierbarkeit synthetisieren.

Hierbei haben sich viele verschiedene Synthesarten bewährt. Eine davon ist die Bedampfungstechnik, mit der leicht große Materialbibliotheken erzeugt werden können.^[52] Durch Inkjet-Techniken können auf 20 x 20 cm² großen Al₂O₃-Platten mehr als 10.000 verschiedene Verbindungen parallel synthetisiert werden. Es werden nur minimale Mengen an Metall-Präkursorer aufgetragen, so dass die Punkte nur einen Durchmesser zwischen 0,1-0,2 mm haben.^[53]

Bei Flüssigphasensynthesen, wie zum Beispiel den Sol-Gel-Prozessen, werden Lösungen von Metallsalzen bzw. metallorganischen Verbindungen als Edukte eingesetzt. Diese

werden von Pipettierrobotern in den vorgegebenen Volumina automatisch dosiert, anschließende Hydrolyse, Trocknung und Kalzinierung führen zum festen Metalloxid.^[6]

Als weitere Möglichkeiten zum Aufbau von Materialbibliotheken sind beispielhaft die Imprägnierung von Trägermaterialien^[54] und die Nutzung von Fällungsmethoden zu nennen.^[55]

1.3.3. High-Throughput-Screening

Da durch die Automatisierung der Materialsynthese eine große Anzahl von Katalysatoren generiert werden können, muss auch die Testung ihrer katalytischen Eigenschaften automatisiert werden. Dazu können zwei verschiedene Ansätze angewandt werden: entweder werden sie parallel oder aber in einer schnellen automatisierten sequentiellen Analyse vermessen. Die sequentielle Analyse benötigt zwar ein Vielfaches der Zeit als das parallele Screening, liefert aber meist deutlich detaillierte Informationen über die verschiedenen Katalysatoren. Des Weiteren ist die Zahl der tatsächlich parallelen Screening-Methoden gering.

Ein Beispiel für paralleles Screening stellt die IR-Thermographie dar. Diese baut auf den Arbeiten von Wilson *et al.* auf, in denen verschiedene Katalysatoren zur Knallgasreaktion parallel untersucht wurden.^[56] In der IR-Thermographie kann man exotherme Reaktionen anhand ihrer Wärmetönung identifizieren. Maier *et al.* verfeinerten diese Methode durch die Einführung der sogenannten Emissivitätskorrektur, so dass nun Temperaturunterschiede von nur 0,1°C detektierbar sind.^[57] So können ganze Bibliotheken innerhalb von wenigen Stunden untersucht werden. Da hier aber lediglich Wärmeentwicklungen sichtbar gemacht werden, können keine Aussagen bezüglich Produktbildung und somit über die Selektivitäten der katalytischen Materialien gemacht werden.^[6]

Für die sequentielle Analyse kann ein orts aufgelöstes Massenspektrometer verwendet werden. Hierbei wird die ganze Bibliothek in einem Heizblock erhitzt, welcher auf einem xyz-Tisch steht. Durch eine Kapillare wird das Eduktgas über einen Katalysator geleitet und die Produktgaszusammensetzung wird über das Massenspektrometer analysiert. Diese Untersuchungen benötigen mehr Zeit als die emissivitätskorrigierte IR-Thermographie, aber die Informationen, die dabei gewonnen werden können, sind genauer, da dabei statt einer Temperaturerhöhung, die Gehalte individueller Produktkomponenten analysiert werden.^[58]

Da die beschriebenen Messmethoden nur für Gasphasenreaktionen geeignet sind, müssen für Reaktionen mit Flüssigphasenbeteiligung andere Systeme gewählt werden. Claus *et al.* verwendeten einen fünffach Multibatch-Reaktor für das parallele Screening von verschiedenen heterogenen Katalysatoren in Gas/Flüssigphasenreaktionen wie zum Beispiel der selektiven Hydrierung von Citral zu Geraniol bzw. Nerol. Der Nachteil dieses Versuchsaufbaues ist jedoch, dass die verschiedenen Reaktoren eine gemeinsame Gasphase haben und daher bei hohen Temperaturen ein Stoffaustausch stattfinden kann, so dass die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen nicht gewährleistet werden kann. Außerdem kann durch die gemeinsame Gasatmosphäre der Gasverbrauch für die einzelnen Reaktionen nicht berechnet werden. Um dieses Problem zu beheben, wurden die Multibatch-Reaktoren von Claus *et al.* durch Miniautoklaven mit jeweils separater Gasatmosphäre ersetzt.^[59,60] Auch mit käuflich verfügbaren Syntheserobotern können parallele Untersuchungen in der Flüssigphase durchgeführt werden. Das Nadelöhr in diesen kombinatorischen Workflow stellt die Analytik dar, welche aber durch die Entwicklung des „Multiplexing-Systems“ von Trapp *et al.* sehr beschleunigt werden kann. Beim Multiplexing können mehrere Proben während einer GC- oder HPLC-Messung gleichzeitig vermessen werden. So kann die Analysezeit auf ein Minimum reduziert werden.^[61]

1.3.4. Data Mining

Die sehr großen Datenmengen, die während des kombinatorischen Entwicklungsprozesses anfallen, müssen durch entsprechende Datenbanken verarbeitet werden. In diesen werden wichtige Informationen wie Synthesebedingungen, Materialzusammensetzungen und strukturelle bzw. materielle Eigenschaften gespeichert. Mit diesen Daten lassen sich Trends, Muster und Korrelationen identifizieren. So fungieren die gewonnenen Ergebnisse als Basis für das Design of Experiment des darauf folgenden kombinatorischen Entwicklungszyklus.^[62]

1.4. Aktuelle Forschung nach Materialien zur Oxidation von Dieselrußpartikeln

Mit dem Ziel die Abbrandtemperatur, die Temperatur bei der sich Ruß zu CO₂ umsetzt, zu senken, forschen viele Unternehmen und Fachgruppen nach Materialien, die diese Reaktion katalysieren. Als Maß für die katalytische Aktivität der Materialien können T_i-Werte verwendet werden. Diese beschreiben die Temperatur, bei der i% des Rußes zu CO₂

umgesetzt wurden. Dabei gibt es viele verschiedene Faktoren, die einen direkten Einfluss auf die Abbrandtemperaturen besitzen: 1) der verwendete Modellruß, 2) der Kontakt zwischen Ruß und Katalysator, 3) die verwendete Gasmischung, 4) das Verhältnis zwischen Ruß und Katalysator und 5) das Katalysatormaterial selbst. Durch diese hohe Anzahl verschiedener Parameter, können die Ergebnisse unterschiedlicher Arbeiten nicht miteinander verglichen werden.

Neeft *et al.* untersuchten eine Vielzahl verschiedener Metalloxide: Ag_2O , BaO , Bi_2O_3 , CaO , CeO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , GeO_2 , La_2O_3 , MgO , MnO_2 , MoO_3 , Nb_2O_3 , NiO , PbO , Sb_2O_3 , SnO_2 , V_2O_5 , WO_3 , ZnO und ZrO_2 . Diese Metalloxide wurden in zwei verschiedenen Kontakten (lose und eng) vermessen. Der lose Kontakt wurde durch einfaches Vermischen des Metalloxids mit dem Modellruß Printex U (PU, Fa. Evonik-Degussa) dargestellt, während der enge Kontakt zwischen den beiden Materialien durch Mahlen in einer Kugelmühle dargestellt wurde. Die Proben wurden mit SiC verdünnt und im Luftstrom (21 Vol% O_2 in N_2) mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) vermessen. Von der Vielzahl der Metalloxide zeigten besonders die Oxide von Molybdän, Bismut und Blei im losen Kontakt hohe Senkungen der Abbrandtemperaturen von etwa 120°C im Vergleich zum reinen PU-Ruß. Andere Oxide konnten im losen Kontakt die Abbrandtemperaturen nur unwesentlich senken, während sie im engen Kontakt sehr gut Aktivitätssteigerungen zeigten (Eisen, Cobalt, Vanadium, Lanthan, Mangan). So zeigte zum Beispiel Mangan im engen Kontakt eine Absenkung von fast 150°C , während im losen Kontakt die Abbrandtemperatur im Vergleich zum reinen PU-Ruß nur um 20°C abgesenkt werden konnte. Neben den reinen Oxiden wurden noch Mischungen von Cu/K/Mo bzw. Cu/V auf Titandioxid und Zirkondioxid untersucht. Hierbei konnte Cu/K/Mo auf Zirkondioxid im losen Kontakt die Abbrandtemperaturen um 200°C und im engen um fast 300°C absenken.^[63,64] Weiterhin wurde frischer Dieselruß *in situ* auf den Materialien abgeschieden, indem die Katalysatormaterialien auf einem Filter mit Dieselabgas überströmt wurden. Diese Mischungen wurden mit jenen Materialien, welche mit dem Modellruß im losen und engen Kontakt vorlagen, verglichen. Diese neuen Gemische wurden in der TGA unter den oben angegebenen Konditionen vermessen. Hierbei zeigte der *in situ* Kontakt sehr ähnliche Abbrandtemperaturen wie der lose Kontakt bei den reinen Oxiden. Bei Cu/K/Mo auf Zirkondioxid und Titandioxid zeigte der *in situ* Kontakt tiefere Abbrandtemperaturen als der lose Kontakt. So konnte mit Cu/K/Mo auf Zirkondioxid die Abbrandtemperatur von 604°C (reiner Dieselruß) auf 428°C herabgesenkt werden.^[65]

1.4.1. Katalysatoren auf Cer-Basis

Atribak *et al.* verglichen Cerdioxid mit den Oxiden von Zirkon und Titan auf ihre katalytische Aktivität. Die drei Oxide, welche über Fällung mit anschließender Kalzinierung bei 600°C bzw. 800°C hergestellt wurden, wurden in einem Gasgemisch aus 50 ppm NO und 5% O₂ in N₂ vermessen. Dabei zeigte Cerdioxid, welches bei 600°C kalziniert wurde, trotz kleinerer Oberfläche mit 551°C niedrigere Abbrandtemperaturen als die anderen beiden Oxide. Dies stellt eine Absenkung von fast 50°C verglichen mit unkatalysiertem Rußabbrand dar,^[66] was auf die Sauerstoffspeicherkapazität (Oxygen storage capacity; OSC) des CeO₂ zurückgeführt werden kann. Die Speicherkapazität wird durch die Möglichkeit der partiellen Reduktion von Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ bei gleichzeitiger Freisetzung von Gittersauerstoff hervorgerufen. Dass die Oxidation von Ruß über den Gittersauerstoff abläuft, wurde von Bueno-Lopez *et al.* in ihrer Studie unter Verwendung von ¹⁸O₂ im Strömungsgas bewiesen. Sie fanden ¹⁶O Sauerstoffatome in den Oxidationsprodukten Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, wodurch sie darauf schließen konnten, dass der Gittersauerstoff schneller mit dem Ruß reagiert als der ¹⁸O₂ aus der Gasphase.^[67] Die Aktivität des Cerdioxides kann durch eine Dotierung mit Alkalimetallen gesteigert werden. So zeigten Aneggi *et al.*, dass durch eine 10%ige Dotierung mit Kalium die benötigte Oxidationstemperatur von PU-Ruß in 6% O₂ in N₂ im engen Kontakt von etwa 430°C (reines Cerdioxid) auf 370°C vermindert werden konnte. Da im Abgasstrang immer eine nicht zu vernachlässigende Menge an Wasser enthalten ist, welches durch den Verbrennungsprozess der Kohlenwasserstoffe mit Luftsauerstoff im Motor entsteht, könnten diese Materialien Probleme durch die hohe Wasserlöslichkeiten der Alkalimetalle in der kommerziellen Anwendung bekommen.^[68] Durch Synthese von Cer-Zirkon-Mischoxiden, welche schon im Washcoat des Drei-Wege-Katalysators Anwendung finden, konnte Zhu *et al.* die Sauerstoffspeicherkapazität im Vergleich zum reinen Cerdioxid verdreifachen. Mit dieser neuen OSC von fast 440 µmol O₂/g startet die PU-Oxidation bei einer Sauerstoffkonzentration von 10% schon ab 410°C statt der 445°C des reinen Cerdioxides.^[69] Diese Steigerung der OSC und der damit verbundenen Aktivitätssteigerung durch Synthese von Zirkon-Cer-Mischoxiden wurde auch von anderen Gruppen beschrieben.^[70,71] Die Aktivitäten von Zirkon-Cer-Mischoxiden konnten durch Dotierung mit Bismut,^[72] Mangan^[73] oder Seltenerden,^[74,75,76] weiter erhöht werden. Krishna *et al.* dotierten Cerdioxid mit 10% Seltenerdmetallen (Lanthan, Praseodym, Samarium und Yttrium), welche in der TGA-Apparatur im Luftstrom im losen Kontakt mit PU-Ruß

vermessen wurden. Dabei fanden sie eine Aktivitätssteigerung in der Reihenfolge $\text{CeLaO}_x > \text{CePrO}_x > \text{CeSmO}_x > \text{CeYO}_x \sim \text{CeO}_2$. Wenn statt der Luft eine Gasmischung aus 600 ppm NO, 10 Vol% O_2 in Argon als Reaktivgasmischung verwendet wurde, zeigte das CePrO_x die höchste Aktivität. Dies konnte durch die Oxidation von NO zu NO_2 erklärt werden, welche durch das Praseodym-Cer-Mischoxid im Gegensatz zu den anderen Materialien katalysiert wird. Dieses NO_2 ist ein besseres Oxidationsmittel als O_2 für den zu entfernenden Ruß, so dass die benötigten Abbrandtemperaturen tiefer liegen. So konnte $\text{Ce}_{90}\text{Pr}_{10}\text{O}_x$ als bestes Material die Umsetzung des Rußes bei T_{50} -Werten unter 450°C katalysieren.^[77,78,79] Malecka *et al.* untersuchten den Effekt von 17%igen Dotierungen von Cerdioxid mit verschiedenen Seltenerdmetallen (Praseodym, Terbium und Lutetium) auf die Abbrandtemperaturen in Luft. Diese Materialien wurden mittels Mikroemulsionen als Nanopartikel synthetisiert. Mit Terbium dotiertes Cerdioxid zeigte die stärkste Aktivitätssteigerung und konnte den Ruß bei 486°C abbrennen, während der thermische Abbrand des verwendeten Modellrußes (PU) bei 592°C ablief. Dagegen zeigte Lutetiumoxid mit 533°C einen negativen Effekt auf die Abbrandtemperaturen verglichen mit dem reinen Cerdioxid. Durch eine physikalische Mischung der Nanopartikel aus Ceroxid und Lutetiumoxid konnte die Abbrandtemperatur auf 404°C herabgesenkt werden. Dies deutet auf einen synergetischen Effekt der beiden Nanopartikel hin. Zusätzlich wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt, in denen die Materialien erneut mit Ruß vermischt und getestet wurden. Hierbei zeigten die physikalischen Mischungen der Nanopartikel schlechtere Temperaturstabilitäten als die Mischoxide, was schlechtere Abbrandtemperaturen in den Wiederholungsmessungen zur Folge hatte.^[80]

1.4.2. Katalysatoren auf Basis anderer Metalloxide

Die Arbeitsgruppe von Kureti untersuchte Materialien auf Eisenbasis für die simultane Umsetzung von Stickoxiden und Ruß. Für ihre Untersuchungen verwendeten sie PrintexL (PL, Fa. Evonik-Degussa) als Modellruß, welcher mit dem zu untersuchenden Material in einer hydraulischen Presse in Kontakt gebracht wurde. Fe_2O_3 zeigte in einem Gasgemisch aus 500 ppm NO und 6 Vol% O_2 in Ar mit etwa 300°C eine geringe light-off-Temperatur für die Rußoxidation und ab 350°C einen signifikanten Umsatz von NO zu N_2 . Zudem wurde eine Bildung des unerwünschten Nebenprodukts N_2O in einer Konzentration von maximal 10 ppm beobachtet. Durch Dotierung mit 5 Mol% Kalium konnten die Aktivitäten des Eisenoxides für NO-Reduktion und Rußoxidation gesteigert werden, aber es wurde deutlich mehr N_2O gebildet.^[81,82] Querini *et al.* untersuchten Cobalt-Katalysatoren auf

einem Magnesiumoxid Support auf die katalytischen Eigenschaften bezüglich Rußoxidation. In einer Gasmischung aus 6 Vol% O₂ in N₂ konnte die Abbrandtemperatur von 600°C auf unter 500°C abgesenkt werden. Durch Zusatz von Kalium konnte eine weitere Aktivitätssteigerung beobachtet werden.^[83] Es konnte gezeigt werden, dass die höchste Aktivität das Material besitzt, welches einen Kaliumgehalt von 4,5% aufwies. Dagegen zeigte das Material mit einem Kaliumgehalt von 7,5% die höchste Temperaturstabilität.^[84] Durch Austausch von MgO durch CeO₂ als Supportmaterial kann die Performance weiter verbessert werden, da die Sauerstoffspeicherkapazität des Cerdioxids einen weiteren positiven Einfluss auf die Aktivität des gesamten Materials besitzt.^[85] Die Gruppe von Zhao beschäftigte sich intensiv mit Vanadiumoxiden als katalytische Materialien für die Oxidation von PU als Modellruß im losen Kontakt. Als Trägermaterialien wählten sie Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ und ZrO₂, welche sie mit verschiedenen Vanadiumbeladungen imprägnierten. Dabei stellte sich TiO₂ mit einer 4%igen Dotierung an Vanadium als bestes Material heraus, welches in einem Gasstrom aus 5% O₂ und 2000ppm NO in He den Ruß bei einer Temperatur von 389°C oxidierte. Dies bedeutet eine Absenkung von etwa 150°C zum reinen Support. Mit einem Zusatz von 4% Kalium konnte die Abbrandtemperatur nochmals um 46°C abgesenkt werden.^[86] Durch Austausch von Kalium durch Lithium konnten sie die Abbrandtemperatur nochmals um 7°C absenken, so dass das beste Material den Ruß bei einer Temperatur von 347°C katalytisch oxidiert.^[87] Diese Aktivitätssteigerung durch das Lithium wird wahrscheinlich durch die Erhöhung der Oberfläche hervorgerufen.^[88] Weitere Systeme, die auf ihre katalytische Oxidation von Ruß untersucht wurden, sind Mo/Al₂O₃,^[89,90] K/La₂O₃^[91] und Lanthan-Titan-Mischoxide.^[92]

1.4.3 Katalysatoren mit Perowskitstruktur

Viele Materialien mit einer Perowskit-Kristallstruktur zeigen gute katalytische Aktivitäten im Rußabbrand. So untersuchte die Gruppe von Miro einen Barium-Cobalt-Perowskit auf seine Aktivität. Des Weiteren wurden die Einflüsse von Stickoxid und Dotierung mit Kalium untersucht. Der untersuchte Ruß wurde frisch, d. h. über ein Abbrennen von Dieseltreibstoff in einem Glasbehälter, erzeugt. Während BaCoO_{3-γ} den Ruß im Luftstrom bei 450°C abbrennt, konnte durch eine Dotierung mit 1 Gew% Kalium die Abbrandtemperatur um 30°C abgesenkt werden. Durch ein vorheriges Behandeln des Katalysators in einem NO/O₂-Gasgemisch konnte die Abbrandtemperatur auf 370°C (Kalium-frei) bzw. 360°C (Kalium-haltig) abgesenkt werden. Diese Absenkung beruht auf der NO_x-Speicherkapazität des Katalysators.^[93] Dhakad *et al.* zeigten, dass die zwei Perowskite SrCoO₃ und

$\text{Sr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ einen katalytischen Einfluss auf die Oxidation des PU Modellrußes besitzen. Die Substanzen wurden im losen Kontakt mit dem Modellruß in einem Luftstrom untersucht, wobei das Strontium-Cobalt-Oxid die Abbrandtemperatur um 90°C auf 460°C verglichen mit dem unkatalysierten Rußabbrand senken konnte. Durch die Dotierung mit Cer konnte die Abbrandtemperatur um weitere 40°C abgesenkt werden. Dies konnte auf eine Verbesserung der Redox-Eigenschaften und eine Stabilisierung der Aktivsaurestoffspezies des neuen Materials zurückgeführt werden.^[94] Als einen weiteren aktiven Cobalt-haltigen Perowskit wurde von Wang *et al.* ein mit Kalium dotiertes Lanthan-Cobalt-Oxid vorgestellt. Dieses Material wurde auf einen Filter mit Hilfe von Al_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 und TiO_2 gecoatet. Einer frischen Rußprobe wurde Wasser zugefügt, um eine Suspension zu erhalten. In diese wurde der Filter getaucht und in einer Gasmischung aus 8,7 Vol% O_2 , 3000 ppm NO_x und N_2 vermessen. Der Rußabbrand startete in diesem Experiment bei einer Temperatur von etwa 300°C .^[95] Die Gruppe von Kuznetsova untersuchte Lanthan-Mangan-Oxide, die teils mit 20% Cer, Bismut und Eisen dotiert wurden. Sie verwendeten einen frisch hergestellten Ruß im losen Kontakt und zwei verschiedene Gasmischungen (10 Vol% O_2 in He und 10,5 Vol% O_2 + 0,5 Vol% NO_2 in He). Dabei startete der Rußabbrand ab einer Temperatur von ungefähr 350°C im Stickoxid-freien Gasstrom. Beim Wechsel von der Stickoxid-freien zur Stickoxid-haltigen Gasmischung konnte die Abbrandtemperatur um fast 100°C gesenkt werden. Diese Absenkung kann auf den CRT-Effekt zurückgeführt werden, welcher durch NO_2 initiiert wird.^[96] Die Aktivität dieses Lanthan-Mangan-Perowskites konnten Wang *et al.* durch Dotierung mit Kalium weiter erhöhen. So zeigte $\text{La}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{MnO}_3$ als bestes Material eine Absenkung der Oxidationstemperatur des PU-Modellruß in einem Gasstrom aus 2000 ppm NO und 5% O_2 in He von über 80°C im Vergleich mit den undotierten Lanthan-Mangan-Perowskiten.^[97] Auch Strontium-Titanate eignen sich als Katalysatoren für den Rußabbrand. Bialobok *et al.* untersuchten das reine SrTiO_3 und den Effekt von einer Alkalimetall-dotierung auf die katalytische Oxidation von PZ-Modellruß in einer Gasmischung aus 10 Vol% O_2 in N_2 . Der reine Perowskit startete den Rußabbrand bei einer Temperatur von 470°C , was eine Verbesserung von 60°C gegenüber dem Referenzmaterial Al_2O_3 darstellte. Während die Dotierung mit Lithium nur eine geringe Absenkung einbrachte, konnten die katalytischen Aktivitäten durch Einbau von Kalium und Caesium beachtlich gesteigert werden. Dabei zeigte das Material $\text{Sr}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{TiO}_3$ mit einer Starttemperatur von 302°C die beste Performance der untersuchten Materialien.^[98] Auch der Einbau von Kupfer statt der Alkalimetalle hatte einen positiven Effekt auf die Absenkung der benötigten Temperatur zur Folge, welcher aber geringer war

als im Falle der Alkalimetalle.^[99] Die Gruppe von Fino untersuchte Lanthan-Chrom-Perowskite als Katalysatoren für den Rußabbrand. Als Modellruß verwendeten sie amorphe Kohlenstoffpartikel der Firma Cabot Ltd., welche im engen Kontakt mit dem zu untersuchenden Material in einem Luftstrom vermessen wurden. Hierbei benötigte das LaCrO_3 eine Abbrandtemperatur von 495°C , was eine Absenkung von 155°C gegenüber der unkatalysierten Rußoxidation darstellte. Durch Einbau von Alkalimetallen konnte eine Steigerung der Aktivität des Materials erzielt werden, welche durch ein Zumischen von 1 Gew% Platin nochmals erhöht werden konnte. So konnte das beste Material $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ mit 1 Gew% Pt den Ruß bei einer Temperatur von 450°C oxidieren.^[100,101] Weitere Perowskite, die auf katalytische Aktivität bezüglich Rußabbrandes untersucht wurden, sind Perowskite aus den La-Sr-Fe-O-,^[102] SE-Na-Cu-O-^[103] und La-Rb-Cu-O-Systemen.^[104]

1.4.4. Katalysatoren mit Spinellstruktur

Fino *et al.* synthetisierten verschiedene Spinelle (CoCr_2O_4 , MnCr_2O_4 und CoFe_2O_4), welche sie in einem Gasgemisch aus 1000 ppm NO und 10 Vol% O_2 in N_2 auf den katalytischen Rußabbrand untersuchten. Als Modellruß wurde PU verwendet, welcher in den engen Kontakt mit dem zu untersuchenden Material gebracht wurde. Die höchste Aktivität zeigte CoCr_2O_4 mit einer Abbrandtemperatur von 396°C , gefolgt von MnCr_2O_4 , dessen Abbrandtemperatur 30°C höher liegt. Die schlechtesten katalytischen Eigenschaften zeigte CoFe_2O_4 mit einer Abbrandtemperatur von 446°C . Da die katalytische Aktivität mit der Oberfläche korreliert, wurde der Spinell CoCr_2O_4 bei 900°C getempert, was zu einer Oberfläche in der Größenordnung des MnCr_2O_4 führte. Da trotz der geringeren Oberfläche die Umsatztemperatur mit 399°C stabil blieb, konnte auf ein höheres katalytisches Potenzial des CoCr_2O_4 im Vergleich zu den anderen Spinellen geschlossen werden.^[105,106]

1.4.5. Hochdurchsatzforschung nach neuen Rußabbrandkatalysatoren

Bisher wurden in der Literatur nur sehr wenige Hochdurchsatzforschungsarbeiten zur Suche nach neuen Rußabbrandkatalysatoren beschrieben. Die Gruppe von Mirodatos verwendete für das Screening einen 16-fach Parallelreaktor der Firma AMTEC GmbH, welcher sehr gut reproduzierbare Werte lieferte. Für ihre Standardmessungen brachten sie das Material durch Mörsern in den engen Kontakt mit dem gesammelten Ruß aus dem Abgasstrang eines 2,2 l Renault Dieselmotors. Für die Abbrandtests verwendeten sie eine Gasmischung aus 50 Vol% O_2 in He. Sie konnten neue Materialien mit einer light-off-Temperatur von unter

300°C entdecken, welche über 200°C tiefer liegt als der unkatalysierte Rußabbrand. Genauere Zusammensetzungen konnten sie aufgrund eines Geheimhaltungsabkommens mit der Renault S. A. nicht angeben.^[107] Die Gruppe von McGinn verwendete für das Hochdurchsatzscreening eine hochauflösende TGA mit Autosampler der Firma TA Instruments, mit der sie die Systeme Ce-K-O, Ce-Na-O, Cu-Na-O und Cu-K-O untersuchte. In einem reinen Sauerstoffstrom wurde der katalytische Abbrand von PU-Ruß gemessen. Die Kupfer-Kalium-Oxide zeigten in dieser Untersuchung mit Onset-Temperaturen unter 275°C die höchsten Aktivitäten für den Rußabbrand.^[108] Unter den gleichen Bedingungen wurden in derselben Gruppe Alkalimetall-dotierte Kupfer-Eisen-Spinelle, Cobalt-Eisen-Spinelle und Kalium-dotierte Lanthan-Eisen-Oxide untersucht. Dabei zeigte Kalium als Dotierelement die tiefsten Abbrandtemperaturen von allen Materialien. Als bester Katalysator zeigte $K_{0,7}La_{0,3}FeO_3$ eine Absenkung des T_{50} -Wertes um fast 300°C verglichen mit dem thermischen Rußabbrand bei 600°C.^[109] Olong *et al.* verwendeten die ecIRT für ein paralleles Screening nach neuen Katalysatoren für die Rußoxidation. Mit dieser Technik konnten sie 206 Katalysatoren innerhalb weniger Stunden gleichzeitig vermessen. Als Reaktion wurde der Abbrand von PU-Modellruß an verschiedenen Materialien im Luftstrom betrachtet. In der ersten Generation wurden Ceroxid, Cobaltoxid und Manganoxid mit 3 Mol% aller zugänglichen Metalle dotiert. Dabei wurden $Cs_3Co_{97}O_x$ und $K_3Ce_{97}O_x$ als aktive Materialien identifiziert. In der zweiten Generation wurden Zusammensetzungsgradienten der beiden Systeme K-Ce-O und Cs-Co-O synthetisiert und getestet. Die Zusammensetzungen $K_{15}Ce_{85}O_x$ und $Cs_{20}Co_{80}O_x$ konnten als aktivste Materialien identifiziert werden. Durch weitere Dotierungen konnten in der dritten Generation Cu-Cs-Co-Mischoxide die benötigten Abbrandtemperaturen am weitesten absenken. So wurde folglich als vierte Generation wiederum ein Zusammensetzungsgradient dieses Systems synthetisiert. Hierbei zeigte das Material $Cu_{40}Cs_{30}Co_{30}O_x$ mit 330°C die höchste Absenkung der T_{50} -Temperatur, mit einem Unterschied von 270°C im Vergleich zu einer unkatalysierten Rußoxidation.^[110] Des Weiteren suchten sie auf diese Weise nach neuen Alkali- und Edelmetall-freien Katalysatoren. Hierbei stellte sich $Pb_{10}La_5Co_{85}O_x$ als neuer potentieller Katalysator mit einer Abbrandtemperatur von 433°C für den Rußabbrand heraus.^[111]

1.5. Herstellungsmethoden für oxidische Materialien

Oxidische Materialien sind eine sich stetig weiter entwickelnde Substanzklasse mit immer neuen Anwendungen in der chemischen Forschung und Industrie. Für die Herstellung dieser Oxide gibt es viele verschiedene Methoden, wobei Sol-Gel-, Imprägnierungs- und Fällungsmethoden zu den am häufigsten verwendeten gehören.

1.5.1. Sol-Gel-Prozesse

Sol-Gel-Verfahren erlauben eine einfache und effektive Herstellung von porösen oxidischen Materialien. Durch die Wahl der Vorstufen und der Reaktionsbedingungen können die Oberflächeneigenschaften, die Porenverteilung oder die Porengröße genau maßgeschneidert werden.^[112] Nach IUPAC-Nomenklatur sind Feststoffe mit einem Porendurchmesser zwischen 0,2 und 2 nm mikroporös, zwischen 2 und 50 nm mesoporös und über 50 nm makroporös.

Das Sol-Gel-Verfahren läuft nach folgendem Reaktionsprinzip ab: Die Metalloxidvorstufen werden gelöst und wandeln sich durch Kondensation in das Sol um, welches eine kolloidale Dispersion des Feststoffes im Lösemittel darstellt. Durch weitere Kondensation entsteht das Gel. Dieses ist ein weitmaschiger, dreidimensionaler Festkörper, in dessen Netzwerk die flüssige Phase homogen verteilt ist. Durch eine Trocknung unter überkritischen Bedingungen entsteht das sogenannte Aerogel. Wird die Trocknung jedoch an der Luft durchgeführt, bildet sich das Xerogel. Um die letzten organischen Reste und Lösemittel zu entfernen, werden die Gele kalziniert.^[113] (Abbildung 6)

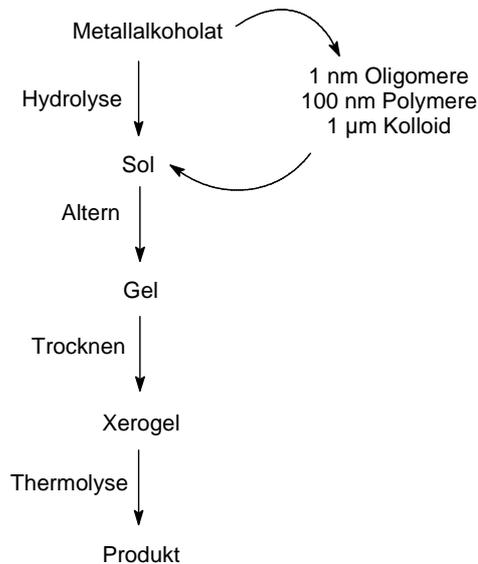


Abbildung 6: Schema des Sol-Gel-Prozesses

Die meisten Sol-Gel-Verfahren laufen katalysiert ab, wobei Säuren, Basen oder Fluoride als Katalysator fungieren können. Da bei einer basischen Katalyse potentiell auch Metallhydroxide ausfallen können oder es zu Phasentrennung kommen kann, ist in den meisten Anwendungen die saure Katalyse das Mittel der Wahl, um polynäre Mischungen zu synthetisieren. Das wohl bekannteste Beispiel der Sol-Gel-Chemie stellt die sauer katalysierte Herstellung von amorphem Siliziumdioxid aus Tetraethoxysilan dar (Abbildung 7).

Die Säure greift am elektronegativen Sauerstoffatom der Alkoxygruppe an. So wird die Sauerstoff-Silizium-Bindung geschwächt, was einen Angriff des Wassers an das elektropositive Siliziumatom ermöglicht. Durch Abspaltung von Alkohol und Deprotonierung entsteht das Hydroxysilan. Auch die Kondensation läuft katalysiert ab. Bei einer Säurekatalyse entsteht ein lineares Polykondensat, welches sich zu einem weitmaschigen Körper zusammenfügt, was zu einem mikroporösen Produkt führt. Unter basischen Bedingungen würden kugelförmige Kondensate entstehen, was zu meso- bis makroporösen Produkten führen würde.^[114]

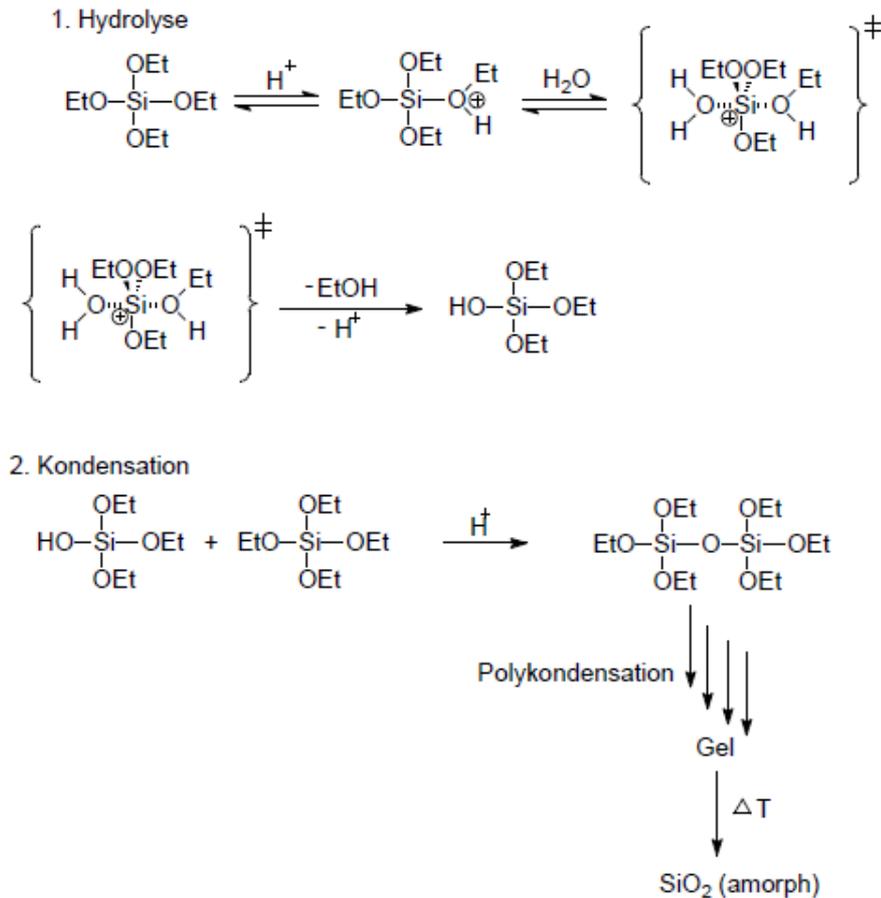
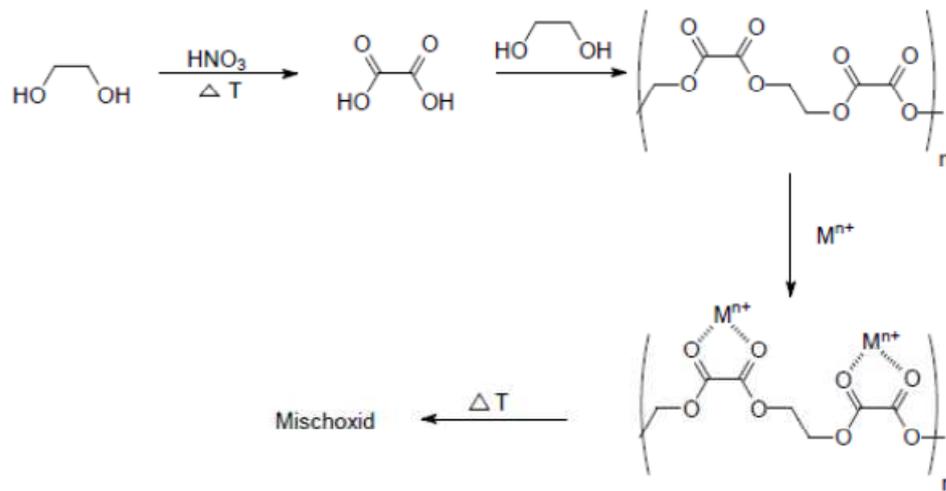


Abbildung 7: Schema des Sol-Gel-Verfahrens am Beispiel des Tetraethoxysilan^[115]

Eine weitere sehr verbreitete Methode zur Darstellung von Metalloxiden stellt die Ethylenglykol-Route dar. Bei dieser Methode werden die im Vergleich zu den entsprechenden Alkoxiden billigeren Metallnitratre in einem Gemisch aus Ethylenglykol, Wasser und konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die Salpetersäure oxidiert einen Teil des Ethylenglykols zur Oxalsäure, welche sich mit dem noch vorliegenden Ethylenglykol zum Polyester verbindet. Dieser Polyester komplexiert die in der Lösung vorliegenden Metallionen. So entsteht ein Gel, welches sich während des Kalzinierungsschritts, in dem die organischen Reste verbrannt werden, zum Mischoxid umwandelt (Abbildung 8).^[115]

Abbildung 8: Schema der Ethylenglykol-Route^[115]

1.5.2. Imprägnierungsmethoden

Die meisten Katalysatoren sind zu teuer, um sie wirtschaftlich als Vollkontaktkatalysatoren einzusetzen. Deswegen wird häufig die aktive Komponente auf billigere Trägermaterialien imprägniert, um Kosten zu sparen. Die Anforderungen an den Träger sind, dass er eine hohe Temperaturstabilität aufweist und dass er sowohl hochdispersiv als auch gut verarbeitbar ist. Grundsätzlich können Imprägnierungsmethoden in zwei verschiedene Verfahren unterteilt werden. Dabei wird zwischen „wet impregnation“ und „incipient wetness“ unterschieden. Bei dem „wet impregnation“-Verfahren wird ein Überschuss an Lösemittel verwendet, in dem die Präkursoren gelöst sind. In diese Lösung wird das Trägermaterial getaucht, nach einer bestimmten Zeit entnommen, getrocknet und anschließend kalziniert. Da sich die Zusammensetzung der Lösung mit der Zeit ändert, muss diese während des Prozesses immer wieder kontrolliert und nachjustiert werden. In Abbildung 9 ist das Verfahren zur industriellen „wet impregnation“ schematisch dargestellt.

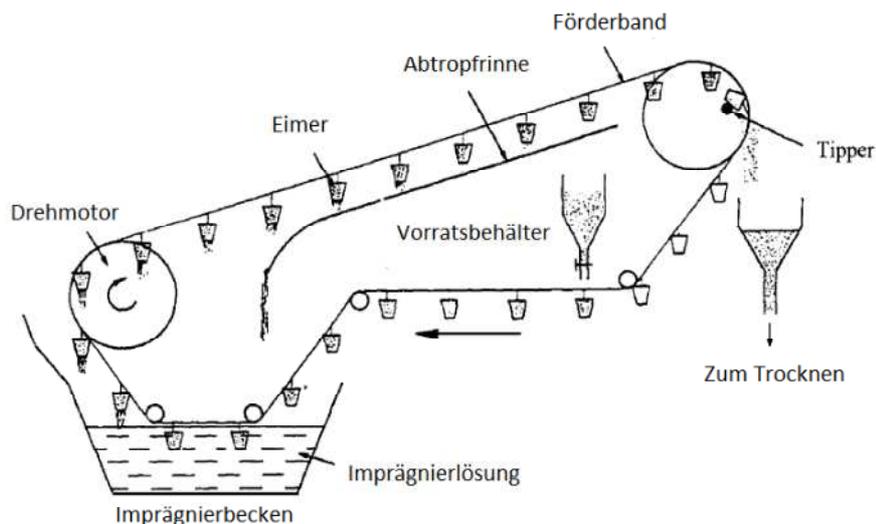


Abbildung 9: Schema der „wet impregnation“-Methode^[116]

Bei dem „incipient wetness“-Verfahren ist das Volumen des Lösemittels geringfügig kleiner als das Porenvolumen des Trägers. In dem Lösemittel wird das Metallsalz gelöst. Unter Rotation wird der Träger mit der Lösung besprüht und anschließend getrocknet. Je nach Löslichkeit des Präkursors, sind manchmal mehrere Imprägnierungsdurchläufe notwendig. Wenn der Träger mit der gewünschten Menge an aktiver Substanz beladen ist, wird er kalziniert. Das Verfahren der „incipient wetness“ Imprägnierung ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.^[116,117]

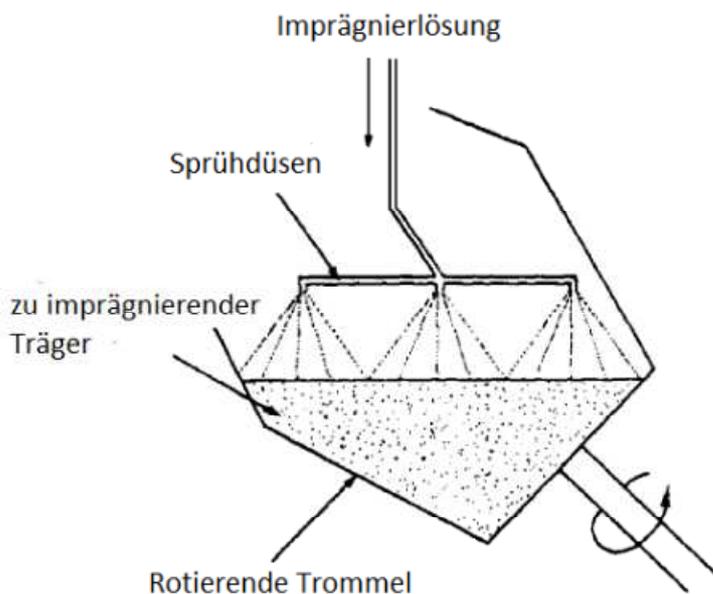


Abbildung 10: Schema der „incipient wetness“-Methode^[116]

1.5.3. Fällungsmethoden

Eine weitere in der Industrie sehr verbreitete Methode, Katalysatoren herstellen zu können, stellen Fällungsmethoden dar. Hierbei werden Präkursorsalze der gewünschten Metalle in einem Lösemittel gelöst und mit einem Fällungsmittel ausgefällt. Dabei beeinflussen viele Parameter die Eigenschaften des finalen Produktes. So muss beim Präkursorsalz und beim Fällungsmittel darauf geachtet werden, dass die Gegenionen entweder gelöst bleiben oder durch Kalzinierung aus dem Produkt entfernt werden können. Durch höhere Metallkonzentrationen kommt es zu einer vermehrten Keimbildung, wodurch niedrigere Partikelgrößen und damit höhere spezifische Oberflächen erzielt werden können. Dadurch können Kosten durch einen geringeren Lösemittelverbrauch und gleichzeitig höheren Raum-Zeit-Ausbeuten eingespart werden. Auch das Lösemittel hat einen Einfluss auf die entstehende Oberfläche, denn durch organische Lösemittel können teilweise größere Oberflächen realisiert werden. Eine Temperaturänderung kann sich sowohl auf die Kristallitgröße als auch die Kristallphase des Produktes auswirken. Einen sehr hohen Einfluss hat auch der pH-Wert, da die Ausbildung von unlöslichen Metallhydroxiden für die einzelnen Metalle von diesem abhängig ist. Auch durch Verwendung von Additiven können die Eigenschaften des gefällten Produkts beeinflusst werden.^[118]

1.6. Zielsetzung

Ende des Jahres 2005 wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) das Projekt „Nanokat“ mit dem Ziel ins Leben gerufen, die Rußpartikelemissionen von Dieselmotoren zu vermindern. Hierzu sollten nanoskalige Materialien sowohl im Motorinnenraum als auch im Abgasstrang verwendet werden. Als Projektpartner waren die Firma Volkswagen (Projektkoordinator und Aufbau eines gläsernen Motors), die Firma Evonik-Degussa (Herstellung von nanoskaligen Materialien über Flammenpyrolyse) und die Firma Eberspächer (Aufbau eines Motorteststandes und Durchführung der katalytischen Messungen von mit aktiven Materialien beschichteten Dieselpartikelfiltern) beteiligt. Weiterhin waren zwei Fraunhofer-Institute beteiligt, das Fh-IFAM in Bremen und das Fh-IST in Braunschweig, deren Aufgabe die Entwicklung von Beschichtungen für den Motorinnenraum beinhaltete. Als universitäre Partner waren das Physikalisch-Chemische Institut (PCI) der Universität Heidelberg und der Lehrstuhl für Technische Chemie an der

Universität des Saarlandes involviert. Die Aufgabe des PCI war die Herstellung von potentiellen Katalysatoren mittels Laserablation. Die katalytischen Messungen, sowie die Herstellung von Materialien über Sol-Gel-Methoden und Imprägnierungstechniken und die Charakterisierung von aktiven Katalysatoren waren die Aufgaben der Universität des Saarlandes. Als katalytische Umsetzungen wurden die selektive katalytische Reduzierung von NO_x mit Propan und die katalytische Oxidation von Rußpartikeln untersucht. Zur Überbrückung zwischen der Labor- und Motorteststandphase wurden Messungen an beschichteten DPF-Bohrkernen im Unterauftrag von der Universität des Saarlandes an die Firma hte AG in Heidelberg vergeben.

Ziel dieser Arbeit war es neue Rußoxidationskatalysatoren zu finden, die den Rußabbrand unterhalb von 400°C katalysieren. Diese Katalysatoren sollten frei von Alkali- und Erdalkalimetallen sein, da diese zwar einen Rußabbrand katalysieren, aber deren Stabilität im Abgas sehr beschränkt ist. Des Weiteren sollte auf Edelmetalle verzichtet werden, um Kosten zu sparen und Metalle mit toxischen oder umweltschädlichen Eigenschaften zu vermeiden. Die als aktiv identifizierten Materialien sollten als katalytische Komponenten für eine Beschichtung im full-size DPF verwendet werden, um die Rußemission katalytisch statt thermisch zu mindern. Um dieses Ziel möglichst schnell zu erreichen, wurden Techniken der Kombinatorischen Chemie verwendet. Auch sollten konventionelle Messungen, eine Charakterisierung der aktiven Materialien und ein Scale-up durchgeführt werden, um genug Material zu erhalten, mit welchem ein Demonstrator-DPF beschichten werden sollte, der von der Firma Eberspächer vermessen werden sollte.

Nach Projektende 2009 wurde das BMBF-Projekt in einem Industrieprojekt zwischen der Volkswagen AG und der Universität des Saarlandes weitergeführt. In diesem Projekt sollten die Einflüsse von Schwefelkomponenten im Abgas sowie der Langzeitstabilität der Materialien untersucht werden. Dafür sollten Wiederholungsmessungen durchgeführt und die Sinterstabilität bestimmt werden. Des Weiteren sollte nach alternativen Synthesemethoden gesucht werden, mit denen ein zukünftiges Scale-up kostengünstiger und zeit-effizienter durchgeführt werden kann. In diesen Prozess war auch die Firma SDC involviert, die für den Rußabbrand aktive Zusammensetzungen über Flammenpyrolyse herstellen sollte.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Ruß-Katalysator-Kontakt

Um im Hochdurchsatz Katalysatoren für Rußabbrand vergleichen zu können, ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit des Kontaktes zwischen den zu untersuchenden Materialien und dem verwendeten Ruß von entscheidender Bedeutung. Hierzu wurde Ruß mit Cerdioxid als Katalysatormaterial in verschiedene Kontakte gebracht und die Reproduzierbarkeit dieser Kontakte miteinander verglichen. Als Rußkomponenten wurden Fulleren Soot (FS) der Firma Sigma-Aldrich sowie die beiden Rußsorten Printex U (PU) und Printex 90 (P90) der Firma Evonik-Degussa verwendet. Als Cerdioxid wurde AdNanoCeria 50 (Fa. Evonik-Degussa) mit einer Oberfläche von $60 \text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt. Es wurden die drei aus der Literatur bekannten Kontakte (lose, eng und ein in einem Presswerkzeug hergestellter Druckkontakt) sowie ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter, sogenannter nasser Kontakt verwendet.

2.1.1. Ruß- und Katalysator-Charakterisierung

Dieseruß besteht hauptsächlich aus amorphem Kohlenstoff. Dazu enthält er absorbierte Kohlenwasserstoffe (HC), einschließlich polyzyklischer Aromaten, aber auch Sulfate, Wasser, Fullerene und Spurenelemente wie Zink, Phosphor, Calcium, Eisen, Silizium und Chrom. Die exakte Zusammensetzung des Dieserußes hängt stark von den Betriebsbedingungen des Motors ab.^[63] Vor allem die Konzentration der Kohlenwasserstoffe hängt von der Temperatur der Zylinder ab. Weil die Realisierung eines Auffangens einer reproduzierbaren Rußqualität im Abgasstrang durch schwankende Bedingungen schwierig bis unmöglich ist, werden in den meisten Arbeiten „Carbon Blacks“ als Modellruß verwendet.^[118] Diese enthalten elementaren Ruß und unterscheiden sich von realem Ruß insofern, dass sie signifikant kleinere Mengen an polyzyklischen Aromaten aufweisen (z.B. Printex-U von Evonik-Degussa enthält weniger als 0,3% Kohlenwasserstoffe, welche mit Toluol extrahierbar sind).^[119] Fino *et al.* zeigten, dass „Carbon Blacks“ weit höhere

Verbrennungstemperaturen als amorpher Kohlenstoff besitzen, wobei beide Temperaturen höher liegen als die Verbrennungstemperaturen von realem Dieselruß. Daraus kann gefolgert werden, dass die charakteristischen Temperaturen von „Carbon Blacks“ die pessimistischen Annahmen für Rußabbrandtemperaturen darstellen.^[120]

Die hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen (HRTEM) von Schlögl *et al.* an Dieselruß zeigten, dass die Größe der entstehenden Rußpartikel stark von den Arbeitsbedingungen des Dieselmotors abhängt. Sie entdeckten auch im Ruß eines Euro 4-Automobils einen hohen Anteil an fullerenähnlichen Strukturen.^[121] Aufgrund dieser Ergebnisse wurden folgende drei Modelruße ausgewählt: Den Fullerene Soot (FS) von Sigma-Aldrich, aufgrund des hohen Gehaltes an Fullerenen, den Printex 90 Ruß (P90) von Evonik-Degussa, aufgrund ähnlicher Partikelgröße zum realen Ruß und den Printex U Ruß (PU) als Referenz, da er in den meisten wissenschaftlichen Veröffentlichungen Verwendung findet. Tabelle 4 zeigt BET-Messungen der verschiedenen Modellruße. Aus diesen Daten wurde ersichtlich, dass der Printex U mit der größten Partikelgröße die kleinste Oberfläche mit etwa 110 m²/g besitzt, während die Oberflächen der anderen weit über 200 m²/g liegen.

Tabelle 4: Oberflächen der verschiedenen Rußtypen

Rußtyp	Partikelgröße		S_{BET} [m ² /g]	r_{max}^* [nm]	$r_{\text{med}} \sim$ [nm]	V_{Poren} [cm ³ /g]
	laut Hersteller					
FS	>7% Fullerene		242	1,32	6,49	0,1152
P90	~15 nm		296	1,67	5,19	0,2681
PU	~30 nm		110	1,51	4,62	0,1883

* unter Annahme eines HJS-Modell berechnet

Als Cerdioxid-Katalysatorkomponente wurde AdNanoCeria von Evonik-Degussa verwendet, welches als Forschungsprodukt kommerziell nicht erwerblich ist. Dieses Cerdioxid wurde über Flammenpyrolyse hergestellt und ist mit drei verschiedenen Oberflächen erhältlich: 22, 60 und 90 m²/g. Diese vom Hersteller angegebenen Daten wurden für das AdNanoCeria mit der Oberfläche von 60 m²/g verifiziert und mit einer gemessenen Oberfläche von 63 m²/g wurde die Angabe im Fehlerintervall der Messmethode (Physisorption) bestätigt. Die Ergebnisse der zusätzlichen Röntgenbeugungsmessungen an den Cerdioxid-Pulvern sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Kristallgrößen-

verbreiterung wurde durch Rietveld Verfeinerungen mit dem Programm TOPAS bestimmt. Wie erwartet, stehen Vergrößerung der Oberfläche und Verkleinerung der Partikelgröße in einem proportionalen Zusammenhang, so dass das Material mit der größten Oberfläche hat auch die kleinste Partikelgröße hat. Die kleinste Partikelgröße liegt im Bereich der Partikelgrößen des P90-Rußes, so dass eine sehr gute Durchmischung dieser Materialien erwartet werden kann. Diese Annahme konnte auch in TEM-Aufnahmen bestätigt werden.

Tabelle 5: Röntgenbeugungsergebnisse der verschiedenen AdNanoCeria-Materialien

VP AdNanoCeria 50 Oberfläche [m ² /g]	Gitterkonstante [Å]	Kristallgröße L [nm]
22	5.4080(2)	68(1)
60	5.4116(3)	26.7(2)
90	5.4036(4)	19.1(2)

Die reinen Materialien (FS-, PU-, P90-Ruß und AdNanoCeria $S_{\text{BET}} = 60 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden zwischen 25°C und 700°C mit einer Heizrate von 2°C/min in der TGA/DSC analysiert. Als Gaszusammensetzung wurde 8% O₂ in N₂ gewählt, da dieser Sauerstoffgehalt eine typische Konzentration im Abgas gewöhnlicher Dieselfahrzeuge bei Vollast ist. Andere typische Abgase (wie NO, Kohlenwasserstoffe und CO) wurden nicht berücksichtigt, da sie eine reduzierende Wirkung auf die Materialien haben können.

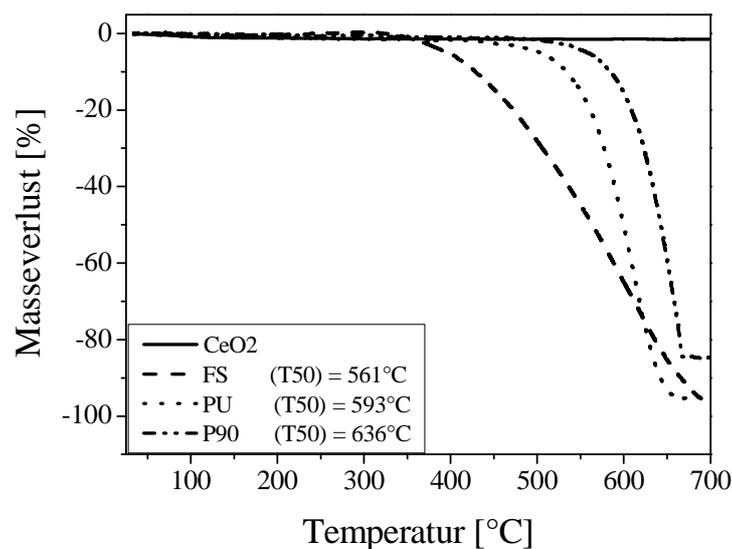


Abbildung 11: TGA-Kurven der Startmaterialien (8% O₂ in N₂; 25-700°C mit 2°C/min)

Abbildung 11 zeigt den thermischen Gewichtsverlust vom AdNanoCeria ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) und den drei verschiedenen Rußtypen. Cerdioxid zeigte außer einer Desorption von Wasser keine bemerkbare Massenabnahme. Den niedrigsten T_{50} -Wert der drei verschiedenen Modellrußarten zeigte der Fullerenruß mit 561°C , gefolgt vom Printex U mit 593°C und als letztes Printex 90 mit 636°C . Bemerkenswert ist die Massenzunahme des Fullerenrußes nach der Desorption des Wassers zwischen 200°C und 350°C , welcher reproduzierbar war und auf einen Gaseinschluss in den Fullerenen hinweist (Abbildung 12).

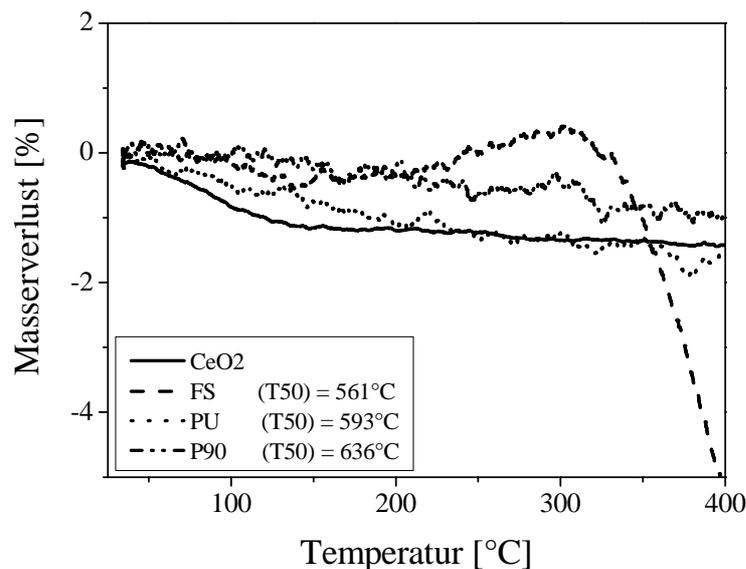


Abbildung 12: Massenzunahme des Fullerenrußes ($8\% \text{ O}_2$ in N_2 ; $25\text{-}700^\circ\text{C}$ mit $2^\circ\text{C}/\text{min}$)

2.1.2. Untersuchungen der verschiedenen Kontaktarten

In der Literatur sind drei verschiedene Kontaktarten beschrieben: der lose Kontakt, der Kontakt durch Verpressen und der enge Kontakt. Um verschiedene Katalysatoren in Hochdurchsatzexperimenten zu vergleichen, ist es sehr wichtig, dass der Kontakt zwischen Katalysator und Ruß eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der T_{50} -Werte garantiert und die Proben homogen sind. Das Problem des engen Kontaktes, hergestellt durch Vermörsern von Ruß und Katalysator, ist, dass die Temperaturen bei denen der Ruß abbrennt viel niedriger sind als in kommerziellen Dieselpartikelfiltern. Zudem wäre eine Automatisierung und Parallelisierung der Herstellung dieses Kontaktes nur mit sehr hohen Kosten realisierbar. Der lose Kontakt und der Kontakt, der durch Verpressen hergestellt wird, haben ähnliche Abbrandtemperaturen wie im kommerziellen DPF, aber diese beiden können nicht mit einer automatisierten Methode hergestellt werden und wären so in einem Hochdurchsatzablauf

der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Um die Reproduzierbarkeit und die Homogenität des losen Kontaktes zu untersuchen, wurden fünf Proben auf dieselbe Art und Weise hergestellt und unter identischen Bedingungen mittels TGA vermessen (Abbildung 13).

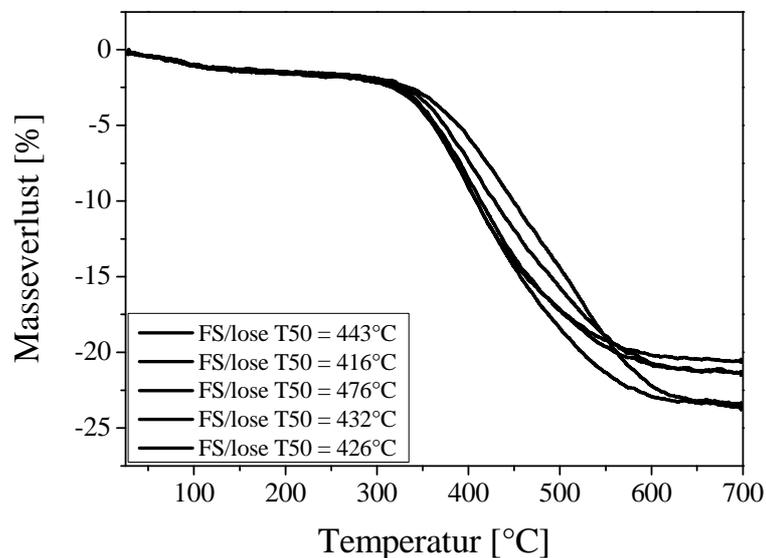


Abbildung 13: Reproduzierbarkeit des losen Kontaktes (8% O₂ in N₂; 25-700°C mit 2°C/min)

Die T_{50} -Werte und der Blindkurven-korrigierte prozentuale Massenverlust wurden verglichen. Mit einer Standardabweichung von $\sigma(T_{50}) = 23,1^\circ\text{C}$ war die Reproduzierbarkeit des losen Kontaktes sehr schlecht. (Tabelle 6) Um eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen, musste ein neuer Kontakttyp gefunden werden.

Tabelle 6: Reproduzierbarkeit und Homogenität der verschiedenen Kontakte

Kontaktart	loser Kontakt	nasser Kontakt
T_{50} / Wdh. 1	443°C	357°C
T_{50} / Wdh. 2	416°C	354°C
T_{50} / Wdh. 3	476°C	364°C
T_{50} / Wdh. 4	432°C	357°C
T_{50} / Wdh. 5	426°C	357°C
<i>Mittelwert</i>	439°C	358°C
<i>Standardabweichung $\sigma(T_{50})$</i>	23,1°C	3,7°C
Masseverlust Wdh. 1	-21,3%	-21,9%
Masseverlust Wdh. 2	-20,5%	-23,7%
Masseverlust Wdh. 3	-23,5%	-22,3%

Masseverlust Wdh. 4	-23,7%	-22,2%
Masseverlust Wdh. 5	-21,4%	-22,2%
<i>Mittelwert</i>	-22,1%	-22,5%
<i>Standardabweichung $\sigma(T_{50})$</i>	1,4%	0,7%

Um diesen neuen Kontakt zu erhalten, wurde der Ruß und das katalytische Material in Aceton für 6 h mit 350 rpm auf einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wurden die Proben über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Diese neue Kontaktart zeigte eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit (Abbildung 14) mit einer Standardabweichung von $\sigma(T_{50}) = 3,7^\circ\text{C}$. Neben der sehr guten Reproduzierbarkeit konnte die Homogenität im Vergleich zum losen Kontakt verbessert werden (Tabelle 6).

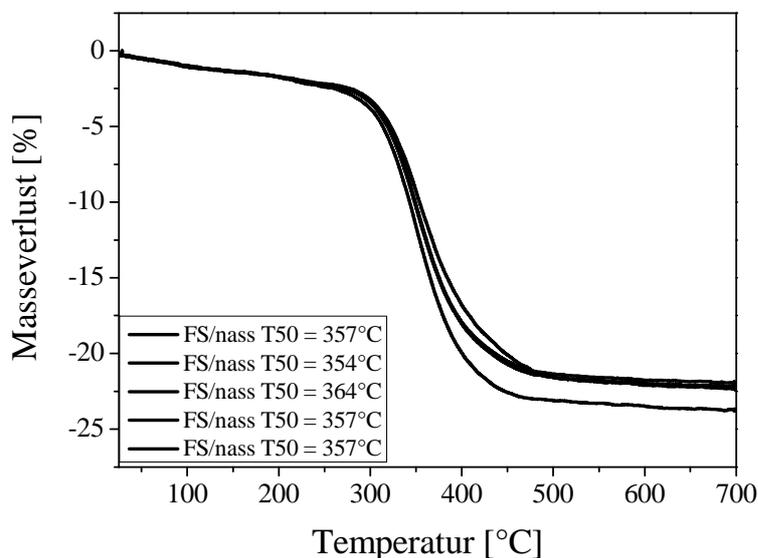


Abbildung 14: Reproduzierbarkeit des nassen Kontaktes (8% O₂ in N₂; 25-700°C mit 2°C/min)

Um die Eigenschaften der verschiedenen Sorten von Ruß in den vier Kontaktarten zu untersuchen, wurden die drei verschiedenen Rußsorten mit AdNanoCeria (60 m²/g) in jedem Kontakt (lose, eng, nass und unter Druck verpresst) vermessen. In jeder Kontaktart lag die T₅₀-Temperatur des FS tiefer als die der Printex Rußsorten, von denen P90 immer den höchsten T₅₀-Wert hatte. Diese Messungen zeigten, dass diese Reihenfolge FS < PU < P90 der Abbrandtemperaturen unabhängig von der Kontaktart ist (Abbildung 15).

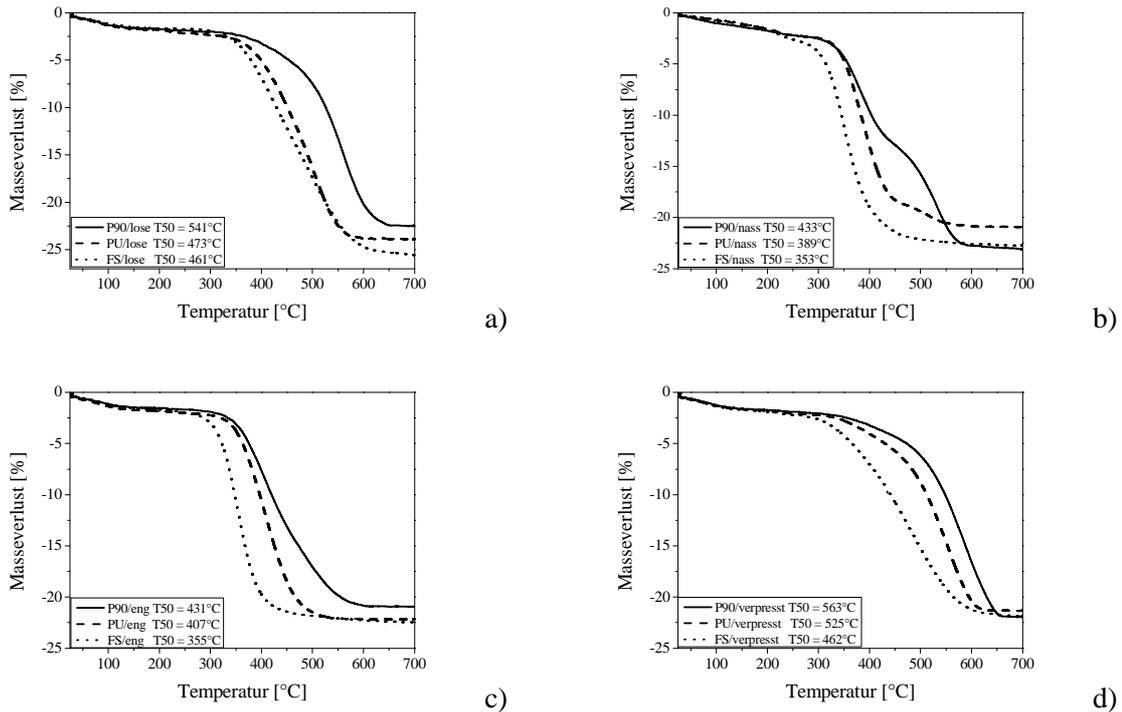
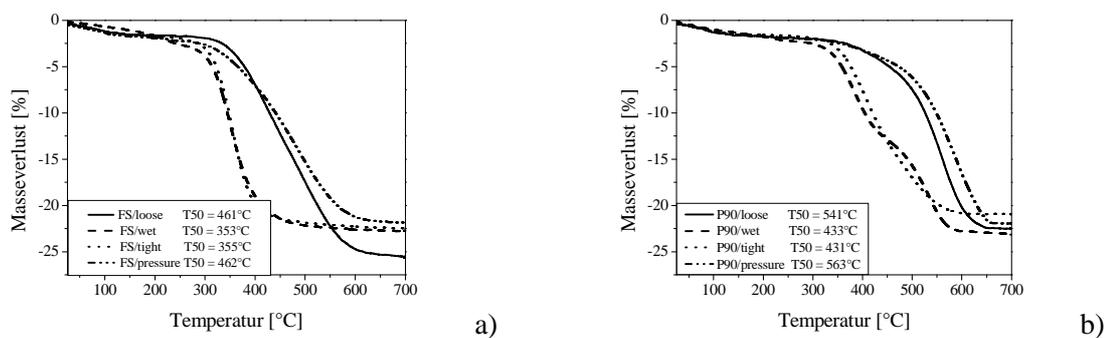


Abbildung 15: Thermogravimetrische Messungen der drei Sorten Ruß in den Kontaktarten: a) loser Kontakt; b) nasser Kontakt; c) enger Kontakt; d) verpresster Kontakt (8% O₂ in N₂; 25-700°C mit 2°C/min)

Zur besseren Verdeutlichung des Einflusses des Kontaktes zwischen Ruß und Katalysator, wurden in einem Diagramm die Messungen der verschiedenen Kontaktarten für eine Rußsorte aufgetragen. (Abbildung 16) Für die drei klassischen Kontakte stellte sich mit jeder Rußsorte die fixe Reihenfolge der T₅₀-Werte heraus: eng < lose < verpresst. Der neu geschaffene nasse Kontakt ließ sich in diese Reihenfolge nicht fest einordnen. Während die T₅₀-Temperatur des PU Rußes mit AdNanoCeria (60 m²/g) im nassen Kontakt zwischen dem engen und dem losen Kontakt lag, waren im Falle des FS- und des P90-Rußes die T₅₀-Werte noch tiefer als im engen Kontakt. Unter dem Gesichtspunkt der Standardabweichung von den charakteristischen Temperaturen konnten die T₅₀-Werte des nassen und des engen Kontaktes als gleich betrachtet werden.



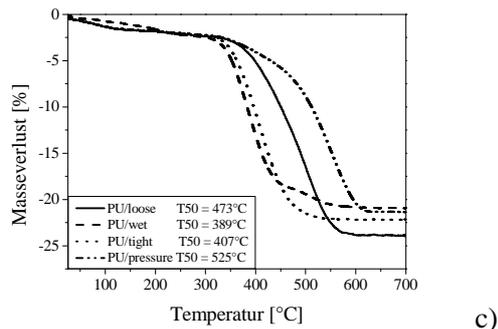
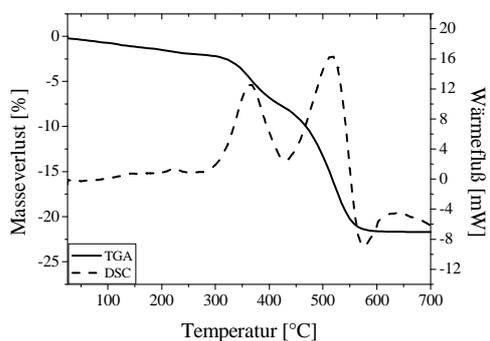


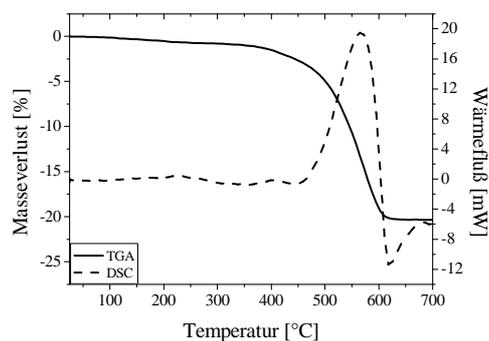
Abbildung 16: Thermogravimetrische Messungen der verschiedenen Kontaktarten mit derselben Sorte von Ruß: a) FS; b) P90; c) PU (8% O₂ in N₂; 25-700°C mit 2°C/min)

2.1.3. Untersuchungen der Doppelpeakstruktur

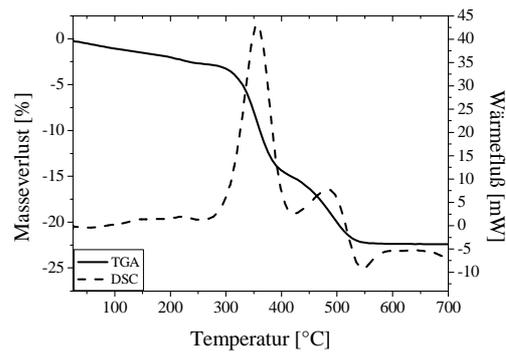
Ein weiterer interessanter Punkt des nassen Kontaktes zeigte sich im Auftreten einer Doppelpeakstruktur mit dem P90 Ruß in der DSC-Kurve. (Abbildung 17) Das Verhältnis der zwei Peakflächen hängt stark von den Oberflächen des AdNanoCeria ab. Mit dem AdNanoCeria (60 m²/g) konnten zwei Peaks, mit etwa gleicher Peakfläche, beobachtet werden. (Abbildung 17a) Wenn das AdNanoCeria mit einer Oberfläche von 22 m²/g eingesetzt wird, verschwindet der erste Peak während der zweite Peak größer wird, wobei die Temperaturen der Peakmaxima etwa gleich bleiben. (Abbildung 17b) Bei einer Oberfläche des AdNanoCeria von 90 m²/g wird dagegen der erste Peak größer während der zweite fast verschwindet. (Abbildung 17c) Das Auftreten der Doppelpeakstruktur konnte auch für den losen und engen Kontakt beobachtet werden, in denen aber der Effekt nicht so signifikant ausfiel wie im nassen Kontakt.



a)



b)



c)

Abbildung 17: Thermogravimetrische und dynamische Differenzkalorimetrie Messungen von AdNanoCeria mit verschiedenen Oberflächen und P90 im nassen Kontakt a) $S_{\text{BET}} = 60 \text{ m}^2/\text{g}$; b) $S_{\text{BET}} = 22 \text{ m}^2/\text{g}$; c) $S_{\text{BET}} = 90 \text{ m}^2/\text{g}$ (8% O_2 in N_2 ; 25-700°C mit 2°C/min)

Diese Beobachtungen konnten über Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) erklärt werden. Im Falle des AdNanoCeria mit einer Oberfläche von $S_{\text{BET}} = 22 \text{ m}^2/\text{g}$ konnten große Bereiche mit agglomerierten Rußpartikeln entdeckt werden, während nur geringe Mengen des Cerdioxides einen direkten Kontakt mit dem Ruß besaßen. (Abbildung 18a). Abbildung 18b zeigt einen sehr wenig ausgeprägten Kontakt zwischen AdNanoCeria ($S_{\text{BET}} = 22 \text{ m}^2/\text{g}$) und dem Printex 90 Ruß. Bei der Verwendung von AdNanoCeria mit einer Oberfläche von $S_{\text{BET}} = 60 \text{ m}^2/\text{g}$ konnten nur wenige Bereiche mit reiner Ruß-Ruß Wechselwirkung beobachtet werden, während die Menge an Ruß, die in direktem Kontakt mit Cerdioxid steht, ansteigt (Abbildung 18c). Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass der Kontakt zwischen den unterschiedlichen Materialien besser ist als im Falle des Cerdioxides mit der geringeren Oberfläche (vergrößerte Darstellung in Abbildung 18d). Im Falle des AdNanoCeria mit einer Oberfläche von $S_{\text{BET}} = 90 \text{ m}^2/\text{g}$ konnten fast keine Bereiche von reinem, agglomerierten Ruß mehr beobachtet werden (Abbildung 18e). Dies liegt daran, dass der Großteil des Rußes in einem sehr innigen Kontakt zu den kubischen Cerdioxidpartikeln steht (vergrößerte Darstellung in Abbildung 18f). Dieser innige Kontakt lässt den Ruß bei tiefen Temperaturen abbrennen, während im wenig ausgeprägtem Kontakt die Abbrandtemperaturen viel höher liegen. Durch die Ergebnisse der TGA/DSC-Kurven zusammen mit den TEM-Aufnahmen konnte das Auftreten der Doppelppeakstruktur erklärt werden: der erste Peak beschreibt die Menge an Ruß in innigem Kontakt, während der zweite Peak die Menge in wenig ausgeprägtem Kontakt beschreibt.

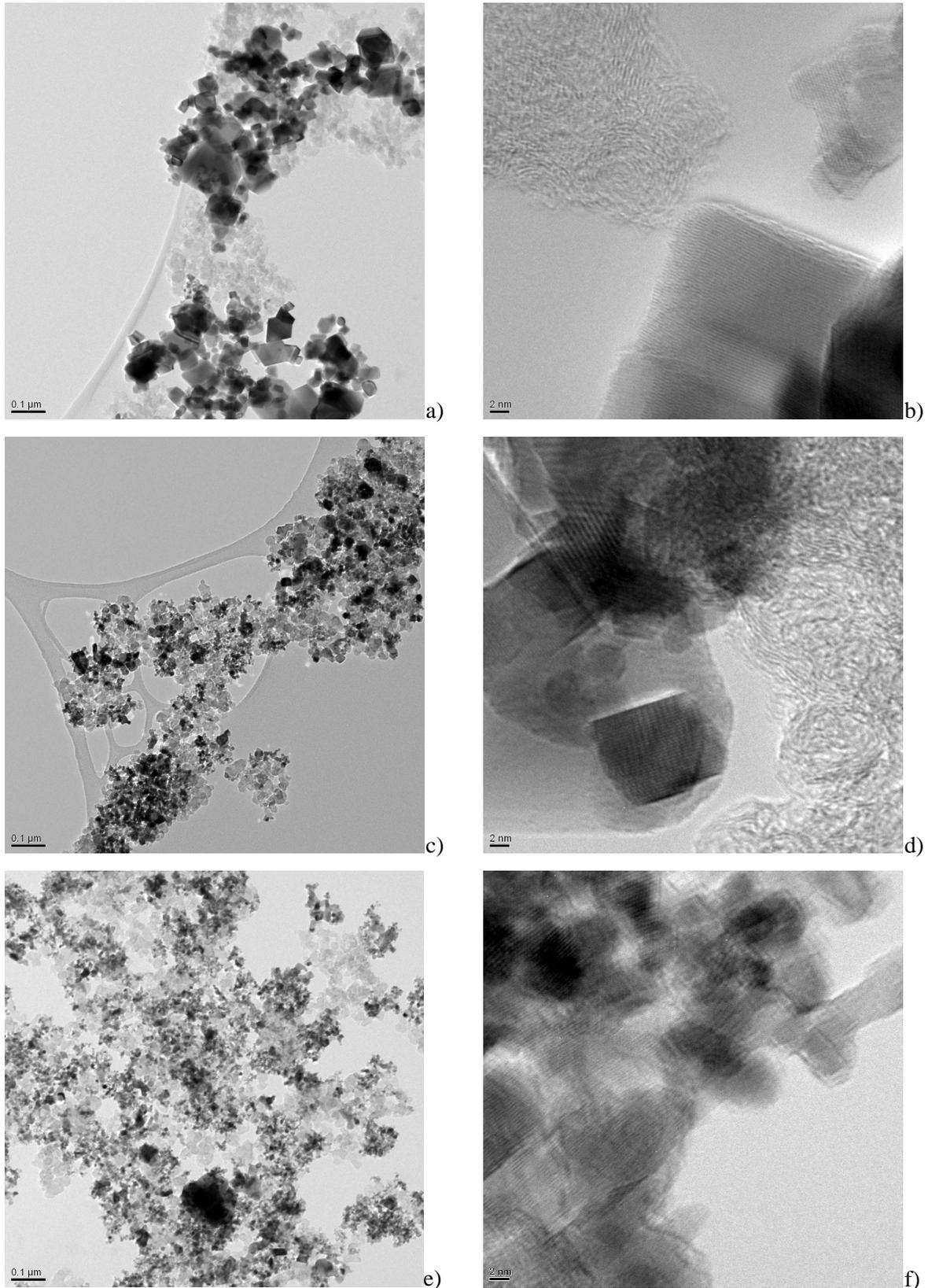


Abbildung 18: TEM-Aufnahmen von AdNanoCeria mit verschiedenen Oberflächen und P90 im nassen Kontakt: a) AdNanoCeria 22 m²/g Überblick; b) wenig ausgeprägter Kontakt zwischen den kubischen AdNanoCeria-Kristallen 22 m²/g und Ruß; c) AdNanoCeria 60 m²/g Überblick; d) Kontakt zwischen AdNanoCeria 60 m²/g und Ruß; e) AdNanoCeria 60 m²/g Überblick; f) inniger Kontakt zwischen AdNanoCeria 90 m²/g und Ruß

2.1.4. Einfluss des Lösemittels auf den nassen Kontakt

Um zu untersuchen, ob die Wahl des Lösemittels einen Einfluss auf die charakteristischen Temperaturen und die Peakflächen der Doppelpeakstruktur hat, wurden verschiedene Lösemittel untersucht. AdNanoCeria mit einer Oberfläche von $S_{\text{BET}} = 60 \text{ m}^2/\text{g}$ und P90-Ruß wurden für diese Messreihe verwendet. Nach dem Entfernen des Lösemittels durch Trocknung bei 40°C wurden die Proben in der TGA auf Rußabbrand untersucht. Da im Temperaturbereich bis 150°C kein signifikanter Unterschied zu den Masseverlusten der klassischen Kontakte beobachtet werden konnte, konnte von Lösemittel-freien Proben ausgegangen werden. Die stärkste Ausprägung der Doppelpeakstruktur zeigte sich bei der Verwendung der Lösemittel Pentan und Aceton, während beim Gebrauch von Wasser als Lösemittel fast keine Doppelpeakstruktur beobachtet werden konnte, da eine schlechte Vermischung zwischen Cerdioxid und Ruß stattfand (Tabelle 7). Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die T_{50} -Werte des nassen Kontaktes stark vom gewählten Lösemittel abhängen. Die Lösemittel, die einen schwachen oder keinen Doppelpeak-Effekt zeigen, erzeugen T_{50} -Temperaturen, die im selben Bereich liegen wie im losen Kontakt. Folglich kann mit dem nassen Kontakt, im Gegensatz zu den klassischen Kontakten, die Intensität des Kontaktes einfach durch die Wahl des Lösemittels eingestellt werden. Auch die Rührzeit und die Rührgeschwindigkeit haben einen Effekt auf die Abbrandtemperatur. So lange alle diese Parameter während einer Serie von Experimenten konstant gehalten werden, besitzt der nasse Kontakt den Vorteil, dass die Experimente eine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen.

Tabelle 7: Einfluss des Lösemittels auf die Doppelpeakstruktur und die T_{50} -Werte im nassen Kontakt

Lösemittel	Doppelpeak-Struktur	T_{50} [$^\circ\text{C}$]
Aceton	stark	433
Pentan	stark	496
Isopropanol	mittel	513
Hexan	mittel	519
Methanol	mittel	521
Ethanol	mittel	522
Isooktan	mittel	539
Toluol	schwach	540
Tetrahydrofuran	schwach	544

Benzol	schwach	550
Acetonitril	schwach	552
Chloroform	keine	569
Essigsäureethylester	keine	579
Wasser	keine	588

2.2. Kombinatorische Suche nach neuen Katalysatoren für die Oxidation von Rußpartikeln

Durch die Entwicklung neuer Hochdurchsatz- und Miniaturisierungstechniken können in der Kombinatorischen Chemie im Vergleich zu konventionellen Methoden Zeit- und Materialaufwand minimiert und somit viel Geld eingespart werden. So können durch automatisierte Synthese- und Screeningmethoden hunderte von Proben am Tag präpariert und getestet werden. Da die Anzahl von polynären Elementkombinationen mit unterschiedlichen Gehalten unendlich ist, ist eine gute Strategie notwendig, um in einem akzeptablen zeitlichen und experimentellen Rahmen die Untersuchungen abschließen zu können.

Es kann zwischen folgenden in der vorliegenden Arbeit verwendeten Strategien zur Elementauswahl differenziert werden: Zum einen kann eine Auswahl der Elemente danach erfolgen, inwieweit aus der Literatur bekannt ist, dass sie einen katalytischen Einfluss auf die Rußoxidation haben. Diese Strategie besitzt eine hohe Wahrscheinlichkeit, bereits aktive Substanzen zu optimieren. Als weitere Strategie können beliebige Elemente kombiniert werden, ohne ein Vorwissen bezüglich ihrer katalytischen Aktivitäten. Diese Strategie hat den Vorteil, dass wirklich neue Katalysatoren gefunden werden können. Der für diese Arbeit verwendete Ansatz besteht aus eine Kombination dieser beiden Strategien. (Abbildung 19)

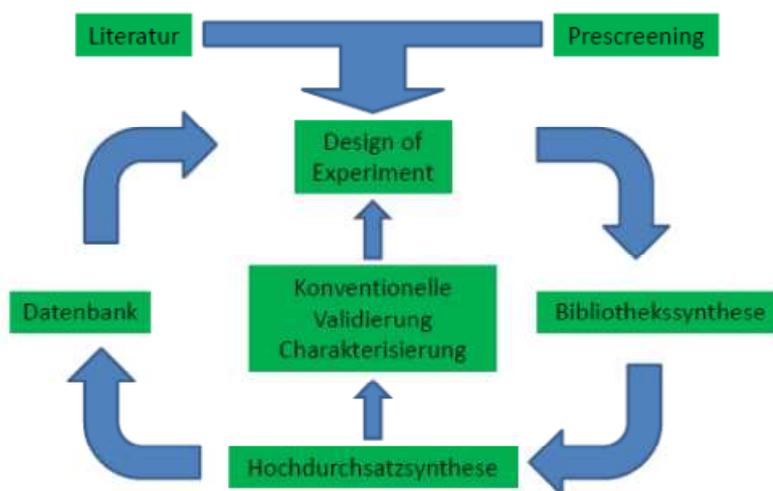


Abbildung 19: Kombinatorischer Entwicklungsprozess

2.2.1. Prescreening

Im Prescreening wurden verschiedene Materialien untersucht, um Elemente zu identifizieren, die in der ersten Generation verwendet werden sollen. Als Materialien wurden die reinen Trägersubstanzen Titandioxid (TiO_2 , Evonik-Degussa), Zirkondioxid (ZrO_2 , Evonik-Degussa), Cerdioxid (CeO_2 , Evonik-Degussa) und Eisenoxid (Fe_3O_4 , Alfa-Aesar und Aldrich) untersucht. Des Weiteren wurden einfach dotierte Sol-Gel-Materialien von Herrn B. Weidenhof sowie mit drei verschiedenen Materialien imprägnierte Träger von Herrn J. Selvakumar vermessen. 1 g jedes Materials wurde mit 250 mg P90-Ruß für 2,5 h in 15 ml Aceton vermischt. Die TGA-Messungen wurden mit 20 mg des Material-Ruß-Gemisch in einer Netzsch STA 409 mit einem Gasfluss von 50 ml/min bei einer Aufheizrate von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ mit 8% O_2 in N_2 vermessen. Zur Bewertung der Ergebnisse wurden die T_{20} -, T_{50} - und T_{80} -Werte für die Massenabnahme durch den Rußabbrand ermittelt.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der TGA-Messungen der verschiedenen Supportmaterialien dargestellt. Die niedrigsten T_{50} -Temperaturen besitzen die Cerdioxide, wobei mit einer größeren Oberfläche niedrigere Abbrandtemperaturen erreicht wurden. Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 2.1.3. besprochen. Die anderen Oxide besitzen sehr ähnliche T_{50} -Werte, wobei diese auch von der Partikelgröße abhängen, wie am Beispiel von Fe_3O_4 deutlich wurde.

Tabelle 8: Ergebnisse der verschiedenen Supportmaterialien

Material	T₂₀ [°C]	T₅₀ [°C]	T₈₀ [°C]
CeO ₂ 22 m ² /g (Evonik-Degussa)	507	561	589
CeO ₂ 60 m ² /g (Evonik-Degussa)	393	499	535
CeO ₂ 90 m ² /g (Evonik-Degussa)	353	388	479
TiO ₂ (Evonik-Degussa)	584	633	657
ZrO ₂ (Evonik-Degussa)	570	620	643
Fe ₃ O ₄ (Alfa-Aesar)	585	621	640
Fe ₃ O ₄ <50nm (Aldrich)	536	586	617

Die Sol-Gel-Materialien, die die höchste Aktivität bezüglich Propanoxidation in den Messungen von B. Weidenhof besaßen, wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften in Bezug auf Rußabbrand untersucht. Aus den Ergebnissen dieses Prescreenings der Sol-Gel-Materialien (Tabelle 9) konnten keine eindeutigen Schlussfolgerungen für die Wahl der Dotierelemente gezogen werden: Während mit Niob dotiertes Cer vielversprechende Abbrandkurven lieferte, konnte es in Verbindung mit Titan keinerlei katalytische Aktivität aufweisen. Aus den Ergebnissen wurde aber ersichtlich, dass Titan als Supportmaterial ungeeignet ist, da die titanbasierten Materialien die schlechtesten Abbrandtemperaturen besaßen. (Tabelle 9)

Tabelle 9: Ergebnisse des Prescreenings der Sol-Gel-Materialien sortiert nach T₅₀-Werten

Material	T₂₀ [°C]	T₅₀ [°C]	T₈₀ [°C]
Nb ₁ Ce ₉₉ O _X	457	520	566
Ir _{0,5} Ce _{99,5} O _X	456	528	578
W ₃ Ce ₉₇ O _X	484	530	575
Nb ₃ Ce ₉₇ O _X	462	531	580
Mo ₃ Ce ₉₇ O _X	476	538	590
Mo ₁ Ce ₉₉ O _X	502	558	606
Zr ₅₀ Ce ₅₀ O _X	513	566	614
V ₁ Ce ₉₉ O _X	515	575	624
Si ₅₀ Ce ₅₀ O _X	530	579	622
Hf ₃ Ti ₉₇ O _X	585	619	641
Zr ₅₀ Ti ₅₀ O _X	605	627	645
Sb ₁ Ti ₉₉ O _X	n.a.	>621	n.a.

$\text{Hf}_1\text{Ti}_{99}\text{O}_X$	n.a.	>623	n.a.
$\text{Ti}_{100}\text{O}_X$	n.a.	>623	n.a.
$\text{Zn}_3\text{Ti}_{97}\text{O}_X$	n.a.	>626	n.a.
$\text{Y}_1\text{Ti}_{99}\text{O}_X$	n.a.	>626	n.a.
$\text{Mn}_1\text{Ti}_{99}\text{O}_X$	n.a.	>633	n.a.
$\text{Nb}_3\text{Ti}_{97}\text{O}_X$	n.a.	>636	n.a.
$\text{Nb}_1\text{Ti}_{99}\text{O}_X$	n.a.	>637	n.a.

Aus den Imprägnierungsmaterialien von Herrn J. Selvakumar wurden wiederum die Substanzen ausgewählt, welche die höchsten katalytischen Aktivitäten bezüglich der Propan-oxidation besaßen. TiO_2 eignete sich in dieser Messreihe besser als Trägermaterial als bei den Sol-Gel-Materialien. Eine eindeutige Tendenz bezüglich der Dotierelemente konnte aber auch hier wegen einer zu geringen Datenbasis nicht getroffen werden. Während zum Beispiel die Zugabe von Indium im Falle von $\text{ZrO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_3$ zu einer Erniedrigung der T_{50} -Temperatur um 17°C führt, wird sie im Falle von $\text{TiO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Re}_3$ um 26°C erhöht.

Tabelle 10: Ergebnisse des Prescreenings der Imprägnierungsmaterialien

Material	T_{20} [$^\circ\text{C}$]	T_{50} [$^\circ\text{C}$]	T_{80} [$^\circ\text{C}$]
$\text{ZrO}_2\text{Cs}_3\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{Te}_3$	377	427	474
$\text{ZrO}_2\text{Cs}_3\text{Fe}_3\text{Mo}_3$	407	462	511
$\text{ZrO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_3\text{Pt}_3$	424	495	548
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{V}_3\text{Re}_3$	450	497	543
$\text{CeO}_2\text{Ba}_3\text{V}_3\text{Cr}_3\text{Sn}_3$	456	502	557
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{Re}_3\text{Zn}_3$	460	511	554
$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Pt}_3$	465	518	567
$\text{CeO}_2\text{Ca}_3\text{W}_3\text{Cr}_3$	478	520	576
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{V}_3\text{Re}_3\text{Mg}_3$	473	522	567
$\text{CeO}_2\text{Ba}_3\text{V}_3\text{Cr}_3\text{Pt}_3$	468	522	579
$\text{ZrO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_3\text{In}_3$	447	522	573
$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3$	472	523	569
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{Re}_3$	474	529	575
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{Re}_3\text{La}_3$	474	532	589
$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Pd}_3$	479	535	583
$\text{ZrO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_3$	491	539	579

$\text{CeO}_2\text{Ba}_3\text{Cr}_3\text{V}_3$	480	540	588
$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Ag}_3$	483	541	590
$\text{CeO}_2\text{Ba}_3\text{V}_3\text{Cr}_3\text{In}_3$	482	544	594
$\text{CeO}_2\text{Ca}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Ag}_3$	494	546	592
$\text{TiO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Re}_3$	524	568	609
$\text{TiO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Re}_3\text{In}_3$	548	594	637

Weiterhin wurde die Vergleichbarkeit der konventionellen Messungen in der TGA an der Universität des Saarlandes und den Messungen in einem Strömungsreaktor bei der hte AG in Heidelberg im Prescreening untersucht. Für die Messung bei der hte AG wurden 300 mg des zuvor granulierten Materials auf einem Platinnetz in einem Strom (2500 ml/min) einer aus 8% O₂, 4% H₂O, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan in N₂ bestehenden Gasmischung zwischen 120°C und 600°C mit 5°C/min erhitzt. Für die Bewertung der Ergebnisse wurden die T₂₀-, T₅₀- und T₈₀- Werte für die CO₂-Bildung aus dem Ruß ermittelt. Diese Ergebnisse wurden den thermogravimetischen Resultaten gegenüber gestellt, um die Vergleichbarkeit zwischen diesen zwei verschiedenen Messgeometrien zu bestimmen. Wie in Tabelle 11 ersichtlich, sind die Ergebnisse der Screeningmethoden in der TGA und in einem Strömungsreaktor bei der hte AG sehr ähnlich. Die T₅₀-Temperaturen der hte AG sind zwar tiefer, aber die Reihenfolge ist durchaus vergleichbar. Die sehr geringen Unregelmäßigkeiten können auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden.

Tabelle 11: Vergleich der Messergebnisse zu den charakteristischen Abbrandtemperaturen der Sol-Gel-Materialien zwischen der Universität des Saarlandes und der hte AG

Material	Universität des Saarlandes			hte AG		
	T ₂₀	T ₅₀	T ₈₀	T ₂₀	T ₅₀	T ₈₀
Nb ₁ Ce ₉₉ O _X	457	520	566	438	478	507
Ir _{0,5} Ce _{99,5} O _X	456	528	578	449	495	525
W ₃ Ce ₉₇ O _X	484	530	575	461	488	512
Nb ₃ Ce ₉₇ O _X	462	531	580	453	494	522
Mo ₁ Ce ₉₉ O _X	502	558	606	469	508	534
Zr ₅₀ Ce ₅₀ O _X	513	566	614	474	509	533
V ₁ Ce ₉₉ O _X	515	575	624	481	524	553
Si ₅₀ Ce ₅₀ O _X	530	579	622	490	530	556

Tabelle 12 ist eine Gegenüberstellung der thermogravimetrischen Ergebnisse der Imprägnierungsmaterialien und der Ergebnisse dieser aus dem Strömungsreaktor bei der hte AG. Die Vergleichbarkeit zwischen den zwei Messgeometrien bei den Imprägnierungsmaterialien ist weniger gut als bei den Sol-Gel-Materialien. Ein Grund hierfür ist, dass bei den Proben, deren T_{20} -, T_{50} - und T_{80} -Werte in der Tabelle unterstrichen sind, ein Zündverhalten im Strömungsreaktor stattfand. Beim startenden Rußabbrand zündete die Probe, wodurch sich die Temperatur schlagartig erhöhte und der Ruß schneller verbrannte. Durch den drastischen Temperaturanstieg im Reaktor bei dieser Zündung sind die T_{50} -Temperaturen teilweise höher als die T_{80} -Temperaturen. Ein weiterer Grund für die schlechtere Vergleichbarkeit ist, dass einige Proben Vanadium und Platin enthielten. Diese Elemente besitzen eine besonders gute katalytische Aktivität in der Oxidation des NO, welches nur in der Reaktivgasmischung bei der hte AG enthalten war. Da das entstandene NO₂ ein viel besseres Oxidationsmittel für Ruß ist als O₂, wurden die Abbrandtemperaturen der Materialien um etwa 40°C abgesenkt. Durch diese beiden Gründe ist eine Vergleichbarkeit der Proben nicht gewährleistet.

Tabelle 12: Vergleich der Messergebnisse zu den charakteristischen Abbrandtemperaturen der Imprägnations-Materialien zwischen der Universität des Saarlandes und der hte AG

Material	Universität des Saarlandes			hte AG		
	T_{20}	T_{50}	T_{80}	T_{20}	T_{50}	T_{80}
ZrO ₂ Cs ₃ Fe ₃ Mo ₃	407	462	511	<u>404</u>	<u>445</u>	<u>428</u>
TiO ₂ Ca ₃ V ₃ Re ₃	450	497	543	419	454	479
CeO ₂ Ba ₃ V ₃ Cr ₃ Sn ₃	456	502	557	453	494	516
TiO ₂ Ca ₃ Mn ₃ Re ₃ Zn ₃	460	511	554	<u>456</u>	<u>492</u>	<u>485</u>
CeO ₂ Sr ₃ W ₃ Cr ₃ Pt ₃	465	518	567	425	460	485
CeO ₂ Ca ₃ W ₃ Cr ₃	478	520	576	<u>467</u>	<u>500</u>	<u>505</u>
TiO ₂ Ca ₃ V ₃ Re ₃ Mg ₃	473	522	567	<u>450</u>	<u>481</u>	<u>483</u>
CeO ₂ Ba ₃ V ₃ Cr ₃ Pt ₃	468	522	579	433	471	496
CeO ₂ Sr ₃ W ₃ Cr ₃	472	523	569	458	497	520
TiO ₂ Ca ₃ Mn ₃ Re ₃	474	529	575	<u>459</u>	<u>490</u>	<u>487</u>
TiO ₂ Ca ₃ Mn ₃ Re ₃ La ₃	474	532	589	<u>447</u>	<u>490</u>	<u>469</u>
CeO ₂ Sr ₃ W ₃ Cr ₃ Pd ₃	479	535	583	480	516	540
ZrO ₂ Ba ₃ Nb ₃ Cr ₃	491	539	579	458	495	525
CeO ₂ Ba ₃ Cr ₃ V ₃	480	540	588	457	495	517

$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Ag}_3$	483	541	590	478	523	548
$\text{CeO}_2\text{Ba}_3\text{V}_3\text{Cr}_3\text{In}_3$	482	544	594	472	507	530
$\text{CeO}_2\text{Ca}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Ag}_3$	494	546	592	458	518	548
$\text{TiO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Re}_3$	524	568	609	538	563	571
$\text{TiO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Re}_3\text{In}_3$	548	594	637	n. a.	>550°C	n. a.

Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen, wurden die nächsten Messungen mit einer ähnlichen Gasmischung wie bei der hte AG durchgeführt. Eine eindeutige Elementauswahl für die erste Generation konnte durch das Prescreening nicht getroffen werden. Da für die Synthese die Sol-Gel-Methode gewählt wurde, wurden als Trägermaterialien nur Cer und Zirkon gewählt, da Titan in allen Sol-Gel-Proben einen negativen Effekt auf die katalytische Aktivität zeigte. Als Dotierelemente wurden Silber, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Indium, Iridium, Lanthan, Mangan, Molybdän, Niob, Nickel, Praseodym, Rhenium, Samarium, Wolfram und Zink gewählt.

2.2.2. Erste Generation

2.2.2.1. Hochdurchsatzsynthese und Hochdurchsatzscreening

In der ersten Generation wurden die ausgewählten Trägermaterialien (CeO_2 und ZrO_2) allein und auch einer 50:50 Mischung mit je zwei Elementen (Co, Cu, La, W, Cr, Ir, Mn, Zn, Nb, Re, In, V, Mo, Fe) dotiert. Als Dotiergrad wurde 3% für jedes Element gewählt, ausgenommen Iridium, welches mit 0,5% eingesetzt wurde. Da diese Dotiergrade in der ersten Generation nicht variiert wurden, wurden aus Vereinfachung in der Nomenklatur keine Gehalte angegeben. Die beiden letzten Metalle in der Formel sind die Dotierelemente, welche dann als Gehalt 3 Mol% bzw. im Falle von Ir 0,5 Mol% betragen. Die anderen Metalle bilden die Matrixelemente. So ist für das Mischoxid mit der genauen Zusammensetzung $\text{Ce}_{47}\text{Zr}_{47}\text{Co}_3\text{Cu}_3\text{O}_x$ die einfache Bezeichnung CeZrCoCuO_x angegeben. Für das Hochdurchsatzscreening wurden die Materialien über die Sol-Gel-Methode hergestellt, da alle Vorstufen in Flüssigkeiten gelöst werden können und somit für Arbeiten mit einem Pipettierroboter (Zinser Lissy) geeignet sind. Als Hochdurchsatzscreeningmethode wurde die emissivitätskorrigierte Infrarotthermographie (ecIRT) verwendet. Mit Hilfe dieser Methode können bis zu 206 Materialien gleichzeitig untersucht werden, die vorher mit P 90-Ruß in den nassen Kontakt gebracht wurden.

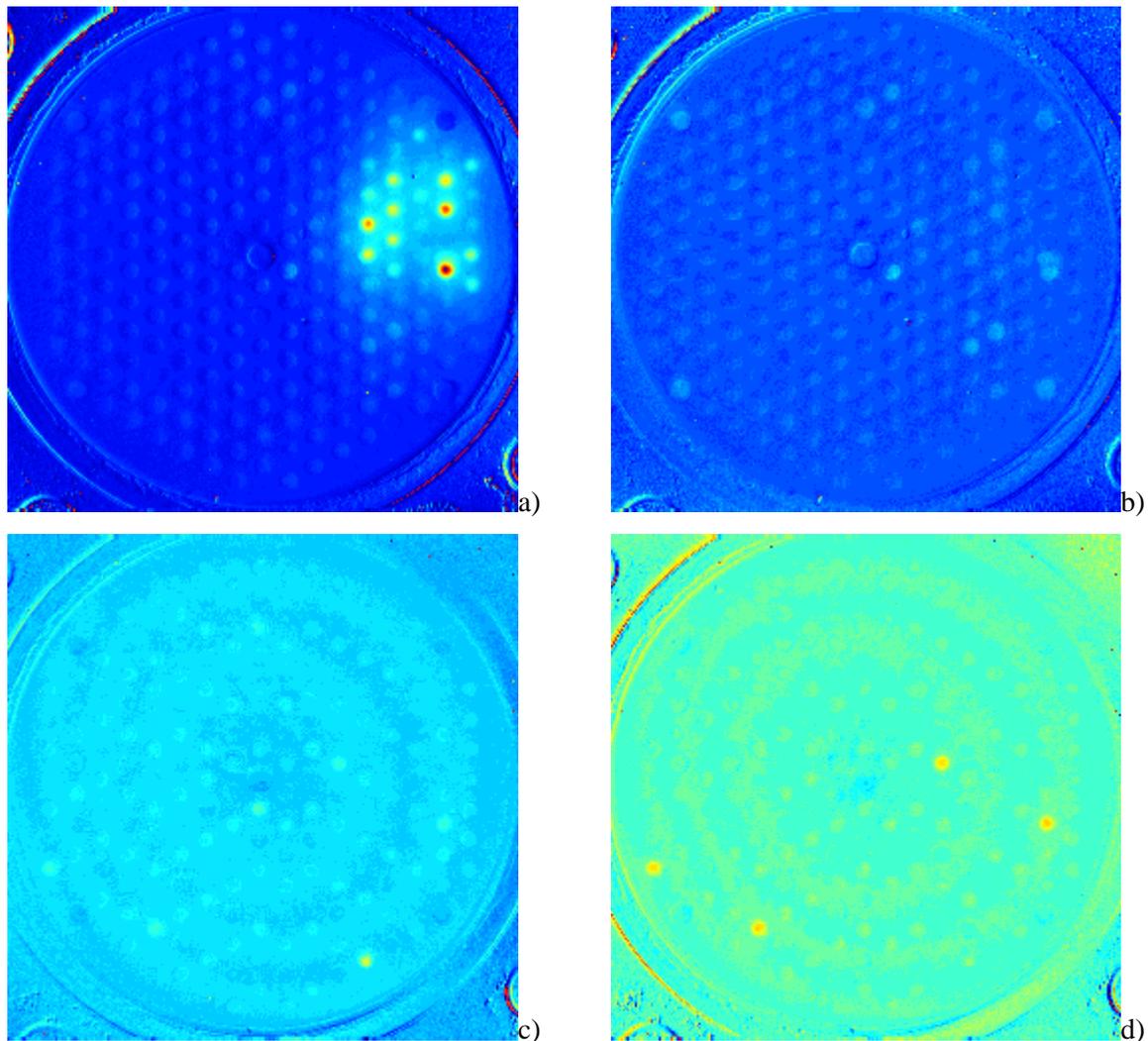


Abbildung 20: ecIRT-Aufnahmen bei 350°C (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre 100 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂) a) Bibliothek 1 nach 1 min b) Bibliothek 1 nach 5 min c) Bibliothek 2 nach 1 min d) Bibliothek 2 nach 5 min

Abbildung 20 zeigt die Aufnahmen der ecIRT Messungen. Finden an einem Material eine exotherme Reaktion statt, wie die Oxidation von Ruß zu CO₂, erhitzt sich das Material. Diese Temperaturerhöhungen werden von der IR-Kamera detektiert und über die Software können die Aktivitäten der einzelnen Substanzen über die Wärmeentwicklung bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind in einer Rangliste in Tabelle 13 dargestellt. Hierbei zeigten Materialien mit Cer als Matrixelement die stärksten Wärmeentwicklungen, während Zirkonmaterialien erst ab Platz 19 in der Rangliste vertreten sind. Materialien, die als Matrixelemente Zirkon und Cer enthalten, zeigten sehr geringe Wärmeentwicklungen und tauchen deswegen in der Rangliste nicht auf.

Tabelle 13: Rangliste der Cer/Zirkon-Materialien nach den ecIRT-Messungen

Platz	Substanz	ΔT
1	CeCoFeO _x	3,76
2	CeCoInO _x	2,83
3	CeWInO _x	2,40
4	CeCoReO _x	1,89
5	CeWFeO _x	1,77
6	CeLaZnO _x	1,47
7	CeLaNbO _x	1,47
8	CeLaReO _x	1,30
9	CeCoCrO _x	1,19
10	CeCoIrO _x	0,97
11	CeWCrO _x	0,79
12	CeCoCuO _x	0,79
13	CeCuCrO _x	0,70
14	CeLaInO _x	0,69
15	CeCrMnO _x	0,61
16	CeLaMoO _x	0,60
17	CeWNbO _x	0,58
18	CeCuMnO _x	0,46
19	ZrCoCrO _x	0,42
20	CeWIrO _x	0,42

2.2.2.2. Konventionelle Synthese und Messungen

Um die Qualität der Hochdurchsatzscreeningmethode zu überprüfen, wurden die besten 38 Materialien einzeln ohne zur Hilfenahme der Syntheseroboter in größeren Mengen (21 mmol) synthetisiert. Nach der Vermischung mit P90 Ruß, wurden die Substanzen thermogravimetrisch mit einem Gasfluss von 50 ml/min von 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂ zwischen 25 und 700°C mit einer Heizrate von 2°C/min vermessen.

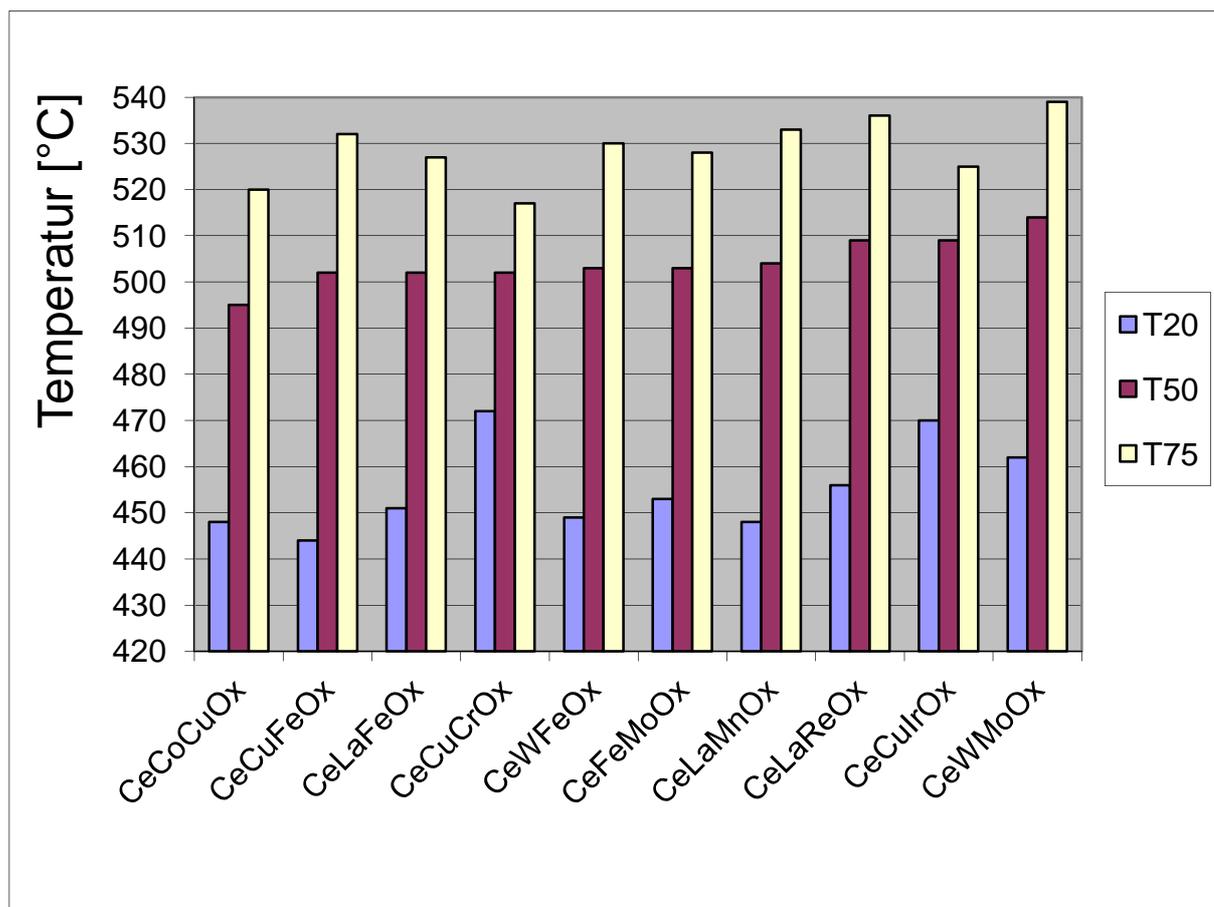


Abbildung 21: Thermogravimetrische Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der konventionell synthetisierten Materialien (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der besten Materialien sind in Abbildung 21 dargestellt. Das einzige Material mit einer T₅₀-Temperatur < 500°C ist das mit Cobalt und Kupfer dotierte Cerdioxid. Alle anderen Materialien besitzen Abbrandtemperaturen höher als 500°C.

2.2.2.3. Vergleich des Hochdurchsatzscreenings mit den konventionellen Messungen

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der zwei Messprinzipien ist nicht gegeben, da die besten Substanzen im Hochdurchsatzscreening nicht mit den besten Materialien in den konventionellen Messungen übereinstimmen. So hat das Material CeCuCoO_x die niedrigste Abbrandtemperatur in der thermogravimetrischen Messung, liegt aber in der Rangliste der Hochdurchsatzmessungen nur auf Platz 12. Wolfram-haltige Materialien zeigten in den konventionellen Messungen sehr geringe katalytische Aktivitäten, während sie in der ecIRT noch sehr aussichtsreiche Kandidaten waren. Diese Abweichungen können durch unterschiedliche Abbrandraten hervorgerufen werden, da es durch schnellere Umsetzungen von Ruß zu CO₂ zu einer stärkeren Temperaturerhöhung kommen kann, die in der ecIRT

detektiert wird. Dagegen werden in den konventionellen TGA-Messungen T_{50} -Werte bestimmt, die als unabhängig von den Abbrandraten anzusehen sind.

2.2.2.4. Hochdurchsatzsynthese und Hochdurchsatzscreening mit Eisenoxid als Trägermaterial

Da die Abbrandtemperaturen der Cer-Zirkon-Materialien sehr hoch lagen, wurden diese beiden Matrixelemente um das Element Eisen, welches als aktiv im Prescreening detektiert wurde, erweitert. So wurden zusätzlich Eisenoxid, Eisen-Zirkon-Mischoxid, Eisen-Cer-Mischoxid und Eisen-Cer-Zirkon-Mischoxid mit zwei Elementen (Co, Cu, La, W, Cr, Ir, Mn, Zn, Nb, Re, In, V, Mo) dotiert. Auch diese Materialien wurden mittels ecIRT untersucht.

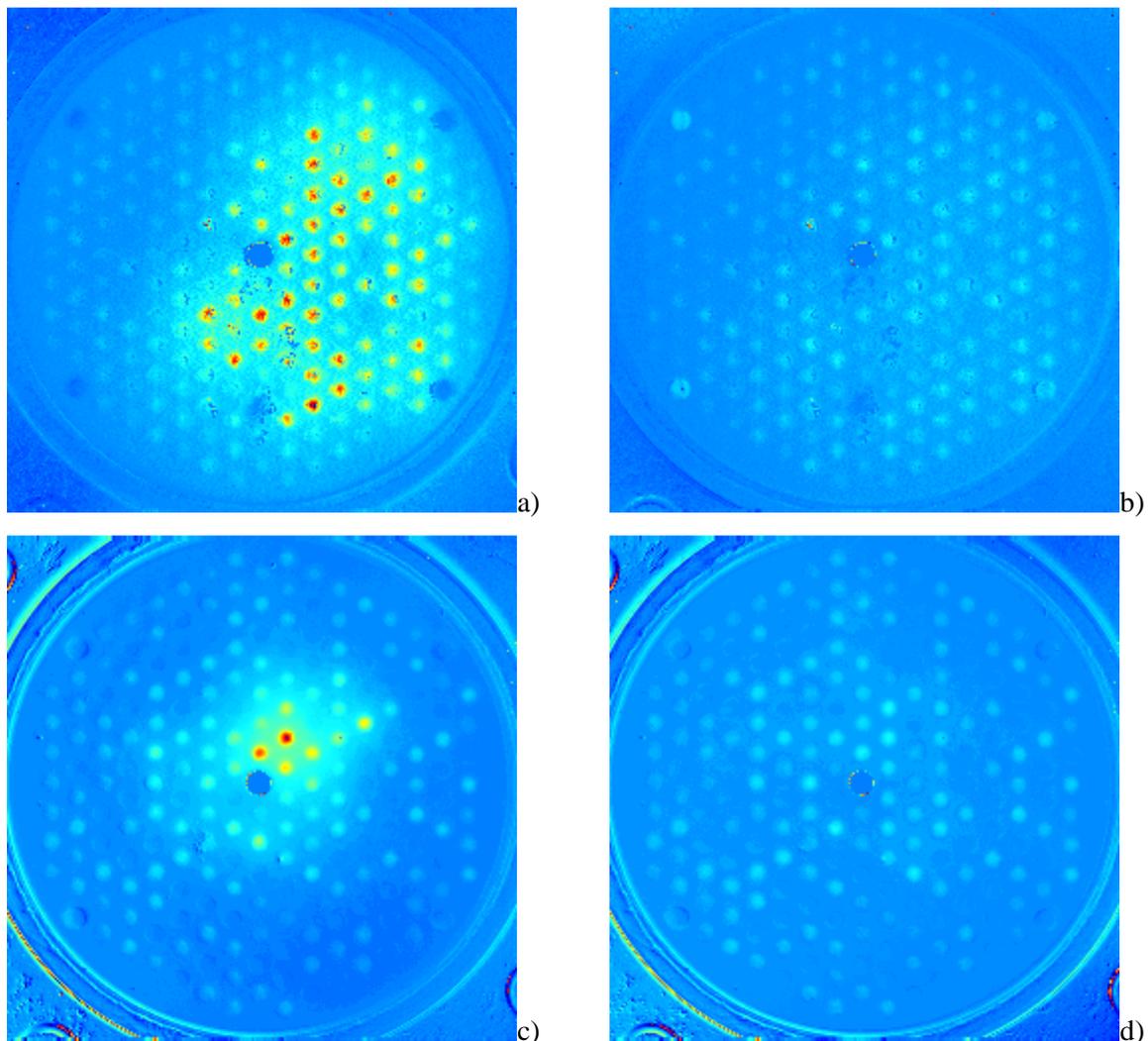


Abbildung 22: ecIRT Aufnahmen bei 350°C (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre 100 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂) a) Bibliothek 1 nach 1 min b) Bibliothek 1 nach 5 min c) Bibliothek 2 nach 1 min d) Bibliothek 2 nach 5 min

Die ecIRT-Bilder sind in Abbildung 22 dargestellt. Mit Hilfe der Software wurden die Temperaturerhöhungen der einzelnen Materialrußmischungen ausgewertet und mittels dieser Temperaturerhöhungen wurde eine Rangliste der einzelnen Materialien aufgestellt. Die stärksten Wärmeentwicklungen wurden an den Materialien detektiert, welche Eisen und Cer in der Matrix enthielten. Materialien, die als Matrix reines Eisenoxid enthielten, sind in der Rangliste erst ab Platz 20 vertreten.

Tabelle 14: Rangliste des Hochdurchsatzscreenings der eisenhaltigen Proben

Platz	Substanz	ΔT
1	FeCeCrIrO _x	1,70
2	FeCeCrVO _x	1,66
3	FeCeCoIrO _x	1,57
4	FeCeZrCuMnO _x	1,50
5	FeCeIrVO _x	1,47
6	FeCeCuReO _x	1,45
7	FeCeCoCuO _x	1,42
8	FeCeCoCuO _x	1,37
9	FeCeCuVO _x	1,37
10	FeCeMnIrO _x	1,36
11	FeCeReIrO _x	1,35
12	FeZrCuReO _x	1,30
13	FeCeZrMnMoO _x	1,27
14	FeCeMnZnO _x	1,26
15	FeCeCoInO _x	1,25
16	FeZrCoCrO _x	1,22
17	FeZrLaInO _x	1,21
18	FeCeCuMoO _x	1,18
19	FeCeCoMoO _x	1,16
20	FeCuZnO _x	1,14

2.2.2.5. Konventionelle Synthese und Messungen mit Eisenoxid als Trägermaterial

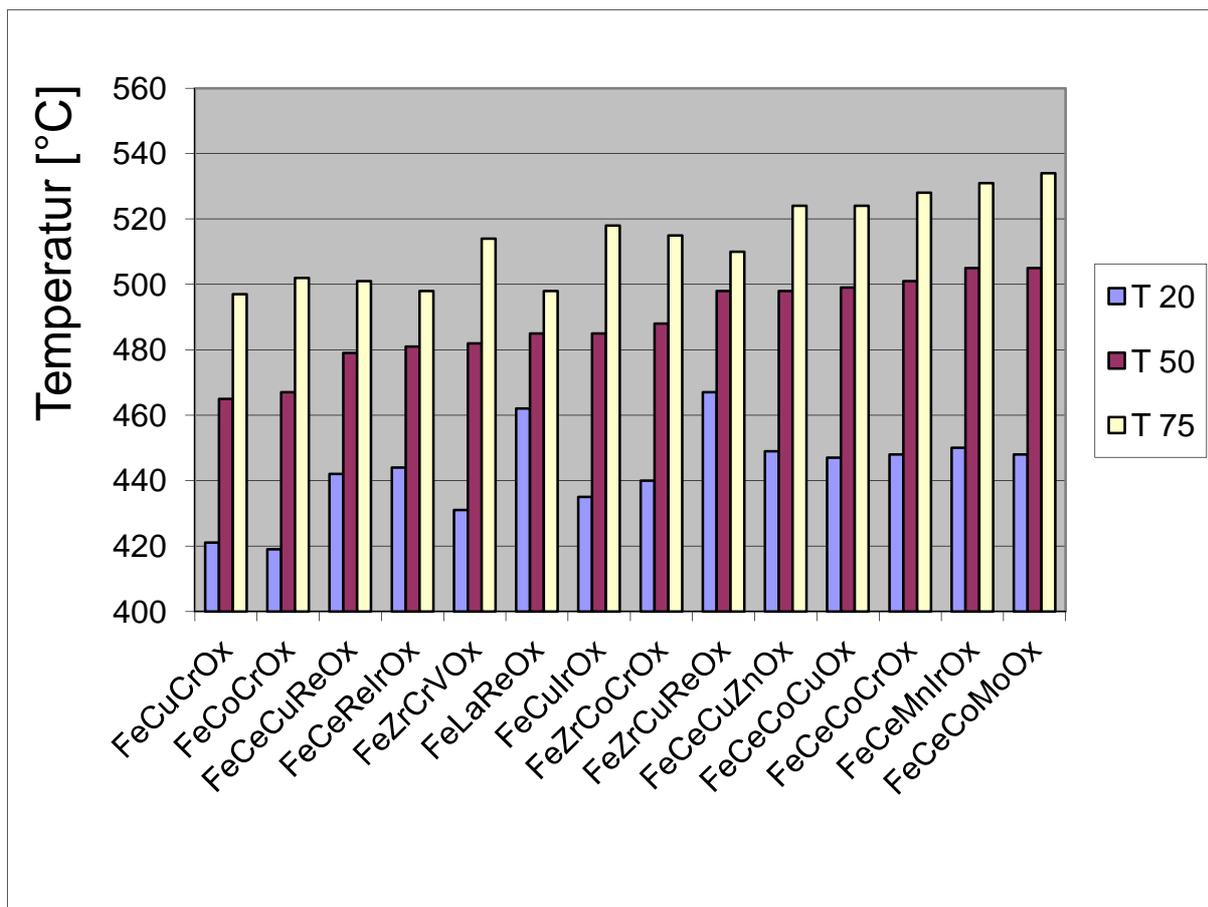


Abbildung 23: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der konventionell synthetisierten Materialien (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

Die besten 60 Materialien aus der Rangliste der ecIRT-Messungen wurden in einem Maßstab von 21 mmol synthetisiert und in der TGA/DSC unter den Bedingungen von Kapitel 2.2.2.2. konventionell vermessen. Die besten 14 Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt. Die T₅₀-Werte der besten eisenhaltigen Materialien sind um 30°C niedriger als die der Materialien, die kein Eisen in der Matrix enthalten. Die beiden besten Materialien FeCuCrO_x und FeCoCrO_x haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung, da sie sich nur um ein Dotierelement unterscheiden. Chrom scheint elementar für einen guten katalytischen Rußabbrand zu sein, da FeCuCoO_x mit einer T₅₀-Temperatur von 524°C nur auf Platz 31 rangiert.

2.2.2.6. Vergleich des Hochdurchsatzscreenings mit den konventionellen Messungen

Auch bei den eisenhaltigen Substanzen konnten die konventionellen Messungen nicht die Hochdurchsatzergebnisse bestätigen. Da in der ecIRT nur exotherme Reaktionen beobachtet werden können, kann die schlechte Vergleichbarkeit durch die eingesetzte

komplexe Gasmischung erklärt werden. Da neben der Oxidation von Ruß auch die Oxidationen von NO, Propan und CO mitdetektiert werden, könnten so die Ergebnisse verfälscht werden. Ein weiterer Störfaktor kann das entstandene NO₂ sein, welches ein besseres Oxidationsmittel als O₂ für den Ruß darstellt. Dieses kann aus NO und O₂ an einem Material entstehen und den Ruß an einer anderen Substanz oxidieren. Die dadurch erzeugte Hitze wird als hohe Aktivität detektiert, obwohl das Material an sich geringe katalytische Eigenschaften besitzt.

2.2.2.7. Charakterisierung

Die zwei Materialien FeCuCrO_x und FeCoCrO_x, welche die geringsten T₅₀-Werte in den konventionellen Messungen besaßen, wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgenbeugung, BET-Messungen und XPS charakterisiert.

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

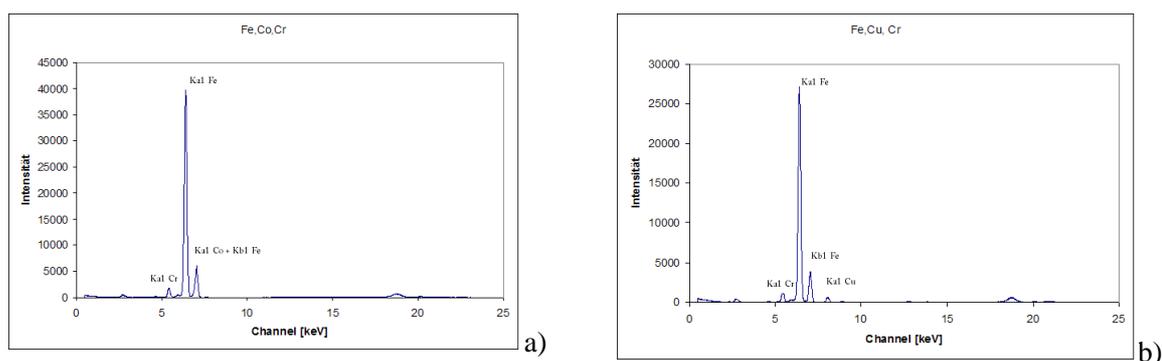


Abbildung 24: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse a) FeCoCrO_x und b) FeCuCrO_x

Weil keine Emissionslinien von Fremdionen in der Röntgenfluoreszenzanalyse identifiziert werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass die Proben sehr rein sind. (Abbildung 24) Anzumerken ist, dass die K α -Linie des Cobalts mit dem K β -Signal des Eisens zusammenfällt. Mit der Software konnte auch eine quantitative Analyse der Elemente durchgeführt werden. Das Fehlerintervall beträgt etwa 2%. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse zeigten, dass die realen Anteile der Materialien sehr gut mit den formalen Zusammensetzungen übereinstimmen, wobei Chrom immer leicht geringere reale Gehalte besitzt, während es zu einem Überbefund der anderen Elemente kommt. Diese Ungenauigkeiten liegen aber alle im Fehlerintervall des Gerätes. (Tabelle 15)

Tabelle 15: Ergebnisse der quantitativen Analyse ausgewählter Sol-Gel Proben mittels RFA

Probe	Anteil Fe	Anteil Cr	Anteil Co	Anteil Cu
	[%]	[%]	[%]	[%]
FeCoCrO _x	94,6	2,1	3,3	-
FeCuCrO _x	93,0	2,3	-	4,6

Röntgenbeugung

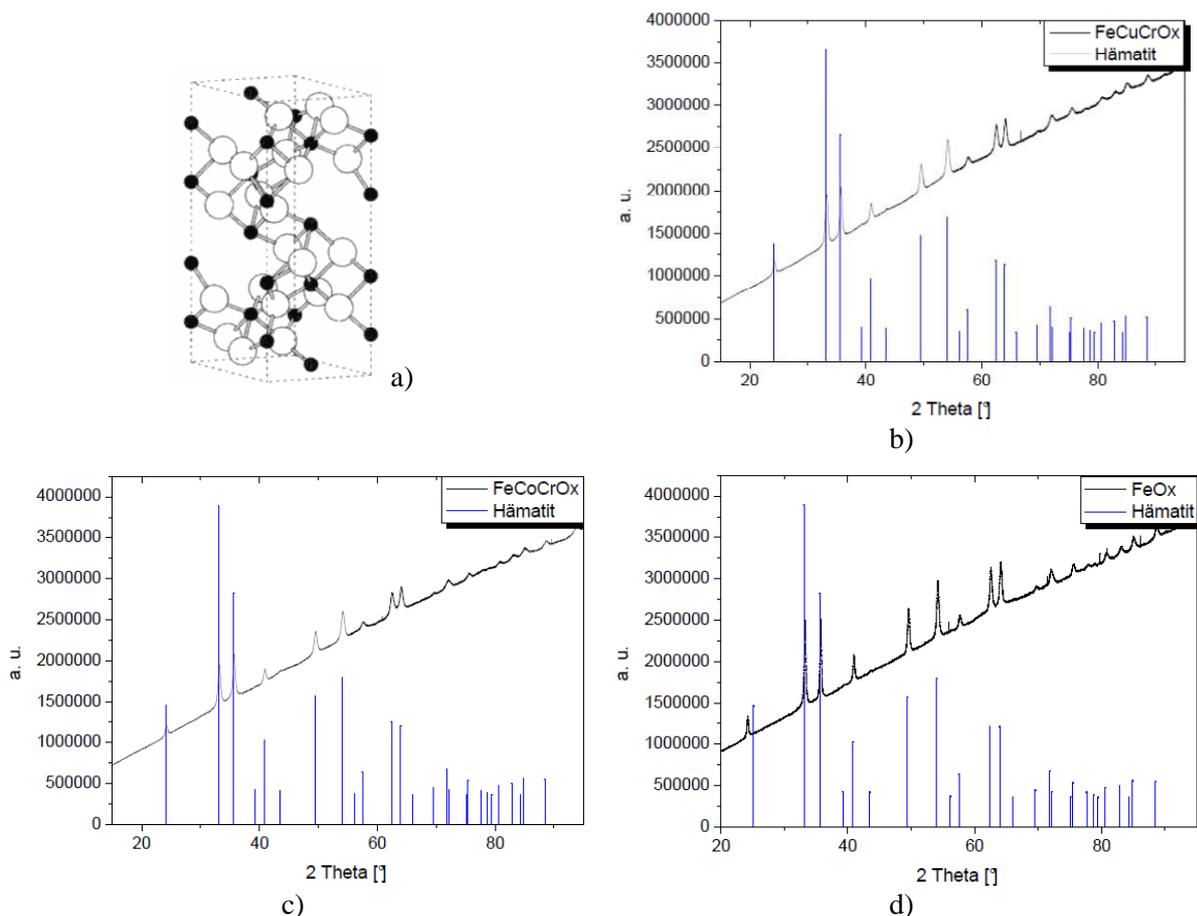


Abbildung 25: a) Hämatit Kristallstruktur^[122] b) Diffraktogramm FeCuCrO_x c) Diffraktogramm FeCoCrO_x d) Diffraktogramm FeO_x

Als kristalline Phase wurde bei beiden Proben Hämatit (Fe₂O₃) identifiziert. Zusätzlich wurde noch zu Vergleichszwecken noch FeO_x nach der Sol-Gel-Methode hergestellt, welches auch phasenrein in der Hämatit-Struktur vorlag. Aufgrund dieser Kristallstruktur wird vermutet, dass Eisen nur in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Anhand der Änderung der Gitterparameter kann von einem Einbau der Dotierelemente in das Kristallgitter ausgegangen werden. Eine Aussage über die Oxidationsstufen der einzelnen Dotierelemente zu treffen, ist anhand dieser Messungen jedoch nicht möglich.

Tabelle 16: Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen ausgewählter Sol-Gel Proben

Probe	Phase Fe ₂ O ₃ (Hämatit)			
	L (Lorentz)	G (Gauß)	a	c
FeCuCrO _x	32(1)	53(15)	5,0310(5)	13,740(1)
FeCoCrO _x	27,1(5)	51(8)	5,0283(7)	13,736(1)
FeO _x (Referenz)	49,0(7)	136(49)	5,0355(4)	13,753(2)

XPS-Messungen

Um die Oxidationsstufen der einzelnen Elemente bestimmen zu können, wurden von den Proben FeCuCrO_x und FeCoCrO_x XPS-Messungen angefertigt. (Abbildung 26) Eine quantitative Analyse des gesamten Katalysatorvolumens ist nicht möglich, da die Austrittstiefen der Elektronen der einzelnen Elemente stark unterschiedlich sind. Als Referenzen wurden die Daten aus dem *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* herangezogen.^[123] Anhand der Messungen kann die Annahme des Vorliegens des Eisens in der Oxidationsstufe +3 bestätigt werden. Für Chrom wurde kein Signal für CrO₃ identifiziert, daher gibt es kein Anzeichen für ein Vorliegen in der Oxidationsstufe +6, in welcher Chrom stark krebserregend ist. Chrom liegt nach den XPS-Messungen in der Oxidationsstufe +3 (Cr₂O₃) vor, welche als unkritisch angesehen werden kann und deswegen auch im Falle einer eventuellen kommerziellen Nutzung verwendet werden könnte. Kupfer scheint metallisch vorzuliegen, welches auch durch eine *in situ* Reduktion durch metallisches Zink unter Röntgenstrahlung entstehen könnte. Dieses Zink wurde zugemischt, um eine elektrische Leitfähigkeit im Material gewährleisten zu können. Da Cobalt zu Multiplettbildung neigt,^[124] ist eine eindeutige Aussage schwierig. Durch den sehr breiten Peak bei 780 eV und dem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis konnte das Spektrum nicht interpretiert werden und so keine Aussagen über die Oxidationsstufen des Cobalt getroffen werden.

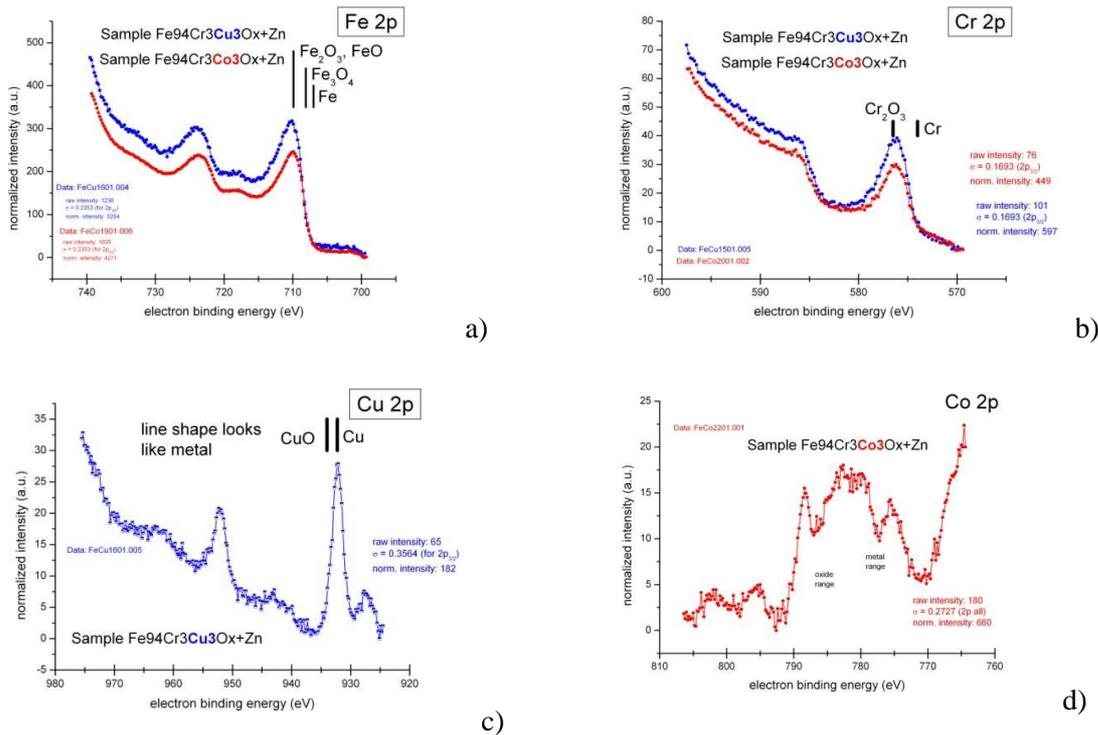


Abbildung 26: Ergebnisse der XPS-Messungen a) Eisen b) Chrom c) Kupfer d) Cobalt

Oberflächenbestimmung

Tabelle 17: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen

Probe	Oberfläche [m ² /g]
FeCuCrO _x	130
FeCoCrO _x	115

Da Oberflächen in der heterogenen Katalyse eine sehr große Bedeutung haben, wurden diese von den zwei besten Hits der Generation 1 durch N₂-Physisorptionsmessungen mittels der BET-Methode bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass der mit Kupfer und Chrom dotierte Hämatit eine Oberfläche von 130 m²/g besitzt, welche durch einen Austausch von Kupfer durch Cobalt auf 115 m²/g verkleinert vorlag. (Tabelle 17)

2.2.3. Zweite Generation

2.2.3.1. Hochdurchsatzsynthese und Hochdurchsatzscreening für den quaternären Composition Spread

Da die beiden besten Materialien sehr ähnliche Zusammensetzungen besaßen, wurde aus den vier Elementen ein quaternärer Composition Spread synthetisiert. Hierbei wurde der Gehalt der vier Elemente Fe, Cu, Cr und Co im ersten Durchlauf mit einer Schrittweite von 10 Mol% variiert. Da die komplexe Gasmischung in der IR-Thermographie zu vielen falschen Hits führte, wurden die Materialien in reiner synthetischer Luft bei 350°C vermessen.

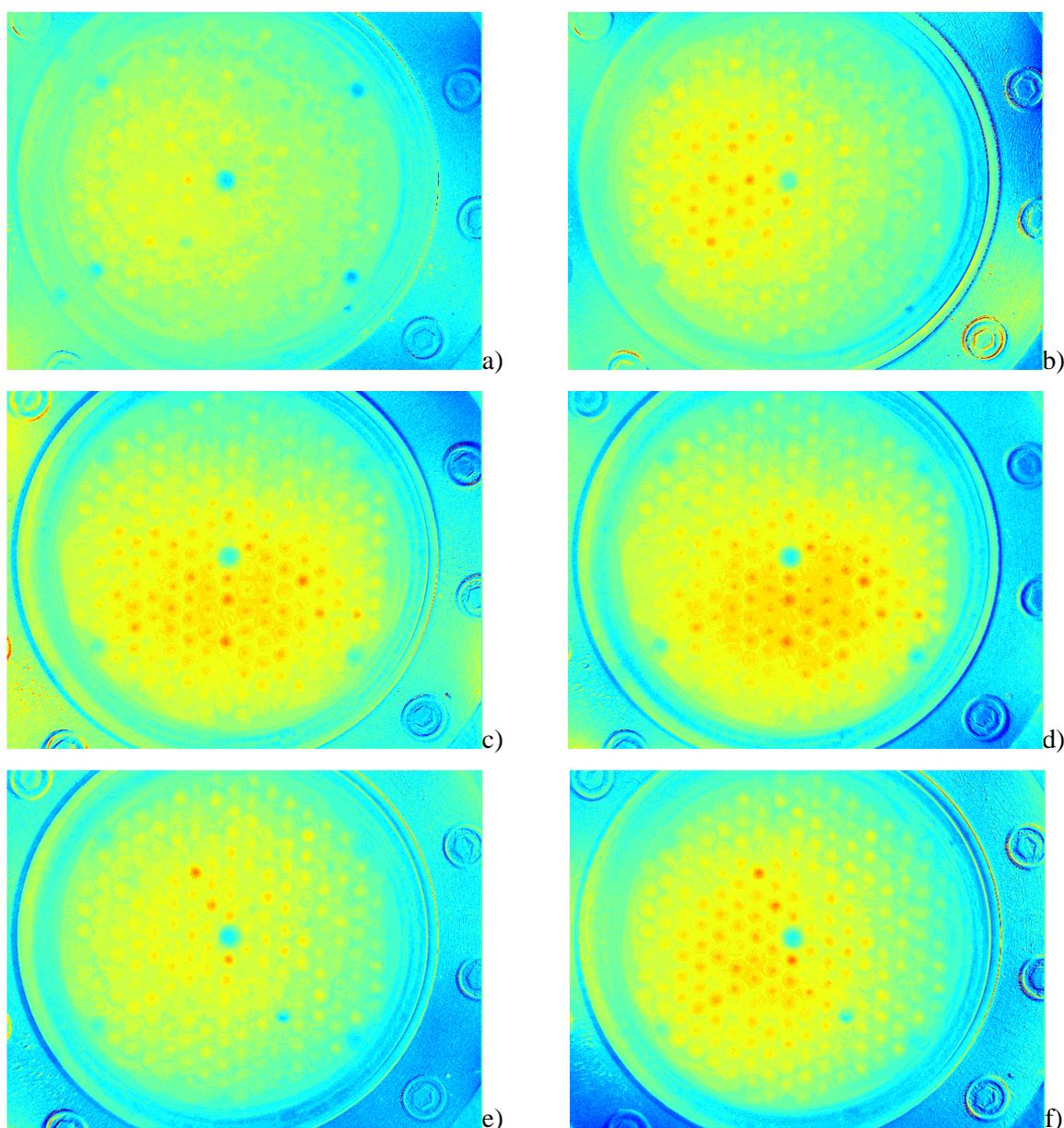


Abbildung 27: ecIRT Aufnahmen bei 350°C (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre 100 ml/min syn. Luft) a) Bibliothek 1 nach 2 min b) Bibliothek 1 nach 6 min c) Bibliothek 2 nach 2 min d) Bibliothek 2 nach 6 min e) Bibliothek 3 nach 2 min f) Bibliothek 3 nach 6 min

Die Auswertung der Temperaturerhöhungen der einzelnen Materialien, die in den ecIRT-Bildern dargestellt sind (Abbildung 27), erfolgte wiederum mit Hilfe der Software. Aus diesen Temperaturerhöhungen der einzelnen Materialien konnte die folgende Rangliste erstellt werden (Tabelle 18). Die aktivsten Materialien enthielten alle Cobalt. Weiter enthielten die meisten der aktiven Zusammensetzungen Eisen, während Chrom und Kupfer nicht so häufig in den aktiven Zusammensetzungen enthalten waren. Dabei war der Anteil von Eisen immer unter 50%, während der Gehalt von Cobalt zwischen 10% und 90% variiert.

Tabelle 18: Ergebnisse des ecIRT-Hochdurchsatzscreening des quaternären Composition Spreads Fe-Co-Cu-Cr

Platz	Zusammensetzung	ΔT
1	$\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_x$	0,48
2	$\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_x$	0,46
3	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{O}_x$	0,44
4	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	0,42
5	$\text{Fe}_{0,3}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{O}_x$	0,41
6	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$	0,39
7	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,3}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x$	0,39
8	$\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x$	0,38
9	$\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_x$	0,38
10	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	0,36
11	$\text{Fe}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x$	0,36
12	$\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_{0,7}\text{Co}_{0,1}\text{O}_x$	0,36
13	$\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	0,35
14	$\text{Cr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x$	0,35
15	$\text{Fe}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{O}_x$	0,34
16	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x$	0,34
17	$\text{Fe}_{0,3}\text{Cu}_{0,3}\text{Co}_{0,4}\text{O}_x$	0,33
18	$\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{O}_x$	0,33
19	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{O}_x$	0,33
20	$\text{Cr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_x$	0,33

2.2.3.2. Konventionelle Synthese und Messungen ausgewählter Zusammensetzungen des quaternären Composition Spreads Fe-Co-Cr-Cu

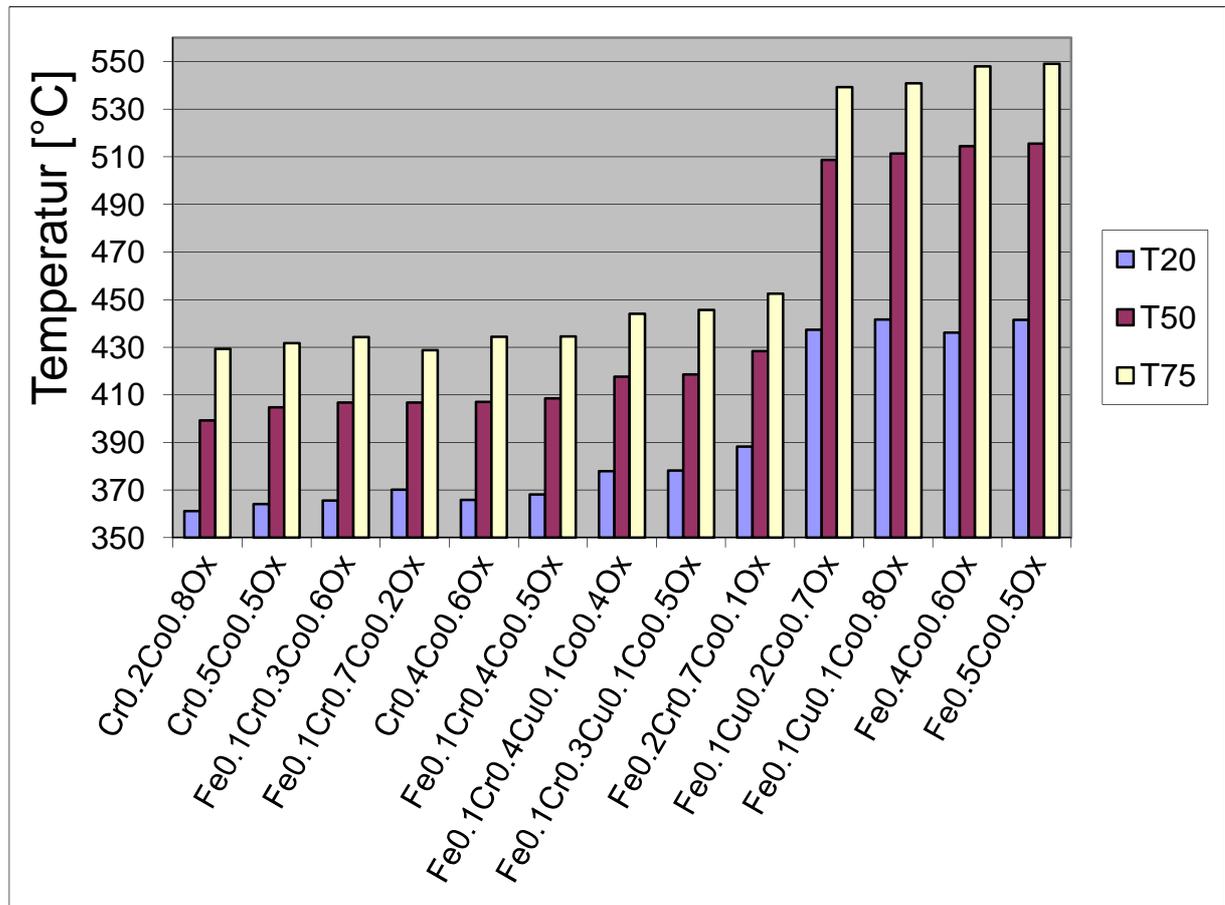


Abbildung 28: TGA-Messergebnisse ausgewählter Zusammensetzungen des quaternären Composition Spreads Fe-Co-Cr-Cu (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

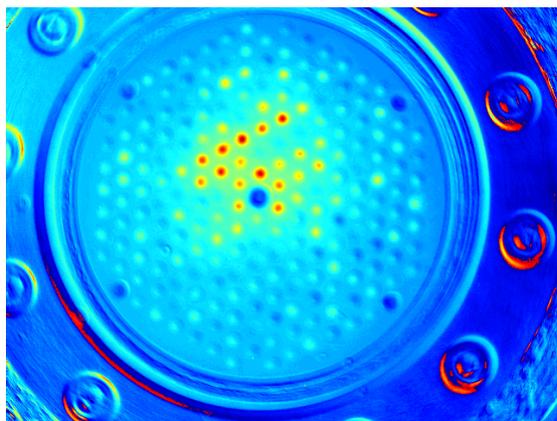
Die besten Materialien des Hochdurchsatzscreenings wurden in größerem Maßstab (21 mmol) über die Ethylenglykol-Route synthetisiert. Anschließend wurden die Materialien mit P90-Ruß vermischt und in der TGA konventionell vermessen. Die Ergebnisse der konventionellen Thermogravimetriemessungen zeigten, dass die aktivsten Materialien sehr geringe Mengen an Eisen enthielten oder sogar Eisen-frei waren. Auch zeigte Kupfer eine eher untergeordnete Rolle für die Aktivitäten der verschiedenen Materialien, während Chrom und Cobalt von entscheidender Bedeutung für niedrige Abbrandtemperaturen waren. Den ersten Projekt-meilenstein von einer Abbrandtemperatur niedriger als 400°C erreichte das Material Cr_{0,2}Co_{0,8}O_x mit einer T₅₀-Temperatur von 399°C. Dieses Material wurde in einem Numbering-up (Kapitel 2.4.1.) und einem Scale-up (Kapitel 2.4.2.) in größeren Mengen hergestellt, um es in weiteren katalytischen Messungen genauer untersuchen zu können.

2.2.3.3. Vergleich der Ergebnisse des Hochdurchsatzscreenings und der konventionellen Messungen des quaternären Composition Spreads

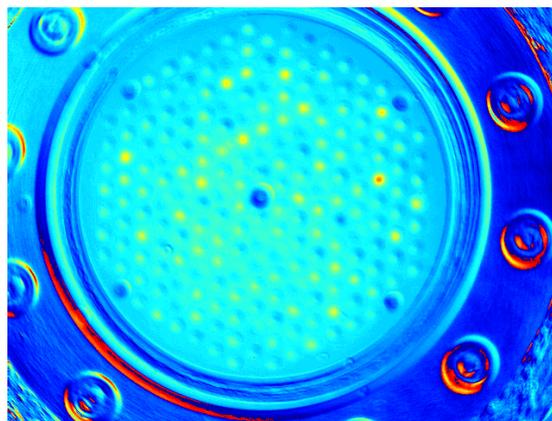
Auch wenn die Ergebnisse des Hochdurchsatzscreenings besser mit der Rangliste der konventionellen Messungen übereinstimmen als in der Generation 1, war die Qualität des Hochdurchsatzscreenings der Generation 2 immer noch unzureichend. Da dies in der zu geringen Wärmeentwicklung an den einzelnen Materialien vermutet wurde, wurden die folgenden ecIRT-Untersuchungen bei einer höheren Temperatur von 400°C durchgeführt.

2.2.3.4. Hochdurchsatzsynthese und Hochdurchsatzscreening des verfeinerten quaternären Composition Spreads

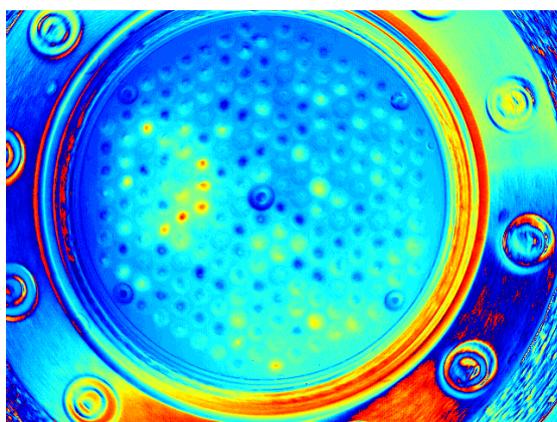
Um die Aktivität der Materialien des quaternären Composition Spreads optimieren zu können, wurde die Schrittweite auf 5 Mol% verkleinert. Da Eisen und Kupfer in den besten Ergebnissen der ersten Gradientenbibliothek nur mit sehr geringen Gehalten vertreten waren, wurde eine Maximalkonzentration von 20 Mol% Eisen und 10 Mol% Kupfer festgelegt, während für Chrom und Cobalt keine Restriktionen galten.



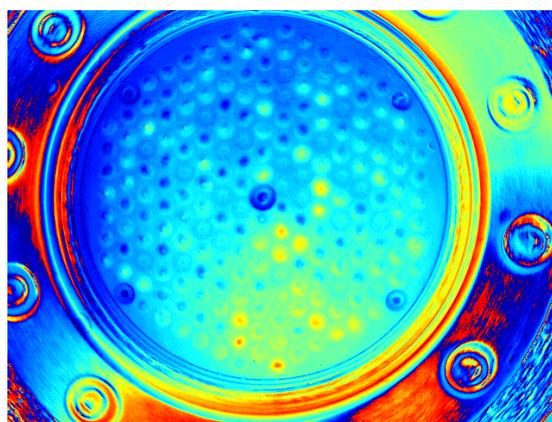
a)



b)



c)



d)

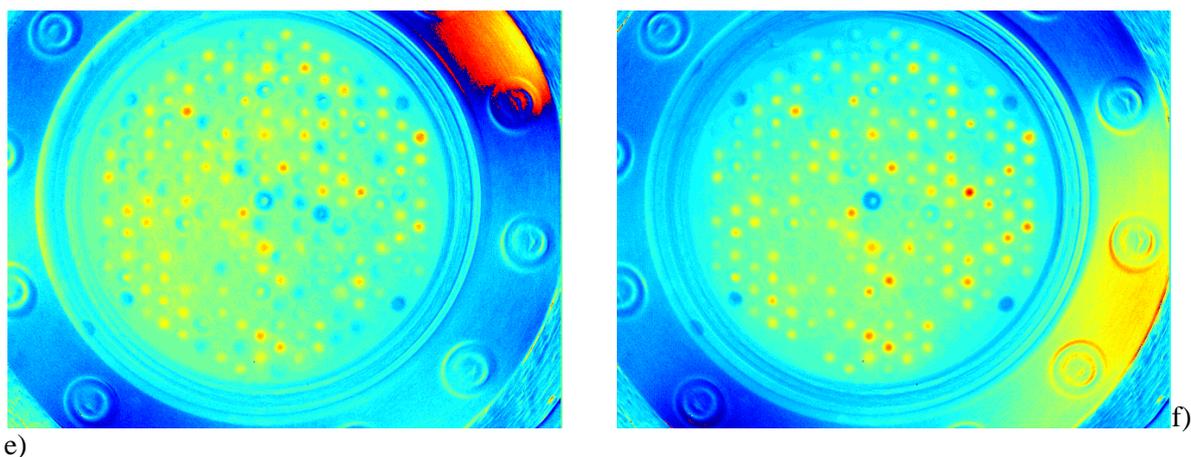


Abbildung 29: ecIRT Aufnahmen bei 400°C (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasfluss: 100 ml/min syn. Luft)
a) Bibliothek 1 nach 2 min b) Bibliothek 1 nach 6 min c) Bibliothek 2 nach 2 min d) Bibliothek 2 nach 6 min e) Bibliothek 3 nach 2 min f) Bibliothek 3 nach 6 min

Aus den ecIRT-Aufnahmen (Abbildung 29) der drei Bibliotheken konnten die Temperaturerhöhungen der einzelnen Materialien ermittelt werden. Weder das beste Material $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ des normalen Composition Spreads noch ein Material, welches in der Zusammensetzung diesem ähnlich war, zeigte einen der höchsten Temperaturanstiege. (Tabelle 19)

Tabelle 19: Rangliste des Hochdurchsatzscreenings

Platz	Zusammensetzung	ΔT
1	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_x$	1,21
2	$\text{Fe}_{0,15}\text{Cr}_{0,35}\text{Co}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$	1,18
3	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,7}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$	1,15
4	$\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$	1,02
5	$\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_{0,75}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_x$	1,02
6	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,35}\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$	0,97
7	$\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_{0,55}\text{Co}_{0,25}\text{O}_x$	0,96
8	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,55}\text{Co}_{0,4}\text{O}_x$	0,95
9	$\text{Cr}_{0,5}\text{Co}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$	0,88
10	$\text{Cr}_{0,35}\text{Co}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$	0,80
11	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,4}\text{Co}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$	0,78
12	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_x$	0,75
13	$\text{Cr}_{0,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_x$	0,74
14	$\text{Cr}_{0,75}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_x$	0,68
15	$\text{Cr}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{O}_x$	0,67

16	$\text{Cr}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_x$	0,60
17	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,35}\text{Co}_{0,55}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_x$	0,60
18	$\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_x$	0,58
19	$\text{Cr}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_x$	0,58
20	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_x$	0,58

2.2.3.5. Konventionelle Synthese und Messungen des verfeinerten quaternären Composition Spreads

Die besten 20 Zusammensetzungen des Hochdurchsatzscreenings wurden für die konventionellen Messungen in einer Menge von 21 mmol synthetisiert. Zusätzlich wurden acht Materialien mit ähnlicher Zusammensetzung wie das beste Material ($\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$) aus Kapitel 2.2.3.2. synthetisiert, obwohl sie keine starken Temperaturanstiege in den ecIRT-Messungen zeigten.

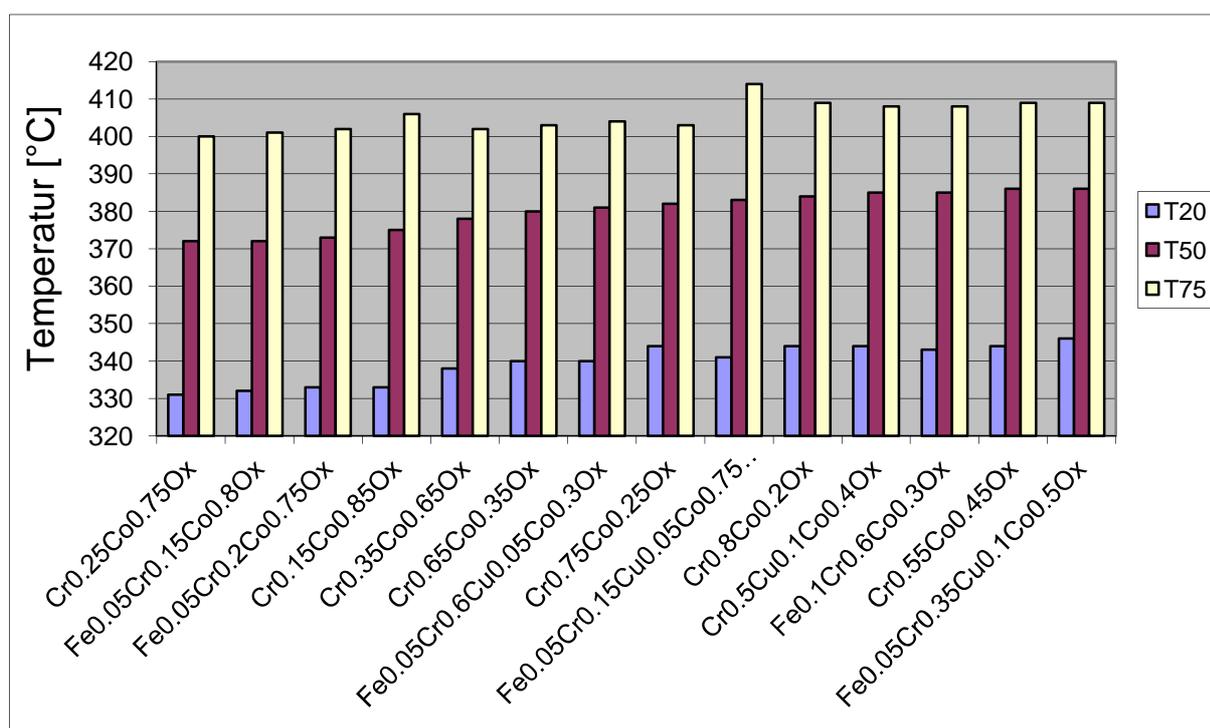


Abbildung 30: TGA-Messergebnisse des verfeinerten quaternären Composition-Spreads (P90 Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2)

Abbildung 30 zeigt die besten TGA-Messergebnisse des verfeinerten Composition Spreads. Die niedrigsten Abbrandtemperaturen besaßen jene Materialien, die ähnliche Zusammensetzungen wie der beste Katalysator $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ aus Kapitel 2.3.3.2. aufwiesen. Weiterhin bemerkenswert ist, dass sich die Annahmen über die Gehalte der einzelnen Elemente

bestätigt haben. Chrom und Cobalt scheinen essenziell für hohe Aktivitäten bezüglich Rußabbrand zu sein, wohingegen sehr aktive Katalysatoren sogar frei von Kupfer und Eisen sein können. Überraschend ist, dass in einigen Zusammensetzungen die Gehalte an Chrom und Cobalt vertauscht werden können, ohne dass ein großer Unterschied in den katalytischen Aktivitäten der beiden Materialien zu beobachten ist. (z.B. $T_{50}(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x) = 372^\circ\text{C}$ und $T_{50}(\text{Cr}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_x) = 382^\circ\text{C}$; $T_{50}(\text{Cr}_{0,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_x) = 378^\circ\text{C}$ und $T_{50}(\text{Cr}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_x) = 380^\circ\text{C}$)

2.2.3.5. Vergleich der Ergebnisse des Hochdurchsatzscreenings und der konventionellen Messungen des verfeinerten quaternären Composition Spreads

Durch einen Vergleich der Rangliste des Hochdurchsatzscreenings mit der Rangliste der konventionellen Messungen wird ersichtlich, dass das Screening bei 400°C eine schlechtere Vergleichbarkeit gegenüber den konventionellen Messungen liefert als bei 350°C . Insgesamt muss festgestellt werden, dass die ecIRT keine geeignete Methode für das Screening nach neuen Katalysatoren für die Rußoxidation unter abgasähnlichen Bedingungen darstellt. Dies kann an der komplexen Gasmischung liegen, welche zu viele Nebenreaktionen ermöglicht, die in der ecIRT mitdetektiert werden können, was zu vielen falschen Hits führen kann. Durch eine Vereinfachung des Gasgemisches für das Screening konnte die Vergleichbarkeit mit den konventionellen Messungen verbessert werden. Dennoch sind die Übereinstimmungen beider Methoden nicht ausreichend. Diese Vereinfachung führt zu Unterschieden in der Gasmischung zwischen dem Hochdurchsatzscreening und den konventionellen Messungen. So können die Einflüsse der anderen Gaskomponenten auf die katalytische Aktivität im Screening nicht beobachtet werden.

2.2.3.7. Zusammenfassung der katalytischen Messungen in der Generation 2

Durch den quaternären Composition Spread konnten die Abbrandtemperaturen im Vergleich zur Generation 1 um fast 100°C gesenkt werden. Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Auswahl der Zusammensetzungen für die Synthese von Generation 1 äußerst unglücklich war, da die Zusammensetzungen der Treffer aus Generation 1 sehr unterschiedlich zu den Hits der Generation 2 sind. Ein weiterer Nachteil der synthetisierten Materialien stellte die Verwendung von Kupfer dar, da der Einsatz dieses im Abgasstrang in Japan verboten ist. Kupfer bildet aus denen im Abgas enthaltenen Stickoxiden Lachgas, welches ein sehr gefährliches Treibhausgas darstellt. Glücklicherweise enthält keiner der

besten Hits $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ das Element Kupfer. So konnten diese drei Hits als Grundlage für die nächste Generation verwendet werden.

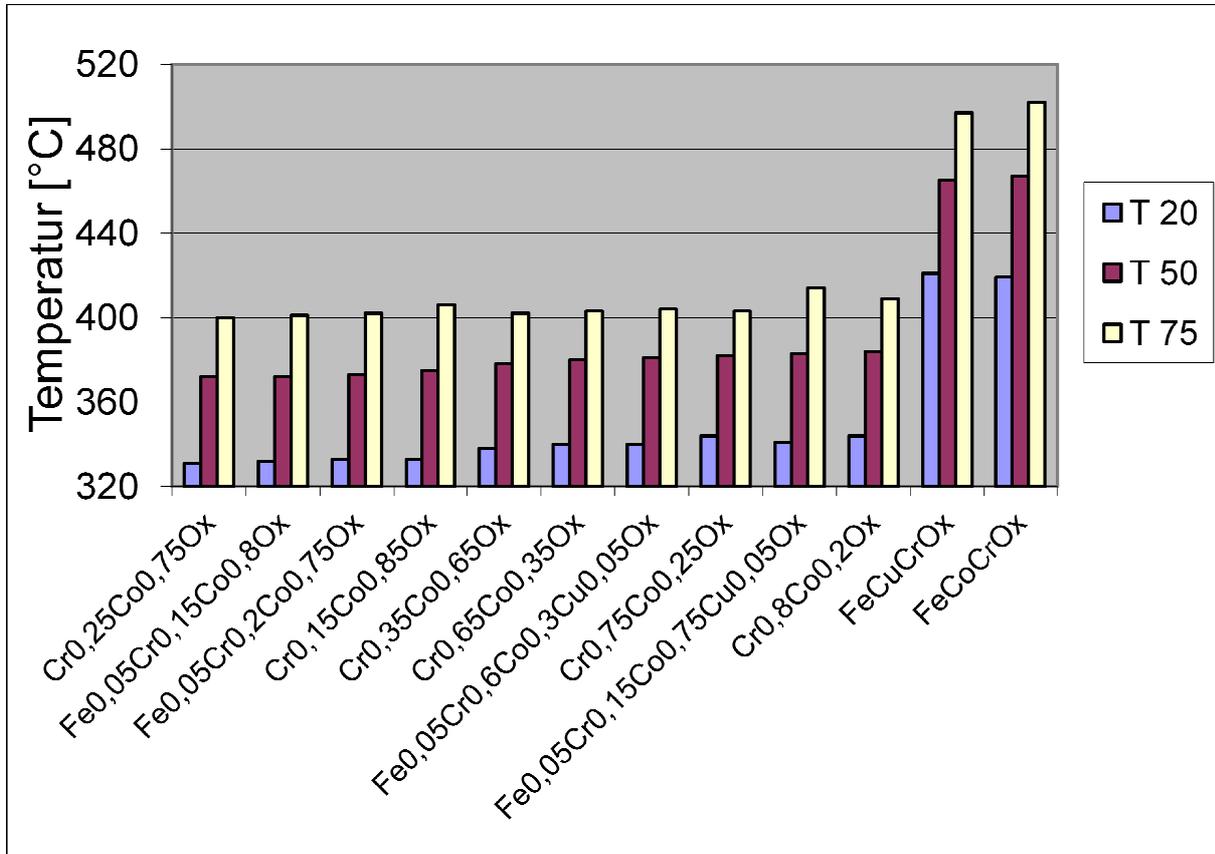
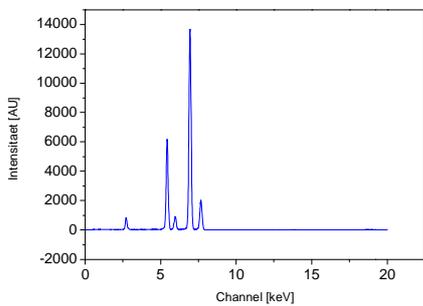


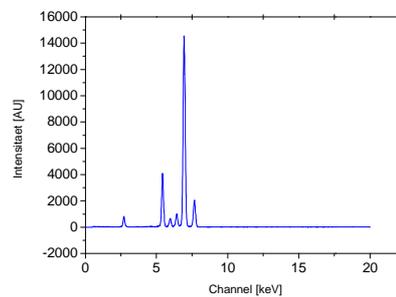
Abbildung 31: Zusammenfassung der TGA-Messergebnisse der Generation 2 (P90 Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2)

2.2.3.7. Charakterisierung

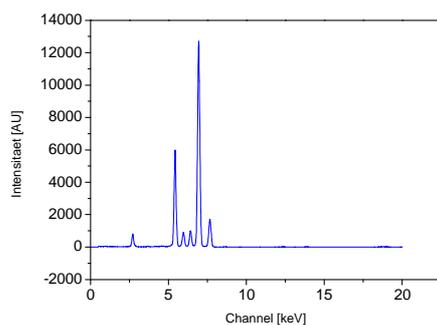
Röntgenfluoreszenzanalyse



a)



b)



c)

Abbildung 32: RFA-Messungen von a) $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, b) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und c) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$

Auch in dieser Generation konnten keine Emissionslinien von Fremdatomen in der Röntgenfluoreszenzanalyse identifiziert werden, so dass von sehr reinen Proben ausgegangen werden kann. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse zeigten, dass die theoretischen Gehalte der Materialien sehr gut mit den realen übereinstimmen.

Tabelle 20: Quantitative Ergebnisse der RFA-Messungen

Zusammensetzung	Anteil Fe	Anteil Cr	Anteil Co
	[At%]	[At%]	[At%]
$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	-	26	74
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	6	16	78
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	6	19	75

Röntgenbeugung

Da Chrom in der Oxidationsstufe +6 krebserregend ist, sollte das Chrom möglichst in anderen Oxidationsstufen vorliegen. Die Oxidationsstufen wurden über die kristallinen Phasen ermittelt, welche aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen zu ersehen sind. Da aus Zeitgründen nicht alle Materialien untersucht werden konnten, fand eine Beschränkung auf die drei aktivsten Materialien der Generation 2 statt. Alle kristallinen Anteile der Mischoxide besitzen die Spinellstruktur AB_2O_4 , wobei A in der Oxidationsstufe +2 vorliegt und B in der Oxidationsstufe +3. In der Kristallstruktur des normalen Spinells wird von den Sauerstoffen eine kubisch-dichteste Kugelpackung aufgebaut, in der die dreiwertigen Metallionen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen und ein Achtel der Tetraederlücken durch die zweiwertigen Metalle besetzt sind. Bei der Grundstruktur Co_3O_4 handelt es sich um einen solchen normalen Spinell. Da der kristalline Anteil der drei Materialien

phasenrein in dieser Struktur vorlag, konnte ein kristallines Vorkommen von Chrom in der Oxidationsstufe +6 ausgeschlossen werden.

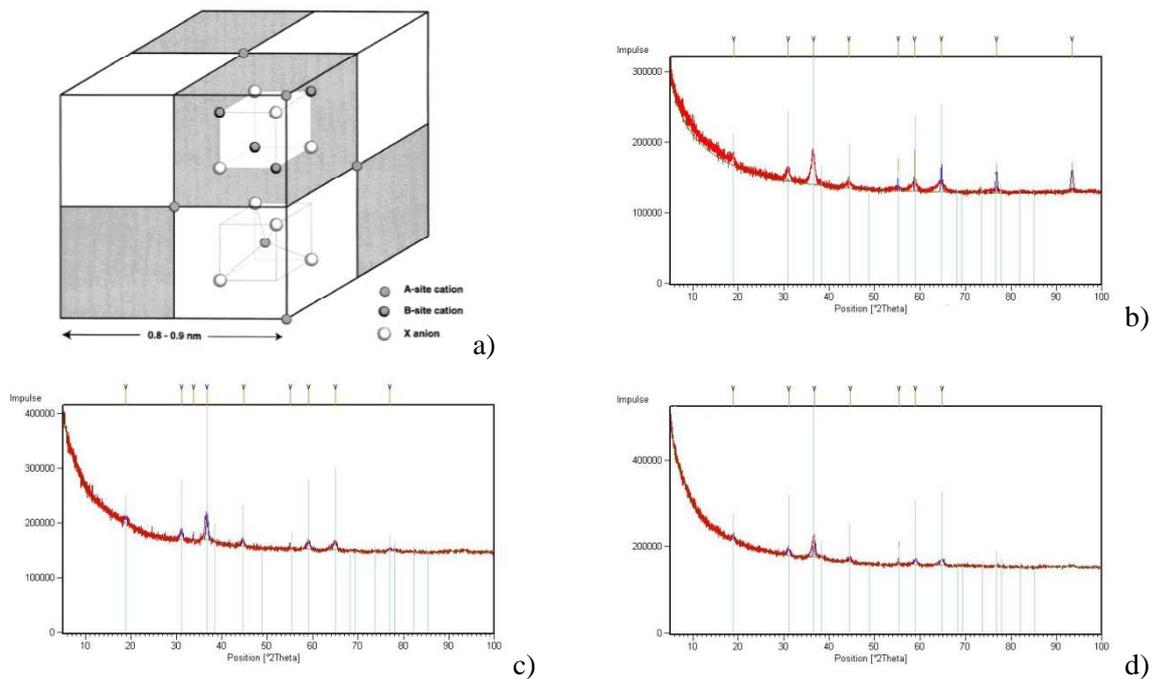
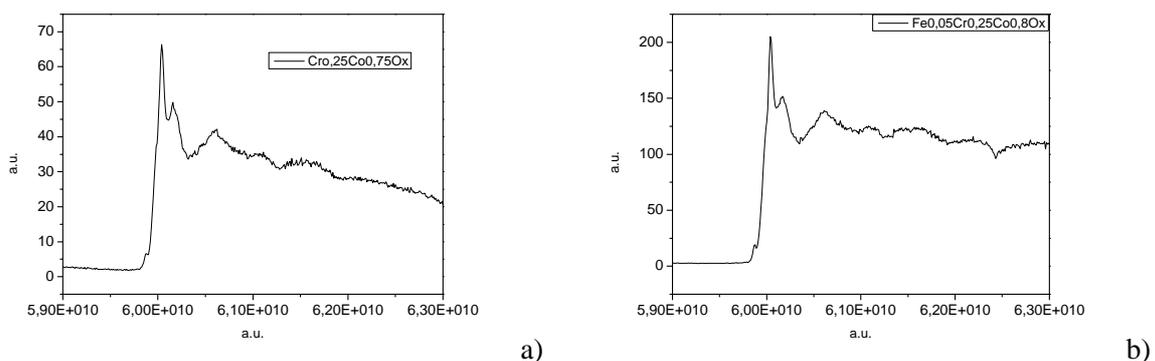
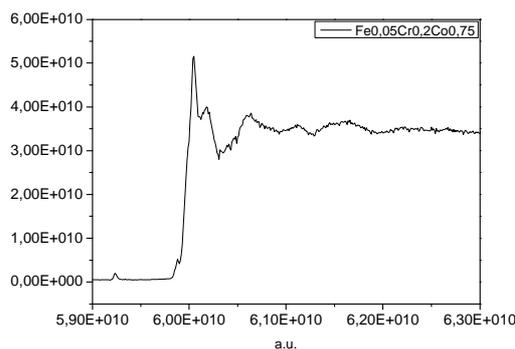


Abbildung 33: a) Spinell-Kristallstruktur^[125] b) Diffraktogramm Cr_{0,25}Co_{0,75}O_x c) Diffraktogramm Fe_{0,05}Cr_{0,2}Co_{0,75}O_x d) Diffraktogramm Fe_{0,05}Cr_{0,15}Co_{0,8}O_x

Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Analyse

Um den amorphen Anteil der Materialien zu untersuchen wurden an den drei Substanzen XAFS-Messungen durchgeführt. Chrom in der Oxidationsstufe +6 erzeugt in diesen Messungen einen sehr ausgeprägten Vorkantenpeak.^[126] Da dieser in den Messungen nicht sehr ausgeprägt ist, können größere Anteile hochtoxischer Chromate auch im amorphen Anteil ausgeschlossen werden. Weitere Informationen konnten aus den XAFS-Messungen nicht erhalten werden, da eine vollständige Analyse aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht möglich war.





c)

Abbildung 34: XAFS-Messungen an der Chromkante der einzelnen Substanzen a) $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, b) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und c) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$

Oberflächenbestimmung

Auch die Oberflächen der drei aktivsten Materialien aus Generation 2 wurden durch N_2 -Physisorptionsmessungen mit der BET-Methode bestimmt. In Tabelle 21 sind die BET-Oberflächen der drei Katalysatoren $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ angegeben. Durch die Zugabe von Eisen stieg die Oberfläche von 73 m^2/g auf über 115 m^2/g an, was einer Steigerung von über 50% entspricht. Da die katalytischen Aktivitäten nahezu identisch waren und unter der Annahme, dass die Aktivität von der Oberfläche abhängt, kann davon ausgegangen werden, dass $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ die höchste Grundaktivität hat.

Tabelle 21: Ergebnisse der BET-Oberflächenbestimmung durch N_2 -Physisorptionsmessungen

Material	Oberfläche [m^2/g]
$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	73
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	123
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	117

2.2.4. Dritte Generation

2.2.4.1. Hochdurchsatzsynthese und Hochdurchsatzscreening

Die drei aktivsten Zusammensetzungen aus Generation 2 $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ wurden mit einem der folgenden Elemente dotiert: Ce, La, Ag, Ni, Ir, Mn, Zn, Nb, Re, In, Mo, Sm, Fe und Pr. Als Dotiergrade wurden 0,5 Mol%, 3 Mol% und 10 Mol% gewählt. Da die ecIRT für das Screening in einer komplexen Gasmischung

weniger gut geeignet ist, wurde als Screeningmethode die schnelle sequentielle Thermogravimetrie ausgewählt. Mit dieser Methode konnten die Materialien während des Hochdurchsatz-screenings im selben Gasfluss wie während den konventionellen Untersuchungen vermessen werden. Jedoch musste die Heizrate der Thermogravimetrie von 2°C/min („konventionell“) auf 20°C/min erhöht, um eine akzeptable Screeninggeschwindigkeit zu erreichen.

Tabelle 25 zeigt, welche Zusammensetzungen der dritten Generation die höchsten Aktivitäten im Hochdurchsatzscreening besaßen. Hierbei zeigten die Elemente Ni, Nb, Ir, Re und Mo die schlechtesten Aktivitäten. Dagegen tauchten die Dotierelemente Ce, Sm und Ag über-proportional häufig im oberen Bereich der Rangliste auf. Dotierungen der Ausgangssubstanz $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ sind unter den besten Treffern des Hochdurchsatzscreenings am häufigsten vertreten, was die Annahme der höchsten Grundaktivität dieser Zusammensetzung aus Kapitel 2.2.3.6. bestätigt. Eine eindeutige Aussage, welches der beste Dotiergrad ist, lässt sich anhand dieser Messungen nicht treffen.

Tabelle 22: Rangliste des Hochdurchsatzscreenings der Generation 3

Platz	Zusammensetzung
1	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,995}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_x$
2	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75})_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_x$
3	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_x$
4	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_x$
5	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{O}_x$
6	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8})_{0,995}\text{Ce}_{0,005}\text{O}_x$
7	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}_x$
8	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,995}\text{Sm}_{0,005}\text{O}_x$
9	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8})_{0,97}\text{Pr}_{0,03}\text{O}_x$
10	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8})_{0,97}\text{Ag}_{0,03}\text{O}_x$
11	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75})_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{O}_x$
12	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_x$
13	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{O}_x$
14	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_x$
15	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75})_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_x$
16	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,995}\text{Ag}_{0,005}\text{O}_x$

17	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75})_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_x$
18	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8})_{0,97}\text{Ni}_{0,03}\text{O}_x$
19	$(\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75})_{0,995}\text{Mo}_{0,005}\text{O}_x$
20	$(\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{0,97}\text{Pr}_{0,03}\text{O}_x$

2.2.4.2. Konventionelle Synthese und Messungen

Von den besten 26 Materialien wurden 21 mmol hergestellt und anschließend konventionell mit 2°C/min vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt. Die besten Materialien konnten die niedrigeren Abbrandtemperaturen der Ausgangsmaterialien aus Generation 2 jedoch nicht weiter verbessern. Deswegen wurden keine weiteren Generationen synthetisiert und die drei besten Zusammensetzungen der Generation 2 näher untersucht.

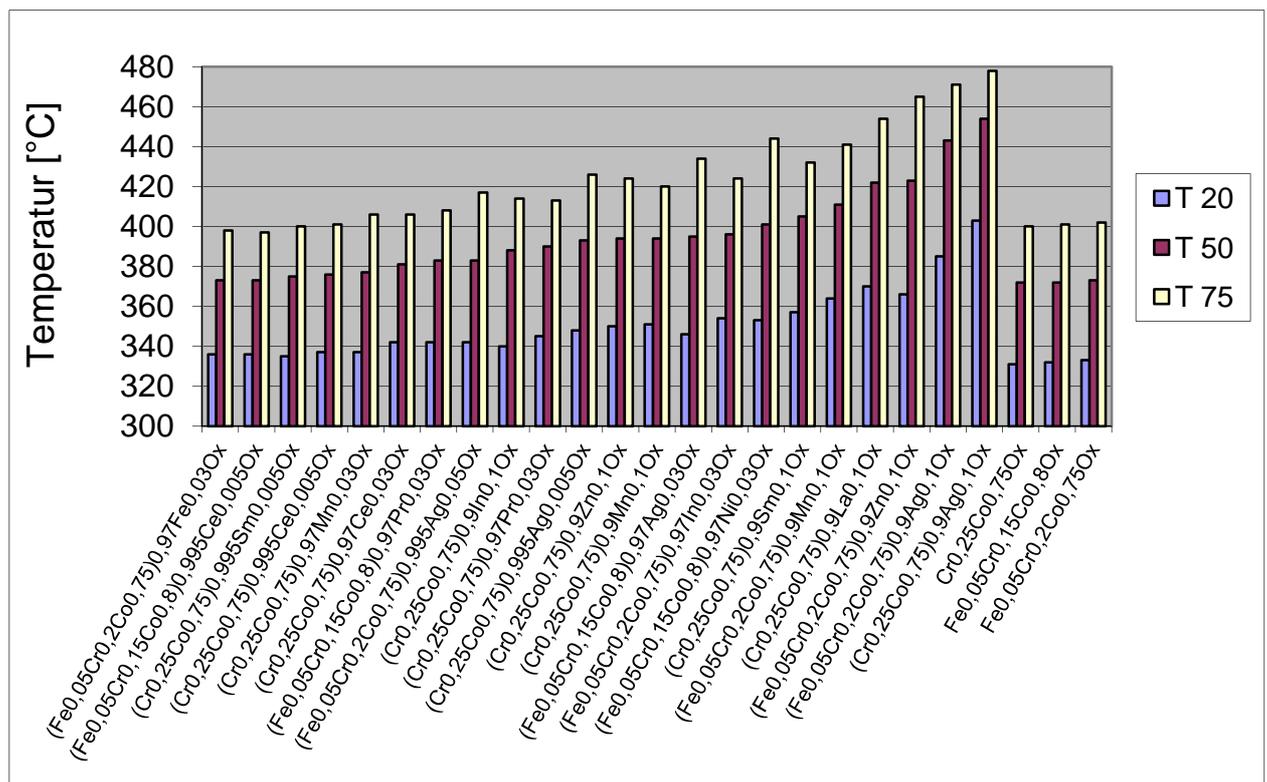


Abbildung 35: Ergebnisse der konventionellen thermogravimetrischen Messungen der Generation 3 (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

2.2.4.3. Vergleich der Ergebnisse des Hochdurchsatzscreening und der konventionellen Messungen der Generation 3

Mit dieser neuen Screeningmethode konnte eine hohe Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen der Messungen im Hochdurchsatz und den konventionellen Messungen gewährleistet werden. Die besten Hits des Hochdurchsatzscreenings sind auch alle unter den besten Materialien der konventionellen Messungen vertreten. Diese Methode ist für ein zukünftiges Hochdurchsatzscreening, um neue Katalysatoren für Rußabbrand zu finden, sehr empfehlenswert, da hier komplexe abgasähnliche Gasmischungen verwendet werden können.

2.3. Numbering-up und Scale-up von $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$

2.3.1. Numbering-up

2.3.1.1. Synthese

Wie in Kapitel 2.2.3.2. erwähnt, wurde das Material $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ in größerem Maßstab synthetisiert. Dazu wurde die Synthese des Mischoxides zehnfach im konventionellen Maßstab (21 mmol) wiederholt, so dass über 12 g Material erhalten wurden. Mit dieser Menge wurde bei der hte AG nach einer betriebsinternen Washcoat-Rezeptur Bohrkerne aus kommerziellen DPF-Körpern beschichtet und eine vollständige Charakterisierung durchgeführt. Die Bohrkerne hatten eine Abmessung von einem Zoll Durchmesser und zwei Zoll Länge.

2.3.1.2. Katalytische Messungen

Neben dem über Sol-Gel synthetisierten Material $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ wurden noch zwei Cerdioxidproben von der Firma Evonik-Degussa und eine über Imprägnation hergestellte Probe von Herrn J. Selvakumar vermessen. Die über eine Standard-Washcoat-Rezeptur der hte AG beschichteten Bohrkerne wurden mit Ruß versetzt und anschließend in der Reaktoranlage auf Rußabbrand bei der hte AG getestet. Als Modellruß wurde wiederum P90-Ruß der Fa. Evonik-Degussa verwendet, der schon in den vorherigen Messungen eingesetzt wurde. Zur Berußung wurde der beschichtete Bohrkörper in eine Ruß-Suspension getaucht und anschließend getrocknet. Nähere Angaben zum Beschichtungs- und Messverfahren sind im experimentellen Teil (Kap. 3.2.8. und Kap. 3.3.2.3.) zu finden.

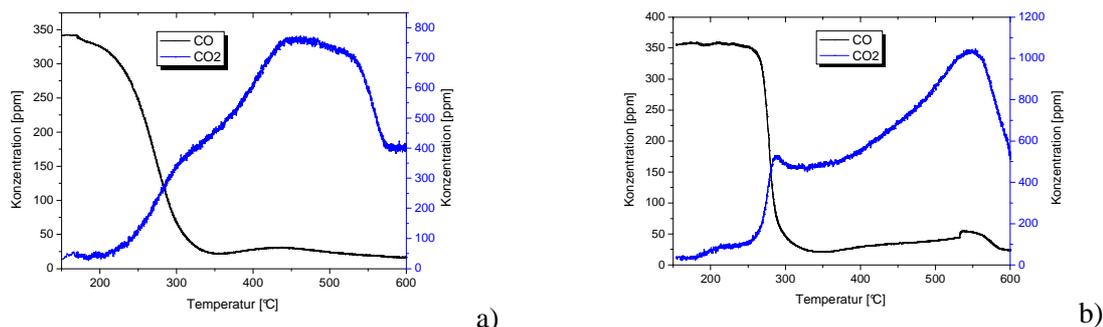


Abbildung 36: Katalytische Messungen an den mit $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ beschichteten Bohrkernen bei der hte AG a) 1. Messung b) 2. Messung (Gasatmosphäre : 700l/h, 8% O_2 , 4% H_2O , 320 ppm CO, 50 ppm HC und 200 ppm NO in N_2)

In Abbildung 36 sind die Messkurven der katalytischen Rußabbrandtests abgebildet, wobei in Abbildung 36 a) der frisch beschichtete Bohrkern vermessen wurde und in Abbildung 36 b) der bereits getestete Bohrkern nochmals mit Ruß versetzt und anschließend ein weiteres Mal auf Rußabbrand getestet wurde. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der vier verschiedenen Materialien dargestellt. Die einzige Probe, die die Rußabbrandtemperaturen in beiden Läufen senken konnte, ist das über Sol-Gel hergestellte Chrom-Cobalt-Mischoxid. Die T_{50} -Werte sind in diesen Experimenten viel höher als in den thermogravimetrischen Messungen, was an der neuen Probengeometrie oder auch an der unoptimierten Washcoat-Rezeptur für die Beschichtung des Bohrkörpers liegen kann.

Tabelle 23: Ergebnisse der Messungen zum Rußabbrand in einem konventionellen Gasphasenstromungs-Reaktor an den beschichteten Bohrkörper bei der hte AG

Probe	Lauf	T_{20} [°C]	T_{50} [°C]	T_{80} [°C]
Cerdioxid (1)	1. Lauf	n.a.*	n.a.*	n.a.*
	2. Lauf	578	604	606
Cerdioxid (2)	1. Lauf	575	599	599
	2. Lauf	602	606	606
Imprägnierte Probe	1. Lauf	580	599	600
	2. Lauf	574	603	605
$\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1. Lauf	520	564	590
	2. Lauf	547	579	600

* Starke CO_2 -Entwicklung bei 410-415°, weiterer CO_2 Peak bei $T_{50} > 550^\circ\text{C}$

2.3.2. Scale-up

2.3.2.1. Synthese

Wie in Kapitel 2.2.3.2. erwähnt, wurde das Material $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ in größerem Maßstab (7,0 mol) über die Ethylenglykol-Route synthetisiert, um bei der hte AG mehrere komplette Dieselpartikelfilter beschichten lassen zu können. Zur Beschichtung und für eine vollständige Charakterisierung wurden 500 g Katalysatormasse synthetisiert. Zwei verschiedene DPF (SD031 und SD061) wurden beschichtet, wobei sich diese in ihrer Porosität, Porendurchmesser, Porenstruktur, Wandstärke und Filterdichte unterscheiden. Die genauen Daten sind in der Tabelle 40 in Kapitel 3.2.8 angegeben.

2.3.2.2. Katalytische Messungen

Neben den mit Sol-Gel-Materialien beschichteten Dieselpartikelfiltern, wurden noch zwei Dieselpartikelfilter mit dem von Herrn J. Selvakumar über Imprägnation hergestellten Material beschichtet. Jeweils ein Dieselpartikelfilter wurde vor den Messungen thermisch gealtert. An einem Motorteststand der Eberspächer GmbH & Co. KG wurden die beschichteten Dieselpartikelfilter auf ihre katalytische Wirkung bezüglich der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Dieselruß untersucht. Als Referenzen dienten ein unbeschichteter Dieselpartikelfilter und zwei kommerzielle Dieselpartikelfilter, die mit Platin und Palladium beschichtet waren. Zusätzlich wurde den kommerziellen Dieselpartikelfiltern ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet.

Umsatz von Kohlenstoffmonoxid

Abbildung 37 zeigt die Kurven der temperaturabhängigen Umsetzung des Kohlenstoffmonoxides zum Kohlenstoffdioxid der verschiedenen untersuchten Filtersysteme. Deutlich zu sehen ist, dass die beiden mit Platin und Palladium beschichteten Dieselpartikelfilter ab etwa 150°C anfangen das Kohlenstoffmonoxid zu oxidieren und bei etwa 200°C Vollumsatz erreichen. Die mit dem Sol-Gel-Material beschichteten Dieselpartikelfilter bleiben über den gesamten Temperaturbereich unter 30% Umsatz. Dies zeigt, dass Palladium und besonders Platin eine sehr hohe katalytische Aktivität bezüglich der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid haben, weswegen sie auch im Drei-Wege-Katalysator eingesetzt werden. Da die eingesetzten Materialien auf Rußabbrand optimiert wurden, aber

nicht auf andere Umsetzungen, lassen sich die niedrigen Umsatzraten bezüglich CO-Oxidation erklären.

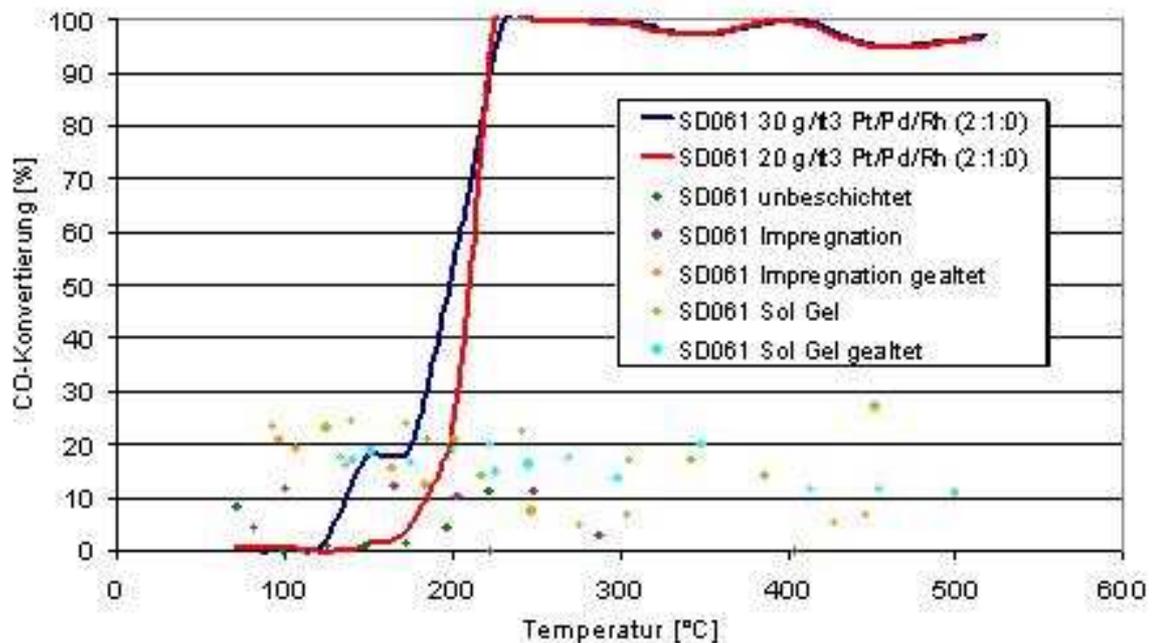


Abbildung 37: Umsatz von Kohlenstoffmonoxid durch die verschiedenen Dieselpartikelfilter (Quelle Eberspächer)

Umsatz von Stickstoffmonoxid

Abbildung 38 zeigt den Umsatz von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid durch die einzelnen Demonstrator teile. Es zeigte sich, dass nur die Referenzkatalysatoren, die mit Platin und Palladium beschichtet waren, Aktivität zeigten und etwa 20-25% des Stickstoffmonoxids zum Stickstoffdioxid konvertierten, während die mit Sol-Gel-Materialien beschichteten Partikelfilter praktisch keinen Umsatz erzeugten. Dies hatte zur Folge, dass es bei der Rußoxidation nicht zu einem CRT-Effekt kommen konnte, mit welchem in den aktuellen Systemen ein Teil des Rußes oxidiert wird.

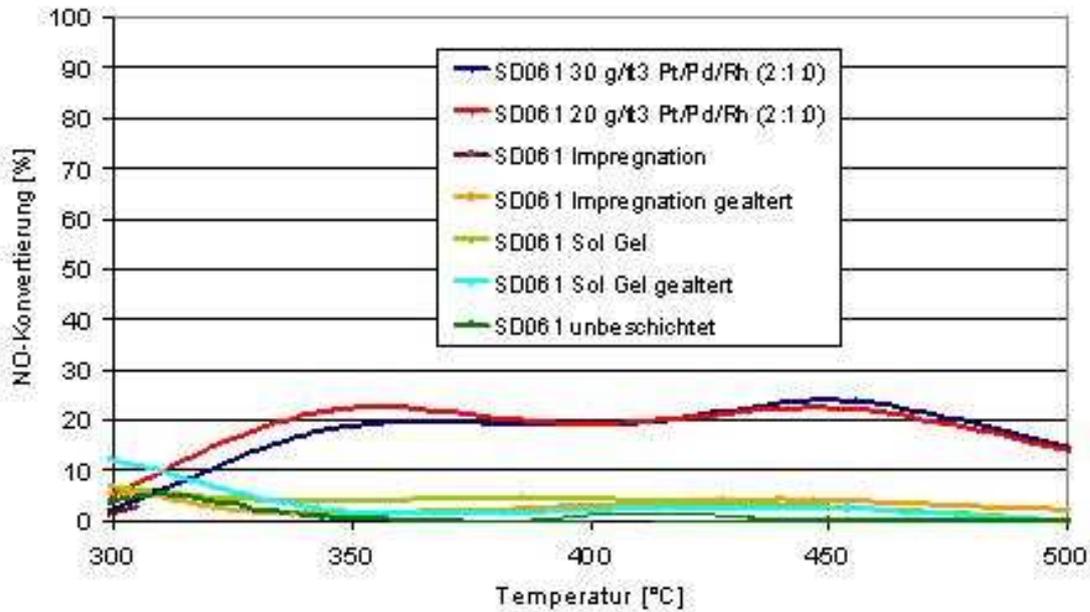


Abbildung 38: Oxidation von NO durch die verschiedenen Dieselpartikelfilter (Quelle Eberspächer)

Umsatz von unverbrannten Kohlenwasserstoffen

Bei der Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu Kohlenstoffdioxid zeigten die Referenzkatalysatoren wieder mit über 70% Umsatz bessere Resultate, als die mit den neuen Materialien beschichteten Dieselpartikelfilter. Der mit Sol-Gel-Materialien beschichtete Katalysator konnte seine Aktivität im gealterten Zustand steigern und so bis zu 53% der Kohlenwasserstoffe oxidieren. Dagegen waren die Umsatzraten des Dieselpartikelfilters im frischen Zustand mit etwa 15% wesentlich geringer. Da aber die Umsätze von Kohlenstoffmonoxid und Stickoxiden zu gering waren, kann dieses Material nicht die Aufgaben des Oxidationskatalysators übernehmen.

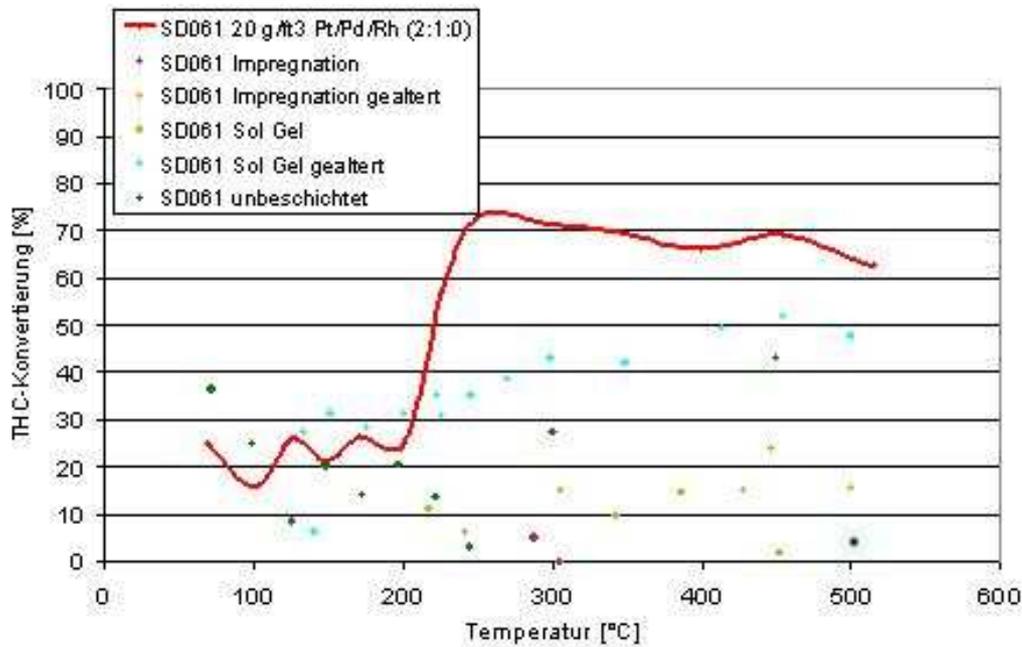


Abbildung 39: Umsetzung von unverbrannten Kohlenwasserstoffen durch die verschiedenen Dieselpartikelfilter (Quelle Eberspächer)

Regeneration des Dieselpartikelfilters

Abbildung 40 zeigt die katalytischen Messungen der Aktivitäten der einzelnen Dieselpartikelfilter für die Rußoxidation. Die Referenzkatalysatoren zeigten ab 350°C eine Oxidation des Rußes, welche durch den CRT-Effekt hervorgerufen wurde. Da die neuen Materialien diesen Effekt nicht hatten, begann der Rußabbrand erst bei höheren Temperaturen. Die mit Sol-Gel-Materialien beschichteten Demonstratorbauteile (SD061 Nano Teil 2 Neu, SD061 Nano Teil 2 alt, SD031 Nano Teil 2 Neu) zeigten bessere Eigenschaften als der Partikelfilter, welcher mit dem Imprägnationsmaterial beschichtet wurde (SD061 Nano Teil 1 alt). Der ungealterte Katalysator (SD061 Nano Teil 2 Neu) startete knapp über 350°C mit der Regeneration und hatte sein Maximum bei 500°C. Nach einer thermischen Vorbehandlung (SD061 Nano Teil 2 alt) startete der Rußabbrand erst bei 400°C und die Abbrandgeschwindigkeit war bei 500°C langsamer als beim ungealterten Katalysator. Dies konnte auf eine Sinterung des Washcoats zurückgeführt werden und der daraus folgenden Abnahme der Oberfläche. Das Sol-Gel-Material wurde noch auf eine weitere Partikelfiltergeometrie aufgebracht und anschließend vermessen. Hier (SD031 Nano Teil 2 Neu) zeigte das Material bessere Abbrandraten als in der ersten Geometrie. Die Regeneration begann schon bei 350°C und über 420°C besaß er die höchste

Rußabbrandgeschwindigkeit aller vermessenen Dieselpartikelfilter. Mit einer verfeinerten Rezeptur des Washcoats könnten diese Ergebnisse zukünftig weiter optimiert werden. Auch ein Einsatz eines Cer-Zirkon-Mischoxides als Sauerstoffspeichermaterial könnte die Performance des beschichteten Dieselpartikelfilters weiter erhöhen. Da die gefundene Zusammensetzung $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ nicht die Aufgaben des Oxidationskatalysators im Dieselabgasstrang übernehmen kann, müssten die beschichteten Dieselpartikelfilter auch noch mit einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator vermessen werden. In diesem würde NO_2 gebildet werden, was zu einer weiteren Aktivitätssteigerung führen sollte, da nun die Dieselrußpartikel sowohl mit dem CRT-Effekt als auch katalytisch mit der aktiven Komponente oxidiert werden sollten.

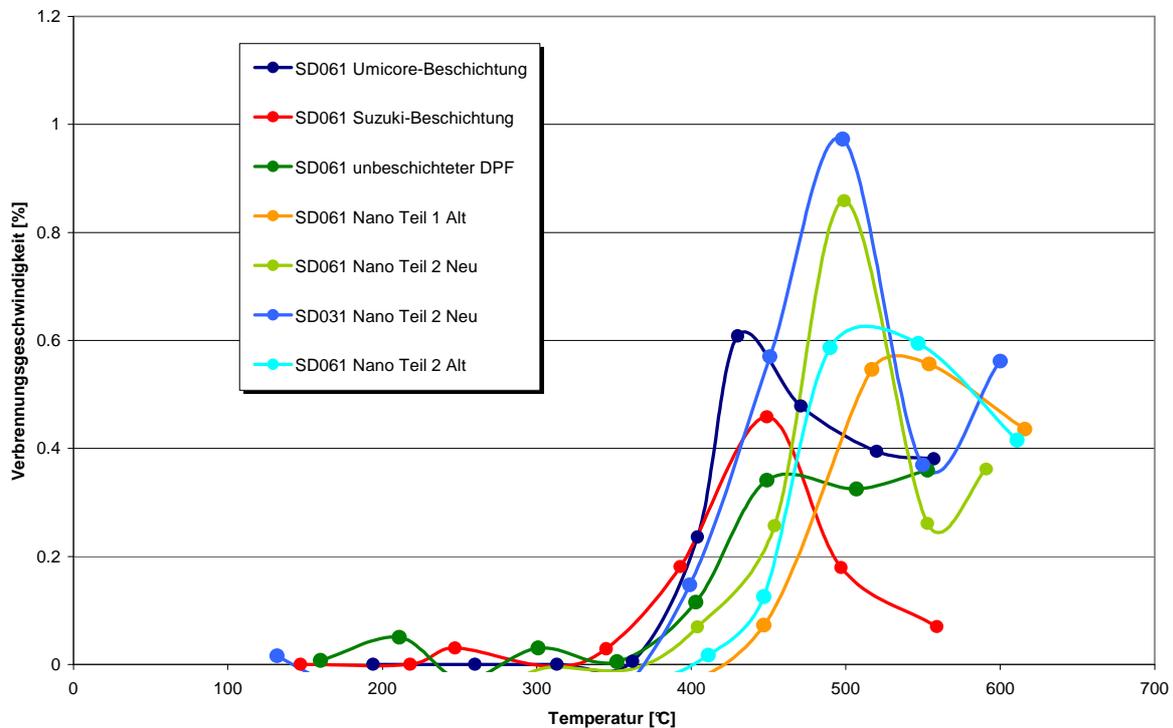


Abbildung 40: Regenerationsvermögen der verschiedenen Dieselpartikelfilter (Quelle Eberspächer)

2.3.3. Vergleich der Numbering-up-Probe und der Scale-up-Probe

Um die Qualität des Numbering-ups und des Scale-ups bewerten zu können, wurden die Proben vollständig mittels RFA, XRD, XPS sowie BET charakterisiert und beide thermogravimetrischen Messungen unterzogen.

2.3.3.1. Thermogravimetrische Messungen

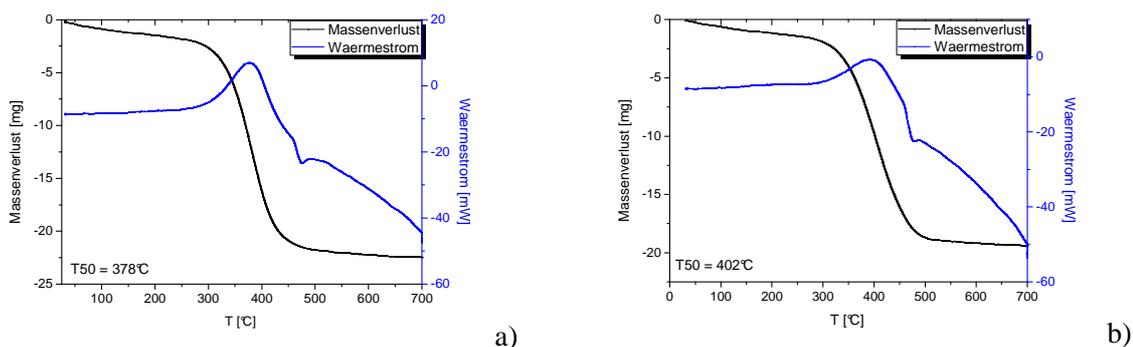


Abbildung 41: Ergebnisse der Thermogravimetrischen Messungen des $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ -Mischoxides a) Numbering-up b) Scale-up (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2)

Die thermogravimetrischen Messungen wurden analog zu den konventionellen Messungen im Hochdurchsatzscreening durchgeführt. Das katalytische Material, welches über die Numbering-up-Synthese erhalten wurde, besaß einen T_{50} -Wert, der mit 378°C über 20°C niedriger war als der des Scale-up-Materials.

2.3.3.2. Charakterisierung

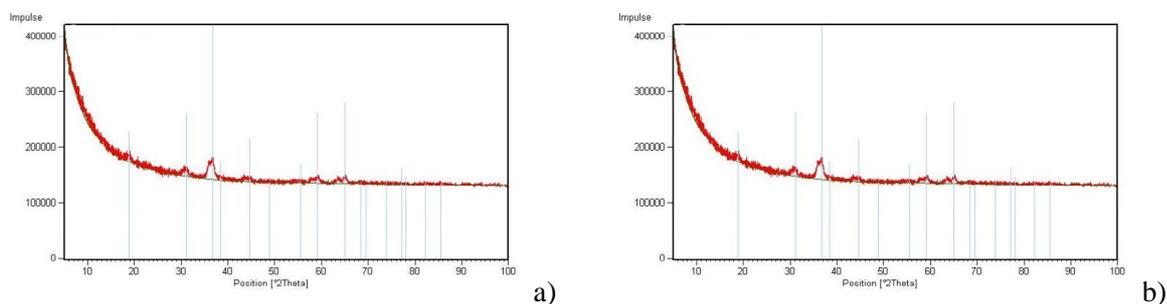
Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Ergebnisse der RFA-Messungen zeigten deutlich, dass die Numbering-up-Substanz einen kleineren Fehler bezüglich der gewünschten Zusammensetzung von $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ besaß als die Scale-up-Probe. Es wurden 2 Punkte vermessen, um die Homogenität der Proben zu untersuchen. Hierbei stellte sich heraus, dass die Elementverteilung des Katalysators, der über das Scale-up synthetisiert wurde, wesentlich homogener ausfällt als die der Numbering-up-Substanz. Dies könnte auf eine zu geringe Durchmischungszeit während der Synthese zurückgeführt werden.

Tabelle 24: Vergleich der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Numbering-up- und der Scale-up Probe

Probe	Punkt	Anteil Co [%]	Anteil Cr [%]
Numbering-up	1	79	21
	2	84	16
Scale-up	1	75	25
	2	77	23

Röntgenbeugung

**Abbildung 42: Diffraktogramme der Probe $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ a) Numbering-up b) Scale-up**

In Abbildung 42 sind die Diffraktogramme der Proben abgebildet. Beide kristallisieren in der Spinellstruktur, jedoch wurde eine Verdopplung der Reflexe beobachtet. Dies deutet auf das Vorliegen von zwei Spinellphasen mit geringfügig unterschiedlichen Gitterparametern hin. (Tabelle 25) Daraus kann auf eine unterschiedliche Verteilung der Metallionen in den zwei Spinellen geschlossen werden.

Tabelle 25: Vergleich der Ergebnisse der XRD-Messungen der Numbering-up- und der Scale-up-Probe

Probe	Co_3O_4 (1)			Co_3O_4 (2)		
	Anteil	L [nm]	a [Å]	Anteil	L [nm]	a [Å]
Numbering-up	61	*	8,084(4)	39	*	8,251(4)
Scale-up	70	44(6)	8,095(3)	30	11(1)	8,236(5)

*Aufgrund der starken Korrelation der L-Werte und der unverhältnismäßig hohen Standardabweichung sind diese nicht angegeben

Aus der Literatur ist für den reinen Cobaltspinell (Co_3O_4) ein Gitterparameterwert von $a = 8,072(3)$ und für den Cobalt-Chromspinell (CoCr_2O_4) ein Gitterparameter von $a = 8,334(6)$ bekannt. Dieser Unterschied resultiert aus dem größeren Ionenradius des Cr^{3+} [6] mit $0,755\text{Å}$ gegenüber Co^{3+} [6, HS] mit $0,75\text{Å}$.^[127] Mit Hilfe dieser Literaturwerte

konnte eine Vegard-Gerade (Abbildung 43) erstellt werden, um die Chromgehalte der einzelnen Phasen berechnen zu können.

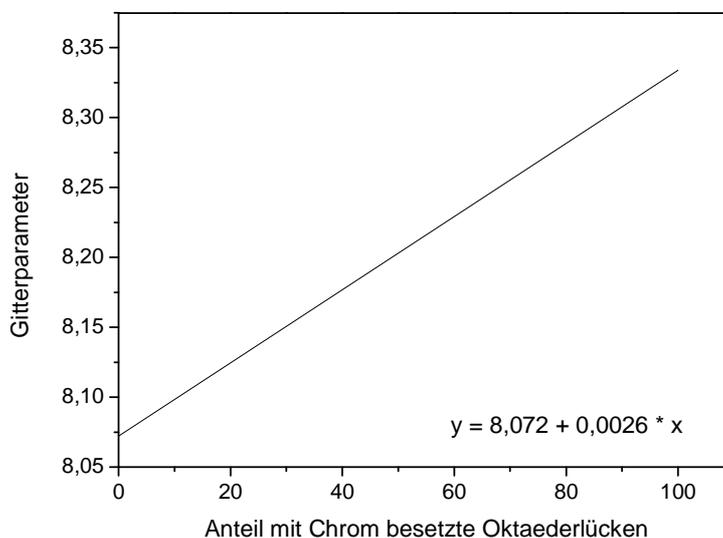


Abbildung 43: Vegard-Gerade für Co_3O_4 und CoCr_2O_4

Der Chromgehalt der Oktaederlücken in den Spinellen konnte anhand der gemessenen Gitterparameter aus der Steigung und dem Y-Achsenabschnitt berechnet werden. Die $\text{Co}_3\text{O}_4(1)$ -Phase besitzt nur einen sehr geringen Chromgehalt, während die $\text{Co}_3\text{O}_4(2)$ -Phase einen höheren Chromgehalt hat. Für die Numbering-up-Probe ergaben sich zwei Cobalt-Chrom-Spinelle, denen die chemischen Formeln $\text{Co}_{2,91}\text{Cr}_{0,09}\text{O}_4$ und $\text{Co}_{1,62}\text{Cr}_{1,38}\text{O}_4$ zuzuordnen waren. Für die Scale-up-Probe ergaben sich folgende Zusammensetzungen: $\text{Co}_{2,82}\text{Cr}_{0,18}\text{O}_4$ und $\text{Co}_{1,73}\text{Cr}_{1,26}\text{O}_4$.

Tabelle 26: Berechnungen der Chromgehalte in den Spinellen für die Numbering-up und die Scale-up-Probe

Probe	Co_3O_4 (1)		Co_3O_4 (2)	
	Anteil	berechneter Chromgehalt	Anteil	berechneter Chromgehalt
Numbering-up	61	3,1	39	45,9
Scale-up	70	5,9	30	42,1

XPS-Messungen

Aus den XPS-Messungen (Abbildung 44) wurde ersichtlich, dass in der Numbering-up-Probe und in der Scale-up-Probe die Elemente Chrom in der Oxidationsstufe +3 und Cobalt in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Ein Vorliegen des Cobalts in der Oxidationsstufe +3

kann mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden, da es unter Einwirkung von Röntgenstrahlung in Verbindung mit Zink zu einer Reduktion des Cobalts kommen könnte.

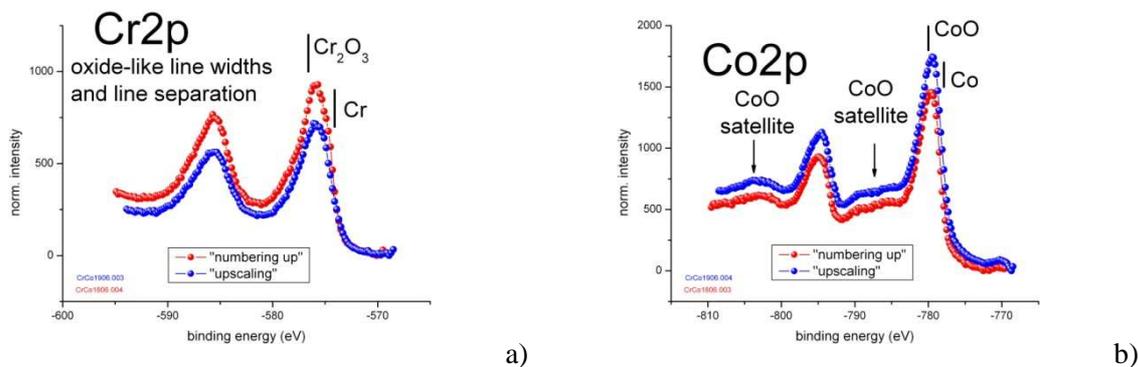


Abbildung 44: Ergebnisse der XPS-Messungen der Numbering-up- und Scale-up-Proben des $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ a) Chrom b) Cobalt

Oberflächenbestimmung

Durch die Scale-up-Synthese wurde eine geringfügig kleinere Oberfläche erhalten als durch die Numbering-up-Synthese. Die Oberflächen sind aber deutlich kleiner als die der konventionellen Synthese. Dieser Befund bestätigte die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen, bei denen der über konventionelle Synthese hergestellte Katalysator aktiver war als die Numbering-up-Probe und die Scale-up-Probe. Dies erklärt auch, warum die Scale-up Probe die höchste Abbrandtemperatur des Rußes zeigte. Da die Materialien nach der gleichen Sol-Gel-Methode hergestellt wurden und sich nur in den Volumina unterschieden, konnten die stark unterschiedlichen Oberflächen nur durch das nicht optimierte Kalzinierungsprogramm erklärt werden. Eine nicht ausreichende Trocknungszeit im Numbering-up und im Scale-up könnte dabei ein unvollständiges Gelieren zur Folge gehabt haben, wodurch auch eine geringere Porosität und damit eine kleiner Oberfläche als bei dem konventionellen Material erklärt werden könnte.

Tabelle 27: Ergebnisse der Oberflächenbestimmungen der Numbering-up- und Scale-up-Proben des $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ im Vergleich zur konventionellen Synthese

Probe	Oberfläche [m^2/g]
Numbering-up	71
Scale-up	67
konventionelle Synthese	104

Ruß-Katalysator-Kontakt

Die beiden Katalysatoren wurden mit Ruß in den vier verschiedenen Kontaktarten vermischt. Die Reihenfolge der Abbrandtemperaturen der Kontaktarten entspricht jener aus Kapitel 2.1.2. mit der Ausnahme, dass die Numbering-up-Probe im Druckkontakt eine geringere T_{50} -Temperatur als im losen Kontakt aufwies. Der Unterschied zwischen den Abbrandtemperaturen der zwei Materialien war im losen Kontakt sehr gering, während in den anderen drei Kontaktarten ein deutlicher Unterschied bemerkbar war (Tabelle 28, Abbildung 45). Der neu entwickelte Katalysator besaß in jedem Kontakt einen niedrigeren T_{50} -Wert als reines Cerdioxid (Kap 2.1.2.), so dass er als katalytisch aktiver angesehen werden kann.

Tabelle 28: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der Numbering-up- und der Scale-up-Proben in den vier Kontaktarten

Probe	Kontakt	T_{20} [°C]	T_{50} [°C]	T_{75} [°C]
Numbering-up	Lose	418	481	508
	Nass	341	378	405
	Eng	370	407	435
	Druck	387	458	496
Scale-up	Lose	431	483	508
	Nass	357	402	436
	Eng	384	421	449
	Druck	426	488	519

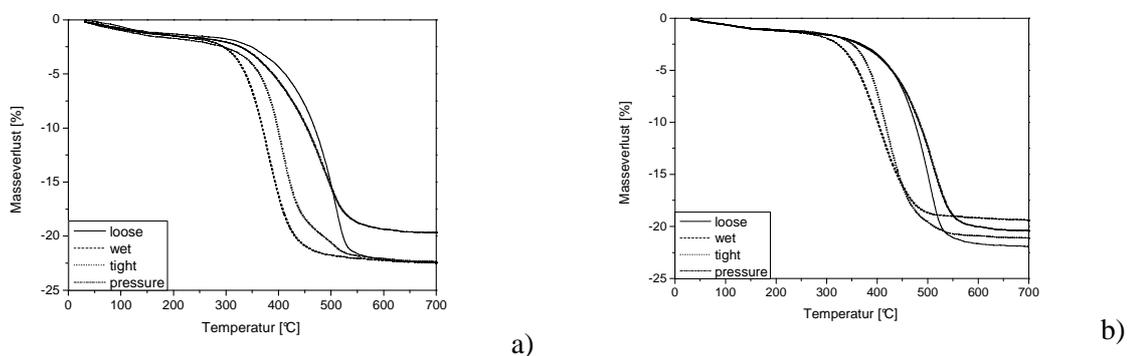


Abbildung 45: Auftragung der thermogravimetrischen Messungen der verschiedenen Kontaktarten a) Numbering-up b) Scale-up

2.4. Alternative Synthesemöglichkeiten aktiver Materialien

Um in Zukunft ein effizienteres Scale-up durchführen zu können, wurde versucht, eine Alternative zur Ethylenglykol-Route zu finden. Als grundsätzliche Methoden kamen Sol-Gel-Methoden, Imprägnierungsmethoden, Fällungsmethoden und Flammenpyrolyse in Frage. Als Zusammensetzungen wurden die drei Mischoxide $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ gewählt, welche die aktivsten Materialien aus Generation 2 darstellten.

2.4.1. Sol-Gel-Methoden

Für die alternative Sol-Gel-Synthese wurden folgende Rezepte verwendet: Propionat-Route, Epoxid-Route, Zitronensäure-Route, Polymerisation-Route, Pechini-Route, Propionsäure-Route, Acetat-Route, Komplexbildner-Route, Essigsäure-Route und Salzsäure-Route. In der Polymerisation-Route wurde eine Bildung eines Präzipitats in den eisenhaltigen Proben beobachtet. Um die Metallionen in der Lösung zu stabilisieren, wurde die Methode mit Zusatz von EDTA wiederholt. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (Abbildung 46) zeigten, dass die katalytische Aktivität sehr stark von der Synthese-Methode abhängt. Während die Abbrandtemperaturen der drei Zusammensetzungen, die nach der Epoxid-Route synthetisiert wurden, sehr hoch waren und auch die T_{50} -Temperaturen sich stark unterschieden, ergaben andere Routen sehr niedrige T_{50} -Werte wie beispielsweise die Pechini-Route. Die besten Aktivitäten konnten mit der Zitronensäure-Route erzielt werden, bei der die T_{50} -Werte bei 357°C lagen. Alle anderen Sol-Gel-Rezepte lieferten schlechtere Ergebnisse als die Ethylenglykol-Route. Eine starke Streuung der Aktivitäten der drei Zusammensetzungen könnten auf große Unterschiede der synthetisierten Oberflächen im Vergleich zur Ethylenglykol-Route oder auf eine nicht vollständige Ausbildung der aktiven Phase zurückgeführt werden.

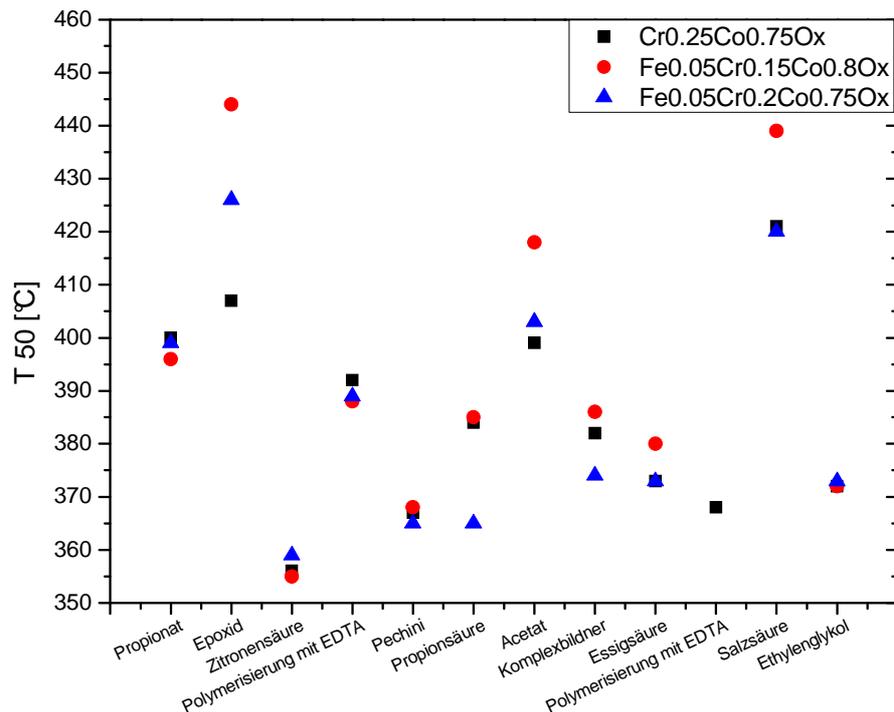


Abbildung 46: Ergebnisse der TGA-Aktivitätsmessungen zum Rußabbrand der drei aktivsten Zusammensetzung aus Generation 2, die über alternative Sol-Gel-Methoden hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

Auf eine vollständige Charakterisierung der Materialien wurde aus Zeitgründen verzichtet, so dass nur ihre Zusammensetzungen mittels RFA kontrolliert wurden. In Tabelle 29 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Die Propionat-Route lieferte für die Eisenhaltigen Materialien eine sehr gute Übereinstimmung, während die Elementgehalte für das Eisen-freie Material nicht mit den theoretischen Werten übereinstimmten. Weitere gute Übereinstimmungen konnten für die Materialien, die mit der Epoxid-, Propionsäure- und der Komplexbildner-Route synthetisiert wurden, erzielt werden. Im Gegensatz dazu stimmen sowohl in der Essigsäure-Route als auch in der Acetat-Route die Werte der Eisenfreien Zusammensetzung besser mit der theoretischen prozentualen Verteilung überein als die Werte für die die Eisenhaltigen Proben. Die Materialien, die über die Zitronensäure-Route synthetisiert wurden und die niedrigsten Abbrandtemperaturen in den thermogravimetrischen Messungen ergaben, zeigten auch in der Röntgenfluoreszenzanalyse gute Übereinstimmungen mit den theoretischen Gehalten der einzelnen Elemente. Dies ließ auf eine sehr gute Homogenität schließen, daher scheint die Zitronensäure-Route eine gute Alternativmethode für die Synthese der Katalysatoren zu sein. Weitere gute Übereinstimmungen

stimmungen konnten mittels Polymerisation (ohne und mit Zusatz von EDTA) sowie in der Pechini- und der Salzsäure-Route erzielt werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die katalytischen Eigenschaften der einzelnen Materialien nicht nur von der Zusammensetzung abhängen. Die aktivsten Materialien, welche über die Zitronensäure- und die Pechini-Route synthetisiert wurden, hatten sehr ähnliche reale Zusammensetzungen wie die Materialien mit der schlechtesten Aktivität, welche über die Salzsäure-Route hergestellt wurden. Diese schlechten Aktivitäten können möglicherweise durch zu geringe Oberflächen oder auch durch eine nicht vollständige Bildung der aktiven Phase erklärt werden. Um diese Thesen zu beweisen, müssten die Materialien mittels XRD und Physisorption charakterisiert werden.

Tabelle 29: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der alternativen Sol-Gel-Methoden

Synthese	Zusammensetzung	Punkt	Anteil Fe [At%]	Anteil Cr [At%]	Anteil Co [At%]
Propionat	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	29	71
		2	0	27	73
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1	6	16	78
		2	6	16	78
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	6	22	72
		2	6	22	72
Epoxid	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	29	71
		2	0	29	71
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1	5	14	81
		2	5	14	80
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	5	19	76
		2	5	19	76
Zitronensäure	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	23	77
		2	0	23	77
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1	6	14	81
		2	6	13	81
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	6	18	76
		2	6	18	76

Polymerisierung ohne EDTA	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	23	77
		2	0	23	77
Pechini	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	24	76
		2	0	24	76
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1	6	14	80
		2	6	16	79
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	6	20	74
		2	6	19	75
Propionsäure	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	33	67
		2	0	35	65
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1	5	23	72
		2	5	22	72
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	5	28	68
		2	4	28	67
Acetat	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	22	78
		2	0	22	78
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1	4	11	85
		2	5	12	84
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	4	16	80
		2	5	17	79
Komplexbildner	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	22	78
		2	0	22	78
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1	n. b.	n. b.	n. b.
		2	n. b.	n. b.	n. b.
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	5	17	78
		2	5	17	78
Essigsäure	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	23	77
		2	0	24	76
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1	4	13	83
		2	4	16	80
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	5	17	78
		2	4	16	80

	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1	0	24	76
		2	0	24	76
Polymerisation		1	7	14	79
mit EDTA	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	2	7	14	78
		1	7	19	74
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	2	7	19	74
		1	0	23	77
	$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	2	0	24	76
Salzsäure		1	6	15	79
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	2	6	13	81
		1	5	19	76
	$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	2	5	18	76

2.4.2. Fällungsmethoden

Da Sol-Gel-Routen sehr lösemittelintensiv sind und deshalb in der chemischen Industrie möglichst vermieden werden, wurde versucht die Materialien auch über Fällungsmethoden herzustellen. Als Fällungsmittel wurden $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_3 (pH = 9), NH_3 (konz.), KOH, Urotropin und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ verwendet. Da Eisen-, Chrom- und Cobaltlösungen farbig sind, konnte eine quantitative Fällung anhand der Entfärbung der Lösung gewährleistet werden. Eine vollständige Fällung konnte nur mit KOH und NH_3 (pH = 9) erzielt werden. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass mittels Fällungsmethoden gute Aktivitäten erreichbar sind, wenn die Fällung quantitativ abläuft. Die katalytische Aktivität der Materialien war vergleichbar mit denen der besten Sol-Gel-Rezepte. (Abbildung 47)

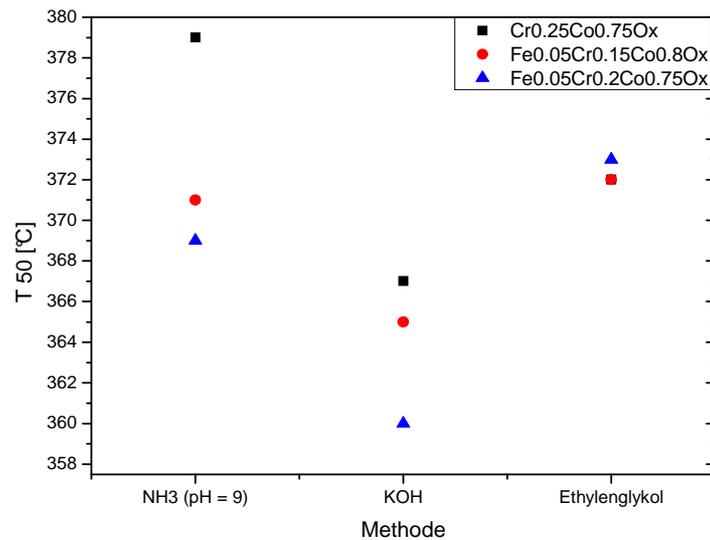


Abbildung 47: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der Materialien, die über Fällungsmethoden hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

Auch die Zusammensetzungen der erfolgreich gefällten Materialien wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Hierbei zeigten die Materialien, welche bei einem pH-Wert von 9 aus einer ammoniakalischen Lösung gefällt wurden, sehr gute Übereinstimmungen mit den theoretischen Werten. Dagegen hatten die Eisen-haltigen Materialien, die mittels Kaliumhydroxid gefällt wurden, einen zu geringen Cobalt- und zu hohen Eisengehalt. Dies kann auf einen eventuellen Einwägefehler bei der Probenvorbereitung oder eine nicht homogene Verteilung der Elemente zurückgeführt werden.

Tabelle 30: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Materialien, die über Fällungsmethode synthetisiert wurden

Fällungsmethode	Probe	Anteil Fe [At%]	Anteil Cr [At%]	Anteil Co [At%]
NH ₃	Cr _{0,25} Co _{0,75} O _x	0	24	76
NH ₃	Fe _{0,05} Cr _{0,15} Co _{0,8} O _x	6	15	79
NH ₃	Fe _{0,05} Cr _{0,2} Co _{0,75} O _x	6	20	74
KOH	Cr _{0,25} Co _{0,75} O _x	0	24	76
KOH	Fe _{0,05} Cr _{0,15} Co _{0,8} O _x	10	14	76
KOH	Fe _{0,05} Cr _{0,2} Co _{0,75} O _x	10	18	72

2.4.3. Imprägnierungsmethoden

Eine weitere sehr verbreitete Synthesemethode ist die Herstellung von Mischoxiden über Imprägnationstechniken. In dieser Arbeit wurden als Träger über Sol-Gel hergestelltes Co_3O_4 sowie kommerziell erhältliches Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und CeO_2 verwendet, wobei letzteres mit drei unterschiedlichen Oberflächen verfügbar war. Aus Zeitgründen wurde nur die katalytisch aktive Zusammensetzung $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ auf den kommerziellen Support-materialien synthetisiert. Die T_{50} -Temperaturen der Imprägnierungsmaterialien sind deutlich schlechter als die der über Ethylenglykol-Route dargestellten Substanzen, wobei imprägniertes Al_2O_3 den Ruß quasi thermisch abbrannte und somit keine katalytischen Eigenschaften mehr besaß. Dies konnte durch eine mögliche Spinellbildung des Aluminiums mit Cobalt erklärt werden, wodurch es zu keiner Ausbildung des aktiven Cobalt-Chrom-Spinells kommen konnte. Dies müsste mittels XRD verifiziert werden, worauf im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen verzichtet wurde. Die niedrigsten Abbrandtemperaturen besaßen die auf Cobaltoxid imprägnierten Materialien. Die auf die anderen kommerziellen Trägermaterialien imprägnierten Substanzen besaßen sehr ähnliche T_{50} -Temperaturen (Abbildung 48).

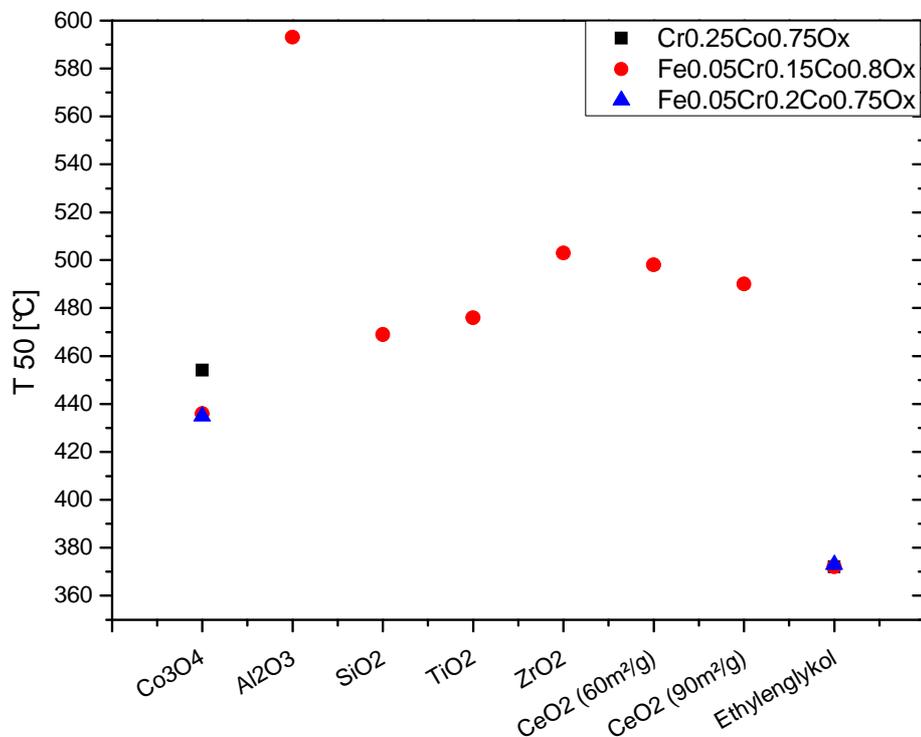


Abbildung 48: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der Materialien, welche durch Imprägnierung hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2)

Die Ergebnisse der RFA-Messungen sind in Tabelle 31 dargestellt. Der gewünschte Anteil der katalytischen Phase von 10 Mol% konnte aber nur bei den Imprägnierungen von TiO₂ und ZrO₂ erreicht werden, während die anderen Materialien einen größeren Anteil an katalytisch aktivem Material besaßen. Die Katalysatorenzusammensetzung von Fe_{0,05}Cr_{0,15}Co_{0,8}O_x konnte auf allen Trägermaterialien, ausgenommen die beiden Cerdioxid-Materialien, synthetisiert werden. Die katalytische Phase auf den zwei Cerdioxiden zeigte einen ungewöhnlich hohen Anteil an Chrom und einen zu geringen Anteil an Cobalt. Durch die insgesamt hohen Aktivitäten innerhalb des Co₃O₄-Cr₂O₃-Systems (Kapitel 2.5.) wiesen diese Materialien trotzdem ähnliche Abbrandtemperaturen wie die Materialien mit der gewünschten Zusammensetzung auf.

Tabelle 31: Ergebnisse der RFA-Messungen der Imprägnierungsmaterialien

Träger	Punkt	Anteil Träger [At%]	Anteil Fe [At%]	Anteil Cr [At%]	Anteil Co [At%]	Berechnete Summenformel Katalysator
Al ₂ O ₃	1	83	1,0	2,1	14,2	Fe _{0,06} Cr _{0,12} Co _{0,82} O _x
	2	83	1,0	2,1	14,2	Fe _{0,06} Cr _{0,12} Co _{0,82} O _x
CeO ₂ (60 m ² /g)	1	81	1,0	9,3	8,9	Fe _{0,05} Cr _{0,50} Co _{0,45} O _x
	2	82	1,5	9,5	6,7	Fe _{0,08} Cr _{0,56} Co _{0,36} O _x
CeO ₂ (60 m ² /g)	1	82	1,5	9,6	6,8	Fe _{0,08} Cr _{0,54} Co _{0,38} O _x
	2	83	0,7	9,7	6,5	Fe _{0,04} Cr _{0,58} Co _{0,38} O _x
SiO ₂	1	75	1,4	3,3	20,4	Fe _{0,06} Cr _{0,13} Co _{0,81} O _x
	2	77	1,3	3,0	19,0	Fe _{0,06} Cr _{0,13} Co _{0,81} O _x
TiO ₂	1	90	0,6	1,5	7,6	Fe _{0,06} Cr _{0,15} Co _{0,79} O _x
	2	90	0,6	1,5	7,7	Fe _{0,05} Cr _{0,16} Co _{0,79} O _x
ZrO ₂	1	93	0,58	1,00	5,38	Fe _{0,08} Cr _{0,14} Co _{0,77} O _x
	2	92	0,69	1,22	5,71	Fe _{0,09} Cr _{0,16} Co _{0,75} O _x

Zusätzlich wurde noch untersucht, ob die Reihenfolge der Imprägnierung einen Einfluss auf die Aktivität in der Oxidation von Ruß hat. Hierzu wurden die beiden Zusammensetzungen Fe_{0,05}Cr_{0,15}Co_{0,8}O_x und Fe_{0,05}Cr_{0,2}Co_{0,75}O_x auf drei verschiedene Weisen hergestellt. Erste Methode: Das Cobaltoxid wurde zunächst mit einer Chromnitratlösung imprägniert, das Lösemittel evaporiert und anschließend wurde die Probe mit einer Eisennitratlösung versetzt. Nach Entfernung des Lösemittels wurde das Material bei 400°C kalziniert. Zweite Methode: Die Reihenfolge der Imprägnierlösungen wurde invertiert, so dass das Cobaltoxid erst mit der Eisennitratlösung und anschließend mit der Chromnitratlösung imprägniert

wurde, bevor das Material kalziniert wurde. Dritte Methode: Mit einer gemeinsamen Lösung aus Eisennitrat und Chromnitrat wurde das Cobaltoxid vor dem Kalzinieren behandelt.

Die Ergebnisse der Abbrandmessungen sind in Tabelle 32 dargestellt. Dabei zeigte sich, dass die Reihenfolge der Imprägnierungsschritte aber eine eher untergeordnete Rolle für die katalytische Aktivität spielt, da die Unterschiede der Abbrandtemperaturen äußerst gering ausfallen.

Tabelle 32: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der Materialien, welche durch Imprägnierung auf Co_3O_4 hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2)

Verbindung	Imprägnierungsreihenfolge	T_{20} [°C]	T_{50} [°C]	T_{75} [°C]
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1Cr2Fe	393	436	466
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	1Fe2Cr	399	446	478
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	Fe+Cr	395	436	465
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1Cr2Fe	393	435	465
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	1Fe2Cr	397	439	468
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	Fe+Cr	395	438	470

2.4.4. *Flammenpyrolytische Herstellung*

Die flammenpyrolytische Herstellung wurde von der Firma SDC Materials im Unterauftrag der Volkswagen AG durchgeführt. Die SDC-Proben wurden dreifach vermessen: frisch, nach einer Kalzinierung bei 400°C und bei 800°C. Für die Berechnung der notwendigen Rußmenge zur Realisierung eines 4:1-Verhältnisses von Katalysator zu Ruß, wurden die Supportanteile von Aluminium und Cer heraus gerechnet. Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen. Die Aktivitäten der Materialien waren schlechter als die der über andere Synthesemethoden hergestellten Materialien. Beachtlich ist, dass die niedrigsten Abbrandtemperaturen von den bei 400°C kalzinierten Materialien erreicht wurden.

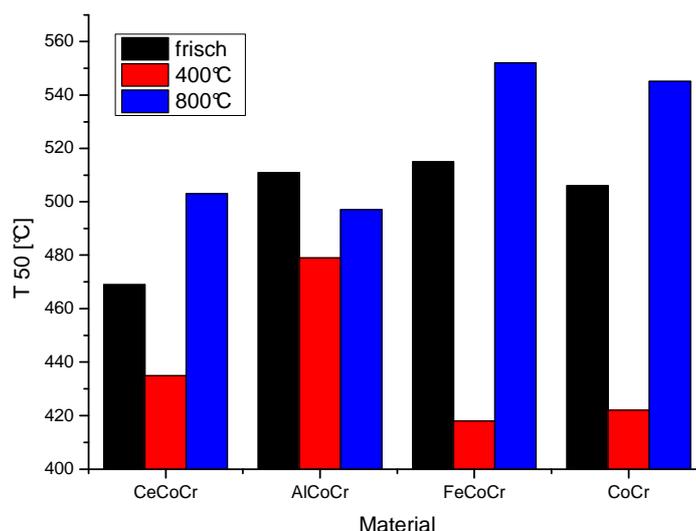


Abbildung 49: Ergebnisse der thermogravimetrischen Aktivitätsmessungen der Materialien, die über Flammenpyrolyse hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

Neben der Herstellung wurde auch die Charakterisierung der Materialien von der Firma SDC übernommen. Das Verhältnis der Anteile der Metalle wurde durch ICP-MS-Messungen bestimmt. Hierbei wurde ersichtlich, dass die Proben zu viel Cobalt enthalten, während die Elemente Chrom, Eisen, Aluminium und Cer in zu geringen Anteilen vorlagen (Tabelle 33). Dies war ein Anzeichen, dass sich die einzelnen Metallvorstufen in der Flammenpyrolyse nicht vollständig zu den Oxiden zersetzen und in der Gasphase verblieben. Um Materialien mit den Metallen in den richtigen Anteilen zu erhalten, müssten Vorstufen eingesetzt werden, die sich vollständig in der Flamme zersetzen.

Tabelle 33: Ergebnisse der ICP-MS Messungen der flammenpyrolytischen Materialien (Quelle SDC)

Probe	Anteil Co		Anteil Cr		Anteil Fe		Anteil Al		Anteil Ce	
	[Mol%]		[Mol%]		[Mol%]		[Mol%]		[Mol%]	
	theo.	real								
CoCr	75	84	25	16	0	0	0	0	0	0
FeCoCr	80	86	15	10	5	3	0	0	0	0
AlCoCr	15	24	5	6	0	0	80	70	0	0
CeCoCr	15	34	5	8	0	0	0	0	80	58

Die XRD-Messungen wurden von SDC angefertigt, weswegen keine Rohdaten zu Verfügung standen, um eine Rietveld-Verfeinerung durchführen zu können. Die CoCr-

Probe zeigte CoO als Hauptphase, während Co_3O_4 , Cr_2O_3 und CoCr_2O_4 als Nebenphasen auftraten. Dieselbe Hauptphase wurde in der FeCoCr-Probe identifiziert. Als Nebenphasen konnten Co_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ detektiert werden. Chromphasen konnten nicht entdeckt werden, was auf einen Einbau in ein anderes Kristallgitter bzw. auf ein Vorliegen einer amorphen Chrom-haltigen Phase deutete. Die Probe AlCoCr zeigte als kristalline Phasen Co_3O_4 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, während auch hier wie in der FeCoCr-Probe Chrom nicht in einer kristallinen Phase beobachtet werden konnte. Auch in der CeCoCr-Probe konnte das Chrom nicht detektiert werden. Diese Probe besteht aus den kristallinen Phasen CeO_2 und CoO. (Abbildung 50)

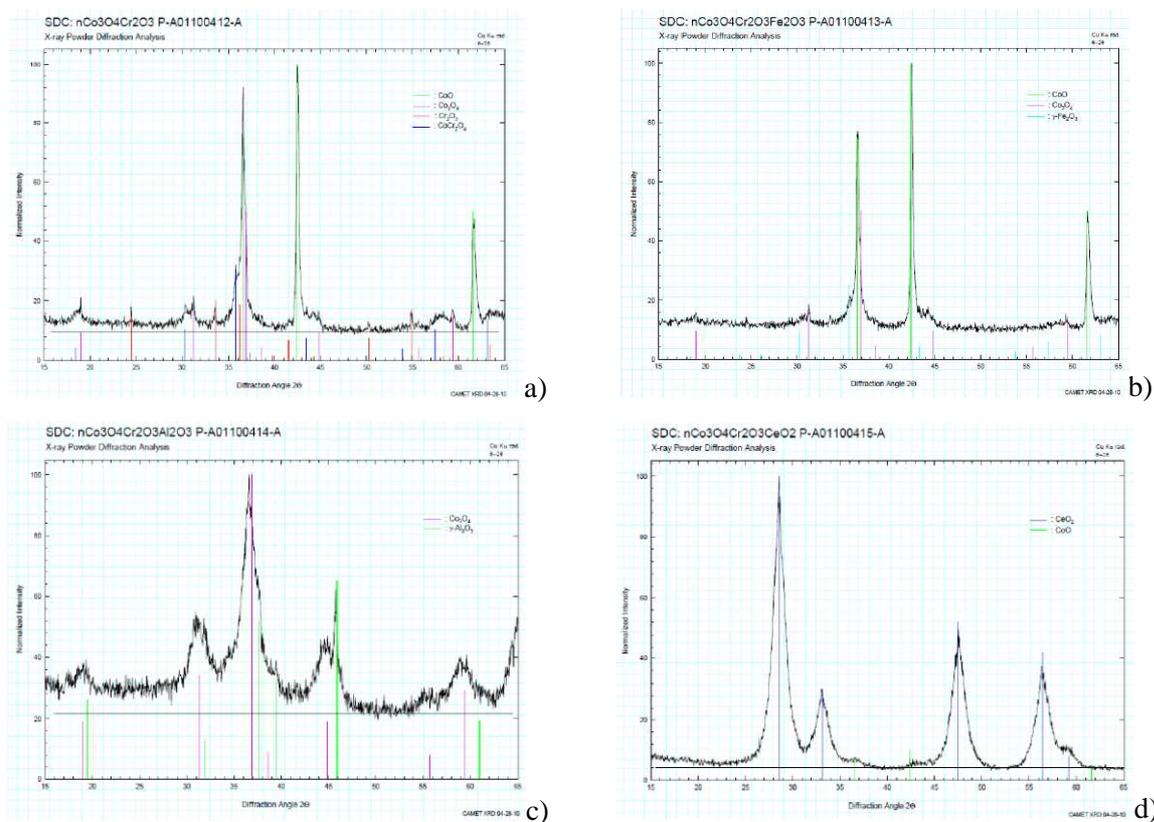


Abbildung 50: XRD-Messungen der flammenpyrolytischen Materialien a) CoCr, b) FeCoCr, c) AlCoCr, d) CeCoCr (Quelle SDC)

Die Ergebnisse der Oberflächenbestimmung von SDC ergibt für die Probe mit Aluminium eine sehr hohe Oberfläche von $167 \text{ m}^2/\text{g}$, die größer ist als die Oberfläche der Materialien, die über die Ethylenglykol-Route synthetisiert wurden. (siehe Kapitel 2.2.3.6.) Die Oberfläche der Probe CeCoCr ist mit $129 \text{ m}^2/\text{g}$ immer noch sehr hoch, während die CoCr- und die FeCoCr-Proben kleinere Oberflächen aufwiesen als die Materialien der zweiten Generation. (Tabelle 34)

Tabelle 34: Spezifische Oberflächen der flammenpyrolytischen Materialien (Quelle SDC)

Material	Oberfläche [m^2/g]
CoCr	46
FeCoCr	52
AlCoCr	167
CeCoCr	129

Die Partikelgrößen wurden durch TEM-Aufnahmen ermittelt. (Abbildung 51) Während SDC Partikelgrößen zwischen 4 und 11 nm für die Proben AlCoCr und CeCoCr bestimmten, konnten in den Proben CoCr und FeCoCr deutlich größer Partikel mit Durchmessern von 32 nm bzw. 26 nm detektiert werden. Das Auftreten der größeren Partikel konnte die sehr geringen Oberflächen dieser beiden Proben erklären.

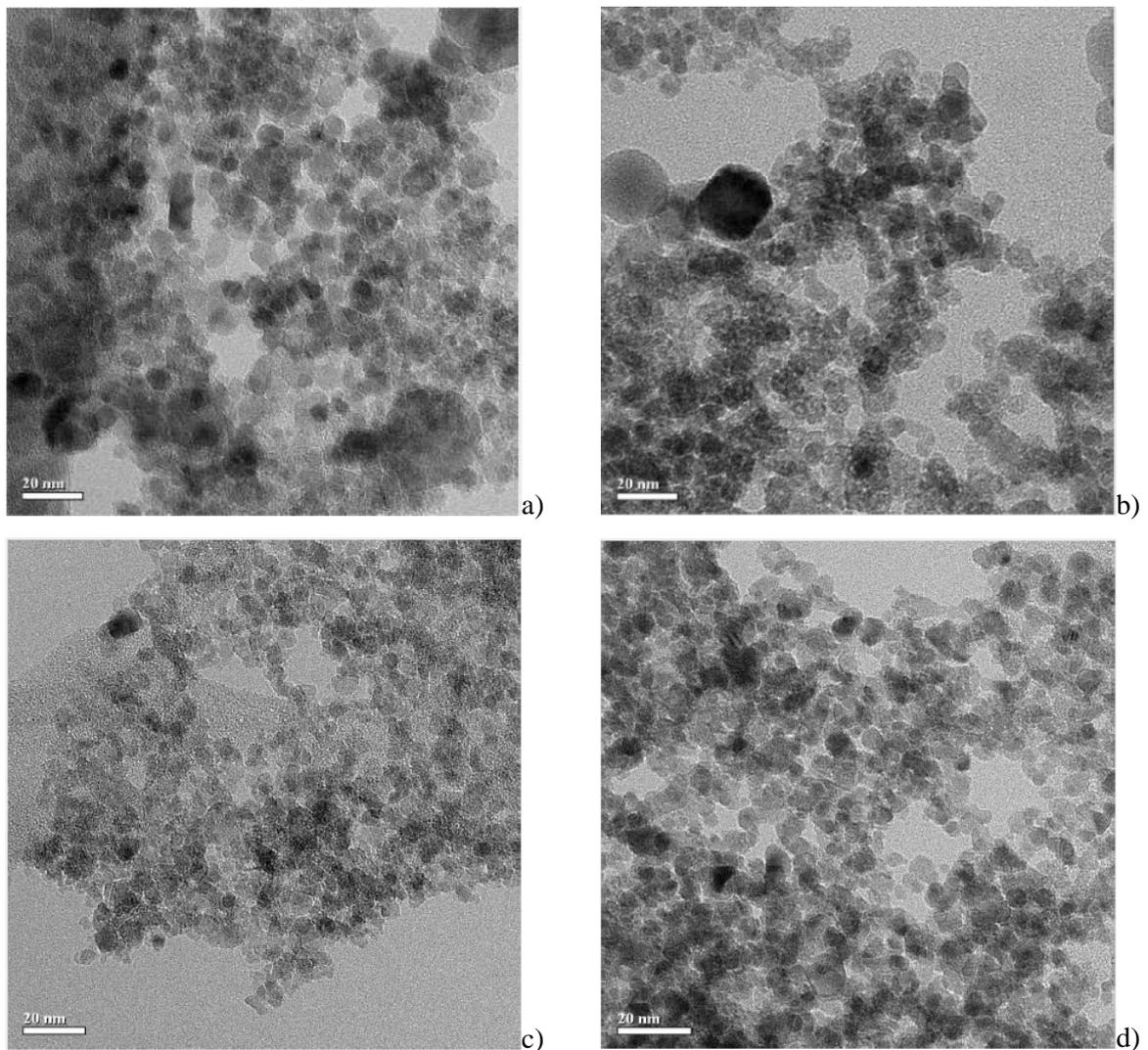


Abbildung 51: TEM-Aufnahmen der flammenpyrolytischen Materialien a)CoCr b)CoCrFe c)AlCoCr d)CeCoCr (Quelle SDC)

Anhand aller durchgeführten Messungen konnte bewiesen werden, dass die Materialien, die über Flammenpyrolyse hergestellt wurden, geringere Aktivitäten besaßen als die über die anderen Herstellungsweisen erzeugten Materialien. Dies konnte auf die nicht optimierten Synthesebedingungen zurückgeführt werden, da die Zusammensetzungen stark von den Vorgaben abwichen und kein Mischkristallspinell entstand. Da die frischen Materialien höhere T_{50} -Temperaturen besaßen als die Materialien, die bei 400°C kalziniert wurden, ist anzunehmen, dass die Kalzinierung die Bildung des Mischoxid-Spinells ermöglichte, was eine entscheidende Rolle für die katalytische Aktivität spielt. Um diese These zu untermauern, müssten die Proben nach der Kalzinierung ein weiteres Mal mittels XRD untersucht werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht geschehen ist.

2.5. Untersuchung des $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ Systems

Da die besten Katalysatoren nur sehr geringe Fe-Anteile enthielten, wurde das $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ System eingehender betrachtet. Für diese Untersuchungen wurden die Materialien über die Ethylenglykol-Route synthetisiert, die Oberfläche der Materialien über BET-Messungen bestimmt, die kristallinen Phasen mittels XRD zugeordnet und zusätzlich noch ihre Aktivität in der TGA gemessen. Als Gasmischung wurde eine Mischung von 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan und 25 ppm SO_2 (siehe Kap. 2.6.2.) in N_2 mit einer Flussgeschwindigkeit von 50 ml/min verwendet. In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen und der Physisorptionsmessungen gegen die molaren Anteile aufgetragen. Die niedrigsten Abbrandtemperaturen wurden von den Materialien mit einem Chromanteil zwischen 20% und 80% erreicht, wobei die Materialien mit einem Chromanteil zwischen 20% und 30% geringere Oberflächen als jene mit einem Anteil über 35% besaßen. Die Zusammensetzungen mit einem Chromanteil von 20% bis 30% besaßen die größten Grundaktivitäten, da diese trotz geringeren Oberflächen Abbrandtemperaturen in der selben Größenordnung lieferten wie die der Materialien mit den großen Oberflächen. (Abbildung 52)

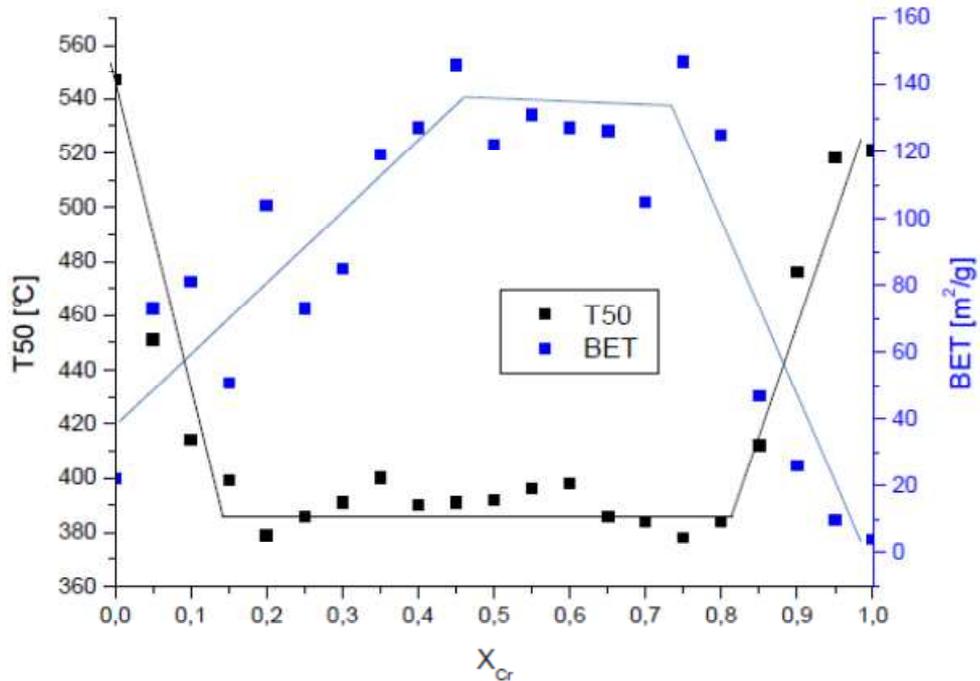


Abbildung 52: Ergebnisse der Oberflächenbestimmung und der thermogravimetrischen Messungen des quasibinären Systems (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC 25 ppm SO₂ in N₂)

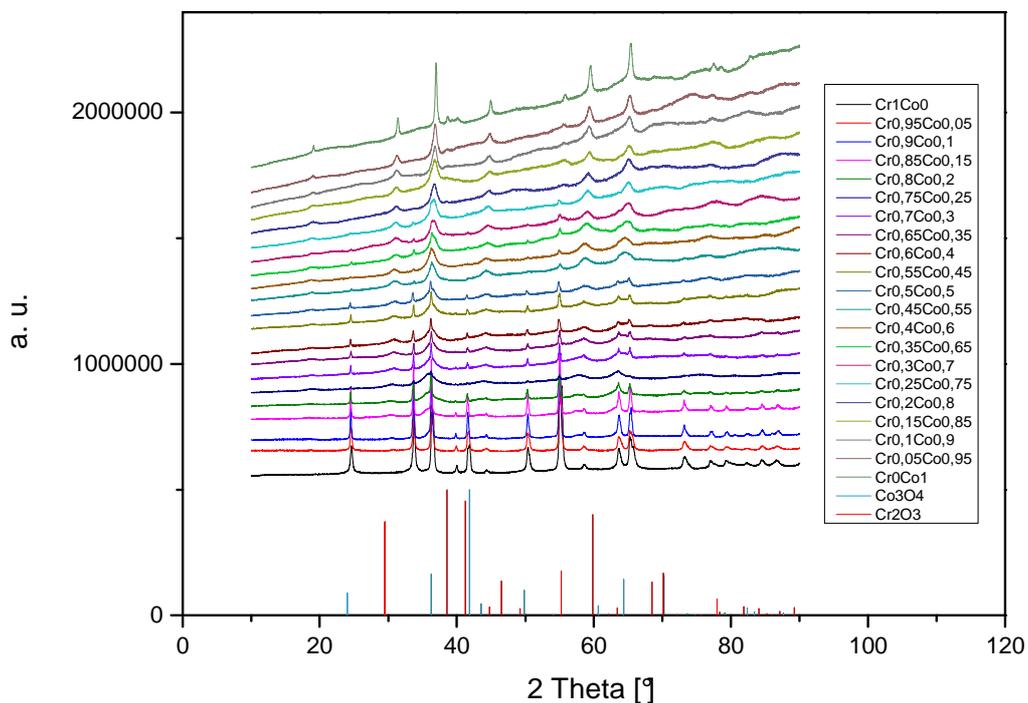


Abbildung 53: Diffraktogramme der verschiedenen Zusammensetzungen im System Cr₂O₃-Co₃O₄

Die Proben wurden mittels Röntgenbeugungsmessungen untersucht. (Abbildung 53) Reines Cr₂O₃ lag in der Eskolait-Struktur vor. Sobald in den Proben Cobalt enthalten war, bildete sich neben der Eskolait-Struktur noch die Spinellstruktur aus. Dies deutete darauf hin, dass

Cobalt nicht in der Lage ist, mit Chrom die Eskolaitstruktur auszubilden. Der Anteil der Eskolait-Struktur war immer kleiner als die theoretische Menge des eingesetzten Chroms, was bedeutet, dass ein Teil des Chroms in der Spinell-Struktur eingebaut vorlag. Ab einem Molanteil von 80% Cobalt konnte nur noch die Spinell-Struktur phasenrein detektiert werden. Da Cobalt einen Fluoreszenzeffekt während den XRD-Messungen zeigte, konnte ein linearer Anstieg des Untergrundes für Cobalt-haltige Proben beobachtet werden. Während die Kristallitgrößen der Spinellphase im Bereich $\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_x$ bis $\text{Co}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_x$ sehr konstant waren, zeigten die Kristallitgrößen des Eskolaites sehr große Schwankungen. Dabei wurde ein Maximum von 638 nm durchlaufen. (Tabelle 35)

Tabelle 35: Ergebnisse der XRD-Messungen des Cr_2O_3 - Co_3O_4 Systems

Probe	Eskolait			Spinell		
	Anteil [%]	L [nm]	a [Å]	Anteil [%]	L [nm]	a [Å]
$\text{Co}_0\text{Cr}_1\text{O}_x$	100	26(3)	-	-	-	-
$\text{Co}_{0,05}\text{Cr}_{0,95}\text{O}_x$	96	48(1)	5,3383(3)	4	48(6)	8,196(2)
$\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_x$	80	152(3)	5,3384(1)	20	8,9(2)	8,284(1)
$\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_{0,85}\text{O}_x$	61	230(5)	5,3411(1)	39	6,6(1)	8,309(1)
$\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_x$	25	188(7)	5,3425(2)	75	4,0(1)	8,2915(8)
$\text{Co}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}\text{O}_x$	4	234(51)	5,3426(7)	96	3,9(1)	8,282(1)
$\text{Co}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_x$	18	638(101)	5,3432(2)	82	4,8(1)	8,2256(8)
$\text{Co}_{0,35}\text{Cr}_{0,65}\text{O}_x$	16	210(22)	5,3455(4)	84	5,1(1)	8,205(1)
$\text{Co}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_x$	20	176(31)	5,356(1)	80	4,9(1)	8,217(2)
$\text{Co}_{0,45}\text{Cr}_{0,55}\text{O}_x$	20	168(22)	5,3528(5)	80	4,7(1)	8,203(1)
$\text{Co}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_x$	18	74(7)	5,3533(8)	82	5,4(1)	8,19(1)
$\text{Co}_{0,55}\text{Cr}_{0,45}\text{O}_x$	8	40(4)	5,351(5)	92	6,8(1)	8,189(7)
$\text{Co}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_x$	6	43(4)	5,343(4)	94	6,7(1)	8,176(6)
$\text{Co}_{0,65}\text{Cr}_{0,35}\text{O}_x$	13	41(2)	5,347(5)	87	7,3(1)	8,153(7)
$\text{Co}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_x$	10	900(-)	5,35(1)	90	9,8(2)	8,107(2)
$\text{Co}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_x$	9	32(4)	5,338(5)	91	8,5(1)	8,106(8)
$\text{Co}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_x$	-	-	-	100	13,3(2)	8,092(1)
$\text{Co}_{0,85}\text{Cr}_{0,15}\text{O}_x$	-	-	-	100	8,2(1)	8,11(1)
$\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_x$	-	-	-	100	14,1(4)	8,118(5)
$\text{Co}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_x$	-	-	-	100	28(1)	8,08(1)
$\text{Co}_1\text{Cr}_0\text{O}_x$	-	-	-	100	47(1)	8,084(5)

Durch die Auftragung des Gitterparameters a des Spinells gegen Mol% Co (Abbildung 54a) war zu erkennen, dass a bis zu einem Molanteil von 15 Mol% von Cobalt anstieg. Bei einer weiteren Erhöhung des Cobaltanteils wurde der Gitterparameter kleiner und näherte sich dem idealen Wert von 8,072(3) an. Dies deutete darauf hin, dass der Anteil an eingebautem Chrom im Spinell im Material $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_{9,85}\text{O}_x$ am größten ist. Der Gitterparameter des Eskolaites stieg bis zu einem Molanteil von 40 Mol% Cobalt an und fiel danach wieder ab. (Abbildung 54b) Die Änderung des Gitterparameters des Eskolaites fiel insgesamt kleiner aus als die des Spinells. Ab 55 Mol% Cobalt war das Modell für die Bestimmung des Gitterparameters unvollkommen, so dass dessen Fehler stark anstieg. Insgesamt fiel der Phasenanteil des Eskolaites exponentiell ab bis kein Eskolait ab einem Molanteil von 80 Mol% Co zu identifizieren war. (Abbildung 54c) In diesen Messungen konnte nicht zwischen einer Chrom-reichen und einer Chrom-armen Spinellphase differenziert werden.

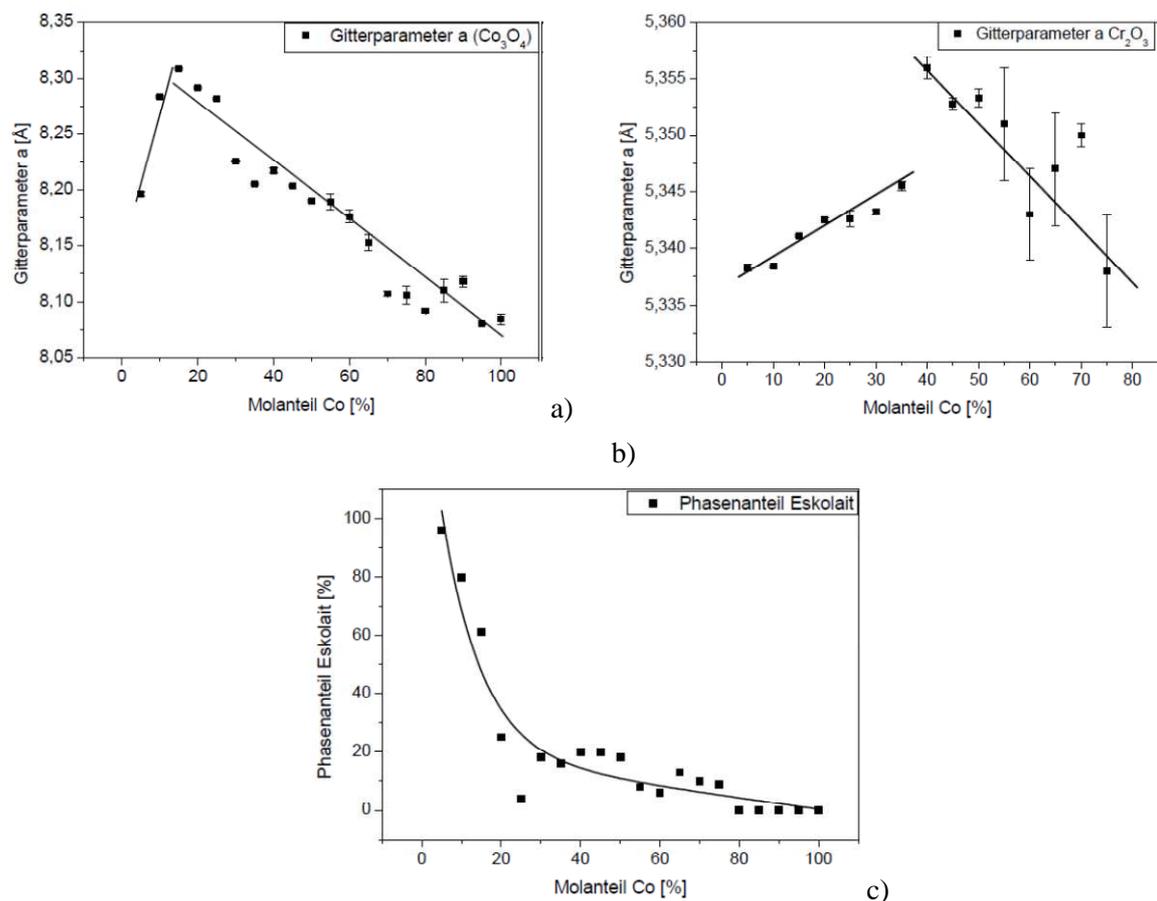


Abbildung 54: a) Auftragung des Gitterparameters a des Spinells gegen den Molanteil Co; b) Auftragung des Gitterparameters a des Eskolaites gegen den Molanteil Co; c) Auftragung des Phasenanteils des Eskolaites gegen den Molanteil Co

2.6. Stabilitätsuntersuchen der aktiven Materialien

2.6.1. Einfluss der Kalzinierungstemperaturen

Alle Materialien, ausgenommen die Proben, die mittels Flammenpyrolyse hergestellt wurden, wurden bei einer Temperatur von 400°C kalziniert und anschließend untersucht. Um den Effekt der Kalzinierungstemperatur auf die spezifische Oberfläche und die Aktivität zu untersuchen, wurde $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ über die Ethylenglykol-Route synthetisiert, wobei die Kalzinierungstemperatur von 350°C bis 800°C in 50°C-Schritten variiert wurde.

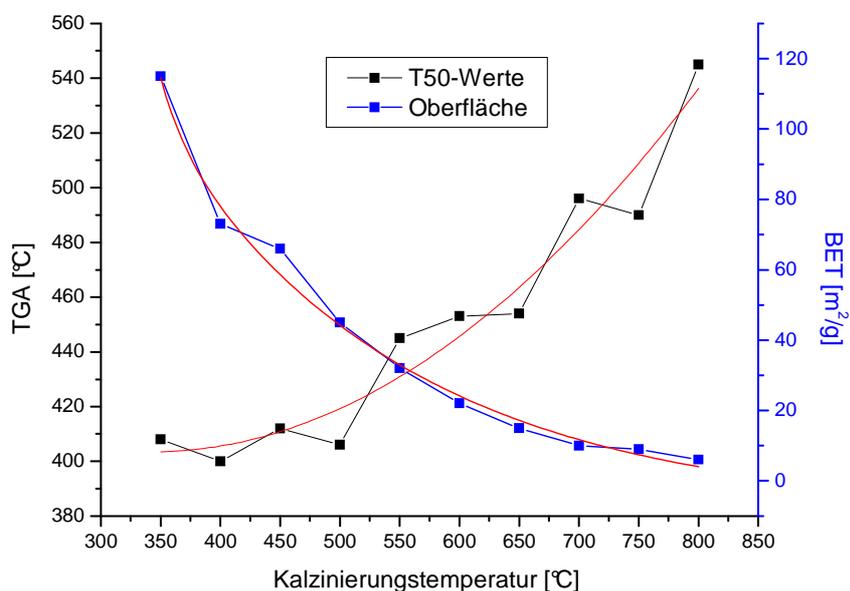


Abbildung 55: Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die BET-Oberfläche und die katalytische Aktivität bestimmt mittels TGA (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2)

Abbildung 55 zeigt die Abhängigkeit sowohl der Oberfläche als auch der Aktivität von der Kalzinierungstemperatur der Proben. Die Größe der Oberflächen nimmt exponentiell mit steigenden Kalzinierungstemperaturen ab, dagegen steigen die Abbrandtemperaturen der einzelnen Materialien exponentiell an.

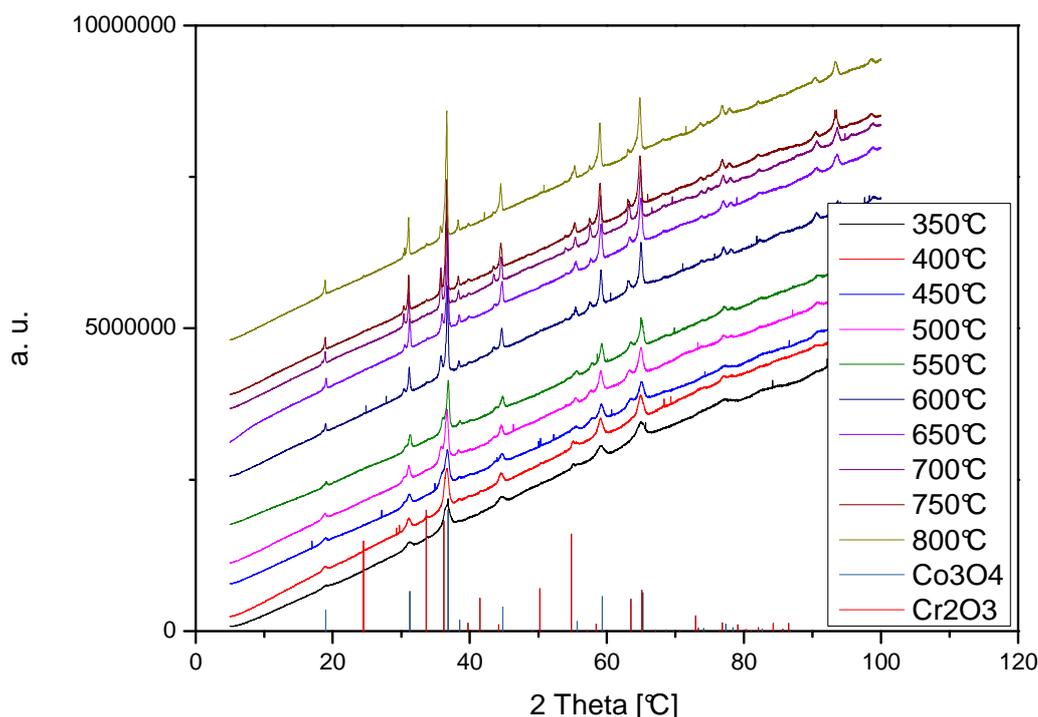


Abbildung 56: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ unter Variation der Kalzinierungstemperatur

Auch diese Proben wurden kristallchemisch mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Das lineare Ansteigen des Untergrundes konnte wiederum durch den Fluoreszenzeffekt des Cobalts erklärt werden. Die Diffraktogramme aus Abbildung 56 wurden mittels Rietveld-Verfeinerungen analysiert. Drei Phasen wurden bei den höheren Temperaturen identifiziert, der Chrom-arme Spinell, der Chrom-reiche Spinell und die Eskolait-Phase. Die Gitterparameter wurden für die Spinelle bei höheren Kalzinierungstemperaturen größer (Tabelle 36). Unter 400°C konnte zwischen den zwei Spinellphasen nicht mehr unterschieden werden. Dagegen wurde der Gitterparameter für die Eskolait-Phase kleiner, da durch höhere Kalzinierungstemperaturen Kristalldefekte ausheilen und so der Gitterparameter sich seinem idealen Wert von 5,3588 annähern sollte.^[128] Die Kristallitgrößen der einzelnen Phasen wurden mit höheren Kalzinierungstemperaturen größer, was die Annahme des Auftretens des Sintereffektes bestätigte. Durch diese Sinterung konnte auch die exponentielle Abnahme der spezifischen Oberfläche erklärt werden. (Abbildung 55) Teilweise konnten keine sinnvollen Partikelgrößen angegeben werden, da der Fehler höher war als der ermittelte Wert. (Tabelle 36)

Tabelle 36: Rietveld-Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ unter Variation der Kalzinierungstemperatur

Probe	Co_3O_4 (1)			Co_3O_4 (2)			Cr_2O_3		
	Anteil	L [nm]	a [Å]	Anteil	L [nm]	a [Å]	Anteil	a [Å]	α [°]
800°C	88	-	8,1232(4)	7	-	8,3146(7)	5	5,327(1)	55,42(3)
750°C	76	467(78)	8,1212(3)	12	-	8,3092(4)	12	5,348(7)	54,9(1)
700°C	66	494(90)	8,1161(2)	22	-	8,3067(3)	11	5,47(2)	55,1(4)
650°C	83	171(18)	8,1204(6)	14	155(22)	8,3046(7)	3	5,353(3)	55,29(7)
600°C	73	95(6)	8,1082(4)	23	42(2)	8,3109(5)	5	5,343(2)	55,25(3)
550°C	76	51(3)	8,1121(7)	20	41(2)	8,2891(9)	4	5,344(2)	55,21(5)
500°C	75	31(1)	8,0980(8)	22	26(1)	8,287(1)	3	5,348(3)	55,09(7)
450°C	72	24(1)	8,093(2)	25	21(1)	8,273(2)	4	5,350(3)	54,94(6)
400°C	92	27(1)	8,100(2)	-	-	-	8	5,334(2)	55,12(3)
350°C	95	11,7(2)	8,105(2)	-	-	-	5	5,343(2)	55,03(3)

Die zwei Spinelle wurden mittels der Vegard-Gleichung (siehe Kap. 2.3.3.2.) auf ihren Chromgehalt untersucht. (Tabelle 37) Dabei zeigte sich, dass sich die höheren Gitterparameter durch einen höheren Chromgehalt erklärt ließen. In dem Cobalt-reichen Spinell kommt es scheinbar zu einem vermehrten Einbau von Cr^{3+} -Ionen. Dadurch wird er Chrom-reicher und zeigt einen größeren Gitterparameter. Der zweite Spinell nähert sich bei erhöhten Temperaturen der Summenformel CoCr_2O_4 an. Diese Steigerung des Chromgehaltes in jedem der beiden Spinelle hat eine Abnahme des Phasenanteils des Chrom-reichen Spinells zur Folge, da die Gesamtmenge an Chrom konstant bleiben muss.

Tabelle 37: Berechnungen der Chromgehalte in den Spinellen für die bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Materialien

Probe	Co_3O_4 (1)		Co_3O_4 (2)	
	Anteil	berechneter Chromgehalt	Anteil	berechneter Chromgehalt
800°C	88	13,1	7	62,2
750°C	76	12,6	12	60,8
700°C	66	11,3	22	60,2
650°C	83	12,4	14	59,6
600°C	73	9,3	23	61,3
550°C	76	10,3	20	55,7
500°C	75	6,7	22	55,1
450°C	72	5,4	25	51,5
400°C	92	7,2		

350°C	95	8,5
-------	----	-----

2.6.2. Einfluss von Schwefelkomponenten im Abgas

Da im Treibstoff auch nach Aufreinigung in der Raffinerie noch geringe Mengen an Schwefelkomponenten enthalten sind, kommt der Katalysator in der realen Anwendung auch in Kontakt mit diesen oder den entsprechenden schwefelhaltigen Verbrennungsprodukten. Um dies zu simulieren, wurde der Katalysator im SO₂-Strom bei 400°C vergiftet und der Gasmischung für weitere Messungen SO₂ zugefügt.

2.6.2.1. Vergiften des Katalysators im SO₂-Strom

Der Katalysator Cr_{0,25}Co_{0,75}O_x wurde von Herrn J. Loskyll bei einer Temperatur von 400°C in einem Strom aus 2 ml/min SO₂, 5 ml/min O₂ und 43 ml/min N₂ vergiftet. Dabei setzte das Material eine geringe Menge von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid um. Anschließend wurde untersucht, wie sich die Abbrandtemperatur im Vergleich zum frischen Katalysator verändert. Zusätzlich wurde untersucht, ab welcher Temperatur sich das entstandene Sulfat wieder zum entsprechenden Oxid zersetzt bzw. ab welcher Temperatur die Schwefelkomponente vom Katalysator wieder desorbiert. Abbildung 57 zeigt die TGA/DSC Kurve des mit SO₂ vergifteten Katalysators, welcher mit P90-Ruß im Verhältnis 4:1 vermischt wurde. Während die unvergiftete Probe eine T₅₀-Temperatur von 372°C besaß, wurde durch die Sulfatbildung die T₅₀-Temperatur um 132°C auf 504°C erhöht. Die TGA-Messkurve in Abbildung 58 zeigt die Zersetzungskurve des gebildeten Sulfats zum Ausgangsmischoxid. Hierbei wurde auf eine Anwesenheit von SO₂ in der Messgasmischung verzichtet. Bei einer Temperatur von 724°C konnten sich 50% des Sulfats wieder zersetzen, was zwar eine sehr hohe Temperatur darstellt, die aber durchaus bei Spitzenlasten im Abgasstrang erreicht werden können.

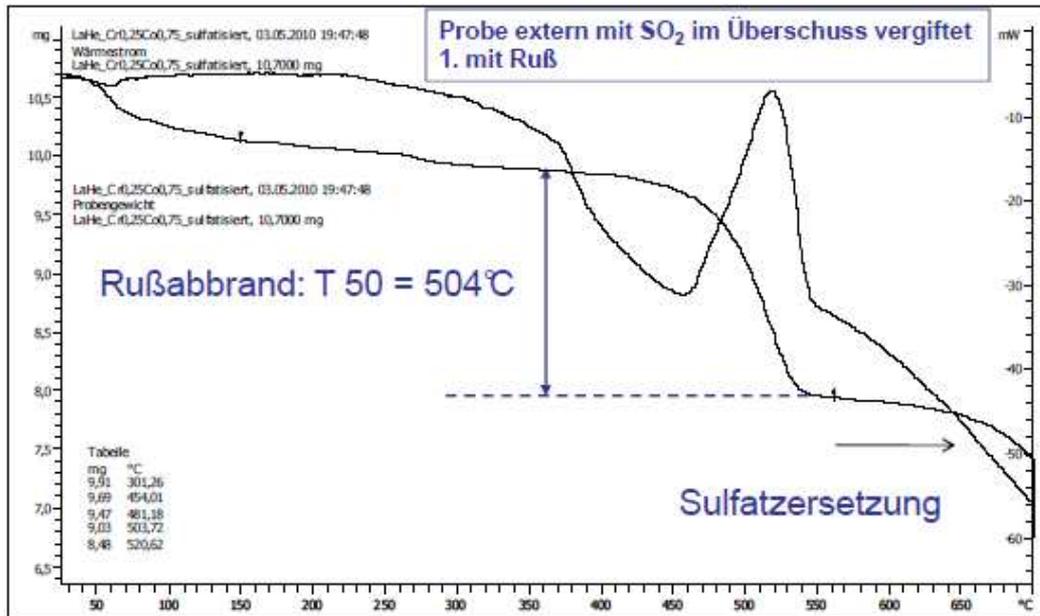


Abbildung 57: Einfluss der SO₂-Vergiftung auf die Abbrandtemperatur (25°C-700°C, P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

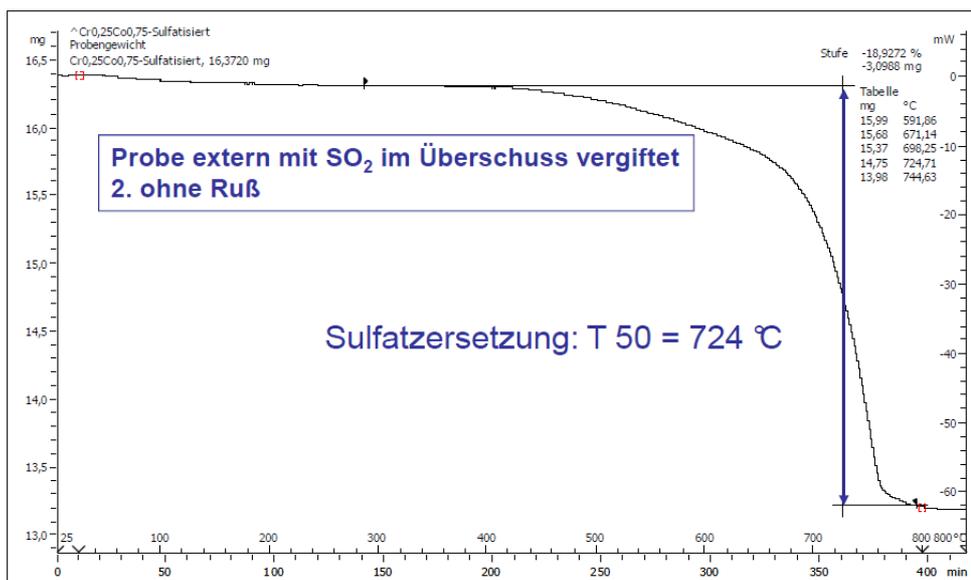


Abbildung 58: Regeneration des vergifteten Katalysators (25°C-800°C, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

2.6.2.2. Einfluss von SO₂ auf die Abbrandtemperaturen

Die Materialien aus Kap. 2.6.1. (Cr_{0,25}Co_{0,75}O_x bei verschiedenen Temperaturen kalziniert) wurden verwendet, um den Einfluss von Schwefelkomponenten auf die Abbrandtemperaturen zu untersuchen. Die Oxide wurden frisch eingesetzt und zu der Gasmischung aus 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂ wurden 25 ppm SO₂ beigemischt.

Abbildung 59 zeigt die die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Oberfläche. Wie in Kapitel 2.6.1. beschrieben, nimmt die Oberfläche mit höheren Kalzinierungstemperaturen ab. Mit dem Zusatz von SO_2 in der Gasmischung ist statt eines exponentiellen Anstieges der T_{50} -Temperaturen ein linearer Verlauf zu beobachten.

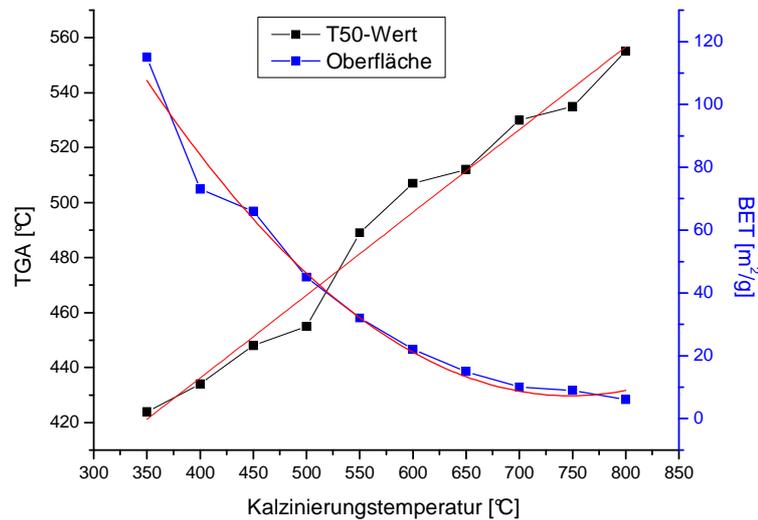


Abbildung 59: Abhängigkeit der Aktivität und der Oberfläche von der Kalzinierungstemperatur (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC 25 ppm SO_2 in N_2)

Abbildung 60 zeigt einen Vergleich zwischen dem Einfluss des Reaktivgasgemisches mit und ohne SO_2 auf die katalytischen Aktivitäten der Materialien. In Anwesenheit von SO_2 in der Gasmischung lagen alle Abbrandtemperaturen höher als in der SO_2 -freien Gasmischung. Das lineare Ansteigen durch den Einfluss von Schwefelkomponenten und die damit höhere Oberflächenabhängigkeit konnte durch eine Oberflächenreaktion des SO_2 mit dem Material erklärt werden. Durch eine höhere Oberfläche bleiben mehr aktive Zentren unvergiftet, welche die Oxidation des Rußes weiterhin katalysieren können, während im Falle einer kleineren Oberfläche sehr schnell mehr aktiven Zentren vergiftet werden, sodass der Ruß bei höheren Temperaturen abbrennt.

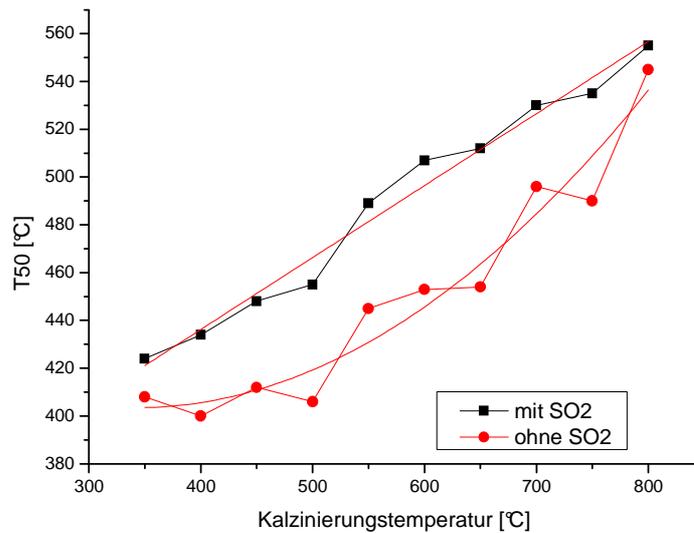


Abbildung 60: Vergleich der Abbrandtemperaturen zwischen Schwefel-freier und Schwefel-haltiger Gasmischung (GM: P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂; GM +SO₂: P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC 25 ppm SO₂ in N₂)

Um diese Vergiftung des Katalysators durch Schwefelkomponenten im Abgas zu verhindern, könnte ein Schwefelspeicherkatalysator vorschaltet werden. Zudem könnte ein zusätzliches Element in der Washcoat Rezeptur verwendet werden, welches eine höhere Schwefelaffinität als die katalytisch aktive Komponente besitzt. So könnte dieses Element als „Opferelement“ fungieren und der Katalysator würde nicht mehr durch die Schwefelverbindungen im Abgas vergiftet werden. Problematisch wäre in diesem Falle, dass auch hier eine Regeneration des „Opferelement“ erfolgen müsste, da die Schwefelaufnahmekapazität auch beschränkt wäre.

2.7. Wiederholungsmessungen zur Bestimmung der Katalysatoralterung

2.7.1. Wiederholungsmessungen ohne Schwefeldioxid

Um den Alterungsprozess des Katalysators zu untersuchen, wurden Co_{0,75}Cr_{0,25}O_x mehrfach berußt und mittels TGA vermessen. Das Material wurde nur bis 450°C getempert, um eine zu große thermische Belastung und damit ein Zusammensintern zu vermeiden. Des Weiteren sollten keine Vergiftungserscheinungen durch Schwefelkomponenten auftreten, weswegen die Schwefel-freie Gasmischung verwendet wurde. Da eine Vermischung von 10 mg Material mit Ruß sehr schwer zu realisieren war, wurden 200 mg Probe mit 50 mg Ruß

(P90, nass) vermischt, um dann 10 mg der Mischung in der TGA zu vermessen. Der Rußabbrand des übrigen Gemisches wurde in einem Strömungsreaktor unter identischen Bedingungen (bezüglich Temperaturprogramm und Gasmischung) durchgeführt, damit die gleiche Behandlung des gesamten Materials gewährleistet werden konnte. Anschließend wurden die Proben aus TGA und Strömungsrohr wieder vereint und erneut mit 50 mg Ruß (P90, nass) vermischt, woraufhin der nächste Durchlauf gestartet wurde.

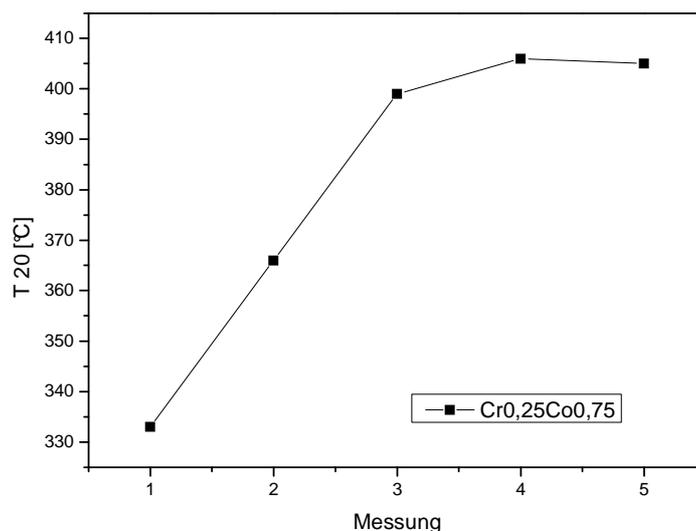


Abbildung 61: Ergebnisse der Wiederholungsmessungen (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

Abbildung 59 stellt die Ergebnisse der Wiederholungsmessungen dar. Hierbei zeigte sich, dass der Katalysator durch die ersten zwei Messungen starke Sintereffekte erfährt. Ab der dritten Messung stabilisierte sich das Material und erreichte ein Aktivitätsplateau. Mit einem T₂₀-Wert von etwa 405°C liegt die Abbrandtemperatur weiter unter der Temperatur des thermischen Abbrandes. Mit diesen Messungen konnte bewiesen werden, dass das Material den Ruß katalytisch und nicht stöchiometrisch oxidiert.

2.7.2. Wiederholungsmessungen mit Schwefeldioxid

Um die Effekte von SO₂ und hohen Temperaturen gleichzeitig untersuchen zu können, wurde der Cr_{0,25}Co_{0,75}O_x-Katalysator nach dem Rußabbrand wiederholt mit Ruß vermischt. Die Durchführung wurde analog zu Kapitel 2.7.1. durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die Probe bis 800°C erhitzt wurde und die Schwefeldioxid-haltige Gasmischung verwendet wurde. Die Ergebnisse (Abbildung 62) zeigten, dass der Katalysator schon nach einem Run fast seine ganze katalytische Aktivität verloren hatte, da die Umsatztemperaturen von

540°C keine deutliche Verbesserung zum thermischen Abbrand darstellten. Somit konnten in diesen Messungen die katalytische Aktivität des Materials nicht beibehalten werden.

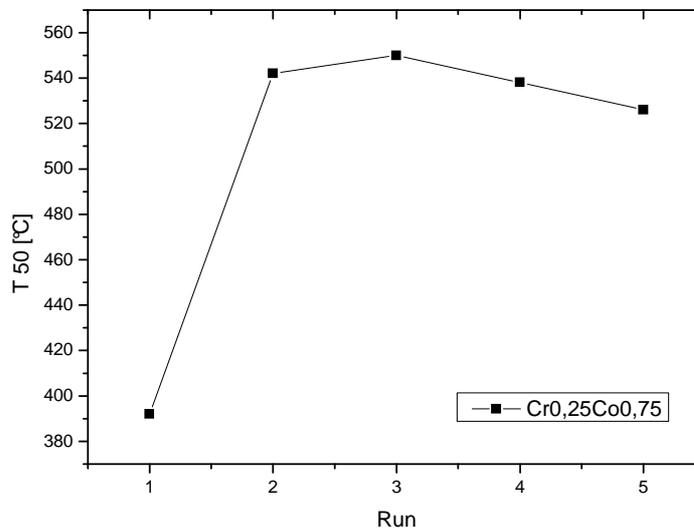


Abbildung 62: Wiederholungsmessungen des $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ -Katalysators, um die Effekte von Temperatur und im Abgas enthaltenen Schwefelkomponenten gleichzeitig untersuchen zu können (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC, 25 ppm SO_2 in N_2)

Um die katalytische Phase gegen Sinterverhalten zu stabilisieren, wurde versucht, das Mischoxid über die Ethylenglykol-Route auf ein Supportmaterial aufzutragen. Als Supportmaterialien wurden ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 und SiO_2 eingesetzt. Al_2O_3 wurde nicht eingesetzt, da dieses zur Spinellbildung mit Co neigt. Der Katalysator wurde in zwei verschiedenen Gewichtsverhältnissen auf den Support aufgebracht (1:1; 1:3) und als Kalzinierungstemperaturen wurden 400°C (Standardkalzinierungstemperatur) und 800°C (Maximumtemperatur im Abgas) gewählt. Abbildung 63 zeigt, dass die Wahl des Supports einen sehr großen Einfluss auf die Abbrandtemperaturen hatte. Während Siliziumdioxid und Titandioxid im Verhältnis 1:1 fast keinen positiven Effekt auf die T_{50} -Temperaturen hatten, konnten mit Cerdioxid und Zirkondioxid sehr gute Verbesserungen erzielt werden. Im Verhältnis 1:3 konnten weitere Verbesserungen der Stabilität erzielt werden, so dass die Zusammensetzung Katalysator zu Zirkonia im Verhältnis 1:3 die besten Abbrandtemperaturen lieferte.

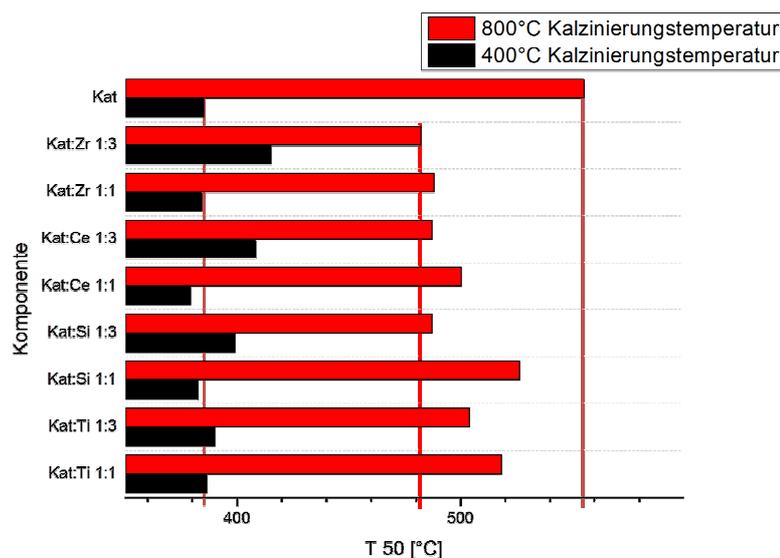


Abbildung 63: Thermogravimetrische Messergebnisse zum Rußabbbrand der mit $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ über eine Sol-Gel-Methode beschichteten Trägermaterialien (ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2 und TiO_2) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC, 25 ppm SO_2 in N_2)

Die Wiederholungsmessungen wurden mit dem auf ZrO_2 stabilisiertem $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ durchgeführt (1:3). Abbildung 64 zeigt den direkten Vergleich des stabilisierten und des unstabilisierten Materials. Der erste Durchlauf war nicht vergleichbar, da das stabilisierte Material vorher bereits bei 800°C kalziniert wurde, während das unstabilisierte Material nur bei 400°C getempert wurde. Im zweiten und im dritten Durchlauf waren die T_{50} -Werte des stabilisierten Materials gegenüber dem unstabilisierten Material um etwa 50°C tiefer, danach näherten sich die katalytischen Aktivitäten beider Materialien an. Aus dieser Annäherung konnte gefolgert werden, dass diese Methode zur Stabilisierung noch nicht optimal war, da der Sinterungs- und Vergiftungsprozess zwar verlangsamt, aber nicht vollständig unterdrückt werden konnte. Dennoch scheint eine weitere Optimierung dieser Methode eine Möglichkeit zu sein, die Widerstandsfähigkeit der Materialien gegenüber thermischer Belastungen und Schwefelkomponenten im Abgas zu verbessern.

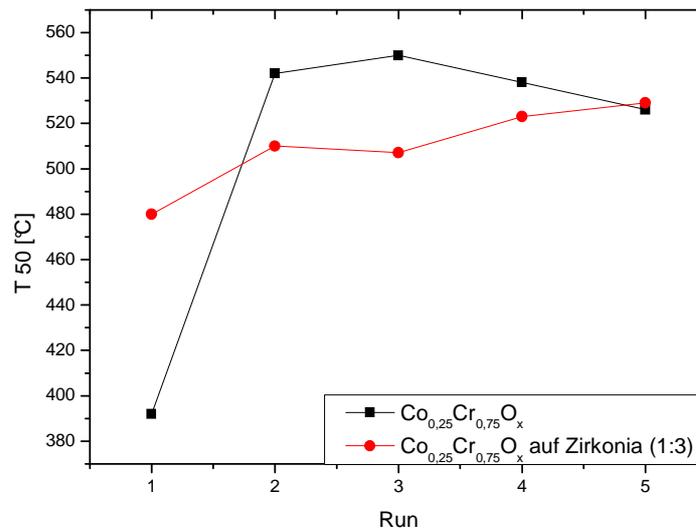


Abbildung 64: Wiederholungsmessungen des $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ -Katalysators mit Zirkonia als Support und ohne Support, um die Effekte von Temperatur und Schwefelkomponenten gleichzeitig untersuchen zu können (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC, 25 ppm SO_2 in N_2)

2.8. Weitere Untersuchungen an den aktiven Substanzen

2.8.1. Einfluss der Heizrate während den thermogravimetrischen Messungen

Bei den bisherigen Messungen wurde die Heizrate mit $2^\circ\text{C}/\text{min}$ konstant gehalten, um die Katalysatoren miteinander vergleichen zu können. Da auch die Aufheizrate einen Einfluss auf die Ergebnisse der Abbrandmessungen haben könnte, wurde diese zwischen $0,25^\circ\text{C}/\text{min}$ und $20^\circ\text{C}/\text{min}$ variiert. In Abbildung 65 sind die Einflüsse der Variation der Heizrate auf die T_{50} -Werte dargestellt. Wie erwartet, ergaben die langsameren Aufheizraten bessere Abbrandtemperaturen als die schnelleren, da hier eine längere Reaktionszeit für die Umsetzung von Ruß zu CO_2 gegeben war.

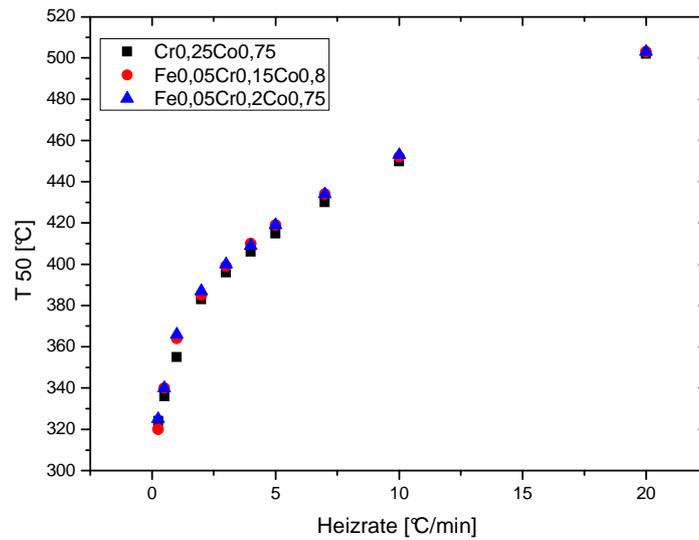


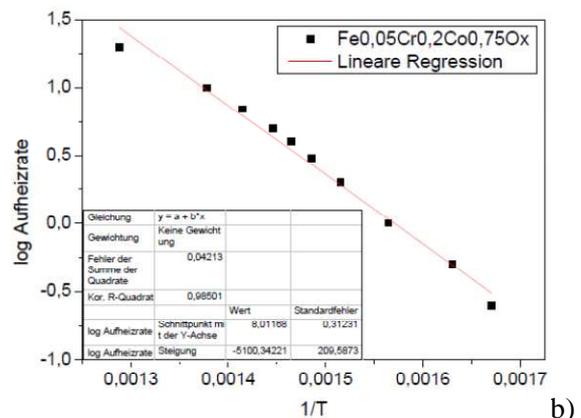
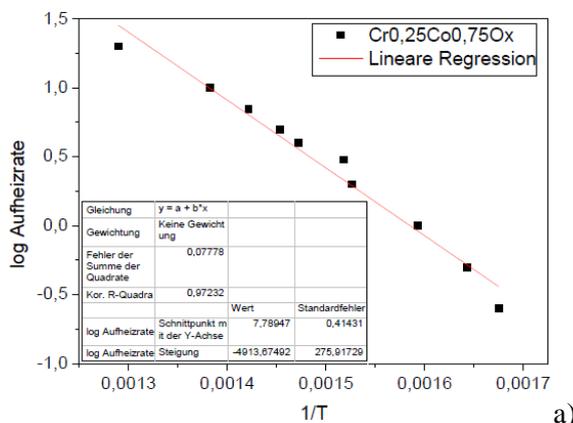
Abbildung 65: Einfluss der Aufheizrate auf die Abbrandtemperatur (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

Mit Hilfe dieser Messungen konnten über den Ozawa-Plot die Aktivierungsenergien der einzelnen Katalysatoren ermittelt werden.^[129,130] Hierzu wurde von Ozawa folgende Gleichung postuliert, die die Aufheizrate ϕ mit den Umsatztemperaturen T_a verknüpft:

$$\log \phi = B - 0,4567(E/RT_a)$$

Formel 1: Ozawa-Gleichung^[127, 128]

B ist eine Konstante, die von der chemischen Reaktion abhängt. Durch Auftragung von $\log \phi$ gegen $1/T_a$ und anschließender linearer Regression kann aus der erhaltenen Geradensteigung die Aktivierungsenergie des entsprechenden Katalysators errechnet werden.



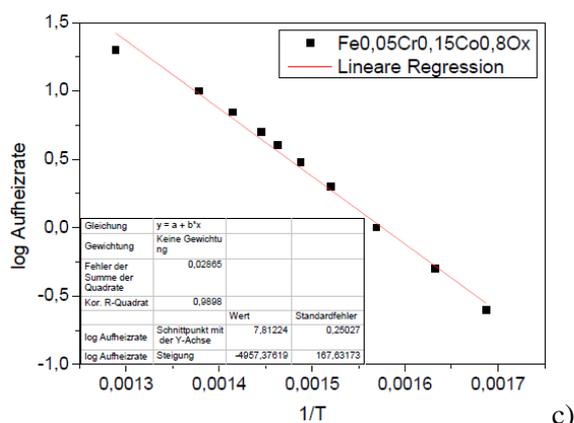


Abbildung 66: Ozawa-Plots der drei besten Materialien a) $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ b) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ c) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$

In Abbildung 66 sind die Ozawa-Plots der drei besten Materialien dargestellt. Aus der linearen Regression wurden für die Materialien Aktivierungsenergien um 90 kJ/mol ermittelt (Tabelle 38). Anhand der Korrelationsfaktoren können diese Ergebnisse als sehr genau angesehen werden. Für unkatalysierten Rußabbrand wird in der Literatur ein Werte um 157 kJ/mol angegeben.^[131] Somit können diese Materialien die Aktivierungsenergie um fast 70 kJ/mol absenken. Die Aktivierungsenergien der neu entwickelten Materialien sind auch niedriger als jene anderer aus der Literatur bekannter Katalysatoren, welche oftmals Aktivierungsenergien von über 100 kJ/mol aufweisen.^[132,133,94]

Tabelle 38: Aktivierungsenergien der einzelnen Katalysatoren bezüglich Rußabbrandes

Material	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	Korrelationsfaktor
$\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	89	0,973
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	90	0,990
$\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	93	0,985

2.8.2. Einfluss des Ruß-Katalysator Verhältnisses

Ein anderer Faktor, der bisher konstant gehalten wurde, ist das Verhältnis von Katalysator zu Ruß mit einem Wert von 4:1. Als Katalysator wurde das Material $\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_x$ aus der Scale-up-Synthese verwendet. Um den Effekt der Rußbeladung zu untersuchen, wurde das Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1 variiert. Bei einem Verhältnis von 1:20 lief der Abbrand quasi unkatalysiert ab. Anschließend fielen die T_{50} -Temperaturen stetig bis zu einem Verhältnis von 8:1, was auf unterschiedlich intensive Kontakte zwischen Ruß und Katalysator deutete. Ab einem Verhältnis von 10:1 werden die Abbrandtemperaturen wieder schlechter (Abbildung 67). Dieser Effekt deutete auf einen Teileinschluss von Ruß

in die Katalysatorpartikel hin, so dass die Konzentration von Sauerstoff an den Rußpartikeln geringer war und damit die Abbrandtemperatur stieg.

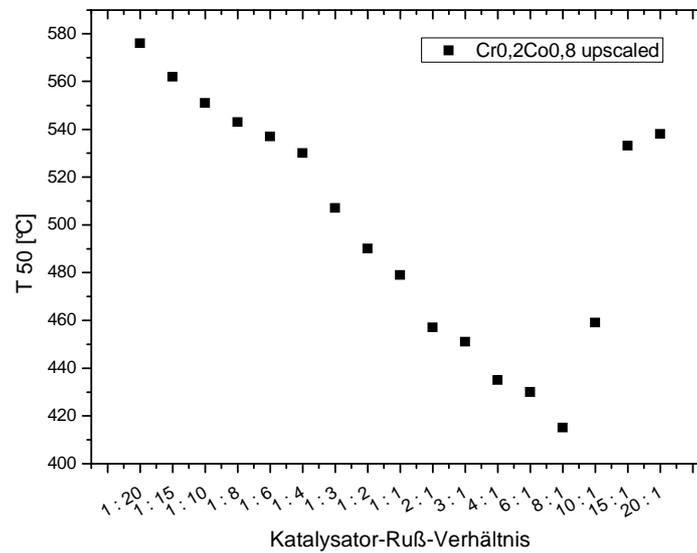


Abbildung 67: Thermogravimetrische Ergebnisse der Variation des Ruß-Katalysator-Verhältnisses (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂)

3. Experimenteller Teil

3.1. Ruß Katalysator Kontakte

3.1.1. *Loser Kontakt*

Um das zu untersuchende Katalysatormaterial in den losen Kontakt mit dem Ruß zu bringen, wurden 1,00 g Katalysatormaterial mit 250 mg Ruß in einem 20 ml Schnappdeckelglas mit einem Spatel für 1 Minute vermischt, bis eine homogene Katalysator-Ruß-Mixtur entstanden war.

3.1.2. *Enger Kontakt*

Der enge Kontakt wurde dargestellt durch ein Vermörsern von 1,00 g Katalysator und 250 mg Ruß in einem Achat-Mörser für etwa 5 Minuten bis eine homogene Mischung der zwei Substanzen entstanden war.

3.1.3. *Druckkontakt*

Um einen Druckkontakt zu kreieren, wurden 100 mg des losen Kontaktgemischs in einer hydraulischen Presse mit 5 t Druck bearbeitet. Die so entstandene Tablette wurde in einem Achat-Mörser wieder zu einem Pulver zerstoßen.

3.1.4. *Nasser Kontakt*

1,00 g Katalysator und 250 mg Ruß wurden in einem 20 ml Schnappdeckelglas mit 15 ml Aceton für 2,5 h bei 350 rpm auf einem Labor-Magnetrührer gerührt. Die so erhaltene homogene Katalysator-Ruß-Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur im Abzug ohne Deckel belassen, damit das Lösemittel verdunsten konnte. Anschließend wurde die Probe mit einem Spatel zerstoßen. Zur Evaluierung des Einflusses des Dispergierhilfsmittels bei diesem Berußungsverfahren wurde Aceton durch andere Flüssigkeiten ersetzt.

3.1.5. Nasser Kontakt für Hochdurchsatztests

Für die Hochdurchsatzmessungen wurden 10 mg Ruß pro ml Chloroform eingewogen und für 2 h mit Hilfe eines Magnetrührstäbchens auf einem Magnetrührer gerührt. Diese Suspension wurde während des gesamten Pipettiervorgangs mittels Ultraschall stabilisiert. So konnte gewährleistet werden, dass in jedem ml Chloroform 10 mg Ruß enthalten waren, was im Vorfeld gravimetrisch getestet wurde. Zu 300 µmol synthetisiertem Katalysator wurde nun 1,00 ml der Suspension pipettiert und für 2,5 h bei 350 rpm gerührt. Zum Trocknen wurden die Proben über Nacht bei 40°C belassen.

3.2. Katalysatorsynthese

3.2.1. Hochdurchsatzsynthese

Die Materialien in der Hochdurchsatzsynthese wurden nach der Ethylenglykol-Route hergestellt. Die Ethylenglykol-Route basiert auf folgendem molaren Verhältnis:



Mit Hilfe der in-House Software „Plattenbau“ wurden die Materialbibliotheken entworfen. Dieses Programm kalkuliert auf der Basis eines Rezeptes und der vorgegebenen Zusammensetzung die zu pipettierenden Volumina der einzelnen Metallsalzlösungen. Diese Berechnung wurde zu einer Pipettierliste transformiert, welche in die Software des Pipettierroboters (Lissy, Zinsser Analytics) eingeladen wurde. Als Ausgangslösungen wurden 0,648 M Lösungen der Metallnitrate (Ce, Co, Cr, Cu, Fe, In, La, Mn, Ni, Pr, Sm, W, Zn), Metalloxidnitrate (Zr) und Metallchloride (Ir, Nb, Re) in einem Ethylenglykol-Wasser-Gemisch (50:26,94 v/v), Metallnitrate (Ag) und Metallalkoxide (Mo) in Isopropanol verwendet. Nach dem Pipettierprozess des Roboters wurden die Proben auf einem Orbitalschüttler (Heidolph, Titramax 100) für eine Stunde homogenisiert und anschließend mit der konz. Salpetersäure versetzt. Nach einer abschließenden Homogenisierung wurden die Proben in einem Ofen (Nabertherm) folgendem Temperaturprogramm unterzogen. (Abbildung 68) Nach dieser Methode wurden jeweils 300 µmol der gewünschten Metallmischoxide synthetisiert.

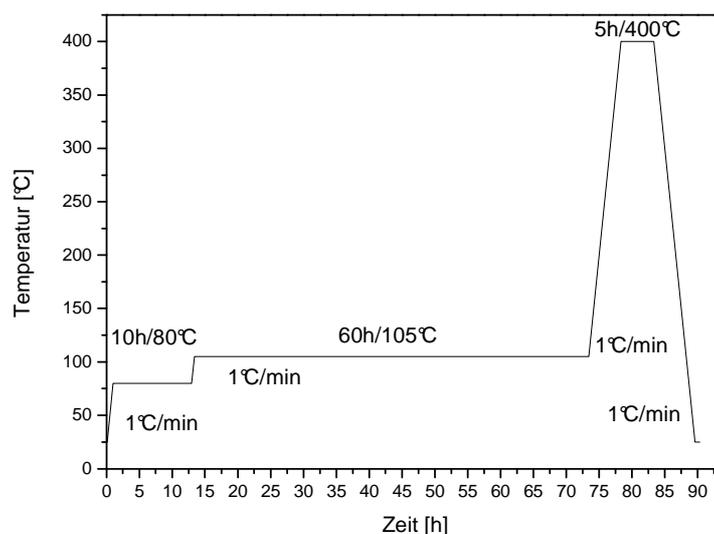


Abbildung 68: Temperaturprogramm Ethylenglykol-Route

Die von einem Pipettierroboter unterstützte Synthese nach der Ethylenglykol-Route soll beispielhaft an der Synthese von CeZrFeLaCrO_x beschrieben werden: Je 144 μl der 0,648 M Eisen-, Cer- und Zirkonlösungen wurden in ein 2 ml GC-Vial einpipettiert. Zu diesem Gemisch wurden je 40,9 μl der 0,648 M Lanthan- und der Chromlösung pipettiert und anschließend wurde diese Mischung für 60 Minuten auf dem Orbitalschüttler homogenisiert. 84,0 μl konz. HNO_3 wurden zugefügt und weitere 30 min geschüttelt. Nach beendeter Homogenisierung wurde die Mischung nach dem oben dargestellten Temperaturprogramm kalziniert. Als Endprodukt wurde ein graues, stark voluminöses Pulver erhalten.

3.2.2. Konventionelle und Numbering-up Synthese

Die als aktiv identifizierten Katalysatoren des Hochdurchsatzscreenings wurden in größeren Mengen (21 mmol) auch nach der Ethylenglykol-Route hergestellt. Als Reaktionsgefäße dienen pro synthetisiertem Katalysator drei 20 ml Schnappdeckelgläser. Im Numbering-up wurde diese Synthese zehnmal für den Katalysator $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ durchgeführt.

Beispielhaft ist die konventionelle Synthese am Beispiel von FeCuCrO_x beschrieben: 7,99 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 30,5 ml des Ethylenglykol-Wasser-Gemisches gelöst. Zudem wurden 146 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 252 mg $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in je 970 μl dieses Gemisches gelöst. Nach Zusammenführung der drei Lösungen und einer anschließenden Homogenisierung wurden 5,85 ml konz. HNO_3 zugeführt. Diese Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt, auf die drei Schnappdeckelgläser gleichmäßig verteilt und

anschließend wurde durch Kalzinieren nach dem bekannten Ofenprogramm (Kapitel 3.2.1.) ein dunkelroter Feststoff erhalten.

3.2.3. Scale-up Synthese

125 g des Mischoxides $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ wurden mittels der Ethylenglykol-Route in 18 250 ml Bechergläsern synthetisiert. Dazu wurden 396 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 2,10 l Ethylenglykol-Wasser-Gemisch und 136 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 525 ml des Gemisches gelöst. Diese Lösungen wurden vereint, unter Rühren homogenisiert und mit 475 ml konz. HNO_3 versetzt. Nach einer weiteren Homogenisierung für eine Stunde wurde die Mischung auf 18 Bechergläser verteilt und anschließend nach dem Ofenprogramm aus Kapitel 3.2.1. kalziniert. Ein schwarzer stark voluminöser Feststoff konnte so erhalten werden. Diese Synthese wurde viermal wiederholt um die geforderte Menge von 500 g an Substanz zu erhalten.

3.2.4. Alternative Sol-Gel-Synthesen

Die aktivsten Materialien der 2. Generation $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ wurden auch über andere Sol-Gel-Methode synthetisiert.

3.2.4.1. Methode mit Komplexbildner^[134]

Zur Synthese wurden je eine 1 M methanolische Stammlösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ angesetzt. Diese Stammlösungen und der Komplexbildner (KB) 4-Hydroxy-4-methyl-pentan-2-on wurden in folgendem molaren Verhältnis eingesetzt:

$$n \text{ Metallsalz} : 3 n \text{ Komplexbildner} : 29 n \text{ Methanol}$$

Diese Lösung wurde für eine halbe Stunde unter Rühren homogenisiert. Die Reaktionsmischung wurde zehn Tage bei Raumtemperatur eingeengt und anschließend sieben weitere Tage bei 50°C zum Gelieren gebracht. Die erhaltenen Gele wurden nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

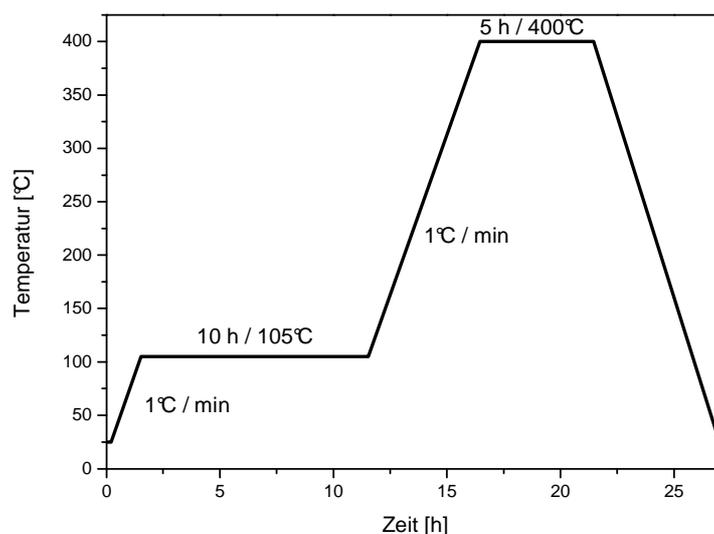


Abbildung 69: Temperaturprogramm für die Sol-Gel-Methode mit Komplexbildner

Die Synthesemethode sei am Beispiel von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ im Detail ausgeführt: 12,0 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 12,1 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 8,70 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in jeweils 30 ml Methanol gelöst. In einem 50 ml Becherglas wurden 7,75 ml KB, 1,05 ml Eisenlösung, 4,18 ml Chromlösung und 15,7 ml Cobaltlösung unter Rühren für 30 Minuten vermischt und anschließend zehn Tage bei Raumtemperatur vorgetrocknet und bei 50°C sieben Tage zum Gelieren gebracht. Anschließend wurde das so entstandene dunkelrote Gel nach dem oben angegebenen Programm kalziniert und ein schwarzes Pulver erhalten.

3.2.4.2. Propionsäure-Route^[135]

Die Propionsäure-Route basiert auf folgenden molaren Verhältnissen:

$$n \text{ Metallsalz} : 3 n \text{ Komplexbildner} : 29 n \text{ Methanol} : 0,02 n \text{ Propionsäure}$$

Zur Synthese wurden 1 M methanolischen Stammlösungen der Präkursorsalzen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und des Komplexbildners 4-Hydroxy-4-methyl-pentanon wie in Kap. 3.2.4.1 verwendet. Zusätzlich wurde Propionsäure zugefügt, da durch die Säure die Hydrolysegeschwindigkeit des Sol-Gel-Prozesses erhöht wird. Die Stammlösungen, die Säure und Komplexbildner wurden im entsprechenden molaren Verhältnis zusammengeführt, wobei zuerst der Komplexbildner und die Metallsalzstammlösung eine halbe Stunde vermischt wurden, dann die Propionsäure zugefügt und drei weitere Stunden homogenisiert wurde. Die Gelierung

erfolgte bei 50°C innerhalb von sechs Tagen. Diese Gele wurden nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

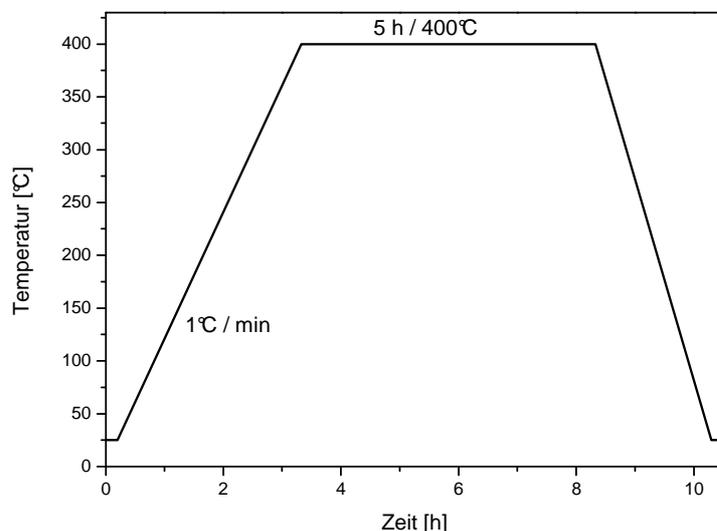


Abbildung 70: Temperaturprogramm der Propionsäure-Route

Die Synthesemethode wird am Beispiel von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ näher erläutert: Die Stammlösungen wurden analog zu Kapitel 3.2.4.1 hergestellt. In einem 50 ml Becherglas wurden 3,66 ml Methanol, 7,71 ml KB, 1,04 ml Eisenlösung, 3,12 ml Chromlösung und 16,6 ml Cobaltlösung unter Rühren für 30 Minuten vermischt. Diese dunkelrote Lösung wurde mit 31,1 µl Propionsäure versetzt und weitere drei Stunden gerührt. Nach einer 5tägigen Gelierungszeit wurde das dunkelrote Gel mit dem oben beschriebenen Temperaturprogramm kalziniert. Als Endprodukt wurde ein schwarzes und stark poröses Pulver erhalten.

3.2.4.3. Propionat-Route^[136]

Zur Synthese wurden Chrom(III)-propionat, Co(II)-propionat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und Isopropanol verwendet. Die Metallvorstufen, 4-Hydroxy-4-methyl-pentanone als Komplexbildner und Isopropanol wurden in folgendem molaren Verhältnis zusammengegeben und für die Dauer einer halben Stunde homogenisiert:

$$n \text{ Metallsalz} : 3 n \text{ Komplexbildner} : 50 n \text{ Isopropanol}$$

Die Reaktionsmischung wurde fünf Tage bei Raumtemperatur eingeengt und anschließend fünf weitere Tage bei 50°C zum Gelieren gebracht. Diese Gele wurden nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

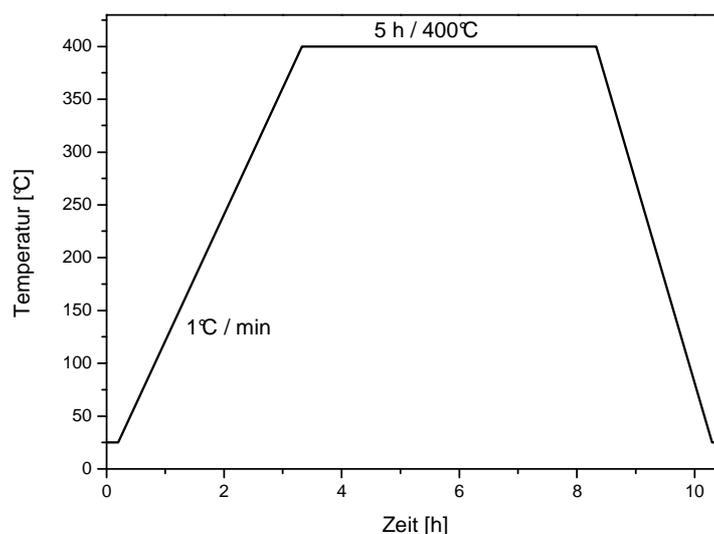


Abbildung 71: Temperaturprogramm der Propionat-Route

Die Propionat-Route wird am Beispiel von der Synthese von $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ beschrieben: 1,42 g Cr(III)-propionat und 3,22 g Co(II)-propionat wurden in 71 ml Isopropanol gelöst und anschließend im Becherglas mit 7,78 ml Komplexbildner versetzt. Diese Lösung wurde unter Rühren für 30 Minuten homogenisiert und anschließend fünf Tage bei Raumtemperatur eingengt und fünf Tage bei 50°C zum Gelieren gebracht. Zuletzt wurde das so entstandene dunkelrote Gel unter dem angegebenen Programm kalziniert es konnte ein schwarzes, stark voluminöses Pulver erhalten werden.

3.2.4.4. Acetat-Route^[137]

Zur Synthese wurden 0,25 M Stammlösungen von Fe(II)-acetat, Co(II)-acetat und Cr(III)-acetat in einem 1:1 Gemisch aus Isopropanol und Propionsäure angesetzt. Diese Route basiert auf folgenden molaren Verhältnissen:

$$n \text{ Metallsalz} : 6,5 n \text{ Isopropanol} : 6,7 n \text{ Propionsäure}$$

Diese Lösungen wurden in den entsprechenden molaren Verhältnissen zusammengefügt und nach einer Homogenisierung zwei Tage bei Raumtemperatur eingengt. Nach einer Gelierzeit von 19 Tagen bei 40°C wurden die entstandenen Gele nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

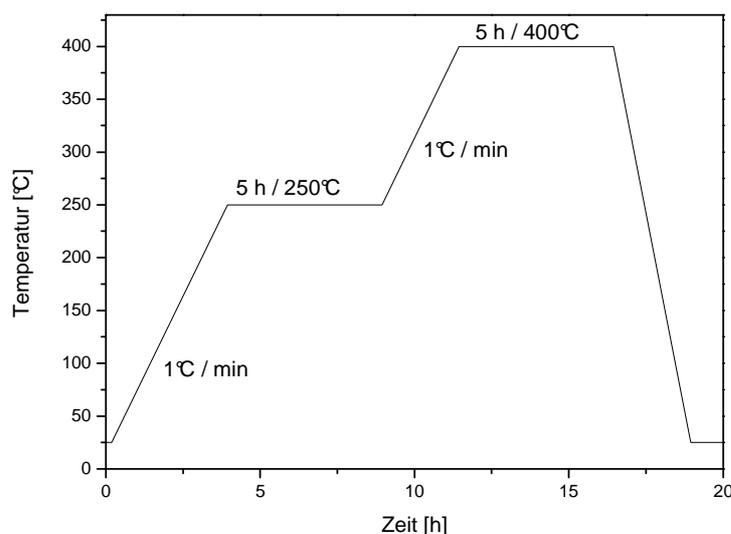


Abbildung 72: Temperaturprogramm der Acetat-Route

Die Synthesemethode wird am Beispiel von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ genauer beschrieben: 12,1 g Co(II)-acetat wurden in 195 ml, 392 mg Fe(II)-acetat wurden in 9 ml und 4,75 g Cr(III)-acetat wurden in 50,5 ml Isopropanol/Propionsäure (1:1 v/v) gelöst. In einem 100 ml Becherglas wurden 4,18 ml Eisenlösung, 16,7 ml Chromlösung und 62,7 ml Cobaltlösung unter Rühren für 30 Minuten vermischt und anschließend zwei Tage bei Raumtemperatur eingengt und bei 40°C 19 Tage zum Gelieren gebracht. Anschließend wurde das so entstandene dunkelrote Gel unter dem angegebenen Programm kalziniert. Es entstand ein schwarzes, stark voluminöses Pulver.

3.2.4.5. Epoxid-Route^[138]

Die Epoxid-Route basiert auf folgenden molaren Verhältnissen:



Als Stammlösungen wurden 1 M Lösungen der Metallchloride ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und FeCl_3) in Ethanol verwendet. Die Metallsalzlösungen wurden im entsprechenden Zusammensetzungsverhältnis vorgelegt und das Propylenoxid wurde langsam unter Rühren mittels eines Tropftrichters zugefügt. Dabei wurde die Temperatur der Lösung mit Hilfe eines Eisbades unter Raumtemperatur gehalten. Die Gelierung erfolgte während des Erwärmens auf Raumtemperatur. Das Gel mit dem Überstand an Ethanol wurde einen Tag ruhen gelassen, danach wurde der ethanolische Überstand abdekantiert und durch frisches

Ethanol ersetzt. Das Gel wurde nochmals 24 h stehen gelassen, danach wurde das Ethanol abgetrennt und das Gel nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

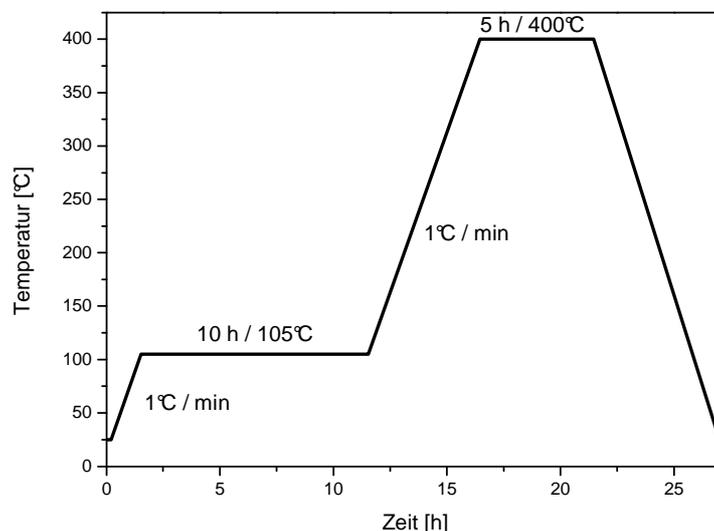


Abbildung 73: Temperaturprogramm der Epoxid-Route

Die Synthesemethode wird am Beispiel von $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ beschrieben: 3,74 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,40 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 22 ml Ethanol gelöst und anschließend in einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung wurden 14,7 ml Propylenoxid unter Rühren zugetropft. Nach abgeschlossener Zugabe des Epoxides und der Entfernung des Eisbades gelierte die Lösung innerhalb weniger Minuten. Das Gel mit dem Überstand an Ethanol wurde einen Tag ruhen gelassen, danach wurde der ethanolische Überstand entfernt und durch frisches Ethanol ersetzt. Das Gel wurde nochmals 24 h stehen gelassen, danach wurde das Ethanol abgetrennt und das Gel kalziniert. Das Endprodukt war ein schwarzes, stark voluminöses Pulver.

3.2.4.6. Essigsäure-Route^[139]

Zur Synthese wurden 2,5 M ethanolische Stammlösungen von Cr(III)-nitrat, Co(II)-nitrat und Fe(II)-nitrat hergestellt. Die Stammlösungen, Wasser, Essigsäure sowie weiteres Ethanol wurden in folgendem molaren Verhältnis zusammengegeben und für die Dauer einer halben Stunde gemischt:

n Metallsalz : 7 n Ethanol : 10 n Wasser : 2 n Essigsäure

Die Reaktionsmischung wurde fünf Tage bei Raumtemperatur eingeeignet und anschließend fünf weitere Tage bei 50°C zum Gelieren gebracht. Diese Gele wurden nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

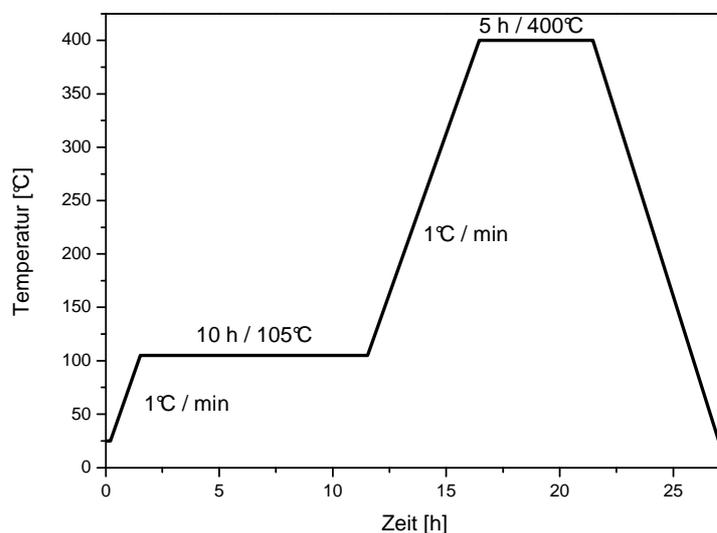


Abbildung 74: Temperaturprogramm Essigsäure-Route

Die Sol-Gel-Methode nach der Essigsäure-Route wird am Beispiel von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ erklärt: 1,67 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 423 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 4,56 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 8,36 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3,77 ml Wasser, 172 μl Ethanol und 5,23 ml Essigsäure hinzugefügt und anschließend 2 h durch Rühren homogenisiert. Die Reaktionsmischung wurde für fünf Tage bei Raumtemperatur eingeeignet und fünf Tage bei 50°C zum Gelieren gebracht. Das so entstandene dunkelrote Gel wurde abschließend unter dem angegebenen Programm kalziniert und ein schwarzes, stark voluminöses Pulver wurde als Katalysatormaterial erhalten.

3.2.4.7. Salzsäure-Route^[140]

Die Salzsäure-Route basiert auf folgenden molaren Verhältnissen:

$$n \text{ Metallsalz} : 3 n \text{ Ethanol} : 2 n \text{ Wasser} : 0,35 n \text{ Salzsäure}$$

Zur Synthese wurden $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingewogen und in den entsprechenden Mengen Ethanol und Wasser gelöst. Als Zusatz wurde 37%ige Salzsäure unter Rühren zugefügt und die Mischung für eine Stunde homogenisiert. Die Gelierung erfolgte bei 50°C innerhalb von 19 Tagen und anschließend wurde das Gel für 5 h bei 400°C mit einer Aufheizrate von 1°C/min kalziniert.

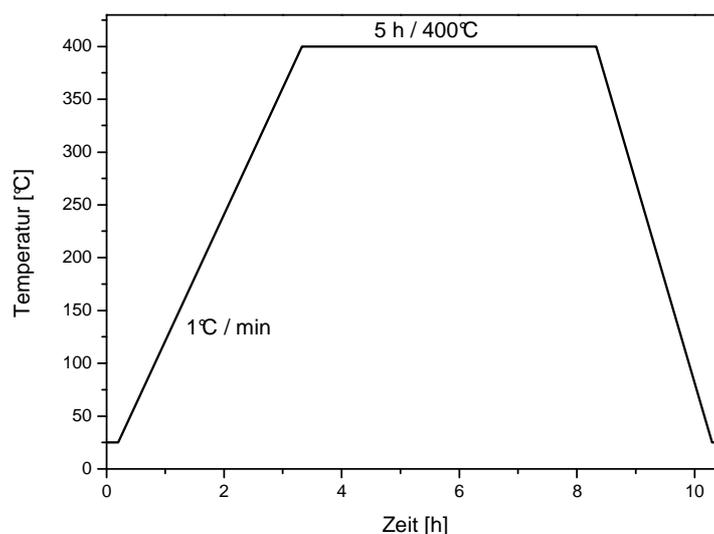


Abbildung 75: Temperaturprogramm der Salzsäure-Route

Die Synthese nach der Salzsäure-Route wird beispielhaft durch die Synthese von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ beschrieben: 1,25 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 420 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 4,84 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 3,64 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 32,0 μl Wasser und 721 μl Salzsäure hinzugefügt und anschließend eine Stunde durch Rühren homogenisiert. Die Reaktionsmischung wurde für 19 Tage bei 50°C zum Gelieren gebracht. Abschließend wurde das so entstandene dunkelrote Gel für 5 h bei 400°C kalziniert. Das erhaltene schwarze Pulver war wenig voluminös.

3.2.4.8. Zitronensäure-Route^[141]

Die Zitronensäure-Route basiert auf folgenden molaren Verhältnissen:

$$n \text{ Metallsalz} : 10 n \text{ Zitronensäure} : 5 n \text{ Wasser}$$

Zur Synthese wurden $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingewogen und zu einer 1 M Lösung mit Wasser versetzt. Als Zusatz wurde die Zitronensäure unter Rühren zugefügt und die fertige Mischung am Rotationsverdampfer für eine Stunde bei einem Druck von 55 mbar bei einer Wasserbadtemperatur von 40°C eingengt. Die Gelierung erfolgte bei 65°C innerhalb von wenigen Stunden und anschließend wurden die Gele unter folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

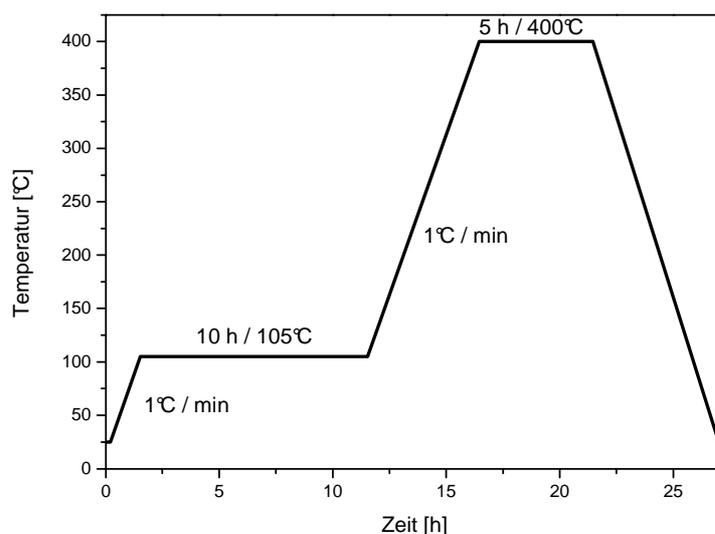


Abbildung 76: Temperaturprogramm der Zitronensäure-Route

Zu Erklärung der Synthesemethode wird die Synthese von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ beschrieben: 4,18 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,05 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 15,7 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 187 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 4,43 g Zitronensäure hinzugefügt und anschließend eine Stunde bei 40°C am Rotationsverdampfer eingedunstet, wobei ein Druck von 55 mbar angelegt wurde. Die Reaktionsmischung wurde bei 65°C zum Gelieren gebracht. Das entstandene rote Gel wurde nach obigem Temperaturprogramm kalziniert und ein stark schwarzes Pulver wurde erhalten.

3.2.4.9. Methacrylsäureamid-Route ohne Komplexbildner^[142]

Zur Synthese wurden 0,5 M wässrige Stammlösungen von Cr(III)-nitrat, Co(II)-nitrat und Fe(II)-nitrat hergestellt. Methacrylsäureamid, *N,N'*-Methylenbisacrylamid und die Stammlösungen wurden in folgendem molaren Verhältnis zusammengegeben und für die Dauer einer halben Stunde gemischt:

n Metallsalz : 8 n Methacrylsäureamid : 1,2 n *N,N'*-Methylenbisacrylamid : 120 n Wasser

Zu der Reaktionsmischung wurde eine Spatelspitze DBPO als Radikalstarter gegeben, zum Starten der Reaktion wurde die Lösung auf 80°C erhitzt. Im Falle der Eisen-freien Probe erfolgte die Gelierung nach wenigen Minuten, während die Gelbildung der Eisen-haltigen Proben nach mehreren Stunden nicht eintrat, sodass sie verworfen wurden. Das entstandene Gel wurde nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

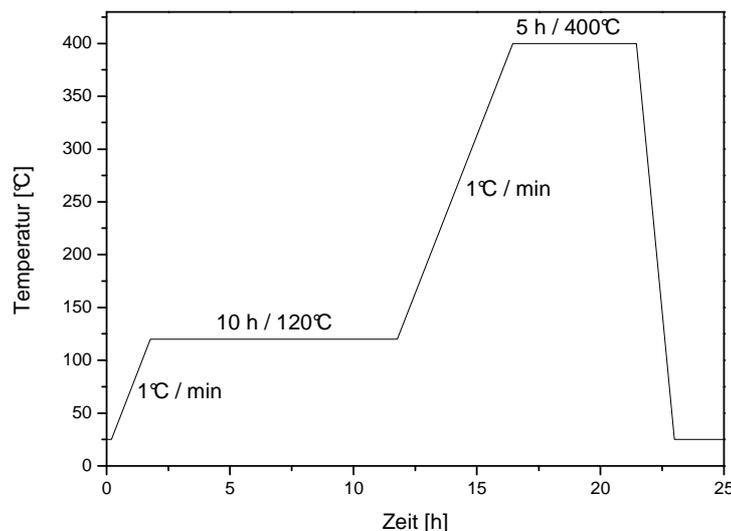


Abbildung 77: Temperaturprogramm Methacrylsäureamid-Route ohne Komplexbildner

Diese Synthesemethode wird beispielhaft an der Synthese von $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ beschrieben: 2,10 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und 4,58 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 42,0 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 13,7 g (161 mmol) Methacrylsäureamid und 3,70 g (24,0 mmol) *N,N'*-Methylenbisacrylamid hinzugefügt und anschließend 30 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 80°C erhitzt und zum Starten der Polymerisation eine Spatelspitze DBPO hinzugegeben. Das rotviolette Gel wurde unter dem angegebenen Programm kalziniert und ein schwarzes stark voluminöses Pulver wurde erhalten.

3.2.4.10. Methacrylsäureamid-Route mit Komplexbildner

Zur Synthese wurden 0,5 M wässrige Stammlösungen von Cr(III)-nitrat, Co(II)-nitrat und Fe(II)-nitrat und eine 0,8 M ammoniakalische EDTA-Lösung hergestellt. Die Metallsalz-Stammlösungen wurden erst mit der EDTA-Lösung versetzt, um die Metallionen zu komplexieren, anschließend wurden Methacrylsäureamid und *N,N'*-Methylenbisacrylamid in folgendem molaren Verhältnis zusammengegeben und für die Dauer einer halben Stunde gemischt:

n Metallsalz : 8 n Methacrylsäureamid : 1,2 n *N,N'*-Methylenbisacrylamid : 1,2 n EDTA :
190 n Wasser : 7 n Ammoniak

Die Reaktionsmischung wurde (analog zu 3.2.4.9.) mit einer Spatelspitze DBPO als Radikalstarter versetzt. Zum Starten der Reaktion wurde die Lösung auf 80°C erhitzt. Die

Gelierung erfolgte innerhalb weniger Sekunden. Die entstandenen Gele wurden nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

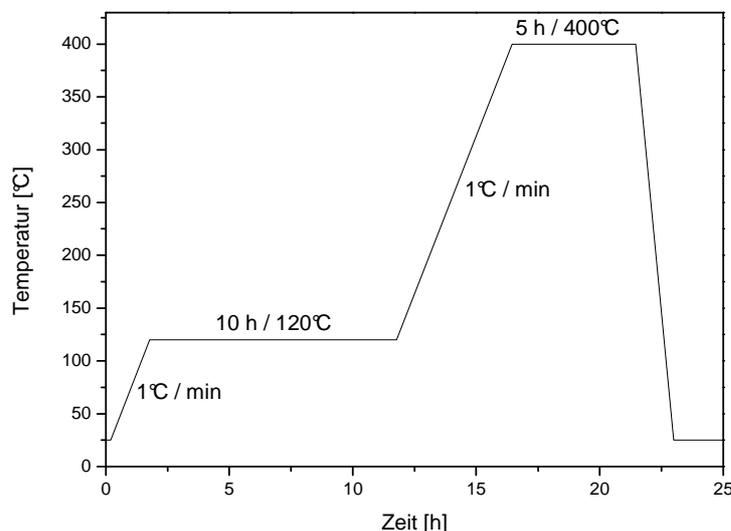


Abbildung 78: Temperaturprogramm der Methacrylsäureamid-Route mit Komplexbildner

Die Synthesemethode wird am Beispiel von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ erläutert: 1,67 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 423 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 4,56 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 42,0 ml Wasser gelöst. 7,03 g H_4EDTA wurden in 30 ml einer 12,5%igen wässrigen Ammoniaklösung gelöst und mit der Metallsalzlösung versetzt. Zu dieser Lösung wurden 13,7 g Methacrylsäureamid und 3,70 g *N,N*'-Methylenbisacrylamid hinzugefügt und anschließend 30 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 80°C erhitzt und zum Starten der Polymerisation eine Spatelspitze DBPO hinzugegeben. Das rotviolette Gel wurde unter dem angegebenen Programm kalziniert und ein schwarzes, stark voluminöses Pulver konnte erhalten werden.

3.2.4.11. Pechini-Route^[143]

Zur Synthese der aktiven Zusammensetzungen wurden in der Pechini-Route Cr(III)-nitrat, Co(II)-nitrat, Fe(II)-nitrat und Zitronensäure eingewogen und mit möglichst wenig Wasser bei 50°C gelöst, mit Ethylenglykol versetzt und für eine halbe Stunde vermischt. Die Komponenten wurden in folgendem molaren Verhältnis eingesetzt:

$$n \text{ Metallsalz} : 2 n \text{ Zitronensäure} : 4 n \text{ Ethylenglykol}$$

Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde auf 80°C erhitzt und anschließend alle 30 min um 10°C erhöht, bis die Gelierung eintrat. Die entstandenen Gele wurden nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

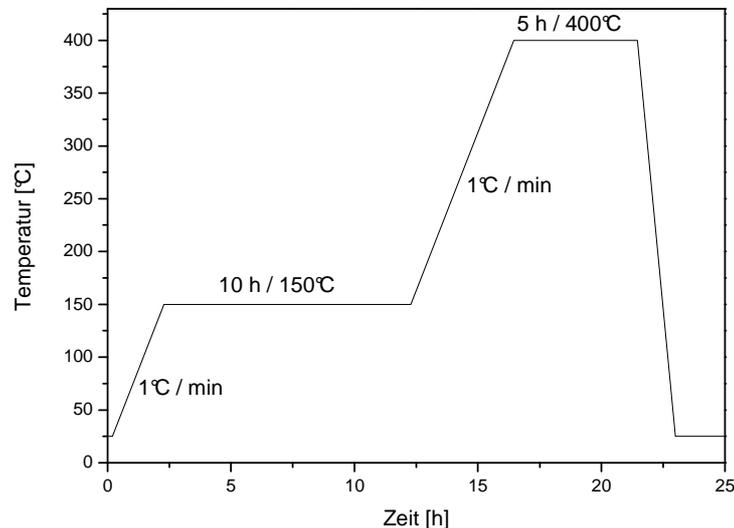


Abbildung 79: Temperaturprogramm der Pechini-Route

Die Synthese von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ soll das experimentelle Verfahren der Pechini-Route erklären: 1,67 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 423 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 4,56 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 8,03 g Zitronensäure in 10 ml Wasser bei 50°C gelöst. Zu dieser Lösung wurden 4,68 ml Ethylenglykol hinzugefügt und anschließend 30 min durch Rühren homogenisiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 80°C erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur auf 100°C in 10°C-Schritten erhöht bis die Gelierung eintrat. Das erhaltene dunkelrote Gel wurde unter dem angegebenen Programm kalziniert und es entstand ein schwarzes, stark voluminöses Pulver

3.2.5. Synthese durch Fällungen

Die drei aktivsten Materialien, $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$, wurde versucht durch Fällungsmethoden herzustellen. Die Fällung wurde als vollständig betrachtet, sobald die Lösungen der farbigen Metallsalze mit dem Auge betrachtet komplett entfärbt waren. Unvollständige Fällungen wurden nicht weiter aufgearbeitet.

3.2.5.1. Fällung mit Ammoniumoxalat

Das Fällungsreagenz Ammoniumoxalat und die Metallnitrate wurden in Wasser gelöst. Die Metallsalzlösungen (1,00 M) wurden zur Ammoniumoxalat-Lösung (0,67 M) zugetropft. Es

konnten Niederschläge erhalten werden, aber die Fällungen waren in allen Beispielen nicht vollständig, da die überstehenden Lösungen intensiv gefärbt blieben.

3.2.5.2. Fällung mit Ammoniak bei pH 9

Es wurde konz. Ammoniak mit Wasser auf einen pH-Wert von 9 verdünnt und die Metallnitratre in Wasser gelöst. In 500 ml der alkalischen Ammoniak-Lösung wurden die Metallsalzlösungen (0,10 M) langsam zugetropft. Um den pH-Wert konstant zu halten wurde er durch eine pH-Elektrode kontrolliert und Ammoniak entsprechend zugegeben. Es bildeten sich sehr feine Niederschläge, während die Lösungen sich komplett entfärbten. Die abfiltrierten Niederschläge wurden für 5 h bei 400°C kalziniert.

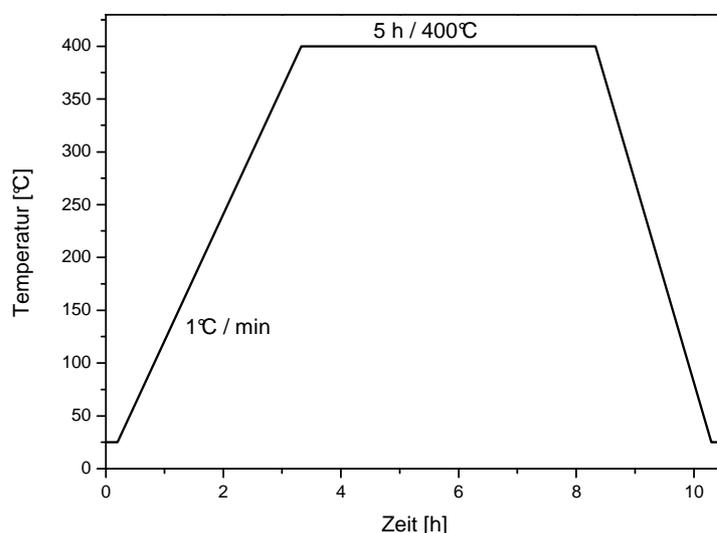


Abbildung 80: Temperaturprogramm der Fällungsreaktion mit Ammoniak (pH = 9)

Die Synthese von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ soll als Beispiel für die Fällungsmethode mit Ammoniak bei einem konstanten pH-Wert von 9 dienen: 423 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1,25 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 4,85 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 208 ml Wasser gelöst und homogenisiert. Diese Lösung wurde langsam zu 500 ml der Ammoniak-Lösung (pH = 9) zugetropft, während gleichzeitig der pH-Wert mit konz. Ammoniak konstant bei 9 gehalten wurde. Der grünbraune Niederschlag wurde abfiltriert und für 5 h bei 400°C kalziniert, wonach das Endprodukt als schwarzes Pulver erhalten werden konnte.

3.2.5.3. Fällung mit Kaliumhydroxid

Zu einer Kaliumhydroxid-Lösung (1,0 M) wurde eine Lösung (1,0 M) der Metallnitratre in Wasser zugetropft. Die entstandenen Niederschläge wurden von den entfärbten Lösungen

abfiltriert und anschließend mit entionisiertem Wasser gewaschen. Zuletzt wurden die Niederschläge für 5 h bei 400°C kalziniert.

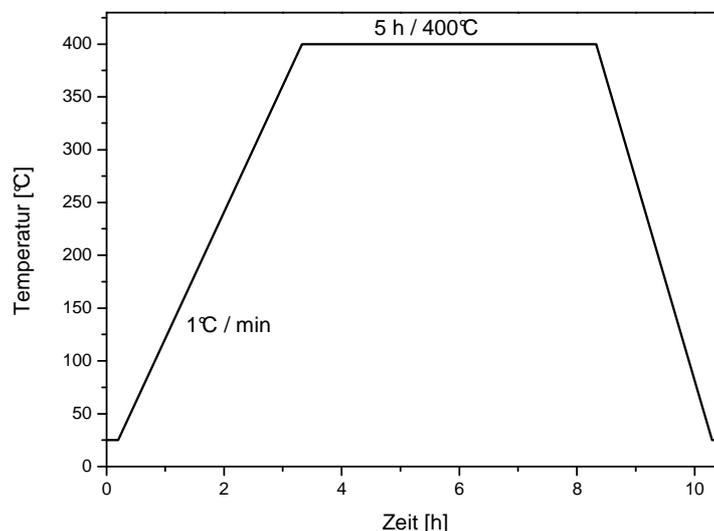


Abbildung 81: Temperaturprogramm der Fällungsreaktion mit Kaliumhydroxid

Am Beispiel von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}$ soll die Fällungssynthese mit Kaliumhydroxid beschrieben werden. 423 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1,65 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 4,55 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 208 ml Wasser gelöst und anschließend durch Rühren homogenisiert. Der entstandene grün-braune Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und abschließend für 5 h bei 400°C kalziniert. Es entstand ein schwarzes voluminöses Pulver.

3.2.5.4. Fällung mit Urotropin

1 M Lösungen der Mischungen der Metallnitrate wurden angesetzt und zu 50 ml einer 10%igen Urotropinlösung in der Hitze zugetropft. Es entstanden farbige Niederschläge, aber da die Lösungen intensiv gefärbt blieben, konnte von nicht quantitativen Fällungen ausgegangen werden.

3.2.5.5. Fällungen mit konzentriertem Ammoniak

Es wurden drei Lösungen (1 M) der Metallnitrate in Wasser hergestellt, welche in konz. Ammoniak ausgefällt wurden. Von nicht quantitativen Fällungen konnte ausgegangen werden, da jede der überstehenden Lösung durch Komplexbildung intensiv gefärbt blieb.

3.2.5.6. Fällungen mit Ammoniumcarbonat

1 M Lösungen der Mischungen der Metallnitrats wurden angesetzt und zu 60 ml einer 1 M wässrigen Ammoniumcarbonat-Lösung zugetropft. Es entstanden farbige Niederschläge, aber da die Lösungen intensiv gefärbt blieben, schienen die Fällungen nicht quantitativ verlaufen zu sein.

3.2.6. Synthese durch Imprägnierungen



Abbildung 82: Entwickelte Methode zur parallelisierten Imprägnierung

Die Imprägnierungen wurden nach dem „incipient wetness“-Prinzip durchgeführt. Um Zeit und Kosten zu sparen, wurde eine Möglichkeit entwickelt mehrere Proben gleichzeitig imprägnieren zu können. Hierbei wurde der Träger mit der vorher ermittelten Menge an wässriger Metallsalz-Lösung in ein 20 ml Schnappdeckelglas gegeben. Diese wurden mit dem dazugehörigen Deckel verschlossen, welcher mit einer Kanüle und dem dazu entwickelten Abstandshalter durchbohrt wurde. Durch den Abstandshalter wurde gewährleistet, dass ein Abrutschen der Kanüle in das Reaktionsgemisch ausgeschlossen werden konnte, um so ein Verstopfen der Kanüle zu verhindern. Die so präparierten Schnappdeckelgläser wurden in einen abgeflachten Rundkolben positioniert und mit Zellstoff fixiert (Abbildung 82). Anschließend wurde der Rundkolben an einen Rotationsverdampfer angeschlossen und in ein 50°C warmes Heizbad getaucht. Der Druck wurde bei einer konstanten Rotationsgeschwindigkeit von 100 rpm stufenweise bis 15 mbar abgesenkt. Die Proben wurden bis zur vollständigen Entfernung des Wassers auf diese Weise behandelt. Anschließend wurden die Proben nach folgendem Programm kalziniert:

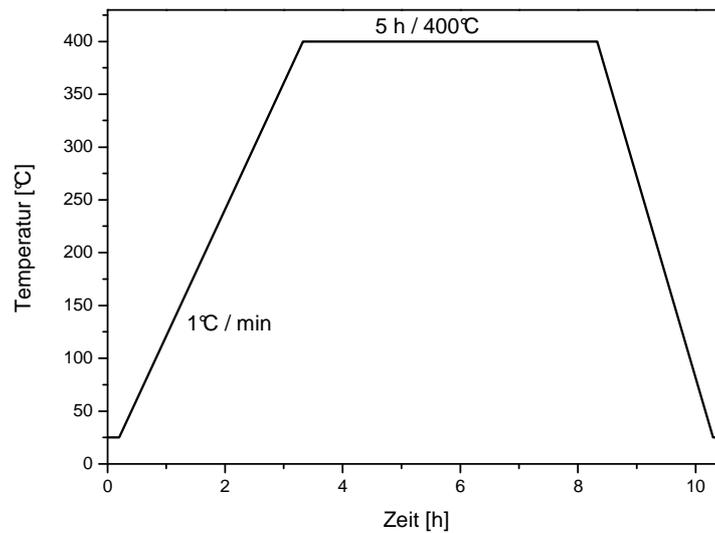


Abbildung 83: Ofenprogramm Imprägnierungen

3.2.6.1. Imprägnierung auf Co_3O_4

Für die „incipient wetness“-Methode wurde mittels Titration die Aufnahmefähigkeit des über Sol-Gel hergestellten Co_3O_4 von Wasser ermittelt. 1,00 g des Cobaltoxidträgers konnte 900 μl Wasser aufnehmen. Es wurden die drei aktiven Zusammensetzungen $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ durch Imprägnation von Co_3O_4 mit den entsprechenden Mengen an Fe- und Cr-Salzen synthetisiert.

Die Synthese wird am Beispiel der Herstellung von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ beschrieben, wobei Cobalt zuerst mit Chrom und anschließend mit Eisen imprägniert wurde: 336 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 1,33 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in jeweils 900 μl entionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurde 1,00 g des Co_3O_4 mit der Chromnitratlösung versetzt und diesem Gemisch das Wasser am Rotationsverdampfer entzogen. Das mit Chromnitrat imprägnierte Cobaltoxid wurde im zweiten Schritt mit der Eisennitratlösung versetzt und das Wasser wiederum im Unterdruck entfernt. Das Material wurde nach dem oben genannten Programm getempert. In diesem Fall wurde angenommen, dass sich das Porenvolumen für die Zweitimprägnation durch die Erstimprägnation nicht merklich reduziert hat.

3.2.6.2. Imprägnierung auf verschiedene Supportmaterialien

Zunächst wurden die Wasseraufnahmekapazitäten der verschiedenen Trägermaterialien mittels Titration bestimmt (Tabelle 39). Anschließend wurde die aktive Zusammensetzung $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ auf die verschiedenen Trägermaterialien mittels einer Präkursorlösung, welche alle drei Metallionen im entsprechenden Verhältnis enthielt, imprägniert. Es wurden Materialien mit 10 Mol% der katalytisch aktiven Phase hergestellt.

Tabelle 39: Wasseraufnahmekapazität der Träger

Trägermaterial	Wasseraufnahmekapazität [μl]
SiO_2	390
TiO_2	400
Al_2O_3	800
CeO_2 60m ² /g	2000
CeO_2 90m ² /g	1600
ZrO_2	2300

Die Synthese wird am Beispiel von $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ auf TiO_2 erklärt: Es wurden 25,0 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 292 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 79,0 mg $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 400 μl entionisiertem Wasser gelöst, mit 1,00 g TiO_2 in einem 20 ml Schnappdeckelglas versetzt und anschließend im Unterdruck das Wasser entzogen. Dieses Material wurde abschließend nach dem oben genannten Programm kalziniert.

3.2.7. Sol-Gel-Synthese auf Trägermaterialien

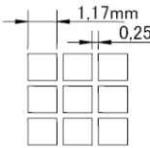
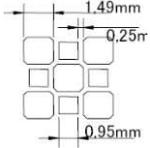
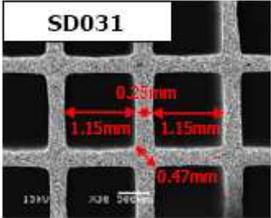
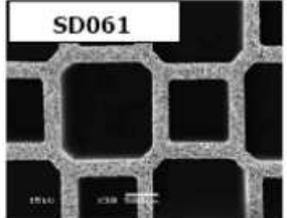
Um die katalytisch aktive Phase auf verschiedenen Trägermaterialien zu synthetisieren, wurde das Sol-Gel-Rezept aus Kap. 3.2.2. verwendet. Vor der Gelierung wurde festes Trägermaterial (ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 und TiO_2) in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 oder 3:1 zur theoretisch berechneten Menge an Metallsalz für das CoCr-Mischoxid zugegeben. Das Kalzinieren wurde analog zu Kap. 3.2.2. durchgeführt.

Am Beispiel von $\text{Co}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}\text{O}_x$ auf Zirkon im Gewichtsverhältnis 1:1 wird die Synthese im Detail beschrieben: 2,84 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1,30 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in 20 ml Ethylenglykol-Wasser-Gemisch gelöst und zu dieser Lösung wurden, nach einer Homogenisierung von einer Stunde, 3,62 ml konz. HNO_3 zugefügt. Nach einer weiteren Rührzeit von 60 Minuten wurde 1,00 g Zirkondioxid zugefügt und anschließend wurde das Material nach dem Temperaturprogramm aus Kap. 3.2.2. kalziniert. Es entstand ein grauer Feststoff.

3.2.8. Katalytische Beschichtung von Bohrkernen und Partikelfiltern

Die katalytischen Beschichtungen wurden von der hte AG, Heidelberg durchgeführt. Hierzu wurde das Numbering-up Material (Kap. 3.2.2) für die Bohrkern und das Scale-up Material (Kap. 3.2.3) für Partikelfilter verwendet. Es wurden zwei verschiedene Partikelfilter (SD031 und SD061) mit aktiven Materialien beschichtet, deren technischen Angaben in Tabelle 40 angegeben sind. Weder die genaue Beschichtungsrezeptur noch die Arbeitsweise sind aus Verschwiegenheitsgründen von der hte AG bekannt gegeben worden. Es handelt sich hierbei aber um eine Standard-Rezeptur, die nicht weiter optimiert wurde. Als Washcoat-Beladung wurden 40 g/l (12 g/l Katalysatormaterial und 28 g/l Aluminium-oxid) gewählt. Nach der Trocknung wurden die Materialien bei 400°C für 2 h unter stehender Luft kalziniert und für die Ruß-Aufbringung benutzt. Dabei wurde für jeden Rußabbrandtest 75,0 mg Ruß (P90 der Fa. Evonik-Degussa) in die Kanäle der Bohrkern eingebracht, während die Partikelfilter ohne Ruß zur Testung direkt an die Eberspächer GmbH & Co. KG gesendet wurden.

Tabelle 40: Charakteristika der verwendeten Filtergeometrien

Filterbezeichnung	SD031	SD061
Abmessungen	Φ 5.66“ x 6“	Φ 5.66“ x 6“
Porosität [%]	42	45
Porendurchmesser [μ m]	11	15
Zelldichte [mil/cpsi]	10/300	10/300
Wandstärke [mm]	0,40	0,25
Filterdichte [kg/l]	0,83	0,66
Zellstruktur		
Porenstruktur		

Die thermische Alterung der einzelnen Filter erfolgte über ein Thermoschockverfahren bei der Eberspächer GmbH & Co. KG. Für mindestens 200 h wurden die Filter im 10 min Wechsel mit Vollast und Leerlauf behandelt. Die Temperatur bei Vollast lag bei etwa 680°C während die Temperatur im Leerlauf auf 100°C sank.

3.3. Katalysatormessungen

3.3.1. Hochdurchsatzmessungen

Die Materialien, deren Synthese in Kapitel 3.2.1. beschrieben ist, wurden mit Ruß nach der Methode aus Kapitel 3.1.5. vermischt. Diese Mischungen wurden in den ersten zwei Generationen mittels emissivitätskorrigierter Infrarot-Thermographie und in der dritten Generation mit schnellen, sequentiellen, thermogravimetrischen Messungen untersucht.

3.3.1.1. Emissivitätskorrigierte Infrarot-Thermographie (ecIRT)

Mittels ecIRT können katalytische Aktivitäten von Materialien parallel detektiert werden. Abbildung 84 zeigt eine schematische Abbildung des IR-Reaktors. Generell wurden sämtliche Komponenten (Gasversorgung, Temperaturregelung und IR-Kamera) gemäß einer individuell generierten Sequenz über die Steuerungssoftware *IRTestRig* eingestellt.^[144] Der Fluss der Gase wurden über eine Reihe von Massendurchflussreglern des Typs Mass-Flo (Fa. MKS) mit einer Steuereinheit des Typs 647 B (Fa. MKS) kontrolliert. Die mit Ruß vermischten Materialien wurden manuell (Belegungspläne siehe Kapitel 6.5.) in die Vertiefungen einer Schieferbibliothek transferiert.

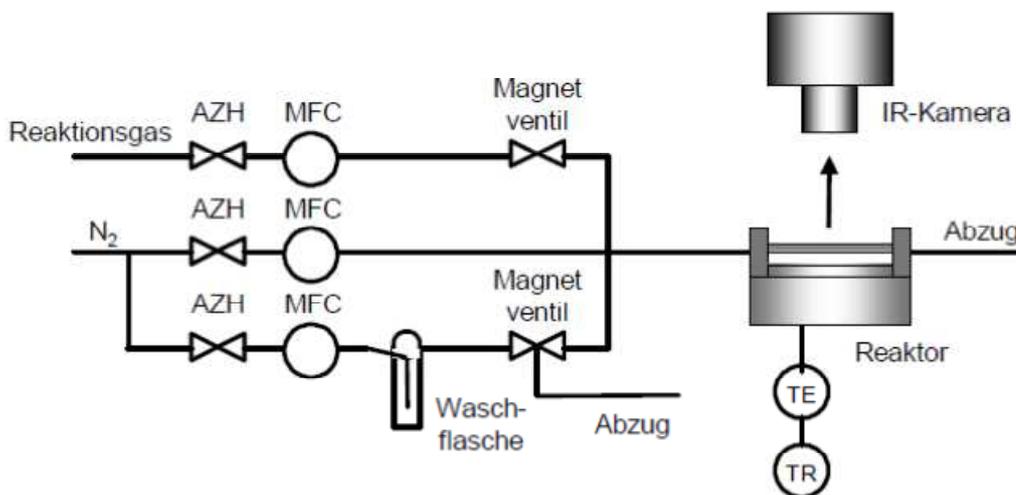


Abbildung 84: Schematische Darstellung des Aufbaus der Versuchsanlage (TE: Thermoelement; TR: Thermoregler; MFC: Massedurchflussregler; AZH: Auf-Zu-Hahn).^[145]

Diese Bibliothek wurde in einen beheizbaren Reaktorblock eingesetzt und mit einer Saphirscheibe, die im verwendeten Spektralbereich nahezu vollständig IR-durchlässig ist, sowie Graphitdichtungen beidseitig dieser Scheibe verschlossen, sodass eine Reaktionsgasatmosphäre zwischen Schieferbibliothek und Saphirplatte eingestellt werden konnte. Die Temperaturreglung erfolgte über ein Thermoelement und einen Jumo dTron 16.1 Temperaturregler. Die Begasung im Reaktor erfolgte radial von außen nach innen. Die Erfassung der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen erfolgte durch eine IR-Kamera des Typs PtSi 600 (Fa. Thermosensorik), die mit einem 640*480 PtSi-FPA-Detektor ausgerüstet ist.

Für einen typischen Hochdurchsatztest wurde die befüllte Schieferbibliothek in den Reaktor eingebaut und mit den Graphitringen und der Saphirplatte abgedichtet. Nach erfolgreichem Dichtigkeitstest wurde eine 6-Punkt Temperaturkalibrierung durchgeführt, um die Emisivität der einzelnen Elemente korrigieren zu können. Diese erfolgte in einem Temperaturfenster von 10°C (Messtemperatur - 4°C bis Messtemperatur + 6°C) um die Messtemperatur (Generation 1: 350°C, Generation 2 (Composition-Spread): 350°C und Generation 2 (verfeinerter Composition-Spread): 400°C) unter einem Gasfluss von 100 ml/min Stickstoff. Anschließend wurde der Reaktionsgasstrom (Generation 1: 100 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂, Generation 2: 100 ml/min synthetische Luft) eingestellt und nach definierten Zeiten wurden die IR-Bilder aufgenommen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde wieder reiner Stickstoff mit einem Gasfluss von 100 ml/min eingestellt und das Hintergrundbild aufgenommen, welches von den Reaktionsbildern abgezogen wurde.

Die Auswertung der Bilder erfolgte durch die Software *IRTtestRig*, welche unter Einbeziehung der 6-Punkt-Kalibrierung und des Hintergrundbildes, die Temperaturveränderungen der einzelnen Materialien integriert. Die Visualisierung der einzelnen Messbilder erfolgte durch die Software *MPS* (Fa. Thermosensorik).

3.3.1.2. Schnelle, sequenzielle, thermogravimetrische Messungen



Abbildung 85: TGA/DSC 1 1600 großer Ofen

Die andere im Rahmen dieser Arbeit verwendete Hochdurchsatzscreening-Methode ist die schnelle, sequenzielle, Thermogravimetrie. Hierzu wurde eine TGA/DSC 1 1600 großer Ofen mit automatischem 34-Probenwechsler (Fa. Mettler-Toledo) verwendet. Mit den spezifischen Schmelztemperaturen von Indium, Zink, Aluminium und Gold wurde die Ofentemperaturkalibrierung durchgeführt. Die Waagenkalibration erfolgte durch ein Geräte-internes Kalibrationsprogramm. Das zu untersuchende Material wurde in einem Tiegel mit einem dazugehörigen leeren Referenztiegel auf einen Wägearm, der sich in einem beheizbaren Ofen befand, positioniert. Unter den Tiegeln befanden sich elektrische Kontakte die den Wärmestrom simultan zur Gewichtskurve aufnahmen. Die Waage befand sich in einem thermostatierten Wägeraum, der kontinuierlich mit Stickstoff gespült wurde, um Korrosionen durch über die Verbindung zum Ofen eindringendes Reaktivgas zu vermeiden. Das Reaktivgas, welches über Mass-Flow-Controller (Fa. Analyt) reguliert wurde, wurde durch die Reaktivgaskapillare direkt über die Probe geleitet. Nach Schließen des Ofens startete das vorher mit der Star^e-Software (Fa. Mettler Toledo) definierte Temperaturprogramm.

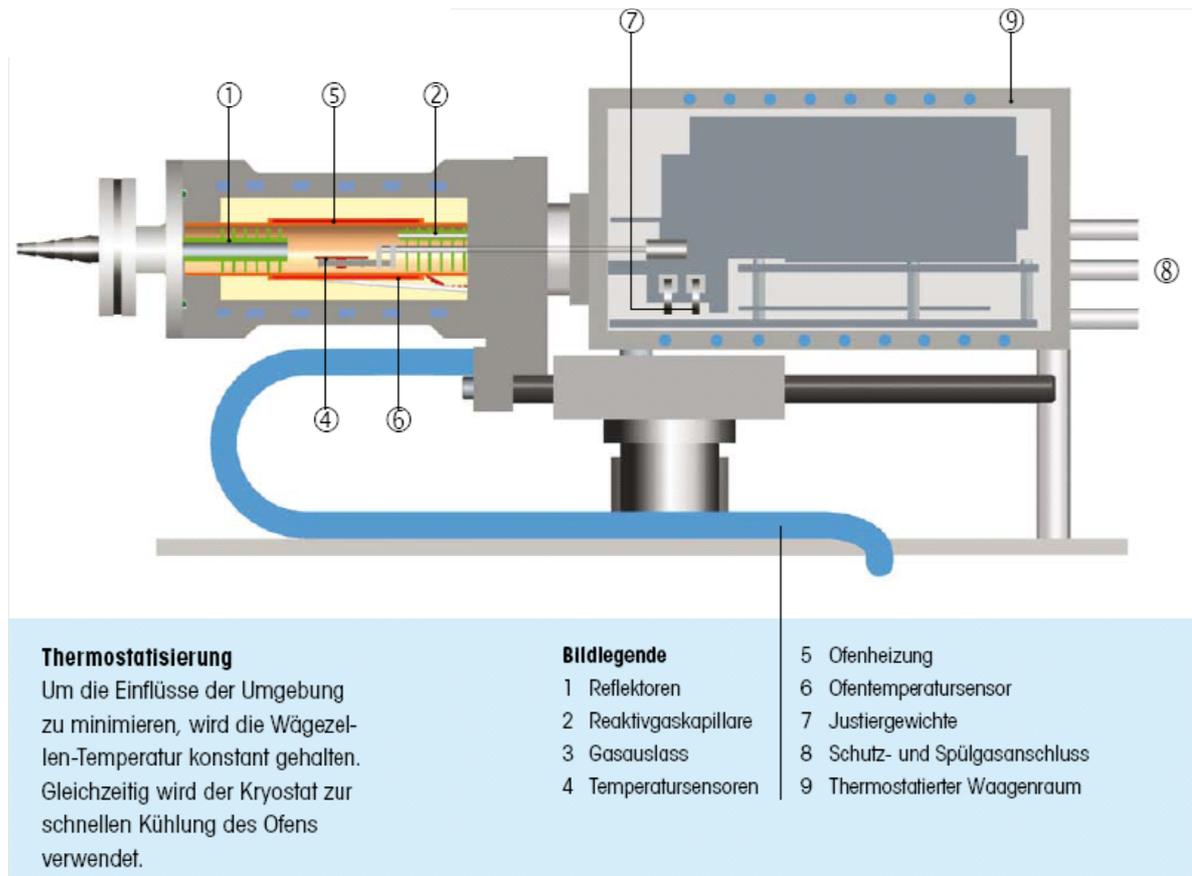


Abbildung 86: Schematischer Aufbau der TGA/DSC 1 1600 großer Ofen^[146]

Für das Hochdurchsatzscreening wurden etwa 10 mg der zu untersuchenden Proben mittels eines Teflontrichters in die Aluminiumoxid-Tiegel eingefüllt. Die Messungen wurden in einem Fluss von 50 ml/min des Gasgemisches 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan in N₂ und mit einem Heizprogramm von 25-800°C mit 20°C/min gegen einen leeren Al₂O₃-Tiegel vermessen. Eine Leermessung wurde zur Auftriebskorrektur von den Messkurven subtrahiert. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Star^c-Software durchgeführt.

3.3.2. Konventionelle Messungen

3.3.2.1. Konventionelle TGA/DSC Messungen

Die konventionellen TGA/DSC Messungen wurden mittels der TGA/DSC 1 1600 großer Ofen (Mettler Toledo) durchgeführt (Kapitel 3.2.1.2.). Es wurden circa 10 mg der im Hochdurchsatzscreening als aktiv identifizierten Materialien in einen Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und mit 2°C/min zwischen 25-700°C gegenüber einem leeren Aluminiumoxid-Tiegel als Referenz vermessen. Als Gasatmosphäre wurde eine strömende Gas Mischung aus 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan in N₂ mit einer Flussgeschwindigkeit von 50 ml/min gewählt. Die Aktivität der Materialien wurde

durch T_{50} -Werte nach ASTM D-3850^[147] mittels der Star^e-Software zwischen 150°C und 700°C bestimmt. Für die Wiederholungsmessungen ohne Schwefeldioxid wurde das Temperaturprogramm abgewandelt, um die Sintereffekte möglichst gering zu halten. So wurden die Materialien auf 450°C mit einer Heizrate von 2°C/min erwärmt und anschließend wurde die Temperatur für 3 h gehalten. Die Auswertung der T_{20} -Werte erfolgte wiederum nach ASTM D-3850 mittels der Star^e-Software zwischen 150°C und 450°C am Ende der Haltezeit. Für die Testung der Stabilität gegen Schwefeldioxid-Vergiftung wurde der Gasmischung 25 ppm SO₂ zugefügt und als Heizbereich wurden Temperaturen zwischen 25°C und 800°C wiederum mit 2°C/min gewählt. Die Auswertungen erfolgten auch nach ASTM D-3850 mit Hilfe der Star^e-Software, diesmal zwischen 150°C und 800°C.

3.3.2.2. Konventionelle Strömungsreaktor Messungen

Die konventionellen Strömungsreaktor Messungen wurden im Unterauftrag bei der hte AG von Frau Dr. O. Gerlach durchgeführt. Dazu wurden an der Universität die Proben mit Ruß (P90) nach der Methode aus Kapitel 3.1.4. vermischt und an die hte AG gesendet. Für Temperaturmessungen befanden sich im Innern des Doppelreaktorsystems zwei Thermoelemente, die im Reaktor vor bzw. nach der Probe positioniert wurden. Die Synthesegasmischung zur Testung der Proben bestand aus 8% O₂, 4% H₂O, 320 ppm CO, 50 ppm HC und 200 ppm NO in N₂. Die Synthesegasmischung wurde gesteuert durch einen Mass-Flow-Controllern (MFC) der Firma Brooks. Der Wasseranteil wurde mit einer HPLC-Pumpe der Firma Bischoff in einen Verdampfer überführt und gasförmig der Testgasmischung zugefügt. Die gesamte Reaktivgasmischung wurde mit 150 l/h über 300 g der ungesiebten Katalysator-Ruß-Mischung im Reaktor geleitet, was einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h⁻¹ entsprach. Mittels online Analytik wurde die Gasmischung auf CO, CO₂ und HC analysiert. Zur gleichen Zeit wurde mit einer definierten Temperaturrampe der Reaktor weiter aufgeheizt. Die Konzentrationsänderungen im Abstrom werden von der Analytik der Anlage erfasst. Es wurde die Konzentration von CO₂ und CO in Anhängigkeit von der Reaktionstemperatur gemessen. Für die Bewertung der Screeningergebnisse wurden die T_{20} -, T_{50} - und T_{80} -Werte für die CO₂-Bildung aus dem Ruß ermittelt. Die Bildung von CO als Nebenprodukt des Rußabbrandes, die an einigen Proben stattfand, wurde verfolgt aber nicht quantifiziert.

3.3.2.3. Messungen an beschichteten Bohrkernen

Die beschichteten Bohrkern wurden ebenfalls bei der hte AG in Heidelberg vermessen. Dazu wurden 75,0 mg P90 Ruß in die Kanäle der wie in Kapitel 3.2.8. beschichteten Bohrkern eingebracht und anschließend wurden diese in einem Reaktor zwischen 120 und 600°C mit 5°C/min vermessen. Für Temperaturmessungen befanden sich im Innern des Reaktors zwei Thermoelemente. Mit diesen wurde die Temperatur im Gasstrom vor der Probe und nach der Probe gemessen. Die Zusammensetzung der Synthesegasmischung zur Testung der Proben bestand wiederum aus 8% O₂, 4% H₂O, 320 ppm CO, 50 ppm HC und 200 ppm NO in N₂, während der Fluss auf 700 l/h erhöht wurde, um wiederum eine Raumgeschwindigkeit von 50000 h⁻¹ zu erreichen. Die Reaktionsführung und die Auswertung liefen analog zu Kapitel 3.3.2.2. ab.

3.3.2.4. Messungen in einem Motorteststand

Die wie in Kapitel 3.2.8. beschichteten Full-size-Dieselpartikelfilter wurden in einem Motorteststand bei Eberspächer GmbH & Co. KG von Frau S. Calvo Zueco vermessen. Die Funktionsuntersuchungen wurden an einem M57 D30 TÜ-Motor von BMW (6-Zylinder Common-Rail, Hubraum 3.0 l, EU 4-Abstimmung) durchgeführt (Abbildung 87). Der Filter wurde in Unterbodenposition eingebaut. Im Falle der kommerziellen Referenzfiltersysteme war in der Abgasanlage weiterhin ein Motor-naher Oxidationskatalysator (DOC) integriert.

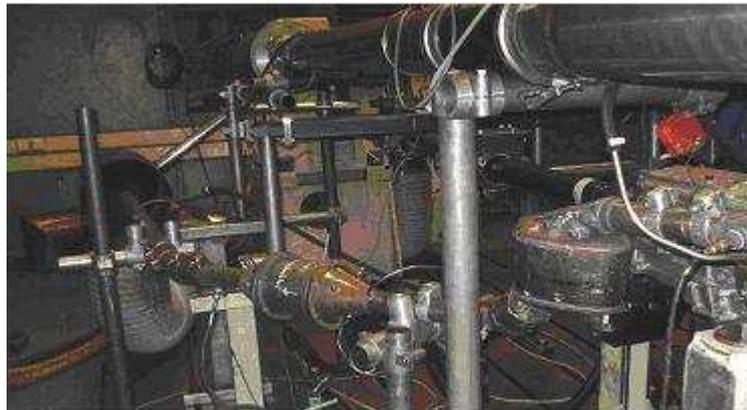


Abbildung 87: Aufbau des Motorteststandes (Fa. Eberspächer)

Zur Bestimmung des Rußeinflusses auf den Gegendruck wurde der Filter am Motorprüfstand mit dem in Abbildung 88 dargestellten Dauerlaufprogramm beladen. Dieses setzte sich aus drei verschiedenen Laststufen zusammen. Bei der Beladung wurde darauf geachtet, dass die Temperatur des Filters unter der CRT-Regenerationstemperatur von ca. 300 - 350°C blieb. So wurden die verschiedenen Filter mit etwa 8 g/l Ruß beladen.

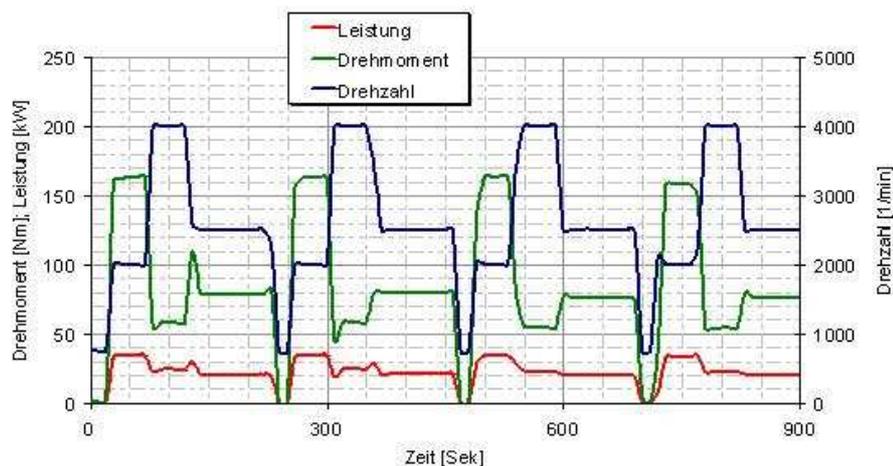


Abbildung 88: Leistungsprogramm für die Motorteststände

Durch Einstellungen von verschiedenen Lasten wurde der Dieselpartikelfilter in 50°C-Schritten von 150°C auf 650°C erhitzt. Vor und nach dem DPF wurde der Abgasdruck gemessen, dabei wurde der sogenannte „balance point“ bestimmt. Dieser Punkt beschreibt den Punkt, an dem der Abgasdruck vor dem DPF gleich dem Abgasdruck nach dem DPF ist. Dies ist der Punkt an dem die Menge an abgeschiedenem Ruß der Menge an umgesetztem Ruß entspricht. Für die Berechnung der Rußabbrandgeschwindigkeiten wurden die Abgasemissionen vor und nach dem Substrat ermittelt.

3.4. Charakterisierung der aktiven Materialien

3.4.1. Physisorptionsmessungen

Die Bestimmung der Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen erfolgte mittels der statisch-volumetrischen Messtechnik mit Stickstoff bei -196°C (Sorpromatic 1990, Fa. Carlo Erba). Dazu wurden die gesiebten Partikelfractionen der Größe zwischen 100 und 200 µm zunächst für 2 h bei 200°C im Hochvakuum ausgeheizt. Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Katalysatoren erfolgte auf der Basis der BET-Methode. Ein Teil der Messungen wurde von Herrn C. Thome durchgeführt.

3.4.2. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die RFA-Messungen wurden in einer Eagle II (Fa. Roenanalytik) durchgeführt. Hierzu wurden die Proben auf einer Plexiglasbibliothek positioniert, da Plexiglas keine störenden Signale verursacht. Anschließend wurde die gesamte Bibliothek in der Probenkammer auf dem xyz-Tisch fixiert. Diese Kammer wurde evakuiert und die einzelnen Proben mit

Röntgenstrahlung aus einer Röntgenröhre mit Rhodiumanode angeregt. Der primäre Röntgenstrahl wurde mittels einer Monokapillare auf einen Durchmesser von 300 μm kollimiert. Die Anregungsspannung betrug 40 kV bei einer Impulsrate von 3000 s^{-1} . Der Detektor bestand aus einem mit Lithium dotierten Siliziumeinkristall, der eine sensitive Oberfläche von 80 mm^2 besitzt. Um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurde der Detektor ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Spektren wurden mit der Software Vision (Fa. Roanalytik) standardlos auf der Basis eines Fundamentalparametermodells semiquantifiziert. Ein Teil der Analysen wurde von Frau H. Hölzen durchgeführt.

3.4.3. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen wurden auf dem X'Pert Pro Pulverdiffraktometer-System mit PIXcel-Detektor (Fa. PANalytical) am Lehrstuhl für Physikalische Chemie von Herrn Prof. Dr. R. Hempelmann durchgeführt. Dazu wurden Acrylglaträger mit eingefrästen Probenvertiefungen (Durchmesser 25 mm) mit der Siebfraction $< 100 \mu\text{m}$ der zu untersuchenden Probe gefüllt und im Autosampler positioniert. Die Anregung der Proben erfolgte mit Hilfe von $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$). Als Messbereich von 2θ wurde der Bereich zwischen 4° und 100° gewählt. Die Phasenanalyse wurde mit dem Programm Highscore Plus (Fa. PANalytical) durchgeführt. Gitterparameter wurden ebenso wie die mittleren Kristallitgrößen anhand von Rietveld-Verfeinerungen unter Verwendung der Software Topas (Fa. Bruker) von Herrn Prof. Dr. K. Stöwe angepasst.

3.4.4. Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Spektren wurden von Herrn Dr. F. Müller vom Lehrstuhl für Experimentalphysik, Universität des Saarlandes, an einem Spektrometer des Typs MK II (Fa. VG Escalab) durchgeführt. Um die Aufladung der nichtleitenden Proben während der Anregung durch die Röntgenstrahlung zu vermeiden, wurden alle Proben mit Zinkpulver in einem Verhältnis von etwa 1 zu 1 vermischt und anschließend zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst. Diese Presslinge wurden in einem Probenträger aus Stahl fixiert und mit Al K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) angeregt.

3.4.5. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop (JEOL JEM 2011) wurden von Herrn J. Schmauch am Lehrstuhl für Technische Physik von Herrn Prof. Dr. R. Birringer angefertigt. Dazu wurden von der zu untersuchenden Probe die Siebfraction $< 100 \mu\text{m}$ in

Aceton suspendiert. Der Probenträger (Cu-Grid mit Holey Carbon Beschichtung) wurde durch die Suspension geführt, um durchstrahlbare Partikel aufzubringen.

3.4.6. Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Analyse (XAFS)

Die Messungen der Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Analysen der aktivsten Materialien wurden zusammen mit Herrn M. A. Kolb an der Beamline KMC-1 des Synchrotron Bessy II der Helmholtz Gesellschaft in Berlin-Adlershof durchgeführt. Dazu wurde die Siebfraktion der zu untersuchenden Materialien von $< 20 \mu\text{m}$ auf Cu-Träger mittels leitender Haftaufkleber aus Polycarbonat mit Graphit aufgebracht. Die Messungen wurden an den Adsorptionskanten der jeweiligen Elemente im Fluoreszenzmodus im Hochvakuum ($< 5 \times 10^{-7}$) mit einem Multielement-Halbleiterdetektor QM-100 (Fa. Siemens) durchgeführt.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Neue hochaktive Katalysatoren für die Oxidation von Ruß zu Kohlenstoffdioxid unter abgasähnlichen Bedingungen konnten mit Hilfe kombinatorischer Methoden entwickelt werden. Dabei eignete sich die ecIRT-Methode nur bedingt, da die verwendete Abgasmischung zu komplex war und so nicht zwischen gewünschter Reaktion und unerwünschten Nebenreaktionen unterschieden werden konnte. Als weitaus geeignetere Screeningmethode stellte sich sequentielle, thermogravimetrische Messungen mit hohen Aufheizraten heraus, da hierbei die komplexe Abgasmischung verwendet werden und die Rußoxidation selektiv beobachtet werden konnte. Auch für die konventionellen Messungen wurde die thermogravimetrische Analyse gewählt, da hierbei die Beobachtung des Gewichtsverlustes durch Rußabbrand unter langsamen Aufheizraten möglich war. In der kombinatorischen Entwicklung wurden während des Prescreenings 80, der ersten Generation 450, der zweiten Generation 550 und der dritten Generation 125 Materialien synthetisiert und getestet.

Als beste Materialien wurden die Mischoxide $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ identifiziert, deren T_{50} -Temperaturen unter 380°C lagen. Somit konnte das Projektziel der Auffindung von Materialien mit Abbrandtemperaturen unter 400°C erreicht werden. Mit Aktivierungsenergien um 90 kJ/mol konnten die drei besten Katalysatoren die Aktivierungsenergie im Vergleich zum unkatalysierten Rußabbrand um fast 70 kJ/mol herabsenken. Um die Materialien unter realen Bedingungen testen zu können, musste ein Scale-up durchgeführt werden, um genug Material zu erhalten, sodass ein Dieselpartikelfilter komplett beschichtet werden konnte. Dieser zeigte geringe katalytische Aktivität bezüglich Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Kohlenstoffmonoxid, aber sehr gute Aktivitäten für die Rußoxidation. So konnte ein Rußabbrand für ungealterte Dieselpartikelfilter ab 350°C detektiert werden, während thermisch vorbehandelte Partikelfilter erst ab 400°C die Oxidation von Ruß katalysierten. Da die Materialien Stickoxide nicht zu Stickstoffdioxid oxidierten, besaßen sie keinen CRT-Effekt, der von den Referenzkatalysatoren und durch die zusätzliche Verwendung eines DOCs für die Rußoxidation verwendet wurde.

Das Scale-up konnte nach einer Sol-Gel-Methode erfolgreich durchgeführt werden, wobei jedoch die Synthese sehr ineffizient in puncto Zeit und Kosten war. Um zukünftig ein effizienteres Scale-up zu ermöglichen, wurden alternative Synthesemethoden getestet. Dabei zeigten die Zitronensäure- und die Pechini-Route als Sol-Gel-Methoden und die Fällungen aus ammoniakalischer Lösung bei pH 9 und aus Kaliumhydroxid-Lösung die besten Ergebnisse. Da auch die alternativen Sol-Gel-basierten Synthesemethoden sehr lösemittelintensiv sind, eignen sich die Fällungsmethoden vermutlich am besten für ein zukünftiges kosten- und zeiteffizientes Scale-up.

Die besten Materialien wurden vollständig charakterisiert, wobei ein Auftreten von Chrom in der toxischen Oxidationsstufe +6 ausgeschlossen werden konnte. Als aktive katalytische Phase wurde ein Cobalt-Chrom-Spinell identifiziert, in dem Chrom einen Teil der Oktaederlücken besetzt. Die katalytische Aktivität der Materialien konnte durch die Wiederholungsmessungen bewiesen werden, wobei geringe Aktivitätsverluste der Materialien durch ein Sinterverhalten bei moderaten Temperaturen (450°C) beobachtet wurde. Größere Aktivitätsverluste resultierten aus dem Verlust von Oberfläche bei sehr hohen Temperaturen (800°C). Diese Oberfläche könnte durch eine optimierte Washcoat-Rezeptur stabilisiert werden. Um Vergiftungserscheinungen der katalytischen Phase durch Schwefelkomponenten zu verhindern, wäre die Zugabe eines weiteren Elementes denkbar, welches eine höhere Affinität zum Schwefel aufweist. Neben der Suche nach neuen Materialien für die Rußoxidation konnte der neue nasse Ruß-Katalysator-Kontakt kreiert werden, der durch eine höhere Reproduzierbarkeit besser für Hochdurchsatzverfahren geeignet ist als die literaturbekannten Kontakte (lose, eng, Druckkontakt). Neben der hohen Reproduzierbarkeit zeichnete er sich durch eine hohe Homogenität und durch eine halb- bzw. vollautomatisierte Herstellung aus. Somit können die Proben nicht nur besser, sondern auch schneller präpariert werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch kombinatorische Methoden und Hochdurchsatztechniken neue Katalysatoren für die Rußoxidation in einem überschaubaren zeitlichen und experimentellen Rahmen identifiziert und untersucht werden können. Die Optimierung des Washcoat-Rezeptes und die Suche nach Elementen, die für eine Aufnahme der Schwefelkomponenten geeignet sind, um das katalytische Material zu stabilisieren, konnten im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Da besonders die Rezepturoptimierung ein langwieriger Prozess ist, müssten hierfür in Kooperation mit einem Beschichter weitere drei Jahre eingeplant werden.

5. Literatur

- [1] A. Libavius, **1597**, *Alchemia*, 204.
- [2] J. J. Berzelius, *Jahresber. Chem.* **1836**, *15*, 242.
- [3] <http://www.uni-bayreuth.de/departments/ddchemie/umat/ostwald/ostwald.htm>
- [4] F. Schüth, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 92.
- [5] S. Senkan, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 322.
- [6] J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 79.
- [7] *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, **2007**, 206.
- [8] Michael Röper, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 126.
- [9] W.A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074.
- [10] W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251.
- [11] *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2002**, 249.
- [12] *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2002**, 493.
- [13] A. De Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473.
- [14] M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D.-R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 113.
- [15] L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
- [16] *Catalysis and Zeolites – Fundamentals and Applications*, Springer, **1999**, 437.
- [17] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, 1697.

- [18] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, 1774.
- [19] M. Chabanas, C. Copéret, J.-M. Basset, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1426.
- [20] M. P. McDaniel, M. B. Welch, *J. Catal.* **1983**, *82*, 98.
- [21] M. S. Eisen, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10358.
- [22] D. Meunier, A. Piechaczyk, A. de Mallmann, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3738.
- [23] P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 108.
- [24] Y. Gu, G. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 817.
- [25] C. Van Doorslaer, J. Wahlen, P. Mertens, K. Binnemans D. De Vos, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8377.
- [26] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *Journal of Catalysis* **2003**, *219*, 452.
- [26] A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catalysis Letters* **2003**, *90*, 149.
- [28] C. S. Consorti, G. L. P. Aydos, G. Ebeling, J. Dupont, *Organometallics* **2009**, *28*, 4527.
- [29] H. Hagiwara, K. H. Ko, T. Hoshi, T. Suzuki, *Chem. Commun.*, **2007**, *43*, 2838.
- [30] K. L. Fow, S. Jaenicke, T. E. Müller, C. Sievers, *J. Mol. Catal.* **2008**, *279*, 239.
- [31] P. Virtanen, H. Karhu, G. Toth, K. Kordas, J.-P. Mikkola, *Journal of Catalysis* **2009**, *263*, 209.
- [32] www.wikipedia.de
- [33] <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>
- [34] *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, **2003**, 377.
- [35] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 433.
- [36] http://www.vias.org/mikroelektronik/sensor_lamdasonde.html

- [37] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, 1621.
- [38] R. S. Larson, J. A. Pihl, V. K. Chakravarthy, T. J. Toops, C. S. Daw, *Catal. Today* **2001**, *67*, 319.
- [39] *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 147.
- [40] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 443.
- [41] E. Jacob, R. Lämmermann, A. Pappenheimer, D. Rohe, *MTZ*, **2005**, *66*.
- [42] P. Bäuerle, *Nachr. Chem.* **2004**, *52*, 19.
- [43] J. J. Hanak, *J. Mat. Science* **1970**, *5*, 964.
- [44] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258.
- [45] D. F. Acevedo, M. C. B. Miras, *J. Combi. Chem.* **2005**, *7*, 513.
- [46] A. Nefzi, H. M. Ostresh, J. Yu, R. A. Houghten, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3603.
- [47] H. M. Geyson, R. H. Meloen, S. Barteling, *Procl. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 3998.
- [48] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K. A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freeman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738.
- [49] E. Burello, D. Farrusseng, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *364*, 1844.
- [50] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2467.
- [51] F. Schüth, F. Hoffmann, A. Wolf, S. Schunk, W. Stichert, A. Brenner, *Combinatorial Chemistry* **1999**, 463.
- [52] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarlan, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, H. W. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 484.
- [53] D. G. Duff, A. Ohrenberg, S. Voelkening, M. Boll, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 169.
- [54] U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyeveskaya, P. Claus, S. Senka, M. Baerns, *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 3.
- [55] C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2971.

- [56] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, J. T. Luss, R. C. Wilson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801.
- [57] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788.
- [58] M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.Int. Ed.* **1999**, *38*, 2791.
- [59] P. Claus, D. Hönicke, T. Zech, *Catal. Today* **2001**, *67*, 319.
- [60] M. Lucas, P. Claus, *Chemie Ingenieur Technik* **2001**, *73*, 252.
- [61] O. Trapp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5706.
- [62] W. F. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 1207.
- [63] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1996**, *8*, 57.
- [64] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn *The Chemical Engineering Journal* **1996**, *64*, 295.
- [65] J. P. A. Neeft, O. P. van Pruissen, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1997**, *12*, 21.
- [66] I. Atribak, I. Such-Basanez, A. Bueno-Lopez, A. Garcia Garcia, *J. Catal.* **2007**, *250*, 75.
- [67] A. Bueno-López, K. Krishna, J.A. Moulijn, M. Makkee, *Catal. Letters* **2005**, *99*, 203.
- [68] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* **2008**, *136*, 3.
- [69] L. Zhu, J. Yu, X. Wang, *J. Hazardous Materials* **2007**, *140*, 205.
- [70] B. M. Reddy, P. Bharali, G. Thrimurthulu, P. Saikia, L. Katta, S.-E. Park, *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 327.
- [71] Q. Liang, X. Wu, X. Wu, D. Weng, *Catal. Lett.* **2007**, *119*, 265.
- [72] T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, N. Imanaka, *Catal. Today* **2006**, *117*, 187.
- [73] V. Sanchez Escribano, E. Fernandez Lopez, J. M. Gallardo-Amores, C. del Hoyo Martinez, C. Pistarino, M. Panizza, C. Resini, G. Busca *Combustion and Flame* **2008**, *153*, 97.

- [74] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* **2006**, *114*, 40.
- [75] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Wang, S. Zhang, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 220.
- [76] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *300*, 103.
- [77] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2007**, *75*, 189.
- [78] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2007**, *75*, 201.
- [79] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2007**, *75*, 210.
- [80] M. A. Malecka, L. Kępinski, W. Mista, *Appl. Catal. B* **2007**, *74*, 290.
- [81] W. Weisweiler, K. Hizbullah, S. Kureti, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 140.
- [82] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, *Appl. Catal. B* **2003**, *43*, 281.
- [83] C. A. Querini, M. A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U. A. Sedran, E. E. Miro, *Appl. Catal. B* **1998**, *15*, 5.
- [84] C. A. Querini, L. M. Cornaglia, M. A. Ulla, E. E. Miro, *Appl. Catal. B* **1999**, *20*, 165.
- [85] E. E. Miro, F. Ravelli, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *Catal. Today* **1999**, *53*, 631.
- [86] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Appl. Catal. B* **2005**, *61*, 36.
- [87] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Catal. Today* **2006**, *118*, 315.
- [88] Z. Zhao, J. Liu, A. Duan, C. Xu, T. Kobayashi, I. E. Wachs, *Topics in Catalysis* **2006**, *38*, 309.
- [89] I. C. L. Leocadio, S. Braun, M. Schmal, *Journal of Catalysis* **2004**, *223*, 114.
- [90] I. C. L. Leocadio, C. V. Minana, S. Braun, M. Schmal, *Appl. Catal. B* **2008**, *84*, 843.
- [91] M. A. Peralta, M. A. Ulla, C. A. Querini, *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 461.
- [92] I. Atribak, I. Such-Basanez, A. Bueno-Lopez, A. Garcia Garcia, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 478.
- [93] V. G. Milt, M. A. Ulla, E.E. Miro, *Appl. Catal. B* **2005**, *57*, 13.

- [94] M. Dhakad, T. Mitshuhashi, S. Rayalu, P. Doggali, S. Bakardjiva, J. Subrt, D. Fino, H. Haneda, N. Labhsetwar, *Catal. Today* **2008**, *132*, 188.
- [95] W. Wang, C. Du, X. Xu, R. Zhan, *Journal of Wuhan University of Technology* **2006**, *21*, 57.
- [96] T. G. Kuznetsova, V. A. Sadykov, V. A. Matyshak, L. C. Batuev, V. A. Rogov, *Chemistry for Sustainable Development* **2005**, *13*, 775.
- [97] H. Wang, Z. Zhao, C.-M. Xu, J. Liu, *Catal. Letters* **2005**, *102*, 251.
- [97] B. Bialobok, J. Trawczynski, T. Rządki, W. Mista, M. Zawadski, *Catal. Today* **2007**, *119*, 278.
- [98] F. E. Lopez-Suarez, A. Bueno-Lopez, M. J. Illan-Gomez, A. Adamski, B. Ura, J. Trawczynski, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7670.
- [99] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis* **2005**, *229*, 459.
- [100] E. Cauda, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Topics in Catalysis* **2004**, *30/31*, 299.
- [101] T. Hirano, T. Tosho, T. Watanabe, T. Akiyama, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *470*, 245.
- [102] J. Liu, Z. Zhao, C.-M. Xu, A.-J. Duan, *Appl. Catal. B* **2008**, *78*, 61.
- [103] J. Liu, Z. Zhao, C.-M. Xu, A.-J. Duan, G.-Y. Jiang, *Journal of Physical Chemistry* **2008**, *112*, 5930.
- [104] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* **2006**, *242*, 38.
- [105] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Powder Technology* **2008**, *180*, 74.
- [106] E. E. Iojoiu, B. Bassou, N. Guilhaume, D. Farrusseng, A. Desmartin-Chomel, K. Lombaert, D. Bianchi, C. Mirodatos, *Catal. Today* **2008**, *137*, 103.
- [107] H. M. Reichenbach, H. An, P. J. Ginn *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 347.
- [108] H. An, C. Kilroy, P. J. Ginn *Cat. Today* **2004**, *98*, 423.
- [109] N. E. Olong, K. Stöwe, W. F. Maier, *Appl. Catal. B* **2007**, *74*, 19.
- [110] N. E. Olong, K. Stöwe, W. F. Maier, *Catal. Today* **2008**, *137*, 110.

- [111] R. D. Gonzales, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today* **1997**, 35, 293.
- [112] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, 36, 281.
- [113] I.C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage und W. F. Maier, *Mikropor. Mater.* **1995**, 5, 77.
- [114] Michael Krämer, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2007**
- [115] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Today* **2003**, 77, 299.
- [116] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 477.
- [117] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, 72.
- [118] MDS Printex-U, Evonik-Degussa
- [119] D. Fino, N. Russo, C. Badini, G. Saracco, V. Specchia, *AIChE Journal* **2003**, 49, 2173.
- [120] D. S. Su, J. O. Müller, R. E. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl, *Topics in Catalysis* **2004**, 30/31, 241.
- [121] *The Iron oxides: structure, properties, reactions occurrences and uses*, Wiley-VCH, **2003**, 30.
- [122] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* Perkin-Elmer Corp., **1979**.
- [123] A. Kocijan, I. Milosev, B. Pihlar, *J. Mat. Science: Mat. Med.* **2004**, 15, 643.
- [124] K. E. Sickafus, J.M. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 3279.
- [125] I Arcon, B. Mitric, A. Kodre, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 222.
- [126] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 935.
- [127] A.H. Hill, A. Harrison, C. Dickson, W. Zhou, W. Kockelmann, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 130, 280.
- [128] T. Ozawa, *J. Thermal analysis* **1970**, 2, 301.
- [129] T. Ozawa, *J. Thermal analysis* **1975**, 7, 601.
- [130] C. Badini, G. Saracco, N. Russo, V. Specchia, *Cat. Letters* **2000**, 69, 207.

- [131] P. Palmisano, N. Russo, P. Fino, D. Fino, C. Badini, *Appl. Catal. B* **2006**, *69*, 85.
- [132] Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Topics in Catalysis* **2007**, *42-43*, 221.
- [133] J. Scheidtmann, D. Klär, J. W. Saalfrank, T. Schmidt, W. F. Maier, *QSAR Combi. Sci.* **2005**, *24*, 203.
- [134] H. Provendier, C. Petit, J.-L. Schmitt, A. Kinnemann, *J. of Mat. Sci.* **1999**, *34*, 4121.
- [135] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2028.
- [136] F. Welsch Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2007**
- [137] B. J. Clapsaddle, D. W. Sprehn, A. E. Gash, J. H. Satcher, R. Simpson, *J. of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 173.
- [138] L. P. Xu, Y. X. Zhao, Z. G. Wu, D. S. Liu, *Chinese Chemical Letters* **2003**, *14*, 1159.
- [139] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. of Catalysis* **1996**, *163*, 476.
- [140] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Nau, P. Grange, B. Delmon, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 395.
- [141] A. Sin, P. Odier, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 649.
- [142] J. M. Serra, S. Uhlenbruck, W. A. Meulenbergh, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *Topics in Catalysis* **2006**, *40*, 123.
- [143] J. Scheidtmann, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2003**.
- [144] T. Schmidt, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2007**.
- [145] www.mt.com
- [146] <http://www.astm.org/Standards/D3850.htm>

6. Anhang

6.1. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
ϕ	Aufheizrate
°C	Grad Celsius
μl	Mikroliter
μmol	Mikromol
a, c, α	Zellparameter
a. u.	willkürliche Einheit (engl.: arbitrary unit)
AG	Aktiengesellschaft
BET	Brunauer, Emmet und Teller
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
cm^2	Quadratcentimeter
cm^3	Kubikcentimeter
CRT	Continuous Regeneration Trap
DBPO	Dibenzoylperoxid
DPF	Dieselpartikelfilter
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ecIRT	Emissivitätskorrigierte IR-Thermographie
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
et al.	et alii (lat. = und andere)
eV	Elektronen Volt
EXAFS	Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Analyse
Fa.	Firma
FS	Fulleren Soot
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
Gew.	Gewicht

GmbH & Co. KG	Gemeinschaft mit beschränkter Haftung und Compagnie Kommanditgesellschaft
h	Stunde
HC	Kohlenwasserstoffe
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
HRTEM	Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kJ	Kilojoule
km	Kilometer
l	Liter
m ²	Quadratmeter
mbar	Millibar
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mol	Mol
mW	Milliwatt
nm	Nanometer
OSC	Oxygen storage capacity
P90	Printex 90-Ruß
PCI	Physikalisch-Chemisches Institut Heidelberg
pH	pH-Wert
PM	Particulate matter
ppm	parts per million
PU	Printex U-Ruß
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rpm	Rotations per minute
S _{BET}	Oberfläche
SCR	Selective Catalytic Reduction
SILP	Solid Ionic Liquid Phase

t	Tonne
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T_i	Temperatur bei der i Prozent des Rußes abgebrannt sind
v	Volumen
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
λ	Wellenlänge
σ	Standardabweichung

6.2 Chemikalienliste

Tabelle 41: Chemikalienliste

Substanz	Anbieter
4-Hydroxy-4-methyl-pentanon	ZChL
Aceton	ZChL
Acetonitril	ZChL
AdNanoCeria 22 m ² /g	Evonik-Degussa
AdNanoCeria 60 m ² /g	Evonik-Degussa
AdNanoCeria 90 m ² /g	Evonik-Degussa
Aerosil 200	Degussa
AgNO ₃	ABCR
Ammoniak 25%	ZChL
Ammoniumcarbonat	Sigma-Aldrich
Ammoniumoxalat	AK Beck
Benzol	ZChL
Ce(NO ₃) ₃ ·6 H ₂ O	Chempur
CeO ₂ Ba ₃ Cr ₃ V ₃	Javayel Selvakumar
CeO ₂ Ba ₃ V ₃ Cr ₃ In ₃	Javayel Selvakumar
CeO ₂ Ba ₃ V ₃ Cr ₃ Pt ₃	Javayel Selvakumar
CeO ₂ Ba ₃ V ₃ Cr ₃ Sn ₃	Javayel Selvakumar
CeO ₂ Ca ₃ W ₃ Cr ₃	Javayel Selvakumar

$\text{CeO}_2\text{Ca}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Ag}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Ag}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Pd}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{CeO}_2\text{Sr}_3\text{W}_3\text{Cr}_3\text{Pt}_3$	Javayel Selvakumar
Chloroform	ZChL
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)_2$	Stefan Sticher
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2 * 4 \text{H}_2\text{O}$	Lancaster
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 * 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
$\text{CoCl}_2 * 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)_3$	Simone Sieg
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_3 * \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 * 9 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
$\text{CrCl}_3 * 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 * 3 \text{H}_2\text{O}$	Merck
DBPO	Acros-Organics
Essigsäure	ZChL
Ethanol	ZChL
Ethylenglykol	ZChL
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	Sigma-Aldrich
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 * 9 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Fe_3O_4	Alfa-Aesar
FeCl_3	Sigma-Aldrich
Fulleren Soot	Aldrich
H_4EDTA , wasserfrei	Acros-Organics
Hexan	ZChL
$\text{Hf}_1\text{Ti}_{99}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
$\text{Hf}_3\text{Ti}_{97}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 * 5 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
$\text{Ir}_{0,5}\text{Ce}_{99,5}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
IrCl_3	Sigma-Aldrich
Iron (III) oxide Nanopowder	Sigma-Aldrich
Isooktan	ZChL

Isopropanol	ZChL
Kaliumhydroxid	Sigma-Aldrich
La(NO ₃) ₃ * 6 H ₂ O	Fluka
Methacrylamid	Acros-Organics
Methanol	ZChL
Mn(NO ₃) ₂ *4 H ₂ O	Merck
Mn ₁ Ti ₉₉ O _x	Boris Weidenhof
Mo[OCH(CH ₃) ₂] ₅	Alfa-Aesar
Mo ₁ Ce ₉₉ O _x	Boris Weidenhof
Mo ₃ Ce ₉₇ O _x	Boris Weidenhof
<i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid	Sigma-Aldrich
Nb ₁ Ce ₉₉ O _x	Boris Weidenhof
Nb ₁ Ti ₉₉ O _x	Boris Weidenhof
Nb ₃ Ce ₉₇ O _x	Boris Weidenhof
Nb ₃ Ti ₉₇ O _x	Boris Weidenhof
NbCl ₅	Sigma-Aldrich
Ni(NO ₃) ₂ *6 H ₂ O	Sigma-Aldrich
Pentan	ZChL
Pr(NO ₃) ₃ *X H ₂ O	Unbekannt
Printex 90 Soot	Evonik-Degussa
Printex U Soot	Evonik-Degussa
Propionsäure	ZChL
Propylenoxid	Sigma-Aldrich
ReCl ₅	Sigma-Aldrich
Salpetersäure 68%	ZChL
Salzsäure 37%	ZChL
Sb ₁ Ti ₉₉ O _x	Boris Weidenhof
Si ₅₀ Ce ₅₀ O _x	Boris Weidenhof
Sm(NO ₃) ₃ *5 H ₂ O	Riedel
Tetrahydrofuran	ZChL
Ti ₁₀₀ O _x	Boris Weidenhof
TiO ₂ P25	Evonik-Degussa
TiO ₂ Ba ₃ Nb ₃ Re ₃	Javayel Selvakumar

$\text{TiO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Re}_3\text{In}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{Re}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{Re}_3\text{La}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{Re}_3\text{Zn}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{V}_3\text{Re}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{TiO}_2\text{Ca}_3\text{V}_3\text{Re}_3\text{Mg}_3$	Javayel Selvakumar
Toluol	ZChL
Urotropin	AK Beck
$\text{V}_1\text{Ce}_{99}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
$\text{VO}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$	ABCR
VP Zirkonoxid PH	Evonik-Degussa
$\text{W}_3\text{Ce}_{97}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
WCl_5	Unbekannt
$\text{Y}_1\text{Ti}_{99}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
Zitronensäure	Acros-Organics
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Avocado
$\text{Zn}_3\text{Ti}_{97}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
$\text{Zr}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
$\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50}\text{O}_x$	Boris Weidenhof
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	Johnson
$\text{ZrO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{ZrO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_3\text{In}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{ZrO}_2\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{Cr}_3\text{Pt}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{ZrO}_2\text{Cs}_3\text{Fe}_3\text{Mo}_3$	Javayel Selvakumar
$\text{ZrO}_2\text{Cs}_3\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{Te}_3$	Javayel Selvakumar

6.3. Softwareliste

Tabelle 42: Softwareliste

Software	Hersteller
Origin 8	OriginLab
MS Office 2007	Microsoft
Star ^e	Mettler Toledo

Plattenbau	J. Scheidtmann
IR-Testrig	J. Scheidtmann
Zinsser Redi v 5.3.0	Zinsser Analytic
Topas	Bruker
High-Score Plus	PanAnalytica
MPS	Thermosensorik
Vision	Roanalytik

6.4. Geräteliste

Tabelle 43: Geräteliste

Typ	Gerätebezeichnung	Hersteller
IR-Reaktor	Eigenbau	UdS
IR-Kamera	PtSi 640	Thermosensorik
Orbitalschüttler	Titramax 100	Heidolph Instruments
Muffelofen	CWF 1100	Carbolite
Muffelofen	CSF 1100	Ströhlein Instruments
Muffelofen	Program Controller S27	Nabertherm
Pipettierroboter	Lissy	Zinsser Analytic
Teflontrichter	Eigenbau	UdS
Schieferplatte	Eigenbau	UdS
Transmissionselektronenmikroskop	JEM 2011	JEOL
Massendurchflussregler	Mass-Flo	MKS Instruments
Massendurchflussregler	Mass-Flow	Bischof
Massendurchflussregler	El Flow	Van Brockhost
Temperaturregler	dTron 16	Jumo
Thermogravimetrie	TGA/DSC 1 1600 großer Ofen	Mettler Toledo
Röntgenfluoreszenzspektrometer	Eagle II	Roanalytik
Röntgenpulverdiffraktometer	X'Pert Pro	PanAnalytika
Physisorptionsmessgerät	Sorptomatic 1990	Carlo Erbs
Synchrotronspeicherring	Bessy II	Helmholzgesellschaft
Motorteststand		Eberspächer
HPLC-Pumpe		Bischoff

6.5. Belegungspläne der Bibliotheken

Tabelle 44: Bibliothek 1 Generation 1 Cer-Materialien

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
CeCoZn	1	6	CeNbFe	7	6	ZrWMn	11	14
CeCoMn	1	7	CeNbIn	7	7	ZrWIr	11	15
CeCoIr	1	8	CeNbRe	7	8	ZrWCr	11	16
CeCoCr	1	9	CeCoCu	7	9	ZrCoW	12	2
CeCoW	1	10	CeZnMo	7	10	CeLaRe	12	3
CeCoLa	1	11	CeZnFe	7	11	CeCuIr	12	4
CeCoCu	1	12	CeZnIn	7	12	CeCoCr	12	5
CeCuLa	2	5	CeZnRe	7	13	ZrCrZn	12	6
CeCoMo	2	6	CeZnNb	7	14	ZrIrMn	12	7
CeCoFe	2	8	CeMnMo	7	15	ZrCrMo	12	8
CeCoIn	2	10	CeMnFe	7	16	ZrCrFe	12	9
CeCoRe	2	11	ZrCoFe	8	1	CeCrRe	12	10
CeCoNb	2	12	ZrCoIn	8	2	CeWZn	12	11
CeLaW	3	5	ZrCoRe	8	3	CeMnIn	12	12
CeCuMo	3	6	ZrCoNb	8	4	ZrCrIn	12	13
CeCuFe	3	7	ZrCoZn	8	5	ZrLaCr	12	14
CeCuIn	3	8	ZrCoMn	8	6	ZrCrRe	12	15
CeCuRe	3	9	ZrCoIr	8	7	CeIrRe	13	3
CeCuNb	3	10	ZrCoCr	8	8	CeLaIn	13	4
CeCuZn	3	11	CeCoW	8	9	CeLaCr	13	7
CeCuMn	3	12	ZrCoLa	8	10	ZrCuFe	13	8
CeCuIr	3	13	ZrCoCu	8	11	ZrMnZn	13	9
CeCuCr	3	14	CeCoLa	8	12	ZrIrFe	13	10
CeCuW	3	15	CeFeMo	8	13	ZrIrFe	13	11
CeWIr	4	4	CeInMo	8	14	ZrIrIn	13	12
CeWCr	4	5	CeInFe	8	15	ZrIrRe	13	13
CeLaMo	4	6	CeWFe	8	16	ZrIrNb	13	14
CeLaFe	4	7	ZrCuRe	9	2	ZrCuIr	13	15
CeLaIn	4	8	CeLaNb	9	3	ZrCuZn	14	3
CeLaRe	4	9	CeLaW	9	4	CeReMo	14	4
CeLaNb	4	10	ZrCuNb	9	5	ZrLaMo	14	5
CeLaZn	4	11	ZrCuZn	9	6	CeNbFe	14	6
CeLaMn	4	12	ZrCuMn	9	8	CeLaCr	14	7
CeLaIr	4	13	ZrCuIr	9	10	ZrCoIr	14	8
CeLaCr	4	14	ZrCuCr	9	11	CeCoZn	14	9
CeCrRe	5	3	ZrCuW	9	12	ZrCuIn	14	10
CeCrNb	5	4	ZrCuLa	9	14	ZrWCr	14	11
CeCrZn	5	5	ZrCoMo	9	15	CeCuRe	14	12
CeCrMn	5	6	ZrCoCr	9	16	CeZnMo	14	13
CeCrIr	5	7	ZrLaMo	10	1	CeIrIn	14	14
CeWMo	5	8	ZrLaFe	10	2	ZrIrFe	15	4
CeWFe	5	9	CeZnFe	10	3	CeIrNb	15	5
CeWIn	5	10	ZrLaIn	10	4	CeCrFe	15	6
CeWRe	5	11	ZrLaRe	10	5	CeZnIn	15	7
CeWNb	5	12	ZrLaNb	10	6	ZrLaMo	15	8
CeWZn	5	14	ZrLaZn	10	7	ZrCrZn	15	9
CeWMn	5	15	ZrLaMn	10	8	ZrCrRe	15	11
CeMnIn	6	2	ZrLaCr	10	10	ZrWFe	15	12
CeMnRe	6	3	ZrLaW	10	11	CeCuCr	15	13
CeMnNb	6	4	CeCoIn	10	12	ZrCuMn	15	14
CeMnZn	6	5	ZrCuMo	10	13	ZrCoMo	16	5
CeIrMo	6	6	ZrCuFe	10	14	ZrIrNb	16	6
CeIrFe	6	7	ZrCuIn	10	15	ZrMnZn	16	7
CeIrIn	6	8	ZrCuRe	10	16	CeCuIn	16	8
CeIrRe	6	9	ZrCrNb	11	2	ZrWIr	16	9
CeIrNb	6	10	ZrCrZn	11	3	ZrIrIn	16	10
CeIrZn	6	11	ZrCrMn	11	4	ZrIrMn	16	11
CeIrMn	6	12	ZrCrIr	11	5	ZrLaIr	16	12
CeCrMo	6	13	CeCuW	11	6	CeWIn	17	6
CeCrFe	6	14	ZrWMo	11	7	CeNbIn	17	7
CeCrIn	6	15	ZrWFe	11	8	ZrCuFe	17	9
CeReMo	7	2	ZrWIn	11	9	ZrIrZn	17	10
CeReFe	7	3	ZrWRe	11	10	ZrLaFe	17	11
CeReIn	7	4	ZrWNb	11	11	CeCuRe	17	12

Tabelle 45: Bibliothek 2 Generation 1 Cer-Materialien

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
ZrZnRe	1	6	CeZrCuCr	6	13	CeZrIrIn	11	9
ZrZnNb	1	7	CeZrCuW	6	15	CeZrIrRe	11	10
ZrMnMo	1	8	CeZrLaMn	7	2	CeZrIrNb	11	12
ZrMnFe	1	9	CeZrLaIr	7	4	CeZrIrZn	11	14
ZrMnIn	1	10	CeZrLaCr	7	6	CeZrIrMn	11	16
ZrMnRe	1	11	CeZrLaW	7	8	CeZrMnMo	12	2
ZrMnNb	1	12	CeZrCuMo	7	10	CeZrMnFe	12	4
ZrNbFe	2	5	CeZrCuFe	7	12	CeZrMnIn	12	6
ZrNbIn	2	6	CeZrCuIn	7	14	CeZrMnRe	12	8
ZrNbRe	2	8	CeZrCuRe	7	16	ZrMnRe	12	10
ZrZnMo	2	10	CeZrWIr	8	1	CeZrMnNb	12	12
ZrZnFe	2	11	CeZrWCr	8	3	CeZrMnZn	12	14
ZrZnIn	2	12	CeZrLaMo	8	5	CeZrNbRe	13	6
ZrFeMo	3	5	CeZrLaFe	8	7	CeZrZnMo	13	8
ZrInMo	3	7	CeZrLaIn	8	9	CeZrZnFe	13	10
ZrInFe	3	9	CeZrLaRe	8	11	CeZrZnIn	13	12
ZrReMo	3	11	CeZrLaNb	8	13	CeZrZnRe	13	13
ZrReFe	3	13	CeZrLaZn	8	15	CeZrZnNb	13	15
ZrReIn	3	14	CeZrCrZn	9	2	CeZrInFe	14	3
ZrNbMo	3	15	CeZrCrMn	9	4	CeZrReMo	14	4
CeZrCoMn	4	4	CeZrCrIr	9	6	CeZrReFe	14	6
CeZrCoIr	4	6	CeZrLaMo	9	8	CeZrReIn	14	8
CeZrCoCr	4	8	CeZrLaFe	9	10	CeZrNbMo	14	10
CeZrCoW	4	10	CeZrLaIn	9	12	CeZrNbFe	14	12
CeZrCoLa	4	12	CeZrLaRe	9	14	CeZrNbIn	14	14
CeZrCoCu	4	14	CeZrLaNb	9	16	CeZrFeMo	15	5
CeZrCuLa	5	3	CeZrCrMo	10	1	CeZrCrFe	15	7
CeZrCoMo	5	5	CeZrCrFe	10	3	CeZrCrIn	15	9
CeZrCoFe	5	7	CeZrCrIn	10	5	CeZrWCr	15	11
CeZrCoIn	5	9	ZrMnNb	10	7	CeZrInMo	15	13
CeZrCoRe	5	11	CeZrCrRe	10	9	CeZrCoRe	16	6
CeZrCoNb	5	13	CeZrCrNb	10	11	ZrNbMo	16	8
CeZrCoZn	5	15	CeZrCrZn	10	13	ZrReIn	16	10
CeZrCuNb	6	3	CeZrCrMn	10	15	ZrReFe	16	12
CeZrCuZn	6	5	CeZrIrMo	11	3	CeZrCoZn	17	8
CeZrCuMn	6	7	CeZrIrFe	11	5	CeZrCuIn	17	10
CeZrCuIr	6	11	ZrMnMo	11	7	CeZrCoMn	17	12

Tabelle 46: Bibliothek 1 Generation 1 Eisen-Materialien

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
FeCoCu	1	6	FeLaV	7	6	FeCeCrV	11	14
FeLaIr	1	7	FeZrCrIn	7	7	FeZrCuIn	11	15
FeCeCrRe	1	8	FeZrCuMo	7	8	FeCeCrIn	11	16
FeCuIn	1	9	FeCeInMo	7	9	FeCeMnMo	12	2
FeZrCoMn	1	10	FeZnRe	7	10	FeZrCoV	12	3
FeCeCrZn	1	11	FeCeCuMo	7	11	FeCoZn	12	4
FeCoLa	1	12	FeCeCoCr	7	12	FeZrCrMo	12	5
FeZnV	2	5	FeZrCuMo	7	13	FeCoIn	12	6
FeCeCoRe	2	6	FeCrV	7	14	FeCeCoMo	12	7
FeCeInV	2	7	FeCeZnV	7	15	FeCeMnV	12	8
FeZrLaMo	2	8	FeCeCoIr	7	16	FeCuCr	12	9
FeCeZnRe	2	9	FeCoCr	8	1	FeZrIrZn	12	10
FeZrLaMn	2	10	FeCeCoMo	8	2	FeIrMo	12	11
FeVMo	2	11	FeZrCrIr	8	3	FeZrCuRe	12	12
FeMnRe	2	12	FeCoRe	8	4	FeCeCuRe	12	13
FeCoIn	3	5	FeCeMnRe	8	5	FeZrIrV	12	14
FeCeLaIr	3	6	FeCeCuLa	8	7	FeZrCoZn	12	15
FeCeIrMo	3	7	FeCrZn	8	9	FeCuMo	13	3
FeZrCoCu	3	8	FeCoMn	8	10	FeCeCuRe	13	4
FeInV	3	9	FeZrCuV	8	11	FeZrVrIn	13	5
FeLaIr	3	10	FeCeIrMn	8	12	FeCrIr	13	6
FeMnIn	3	11	FeCeZnRe	8	13	FeCeMnZn	13	7
FeZrCuIr	3	12	FeZrIrZn	8	14	FeLaRe	13	8
FeZrCrZn	3	13	FeCeLaIn	8	15	FeZrCuCr	13	10
FeCeCuCr	3	14	FeCoIr	8	16	FeCuIr	13	12
FeCoV	3	15	FeMnMo	9	2	FeZrCrZn	13	13
FeIrV	4	3	FeCeReIn	9	3	FeCeCrMo	13	14
FeCeReV	4	4	FeIrMn	9	4	FeCeZnIn	13	15
FeZrCoRe	4	5	FeCeCuIn	9	5	FeIrIn	14	3
FeCrRe	4	6	FeCeCoCr	9	6	FeCeMnMo	14	4
FeCuCr	4	7	FeZrCuZn	9	7	FeCoCr	14	5
FeZrCoV	4	9	FeCeIrZn	9	8	FeCeCoCu	14	6
FeCeLaIr	4	11	FeCeCoV	9	10	FeCuMn	14	7
FeCuIr	4	12	FeCeCrIr	9	11	FeCeReIn	14	8
FeZrCuLa	4	13	FeCeReMo	9	12	FeCoMo	14	9
FeIrZn	4	14	FeLaMo	9	13	FeCeCoZn	14	10
FeCeCrZn	5	3	FeZrCoIn	9	14	FeCrIn	14	11
FeZrCoIr	5	4	FeZrLaZn	9	15	FeZnMo	14	12
FeLaMn	5	5	FeReIn	9	16	FeCoZn	14	13
FeCuLa	5	6	FeLaZn	10	1	FeCrMn	14	14
FeMnV	5	7	FeCeLaV	10	2	FeZrCuMn	15	4
FeIrMn	5	8	FeReMo	10	3	FeZrIrRe	15	5
FeLaMo	5	9	FeZrIrIn	10	4	FeCeCuZn	15	6
FeZrIrMn	5	10	FeCuLa	10	5	FeCeCrV	15	7
FeCuV	5	11	FeIrRe	10	6	FeCoCu	15	8
FeCuIr	5	12	FeZnIn	10	7	FeZrLaCr	15	9
FeCeCuZn	5	13	FeCeCoIr	10	8	FeCeMnIn	15	10
FeCeLaRe	5	14	FeLaRe	10	9	FeCeVMo	15	11
FeCeCoLa	5	15	FeCeIrV	10	10	FeCeCuIr	15	12
FeReV	6	2	FeZrCrMn	10	11	FeCeCrMn	15	13
FeCuRe	6	3	FeCeCuLa	10	12	FeCeCuRe	15	14
FeZrCuIr	6	4	FeZnV	10	13	FeCrMo	16	5
FeZrLaZn	6	5	FeCeIrIn	10	14	FeCeCuMn	16	6
FeCeInMo	6	6	FeZrCoIn	10	15	FeZrCoMo	16	7
FeCuIn	6	7	FeLaCr	10	16	FeCeLaZn	16	8
FeVMo	6	8	FeInMo	11	2	FeZrCoLa	16	9
FeCeLaMo	6	9	FeZrLaV	11	3	FeCeZnMo	16	10
FeCeCoZn	6	10	FeCuMo	11	4	FeMnIn	16	11
FeZrCrRe	6	11	FeZrIrRe	11	5	FeZrLaV	16	12
234	6	12	FeCeCoIn	11	6	FeCoRe	17	6
FeCuZn	6	13	FeZrLaIn	11	7	FeMnZn	17	7
FeCeIrMn	6	14	FeZrCoCr	11	8	FeCeMnZn	17	8
FeLaIn	6	15	FeCeCuV	11	9	FeLaMo	17	9
FeCrV	7	2	FeZrLaIr	11	10	FeReMo	17	10
FeCeLaMn	7	3	FeCeCoCu	11	11	FeIrMn	17	11
FeCoLa	7	4	FeCuZn	11	12	FeCoMn	17	12
FeIrMo	7	5	FeCoMn	11	13			

Tabelle 47: Bibliothek 2 Generation 1 Eisen-Materialien

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
FeZrMnV	1	6	FeCeZrCrIr	7	5	FeCeZrCoV	11	8
FeCeZrCoIn	1	7	FeZrMnZn	7	6	FeZrInV	11	9
FeCeUrCrRe	1	8	FeCeZrReIn	7	7	FeCeZrCuRe	11	10
FeZrZnIn	1	9	FeCeZrVMo	7	8	FeCeZrLaZn	11	11
FeZrMnRe	1	10	FeCeZrCoZn	7	9	FeCeZrCoMn	11	12
FeCeZrIrMo	1	11	FeCeZrIrRe	7	10	FeZrZnV	11	14
FeZrVMo	1	12	FeZrIrMo	7	11	FeCeZrCoRe	11	15
FeCeZrCuCr	2	5	FeCeZrReMo	7	12	FeCeZrZnRe	12	2
FeCeZrCoRe	2	6	FeCeZrCuIn	7	14	FeCeZrCuRe	12	3
FeCeZrZnRe	2	7	FeCeZrCuIn	7	16	FeCeZrCoRe	12	4
FeZrVMo	2	9	FeCeZrLaMn	8	1	FeCeZrLaV	12	5
FeCeZrInMo	2	10	FeCeZrLaIn	8	2	FeCeZrMnMo	12	6
FeCeZrCuV	2	11	FeCeZrCoCu	8	3	FeCeZrCuZn	12	7
FeCeZrCuLa	2	12	FeCeZrZnIn	8	4	FeCeZrVMo	12	8
FeZrReV	3	4	FeCeZrCuIr	8	5	FeCeZrLaMo	12	9
FeCeZrCrV	3	5	FeCeZrCoCu	8	7	FeCeZrCoZn	12	10
FeZrIrMo	3	7	FeZrMnV	8	8	FeCeZrLaRe	12	12
FeCeZrZnIn	3	8	FeCeZrCoMn	8	10	FeZrInMo	12	14
FeZnZnRe	3	9	FeCeZrCoCr	8	12	FeCeZrCrZn	13	3
FeCeZrIrMo	3	12	FeCeZrLaCr	8	14	FeCeZrCrV	13	7
FeCeZrIrV	3	13	FeZrZnMo	8	15	FeCeZrIrRe	13	10
FeZrMnZn	3	14	FeCeZrIrZn	8	16	FeCeZrInV	13	12
FeCeZrLaRe	4	3	FeZrReIn	9	2	FeCeZrIrZn	13	14
FeCeZrMnZn	4	5	FeCeZrCuLa	9	3	FeCeZrLaIn	13	15
FeCeZrCuMo	4	7	FeCeZrLaIr	9	5	FeCeZrCuV	14	3
FeZrMnIn	4	10	FeCeZrReIn	9	6	FeZrMnMo	14	4
FeCeZrCrMo	4	12	FeCeZrCrIn	9	7	FeCeZrInV	14	6
FeCeZrCuZn	4	13	FeCeZrMnMo	9	8	FeZrReIn	14	8
FeCeZrInMo	4	14	FeZrMnIn	9	10	FeCeZrCrIr	14	11
FeCeZrLaZn	5	3	FeCeZrZnMo	9	11	FeCeZrZnV	15	4
FeCeZrIrIn	5	4	FeCeZrMnRe	9	13	FeCeZrCrIn	15	5
FeCeZrIrMn	5	6	FeCeZrIrV	9	14	FeCeZrLaIr	15	8
FeCeZrIrMn	5	7	FeCeZrMnRe	9	16	FeCeZrCrRe	15	9
FeCeZrReV	5	8	FeCeZrMnZn	10	1	FeCeZrCrMn	15	10
FeCeZrIrIn	5	9	FeCeZrZnV	10	2	FeCeZrCuMo	15	12
FeZrVMo	5	10	FeCeZrCrZn	10	3	FeZrMnMo	15	13
FeCeZrMnIn	5	12	FeZrZnV	10	5	FeZrReMo	15	14
FeCeZrCoMo	5	13	FeCeZrCoIr	10	6	FeZrZnMo	16	5
FeCeZrCoMo	5	15	FeCeZrCuMn	10	7	FeCeZrCoCr	16	7
FeCeZrCoIn	6	2	FeCeZrCuIr	10	8	FeCeZrReV	16	10
FeCeZrCoIr	6	5	FeCeZrLaMo	10	9	FeZrMnMo	16	11
FeCeZrCoMo	6	7	FeCeZrCoLa	10	10	FeCeZrLaCr	17	6
FeZrMnRe	6	8	FeCeZrCrMo	10	11	FeZrZnRe	17	7
FeCeZrReMo	6	10	FeCeZrCoV	10	13	FeCeZrMnRe	17	9
FeCeZrCuMn	6	11	FeCeZrCuCr	10	16	FeZrInMo	17	10
FeCeZrCrMn	6	14	FeZrInV	11	2	FeCeZrLaMn	17	11
FeCeZrMnV	7	2	FeCeZrZnMo	11	6	FeCeZrMnIn	17	12
FeZrZnIn	7	3						

Tabelle 48: Bibliothek 1 des quarternären Composition-Spreads

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
Fe1.0	1	6	Fe0.3Co0.6Cu0.1	7	9	Fe0.5Cr0.4Cu0.1	11	16
Fe0.4Cr0.4Co0.2	1	7	Fe0.6Co0.1Cu0.3	7	10	Fe0.8Cr0.1Cu0.1	12	2
Fe0.4Cr0.1Cu0.5	1	8	Fe0.4Cr0.2Co0.4	7	11	Fe0.2Cr0.1Co0.3Cu0.4	12	3
Fe0.7Cr0.2Cu0.1	1	9	Fe0.2Cr0.1Co0.5Cu0.2	7	12	Fe0.6Co0.2Cu0.2	12	4
Fe0.1Cr0.4Co0.4Cu0.1	1	10	Fe0.2Cr0.5Cu0.3	7	13	Fe0.1Cr0.7Cu0.2	12	5
Fe0.5Co0.3Cu0.2	1	11	Fe0.6Cr0.1Cu0.3	7	15	Fe0.2Cr0.4Co0.4	12	6
Fe0.9Cu0.1	1	12	Fe0.2Co0.8	7	16	Fe0.4Co0.4Cu0.2	12	7
Fe0.4Cu0.6	2	5	Fe0.8Cr0.2	8	1	Fe0.5Cr0.1Co0.2Cu0.2	12	8
Fe0.3Cr0.2Cu0.5	2	6	Fe0.4Cr0.1Co0.1Cu0.4	8	2	Fe0.2Cr0.4Cu0.4	12	9
Fe0.1Cr0.5Co0.2Cu0.2	2	7	Fe0.5Cr0.3Co0.1Cu0.1	8	3	Fe0.2Co0.2Cu0.6	12	10
Fe0.2Cr0.2Cu0.6	2	8	Fe0.2Cr0.2Co0.6	8	4	Fe0.5Cu0.5	12	11
Fe0.2Cr0.4Co0.3Cu0.1	2	9	Fe0.3Cr0.4Cu0.3	8	5	Fe0.1Cr0.8Cu0.1	12	12
Fe0.3Co0.4Cu0.3	2	10	Fe0.2Cr0.4Co0.2Cu0.2	8	6	Fe0.6Cr0.2Cu0.2	12	13
Fe0.1Cr0.5Co0.3Cu0.1	2	11	Fe0.3Cr0.2Co0.5	8	7	Fe0.2Cr0.1Co0.7	12	14
Fe0.3Cr0.3Co0.1Cu0.3	2	12	Fe0.6Cr0.3Co0.1	8	8	Fe0.3Cr0.2Co0.4Cu0.1	12	15
Fe0.5Co0.5	3	5	Fe0.2Co0.1Cu0.7	8	9	Fe0.3Cr0.3Cu0.4	13	3
Fe0.4Cr0.3Co0.2Cu0.1	3	6	Fe0.1Cr0.6Co0.3	8	10	Fe0.3Cr0.1Co0.5Cu0.1	13	5
Fe0.3Co0.2Cu0.5	3	7	Fe0.3Co0.1Cu0.6	8	11	Fe0.5Cr0.1Co0.3Cu0.1	13	6
Fe0.6Cr0.1Co0.3	3	8	Fe0.1Cr0.3Co0.6	8	12	Fe0.4Cr0.3Co0.1Cu0.2	13	7
Fe0.6Cu0.4	3	10	Fe0.5Cr0.2Co0.2Cu0.1	8	13	Fe0.2Cr0.2Co0.1Cu0.5	13	8
Fe0.6Cr0.2Co0.2	3	12	Fe0.2Cr0.4Co0.1Cu0.3	8	14	Fe0.2Cr0.7Co0.1	13	9
Fe0.2Cr0.3Co0.5	3	13	Fe0.3Cr0.2Co0.2Cu0.3	8	15	Fe0.2Cr0.3Co0.2Cu0.3	13	11
Fe0.3Cr0.6Co0.1	3	14	Fe0.8Cr0.1Co0.1	8	16	Fe0.5Cr0.5	13	12
Fe0.8Cu0.2	4	3	Fe0.3Cr0.4Co0.1Cu0.2	9	2	Fe0.2Cr0.1Co0.1Cu0.6	13	13
Fe0.3Cr0.3Co0.3Cu0.1	4	4	Fe0.1Cr0.4Cu0.5	9	3	Fe0.3Cr0.5Co0.2	13	14
Fe0.7Cr0.1Co0.2	4	5	Fe0.3Co0.3Cu0.4	9	4	Fe0.8Co0.2	13	15
Fe0.1Cr0.4Co0.2Cu0.3	4	6	Fe0.4Cr0.4Co0.1Cu0.1	9	5	Fe0.6Cr0.1Co0.1Cu0.2	14	3
Fe0.2Cr0.3Co0.1Cu0.4	4	7	Fe0.5Cr0.3Cu0.2	9	6	Fe0.2Cr0.2Co0.3Cu0.3	14	4
Fe0.2Cr0.5Co0.2Cu0.1	4	9	Fe0.4Co0.5Cu0.1	9	7	Fe0.2Co0.3Cu0.5	14	5
Fe0.1Cr0.7Co0.1Cu0.1	4	10	Fe0.1Cr0.3Co0.3Cu0.3	9	8	Fe0.2Co0.7Cu0.1	14	6
Fe0.2Cr0.6Co0.2	4	11	Fe0.5Co0.4Cu0.1	9	10	Fe0.6Cr0.3Cu0.1	14	7
Fe0.4Cr0.5Co0.1	4	13	Fe0.3Cr0.2Co0.1Cu0.4	9	11	Fe0.3Cr0.1Co0.3Cu0.3	14	8
Fe0.7Co0.3	4	14	Fe0.5Cr0.3Co0.2	9	12	Fe0.6Co0.3Cu0.1	14	9
Fe0.4Cr0.2Co0.3Cu0.1	5	3	Fe0.2Cr0.2Co0.2Cu0.4	9	13	Fe0.4Cr0.2Co0.2Cu0.2	14	10
Fe0.2Cr0.5Co0.3	5	4	Fe0.5Cr0.1Co0.4	9	15	Fe0.3Cr0.1Co0.2Cu0.4	14	12
Fe0.1Cr0.6Co0.2Cu0.1	5	5	Fe0.4Co0.2Cu0.4	9	16	Fe0.4Cr0.4Cu0.2	14	13
Fe0.3Cr0.1Co0.1Cu0.5	5	6	Fe0.5Cr0.1Cu0.4	10	1	Fe0.1Cr0.3Co0.5Cu0.1	14	14
Fe0.5Cr0.1Co0.1Cu0.3	5	7	Fe0.4Cr0.2Cu0.4	10	2	Fe0.1Cr0.6Cu0.3	15	4
Fe0.1Cr0.9	5	8	Fe0.7Cu0.3	10	3	Fe0.5Co0.2Cu0.3	15	5
Fe0.8Co0.1Cu0.1	5	9	Fe0.1Cr0.5Co0.1Cu0.3	10	4	Fe0.5Cr0.4Co0.1	15	6
Fe0.5Cr0.2Co0.1Cu0.2	5	11	Fe0.3Cr0.1Co0.6	10	5	Fe0.2Cr0.6Cu0.2	15	7
Fe0.4Co0.6	5	12	Fe0.2Co0.5Cu0.3	10	6	Fe0.2Cr0.1Co0.6Cu0.1	15	8
Fe0.2Cu0.8	5	13	Fe0.6Cr0.1Co0.2Cu0.1	10	7	Fe0.3Cr0.5Co0.1Cu0.1	15	9
Fe0.1Cr0.3Co0.2Cu0.4	5	14	Fe0.4Cr0.3Cu0.3	10	8	Fe0.1Cr0.7Co0.2	15	10
Fe0.3Cr0.4Co0.2Cu0.1	5	15	Fe0.3Cr0.7	10	9	Fe0.2Cr0.6Co0.1Cu0.1	15	11
Fe0.6Cr0.2Co0.1Cu0.1	6	2	Fe0.1Cr0.8Co0.1	10	10	Fe0.7Cr0.1Co0.1Cu0.1	15	12
Fe0.4Co0.3Cu0.3	6	3	Fe0.2Cr0.2Co0.5Cu0.1	10	11	Fe0.1Cr0.5Cu0.4	15	13
Fe0.5Cr0.2Cu0.3	6	4	Fe0.7Cr0.2Co0.1	10	13	Fe0.4Cr0.6	15	14
Fe0.4Cr0.2Co0.1Cu0.3	6	5	Fe0.2Co0.6Cu0.2	10	14	Fe0.3Cr0.6Cu0.1	16	5
Fe0.2Co0.4Cu0.4	6	6	Fe0.2Cr0.5Co0.1Cu0.2	10	15	Fe0.3Cr0.2Co0.3Cu0.2	16	6
Fe0.3Cu0.7	6	7	Fe0.1Cr0.5Co0.4	10	16	Fe0.1Cr0.4Co0.5	16	7
Fe0.3Cr0.5Cu0.2	6	9	Fe0.3Co0.7	11	2	Fe0.7Co0.2Cu0.1	16	8
Fe0.2Cr0.2Co0.4Cu0.2	6	10	Fe0.2Cr0.3Co0.3Cu0.2	11	3	Fe0.3Co0.5Cu0.2	16	9
Fe0.7Co0.1Cu0.2	6	12	Fe0.2Cr0.7Cu0.1	11	4	Fe0.5Co0.1Cu0.4	16	10
Fe0.4Cr0.3Co0.3	6	13	Fe0.7Cr0.3	11	6	Fe0.3Cr0.1Co0.4Cu0.2	16	11
Fe0.2Cr0.3Co0.4Cu0.1	6	14	Cr0.9Co0.1	11	4	Fe0.3Cr0.4Co0.3	16	12
Fe0.4Cr0.1Co0.3Cu0.2	6	15	Fe0.3Cr0.2Co0.1Cu0.4	11	6	Fe0.9Co0.1	17	6
Fe0.1Cr0.6Co0.1Cu0.2	7	2	Fe0.1Cr0.4Co0.2Cu0.3	11	7	Fe0.4Cr0.1Co0.5	17	7
Fe0.3Cr0.1Cu0.6	7	3	Fe0.2Cr0.2Co0.6	11	8	Fe0.3Cr0.3Co0.2Cu0.2	17	8
Fe0.2Cr0.1Co0.4Cu0.3	7	4	Fe0.2Co0.1Cu0.7	11	9	Fe0.2Cr0.3Cu0.5	17	9
Fe0.7Cr0.1Cu0.2	7	5	Fe0.2Cr0.5Co0.2Cu0.1	11	10	Fe0.5Cr0.2Co0.3	17	10
Fe0.1Cr0.4Co0.3Cu0.2	7	6	Cr0.5Co0.1Cu0.4	11	11	Fe0.4Co0.1Cu0.5	17	11
Fe0.6Co0.4	7	7	Cr0.1Co0.5Cu0.4	11	12	Fe0.9Cr0.1	17	12
Fe0.4Cr0.1Co0.4Cu0.1	7	8	Cr0.8Cu0.2	11	13	Fe0.5Cr0.4Cu0.1	11	16

Tabelle 49: Bibliothek 2 des quarternären Composition-Spreads

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
Fe0.3Cr0.3Co0.3Cu0.1	1	6	Cr0.3Co0.3Cu0.4	7	7	Fe0.1Cr0.3Co0.6	11	14
Fe0.2Cr0.2Co0.3Cu0.3	1	7	Fe0.2Co0.2Cu0.6	7	8	Fe0.2Co0.7Cu0.1	11	15
Cr0.2Co0.1Cu0.7	1	8	Fe0.3Cr0.2Cu0.5	7	9	Fe0.1Cr0.1Co0.5Cu0.3	11	16
Fe0.1Cr0.7Cu0.2	1	9	Fe0.1Co0.6Cu0.3	7	10	Fe0.2Cr0.2Co0.1Cu0.5	12	2
Fe0.3Cr0.1Co0.2Cu0.4	1	10	Fe0.1Cr0.5Co0.3Cu0.1	7	11	Fe0.1Cr0.5Co0.1Cu0.3	12	3
Fe0.1Cr0.9	1	11	Fe0.1Cr0.3Cu0.6	7	12	Fe0.2Cr0.1Co0.3Cu0.4	12	4
Fe0.2Cr0.8	1	12	Fe0.2Cr0.5Co0.1Cu0.2	7	13	Cr0.1Co0.6Cu0.3	12	5
Fe0.2Cr0.4Co0.4	2	5	Fe0.1Cr0.4Cu0.5	7	14	Cr0.4Co0.5Cu0.1	12	6
Fe0.1Cr0.2Co0.6Cu0.1	2	6	Fe0.2Cr0.1Co0.7	7	15	Cr0.7Cu0.3	12	7
Cr0.5Co0.3Cu0.2	2	7	Fe0.1Cr0.3Co0.2Cu0.4	7	16	Cr0.1Co0.3Cu0.6	12	8
Fe0.1Cr0.1Co0.2Cu0.6	2	8	Fe0.3Co0.5Cu0.2	8	1	Cr0.2Co0.8	12	9
Co0.4Cu0.6	2	9	Fe0.1Cr0.2Cu0.7	8	2	Fe0.3Cr0.2Co0.2Cu0.3	12	10
Cr1.0	2	10	Cr0.9Cu0.1	8	4	Co0.9Cu0.1	12	11
Fe0.2Cr0.1Co0.5Cu0.2	2	11	Fe0.2Cu0.8	8	5	Fe0.2Cr0.1Co0.6Cu0.1	12	12
Fe0.3Cr0.2Co0.5	2	12	Cr0.7Co0.2Cu0.1	8	6	Fe0.3Co0.4Cu0.3	12	13
Fe0.2Cr0.6Co0.2	3	4	Fe0.1Cr0.3Co0.4Cu0.2	8	7	Cr0.3Co0.5Cu0.2	12	14
Cr0.8Co0.1Cu0.1	3	5	Fe0.2Cr0.5Co0.3	8	8	Fe0.1Cr0.5Cu0.4	12	15
Cr0.2Co0.3Cu0.5	3	6	Fe0.1Cr0.3Co0.3Cu0.3	8	9	Fe0.3Cr0.1Co0.1Cu0.5	13	3
Fe0.3Co0.3Cu0.4	3	8	Fe0.2Cr0.3Co0.2Cu0.3	8	10	Fe0.1Cr0.2Co0.1Cu0.6	13	4
Fe0.2Cr0.5Cu0.3	3	9	Cr0.6Co0.1Cu0.3	8	11	Co0.5Cu0.5	13	5
Cr0.1Co0.9	3	11	Cr0.2Co0.7Cu0.1	8	12	Fe0.1Cr0.5Co0.2Cu0.2	13	7
Fe0.1Cr0.2Co0.7	3	12	Fe0.1Cr0.1Co0.4Cu0.4	8	13	Fe0.2Co0.3Cu0.5	13	8
Fe0.1Cu0.9	3	13	Cr0.2Cu0.8	8	14	Cr0.5Co0.5	13	9
Fe0.1Cr0.6Co0.3	3	14	Fe0.1Co0.1Cu0.8	8	15	Fe0.1Co0.9	13	10
Fe0.2Cr0.1Co0.4Cu0.3	4	3	Fe0.3Cu0.7	8	16	Cr0.4Co0.4Cu0.2	13	12
Cr0.3Co0.1Cu0.6	4	4	Fe0.2Cr0.4Co0.3Cu0.1	9	2	Fe0.1Cr0.1Co0.6Cu0.2	13	13
Fe0.2Cr0.1Co0.2Cu0.5	4	5	Cr0.4Cu0.6	9	3	Fe0.2Cr0.7Co0.1	13	15
Cr0.1Cu0.9	4	6	Fe0.2Cr0.7Cu0.1	9	4	Fe0.2Cr0.3Co0.5	14	3
Cr0.6Co0.3Cu0.1	4	7	Fe0.1Cr0.6Cu0.3	9	5	Cr0.6Co0.4	14	4
Co0.2Cu0.8	4	8	Cr0.2Co0.4Cu0.4	9	6	Cr0.3Co0.2Cu0.5	14	5
Cr0.5Co0.4Cu0.1	4	9	Fe0.3Co0.2Cu0.5	9	7	Co0.3Cu0.7	14	6
Fe0.1Cr0.2Co0.3Cu0.4	4	10	Fe0.1Cr0.1Co0.3Cu0.5	9	8	Fe0.3Co0.1Cu0.6	14	7
Co0.6Cu0.4	4	11	Fe0.2Co0.6Cu0.2	9	10	Fe0.2Cr0.6Cu0.2	14	8
Fe0.1Cr0.4Co0.5	4	12	Fe0.1Co0.8Cu0.1	9	11	Co0.8Cu0.2	14	9
Cu1.0	4	13	Fe0.3Co0.7	9	13	Cr0.2Co0.6Cu0.2	14	10
Fe0.2Cr0.4Co0.2Cu0.2	4	14	Fe0.1Cr0.3Co0.1Cu0.5	9	15	Fe0.1Co0.7Cu0.2	14	11
Fe0.3Cr0.1Co0.6	5	3	Fe0.2Cr0.3Co0.4Cu0.1	9	16	Cr0.3Co0.6Cu0.1	14	13
Fe0.1Co0.4Cu0.5	5	4	Fe0.3Cr0.3Co0.1Cu0.3	10	1	Fe0.1Cr0.8Cu0.1	14	14
Cr0.1Co0.2Cu0.7	5	5	Fe0.1Cr0.1Co0.8	10	2	Fe0.3Cr0.1Co0.3Cu0.3	15	4
Cr0.8Co0.2	5	6	Cr0.1Co0.1Cu0.8	10	3	Fe0.1Cr0.6Co0.1Cu0.2	15	5
Fe0.2Cr0.3Co0.3Cu0.2	5	7	Cr0.1Co0.8Cu0.1	10	4	Fe0.1Co0.3Cu0.6	15	6
Fe0.1Co0.5Cu0.4	5	8	Fe0.1Cr0.1Co0.1Cu0.7	10	5	Cr0.4Co0.3Cu0.3	15	7
Fe0.2Cr0.1Cu0.7	5	9	Co1.0	10	6	Cr0.2Co0.2Cu0.6	15	8
Fe0.2Cr0.3Co0.1Cu0.4	5	11	Cr0.3Co0.4Cu0.3	10	7	Cr0.4Co0.2Cu0.4	15	10
Cr0.7Co0.3	5	12	Fe0.1Cr0.3Co0.5Cu0.1	10	8	Fe0.2Cr0.3Cu0.5	15	11
Fe0.1Cr0.1Cu0.8	5	14	Fe0.3Cr0.1Cu0.6	10	9	Fe0.1Cr0.1Co0.7Cu0.1	15	12
Fe0.3Cr0.1Co0.5Cu0.1	5	15	Fe0.1Cr0.5Co0.4	10	10	Cr0.6Co0.2Cu0.2	15	13
Fe0.2Cr0.2Co0.4Cu0.2	6	2	Fe0.2Cr0.2Co0.2Cu0.4	10	11	Fe0.3Cr0.1Co0.4Cu0.2	15	14
Fe0.1Cr0.2Co0.5Cu0.2	6	3	Fe0.1Cr0.4Co0.1Cu0.4	10	12	Fe0.2Cr0.2Co0.5Cu0.1	16	5
Cr0.5Cu0.5	6	4	Cr0.1Co0.7Cu0.2	10	13	Fe0.2Co0.5Cu0.3	16	6
Fe0.3Cr0.2Co0.4Cu0.1	6	5	Cr0.4Co0.6	10	14	Fe0.1Cr0.7Co0.1Cu0.1	16	7
Fe0.1Cr0.2Co0.2Cu0.5	6	6	Co0.1Cu0.9	10	15	Cr0.3Co0.7	16	8
Fe0.1Cr0.4Co0.4Cu0.1	6	8	Fe0.3Cr0.3Co0.2Cu0.2	10	16	Fe0.1Co0.2Cu0.7	16	9
Cr0.2Co0.5Cu0.3	6	9	Cr0.6Cu0.4	11	2	Fe0.1Cr0.6Co0.2Cu0.1	16	10
Cr0.5Co0.2Cu0.3	6	10	Cr0.3Cu0.7	11	3	Fe0.1Cr0.7Co0.2	16	11
Co0.7Cu0.3	6	11	Cr0.9Co0.1	11	4	Fe0.2Co0.4Cu0.4	16	12
Fe0.3Cr0.2Co0.3Cu0.2	6	12	Fe0.3Cr0.2Co0.1Cu0.4	11	6	Fe0.3Cr0.3Cu0.4	17	6
Fe0.2Cr0.1Co0.1Cu0.6	6	13	Fe0.1Cr0.4Co0.2Cu0.3	11	7	Fe0.2Cr0.6Co0.1Cu0.1	17	7
Cr0.4Co0.1Cu0.5	6	15	Fe0.2Cr0.2Co0.6	11	8	Fe0.2Cr0.2Cu0.6	17	8
Fe0.2Co0.8	7	2	Fe0.2Co0.1Cu0.7	11	9	Fe0.1Cr0.2Co0.4Cu0.3	17	9
Cr0.7Co0.1Cu0.2	7	3	Fe0.2Cr0.5Co0.2Cu0.1	11	10	Fe0.1Cr0.8Co0.1	17	10
Fe0.2Cr0.4Cu0.4	7	4	Cr0.5Co0.1Cu0.4	11	11	Fe0.2Cr0.4Co0.1Cu0.3	17	11
Fe0.1Cr0.4Co0.3Cu0.2	7	5	Cr0.1Co0.5Cu0.4	11	12	Fe0.3Co0.6Cu0.1	17	12
Cr0.1Co0.4Cu0.5	7	6	Cr0.8Cu0.2	11				

Tabelle 50: Bibliothek 3 des quarternären Composition-Spreads

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
Fe0.1Cr0.3Co0.1Cu0.5	1	6	Co0.4Cu0.6	7	7	Cr0.2Co0.1Cu0.7	11	15
Cr0.5Co0.4Cu0.1	1	7	Cr0.2Co0.5Cu0.3	7	8	Fe0.1Co0.2Cu0.7	11	16
Fe0.6Cr0.3Cu0.1	1	8	Cr0.6Co0.2Cu0.2	7	9	Fe0.5Cr0.4Cu0.1	12	2
Fe0.5Co0.1Cu0.4	1	9	Fe0.3Cr0.4Cu0.3	7	10	Fe0.4Cr0.3Co0.3	12	3
Cr0.8Co0.1Cu0.1	1	10	Fe0.1Cr0.1Co0.7Cu0.1	7	11	Fe0.1Co0.4Cu0.5	12	4
Fe0.7Cr0.3	1	11	Fe0.4Cr0.1Co0.4Cu0.1	7	12	Co0.7Cu0.3	12	5
Fe0.3Cr0.3Co0.4	1	12	Fe0.7Co0.1Cu0.2	7	13	Cr0.4Co0.2Cu0.4	12	6
Fe0.7Cr0.1Co0.1Cu0.1	2	5	Fe0.3Cr0.7	7	14	Fe0.6Cu0.4	12	7
Fe0.5Cu0.5	2	6	Fe0.4Cr0.1Cu0.5	7	15	Co1.0	12	8
Fe0.3Cr0.5Co0.1Cu0.1	2	7	Fe0.1Cr0.2Co0.6Cu0.1	8	1	Fe0.1Co0.5Cu0.4	12	9
Fe0.1Cr0.1Co0.5Cu0.3	2	8	Fe0.4Co0.3Cu0.3	8	2	Cr0.3Co0.4Cu0.3	12	10
Fe0.3Cr0.5Cu0.2	2	9	Fe0.5Cr0.1Co0.3Cu0.1	8	4	Cr0.9Cu0.1	12	11
Fe0.1Cr0.1Co0.6Cu0.2	2	11	Cr0.2Cu0.8	8	5	Fe0.6Cr0.2Co0.1Cu0.1	12	12
Fe0.7Cr0.1Cu0.2	2	12	Fe0.6Cr0.1Cu0.3	8	6	Cr0.9Co0.1	12	14
Fe0.6Cr0.1Co0.3	3	4	Fe0.1Co0.8Cu0.1	8	7	Fe0.5Cr0.3Co0.2	12	15
Fe0.4Cr0.3Cu0.3	3	5	Fe0.5Cr0.1Cu0.4	8	8	Fe0.9Cu0.1	13	3
Fe0.1Cr0.1Co0.1Cu0.7	3	6	Cr0.2Co0.3Cu0.5	8	9	Fe0.5Co0.5	13	4
Co0.3Cu0.7	3	7	Cr0.1Cu0.9	8	10	Cr0.4Co0.4Cu0.2	13	5
Cr0.6Cu0.4	3	8	Cr0.6Co0.4	8	11	Fe0.6Co0.3Cu0.1	13	6
Fe0.7Cr0.1Co0.2	3	9	Fe0.1Cr0.2Co0.4Cu0.3	8	13	Cr0.6Co0.3Cu0.1	13	8
Co0.2Cu0.8	3	10	Cu1.0	8	14	Fe0.4Co0.1Cu0.5	13	9
Cr0.3Co0.2Cu0.5	3	11	Fe0.1Co0.1Cu0.8	8	15	Fe0.8Co0.1Cu0.1	13	10
Fe0.5Cr0.2Cu0.3	3	12	Fe0.1Cr0.2Co0.7	8	16	Cr0.1Co0.7Cu0.2	13	12
Cr0.7Co0.1Cu0.2	3	13	Fe0.4Cr0.3Co0.2Cu0.1	9	2	Co0.5Cu0.5	13	13
Fe0.4Cr0.3Co0.1Cu0.2	3	14	Cr0.7Co0.2Cu0.1	9	3	Fe0.4Cr0.4Co0.1Cu0.1	13	14
Fe0.9Cr0.1	4	3	Fe0.6Cr0.4	9	4	Fe0.8Cr0.2	13	15
Fe0.4Cr0.2Co0.1Cu0.3	4	4	Fe0.4Cr0.1Co0.3Cu0.2	9	5	Fe0.6Co0.4	14	3
Cr0.4Co0.1Cu0.5	4	5	Fe0.1Cu0.9	9	6	Fe0.1Cr0.1Cu0.8	14	4
Fe0.7Cu0.3	4	7	Cr0.3Co0.5Cu0.2	9	7	Fe0.1Cr0.1Co0.8	14	5
Fe0.5Cr0.1Co0.4	4	8	Fe0.7Co0.3	9	8	Cr0.2Co0.6Cu0.2	14	6
Fe0.4Cr0.5Cu0.1	4	9	Fe0.1Co0.9	9	10	Fe0.3Cr0.4Co0.1Cu0.2	14	7
Fe0.6Co0.1Cu0.3	4	10	Fe0.7Co0.2Cu0.1	9	11	Fe0.1Cr0.1Co0.4Cu0.4	14	9
Cr0.6Co0.1Cu0.3	4	11	Cr0.1Co0.2Cu0.7	9	12	Co0.8Cu0.2	14	10
Fe0.7Cr0.2Co0.1	4	12	Fe0.8Co0.2	9	13	Fe0.4Co0.4Cu0.2	14	11
Cr0.4Cu0.6	4	13	Cr0.8Co0.2	9	14	Fe0.1Co0.6Cu0.3	14	12
Fe0.5Cr0.2Co0.2Cu0.1	4	14	Fe0.4Co0.2Cu0.4	9	15	Cr0.3Co0.7	14	13
Fe0.4Cr0.2Co0.4	5	3	Cr0.5Co0.2Cu0.3	9	16	Fe0.5Cr0.2Co0.1Cu0.2	14	14
Fe0.5Co0.2Cu0.3	5	4	Fe0.5Cr0.3Cu0.2	10	1	Fe0.7Cr0.2Cu0.1	15	4
Cr0.3Co0.1Cu0.6	5	5	Fe0.4Cr0.1Co0.2Cu0.3	10	2	Cr0.3Co0.3Cu0.4	15	5
Cr0.5Co0.3Cu0.2	5	6	Co0.6Cu0.4	10	3	Cr0.1Co0.4Cu0.5	15	6
Fe0.4Cr0.4Co0.2	5	7	Cr0.4Co0.6	10	4	Cr1.0	15	7
Fe0.1Cr0.2Co0.5Cu0.2	5	8	Cr0.1Co0.3Cu0.6	10	5	Fe0.6Cr0.3Co0.1	15	8
Cr0.1Co0.8Cu0.1	5	9	Fe0.5Cr0.1Co0.1Cu0.3	10	7	Fe0.4Cr0.1Co0.1Cu0.4	15	9
Fe0.1Co0.3Cu0.6	5	10	Fe1.0	10	8	Cr0.3Co0.6Cu0.1	15	10
Fe0.4Cu0.6	5	12	Fe0.6Co0.2Cu0.2	10	9	Cr0.1Co0.5Cu0.4	15	12
Cr0.2Co0.2Cu0.6	5	13	Cr0.5Co0.5	10	11	Fe0.3Cr0.6Cu0.1	15	13
Fe0.1Cr0.2Co0.2Cu0.5	5	14	Fe0.5Cr0.1Co0.2Cu0.2	10	12	Fe0.1Co0.7Cu0.2	15	14
Fe0.9Co0.1	5	15	Co0.1Cu0.9	10	13	Fe0.4Cr0.5Co0.1	16	5
Fe0.5Cr0.5	6	2	Fe0.6Cr0.1Co0.1Cu0.2	10	14	Fe0.4Cr0.2Cu0.4	16	6
Fe0.1Cr0.1Co0.2Cu0.6	6	3	Cr0.2Co0.8	10	15	Fe0.3Cr0.5Co0.2	16	7
Fe0.6Cr0.2Cu0.2	6	4	Fe0.5Co0.4Cu0.1	10	16	Cr0.1Co0.6Cu0.3	16	8
Cr0.7Co0.3	6	5	Fe0.4Cr0.1Co0.5	11	2	Fe0.3Cr0.4Co0.3	16	9
Fe0.8Cr0.1Cu0.1	6	6	Fe0.1Cr0.1Co0.3Cu0.5	11	3	Fe0.5Cr0.2Co0.3	16	10
Cr0.1Co0.1Cu0.8	6	7	Fe0.3Cr0.4Co0.2Cu0.1	11	4	Fe0.1Cr0.2Co0.1Cu0.6	16	11
Fe0.6Cr0.1Co0.2Cu0.1	6	8	Cr0.3Cu0.7	11	5	Fe0.5Cr0.4Co0.1	16	12
Fe0.6Cr0.2Co0.2	6	10	Fe0.8Cu0.2	11	6	Fe0.1Cr0.3Cu0.6	17	6
Cr0.4Co0.3Cu0.3	6	11	Fe0.4Cr0.4Cu0.2	11	7	Fe0.5Cr0.3Co0.1Cu0.1	17	7
Cr0.7Cu0.3	6	13	Cr0.5Cu0.5	11	8	Fe0.1Cr0.2Cu0.7	17	8
Cr0.4Co0.5Cu0.1	6	14	Fe0.5Co0.3Cu0.2	11	9	Fe0.4Cr0.2Co0.3Cu0.1	17	9
Fe0.1Cr0.2Co0.3Cu0.4	6	15	Fe0.4Cr0.2Co0.2Cu0.2	11	10	Fe0.4Co0.5Cu0.1	17	10
Cr0.8Cu0.2	7	2	Cr0.2Co0.7Cu0.1	11	11	Fe0.4Cr0.6	17	11
Cr0.1Co0.9	7	3	Fe0.3Cr0.6Co0.1	11	12	Fe0.8Cr0.1Co0.1	17	12
Cr0.2Co0.4Cu0.4	7	4	Co0.9Cu0.1	11	13			
Fe0.4Co0.6	7	6	Cr0.5Co0.1Cu0.4	11	14			

Tabelle 51: Bibliothek 1 des verfeinerten quarternären Composition-Spreads

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
Fe0.2Cr0.8	1	6	Fe0.15Cr0.5Co0.35	7	7	Fe0.2Cr0.1Co0.65Cu0.05	12	3
Fe0.15Cr0.6Co0.25	1	7	Fe0.1Cr0.3Co0.5Cu0.1	7	8	Fe0.2Cr0.65Co0.15	12	5
Fe0.15Cr0.35Co0.5	1	8	Fe0.1Cr0.05Co0.75Cu0.1	7	10	Fe0.2Cr0.3Co0.45Cu0.05	12	6
Fe0.2Cr0.25Co0.55	1	9	Fe0.15Cr0.65Co0.1Cu0.1	7	11	Fe0.15Co0.75Cu0.1	12	7
Fe0.2Cr0.6Co0.15Cu0.05	1	10	Fe0.05Cr0.65Co0.25Cu0.05	7	12	Fe0.05Cr0.5Co0.45	12	9
Fe0.15Co0.85	1	11	Fe0.1Cr0.6Co0.2Cu0.1	7	13	Fe0.1Cr0.35Co0.45Cu0.1	12	10
Fe0.15Cr0.7Co0.05Cu0.1	1	12	Fe0.2Cr0.6Co0.1Cu0.1	7	14	Fe0.2Cr0.4Co0.3Cu0.1	12	11
Fe0.2Cr0.45Co0.3Cu0.05	2	5	Fe0.15Cr0.75Co0.05Cu0.05	7	15	Fe0.1Cr0.55Co0.35	12	12
Fe0.2Cr0.15Co0.6Cu0.05	2	6	Fe0.15Cr0.5Co0.25Cu0.1	7	16	Fe0.1Cr0.25Co0.65	12	13
Fe0.1Cr0.6Co0.3	2	7	Fe0.2Cr0.05Co0.7Cu0.05	8	1	Fe0.1Cr0.85Co0.05	12	14
Fe0.15Cr0.1Co0.7Cu0.05	2	8	Fe0.05Cr0.55Co0.3Cu0.1	8	2	Fe0.2Cr0.5Co0.3	12	15
Fe0.2Co0.75Cu0.05	2	9	Fe0.05Cr0.8Co0.05Cu0.1	8	3	Fe0.15Cr0.2Co0.65	13	3
Fe0.1Cr0.2Co0.6Cu0.1	2	10	Fe0.1Cr0.25Co0.55Cu0.1	8	4	Fe0.1Cr0.35Co0.5Cu0.05	13	4
Fe0.15Cr0.3Co0.45Cu0.1	2	11	Fe0.05Cr0.8Co0.1Cu0.05	8	6	Fe0.05Cr0.65Co0.3	13	5
Fe0.2Cr0.45Co0.35	2	12	Fe0.15Cr0.75Co0.1	8	7	Fe0.15Cr0.45Co0.4	13	6
Fe0.15Cr0.05Co0.7Cu0.1	3	4	Fe0.15Cr0.15Co0.7	8	8	Fe0.2Co0.7Cu0.1	13	7
Fe0.15Cr0.25Co0.5Cu0.1	3	6	Fe0.05Cr0.55Co0.4	8	9	Fe0.1Cr0.2Co0.7	13	8
Fe0.05Cr0.85Co0.1	3	7	Fe0.1Cr0.55Co0.3Cu0.05	8	10	Fe0.15Cr0.25Co0.55Cu0.05	13	9
Fe0.1Cr0.2Co0.65Cu0.05	3	8	Fe0.1Cr0.25Co0.6Cu0.05	8	11	Fe0.05Cr0.9Co0.05	13	10
Fe0.05Cr0.75Co0.1Cu0.1	3	9	Fe0.15Cr0.3Co0.55	8	13	Fe0.2Cr0.65Co0.05Cu0.1	13	11
Fe0.1Cr0.5Co0.35Cu0.05	3	10	Fe0.1Cr0.15Co0.65Cu0.1	8	14	Fe0.15Cr0.05Co0.75Cu0.05	13	12
Fe0.05Cr0.5Co0.35Cu0.1	3	11	Fe0.15Co0.8Cu0.05	8	15	Fe0.15Cr0.4Co0.45	13	13
Fe0.2Cr0.05Co0.75	3	12	Fe0.2Cr0.3Co0.4Cu0.1	8	16	Fe0.05Cr0.7Co0.15Cu0.1	13	14
Fe0.1Cr0.7Co0.15Cu0.05	3	13	Fe0.2Cr0.7Co0.1	9	2	Fe0.15Cr0.7Co0.15	13	15
Fe0.2Cr0.7Cu0.1	3	14	Fe0.1Cr0.45Co0.4Cu0.05	9	3	Fe0.1Cr0.65Co0.2Cu0.05	14	3
Fe0.1Cr0.65Co0.15Cu0.1	4	3	Fe0.2Cr0.5Co0.2Cu0.1	9	5	Fe0.1Cr0.05Co0.85	14	4
Fe0.1Cr0.15Co0.75	4	4	Fe0.2Cr0.2Co0.6	9	6	Fe0.1Cr0.4Co0.5	14	5
Fe0.15Cr0.45Co0.35Cu0.05	4	5	Fe0.1Cr0.7Co0.1Cu0.1	9	8	Fe0.05Cr0.75Co0.2	14	6
Fe0.1Cr0.8Cu0.1	4	6	Fe0.2Cr0.2Co0.5Cu0.1	9	10	Fe0.1Cr0.6Co0.25Cu0.05	14	8
Fe0.15Cr0.55Co0.25Cu0.05	4	8	Fe0.1Cr0.8Co0.1	9	13	Fe0.2Cr0.2Co0.55Cu0.05	14	9
Fe0.1Cr0.85Cu0.05	4	10	Fe0.1Cr0.35Co0.55	9	14	Fe0.15Cr0.55Co0.2Cu0.1	14	11
Fe0.1Cr0.3Co0.55Cu0.05	4	11	Fe0.2Cr0.75Cu0.05	9	16	Fe0.05Cr0.6Co0.35	14	12
Fe0.05Cr0.85Co0.05Cu0.05	4	12	Fe0.2Cr0.45Co0.25Cu0.1	10	1	Fe0.1Cr0.4Co0.4Cu0.1	14	13
Fe0.15Cr0.6Co0.15Cu0.1	4	13	Fe0.15Cr0.55Co0.3	10	2	Fe0.2Cr0.35Co0.35Cu0.1	14	14
Fe0.2Cr0.4Co0.35Cu0.05	4	14	Fe0.05Cr0.55Co0.35Cu0.05	10	3	Fe0.2Cr0.5Co0.25Cu0.05	15	4
Fe0.2Cr0.55Co0.2Cu0.05	5	3	Fe0.15Cr0.65Co0.2	10	4	Fe0.05Cr0.75Co0.15Cu0.05	15	5
Fe0.15Cr0.7Co0.1Cu0.05	5	4	Fe0.15Cr0.35Co0.4Cu0.1	10	5	Fe0.15Cr0.2Co0.6Cu0.05	15	6
Fe0.05Cr0.6Co0.25Cu0.1	5	6	Fe0.05Cr0.95	10	7	Fe0.1Co0.9	15	7
Fe0.15Cr0.85	5	7	Fe0.2Cr0.55Co0.15Cu0.1	10	8	Fe0.05Cr0.6Co0.3Cu0.05	15	8
Fe0.15Cr0.15Co0.65Cu0.05	5	8	Fe0.15Cr0.45Co0.3Cu0.1	10	9	Fe0.15Cr0.75Cu0.1	15	9
Fe0.2Cr0.1Co0.7	5	10	Fe0.15Cr0.1Co0.75	10	10	Fe0.15Cr0.4Co0.4Cu0.05	15	10
Fe0.15Cr0.4Co0.35Cu0.1	5	11	Fe0.1Co0.8Cu0.1	10	12	Fe0.1Cr0.45Co0.45	15	11
Fe0.15Cr0.15Co0.6Cu0.1	5	12	Fe0.05Cr0.7Co0.25	10	13	Fe0.1Cr0.1Co0.8	15	12
Fe0.15Cr0.2Co0.55Cu0.1	5	15	Fe0.15Cr0.6Co0.2Cu0.05	10	14	Fe0.2Cr0.1Co0.6Cu0.1	15	13
Fe0.1Cr0.1Co0.75Cu0.05	6	2	Fe0.1Cr0.5Co0.4	10	15	Fe0.2Cr0.7Co0.05Cu0.05	15	14
Fe0.15Cr0.35Co0.45Cu0.05	6	3	Fe0.2Cr0.05Co0.65Cu0.1	10	16	Fe0.15Cr0.65Co0.15Cu0.05	16	5
Fe0.2Cr0.25Co0.5Cu0.05	6	4	Fe0.1Cr0.9	11	2	Fe0.2Cr0.15Co0.55Cu0.1	16	6
Fe0.1Co0.85Cu0.05	6	5	Fe0.05Cr0.9Cu0.05	11	3	Fe0.1Cr0.8Co0.05Cu0.05	16	7
Fe0.2Cr0.65Co0.1Cu0.05	6	6	Fe0.1Cr0.15Co0.7Cu0.05	11	4	Fe0.1Cr0.3Co0.6	16	8
Fe0.2Cr0.35Co0.4Cu0.05	6	7	Fe0.1Cr0.7Co0.2	11	5	Fe0.05Cr0.85Cu0.1	16	9
Fe0.1Cr0.65Co0.25	6	8	Fe0.1Cr0.45Co0.35Cu0.1	11	7	Fe0.05Cr0.5Co0.4Cu0.05	16	10
Fe0.1Cr0.4Co0.45Cu0.05	6	9	Fe0.1Cr0.1Co0.7Cu0.1	11	8	Fe0.1Cr0.75Co0.05Cu0.1	16	11
Fe0.2Cr0.6Co0.2	6	10	Fe0.2Co0.8	11	9	Fe0.15Cr0.3Co0.5Cu0.05	16	12
Fe0.2Cr0.3Co0.5	6	11	Fe0.1Cr0.75Co0.15	11	10	Fe0.2Cr0.75Co0.05	17	6
Fe0.05Cr0.7Co0.2Cu0.05	6	13	Fe0.05Cr0.65Co0.2Cu0.1	11	11	Fe0.2Cr0.4Co0.4	17	7
Fe0.2Cr0.15Co0.65	6	14	Fe0.15Cr0.8Cu0.05	11	12	Fe0.15Cr0.5Co0.3Cu0.05	17	8
Fe0.05Cr0.8Co0.15	6	15	Fe0.2Cr0.25Co0.45Cu0.1	11	14	Fe0.2Cr0.55Co0.25	17	9
Fe0.1Cr0.75Co0.1Cu0.05	7	2	Fe0.1Cr0.05Co0.8Cu0.05	11	15	Fe0.15Cr0.1Co0.65Cu0.1	17	10
Fe0.15Cr0.05Co0.8	7	4	Fe0.15Cr0.25Co0.6	11	16	Fe0.15Cr0.8Co0.05	17	11
Fe0.1Cr0.5Co0.3Cu0.1	7	6	Fe0.1Cr0.55Co0.25Cu0.1	12	2	Fe0.2Cr0.35Co0.45	17	12

Tabelle 52: Bibliothek 2 des verfeinerten quarternären Composition-Spreads

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
Fe0.15Co0.75Cu0.1	1	6	Cr0.45Co0.55	7	3	Cr0.3Co0.65Cu0.05	11	13
Fe0.1Cr0.4Co0.5	1	7	Fe0.05Cr0.25Co0.65Cu0.05	7	4	Cr0.1Co0.85Cu0.05	11	14
Fe0.1Cr0.1Co0.75Cu0.05	1	8	Fe0.1Cr0.45Co0.35Cu0.1	7	5	Fe0.1Cr0.45Co0.4Cu0.05	11	15
Fe0.05Cr0.5Co0.35Cu0.1	1	9	Fe0.15Cr0.05Co0.7Cu0.1	7	6	Fe0.05Cr0.85Cu0.1	11	16
Fe0.1Cr0.55Co0.35	1	10	Fe0.1Cr0.7Co0.1Cu0.1	7	8	Fe0.1Cr0.4Co0.4Cu0.1	12	2
Fe0.15Co0.8Cu0.05	1	11	Fe0.1Cr0.15Co0.65Cu0.1	7	10	Cr0.2Co0.8	12	3
Fe0.05Cr0.75Co0.1Cu0.1	1	12	Cr0.2Co0.75Cu0.05	7	12	Cr0.8Co0.15Cu0.05	12	4
Fe0.05Cr0.85Co0.1	2	5	Fe0.1Cr0.35Co0.55	7	13	Cr0.4Co0.6	12	5
Fe0.05Cr0.4Co0.55	2	6	Fe0.05Cr0.2Co0.75	7	14	Fe0.05Cr0.35Co0.5Cu0.1	12	7
Fe0.05Cr0.5Co0.9	2	7	Fe0.1Cr0.2Co0.6Cu0.1	7	15	Fe0.1Cr0.6Co0.3	12	8
Cr0.7Co0.2Cu0.1	2	8	Fe0.05Cr0.1Co0.8Cu0.05	7	16	Cr0.65Co0.35	12	9
Fe0.05Cr0.75Co0.2	2	9	Fe0.1Cr0.3Co0.6	8	1	Cr0.25Co0.65Cu0.1	12	10
Cr0.2Co0.7Cu0.1	2	10	Cr0.4Co0.55Cu0.05	8	2	Fe0.1Cr0.55Co0.25Cu0.1	12	11
Cr1	2	11	Fe0.1Cr0.65Co0.15Cu0.1	8	3	Fe0.05Cr0.75Co0.15Cu0.05	12	12
Cr0.65Co0.25Cu0.1	2	12	Fe0.05Cr0.8Co0.05Cu0.1	8	4	Fe0.05Cr0.3Co0.65	12	13
Fe0.05Cr0.2Co0.65Cu0.1	3	4	Cr0.6Co0.4	8	5	Fe0.15Cr0.05Co0.8	12	14
Cr0.05Co0.9Cu0.05	3	5	Fe0.1Cr0.25Co0.6Cu0.05	8	7	Fe0.05Cr0.1Co0.75Cu0.1	12	15
Cr0.75Co0.2Cu0.05	3	6	Cr0.25Co0.7Cu0.05	8	8	Fe0.05Cr0.7Co0.25	13	3
Fe0.1Cr0.75Co0.15	3	8	Fe0.05Co0.9Cu0.05	8	9	Fe0.05Cr0.15Co0.8	13	4
Cr0.05Co0.95	3	9	Fe0.1Cr0.5Co0.4	8	10	Fe0.05Cr0.55Co0.35Cu0.05	13	6
Fe0.1Cr0.2Co0.7	3	10	Cr0.55Co0.35Cu0.1	8	11	Fe0.1Cr0.35Co0.45Cu0.1	13	7
Fe0.05Cr0.25Co0.7	3	11	Fe0.05Cr0.95	8	12	Fe0.05Cr0.15Co0.75Cu0.05	13	9
Fe0.05Cr0.65Co0.2Cu0.1	3	13	Cr0.9Co0.1	8	13	Fe0.1Cr0.9	13	11
Fe0.1Cr0.35Co0.5Cu0.05	3	14	Cr0.4Co0.5Cu0.1	8	14	Fe0.05Co0.85Cu0.1	13	12
Co0.9Cu0.1	4	3	Cr0.75Co0.25	8	15	Co0.95Cu0.05	13	14
Fe0.1Cr0.15Co0.75	4	4	Fe0.1Cr0.85Cu0.05	8	16	Cr0.5Co0.4Cu0.1	13	15
Fe0.1Cr0.6Co0.2Cu0.1	4	5	Fe0.05Cr0.5Co0.4Cu0.05	9	2	Fe0.1Cr0.85Co0.05	14	3
Fe0.05Cr0.7Co0.15Cu0.1	4	6	Cr0.95Co0.05	9	3	Fe0.1Cr0.1Co0.8	14	4
Cr0.3Co0.7	4	7	Fe0.1Cr0.2Co0.65Cu0.05	9	4	Cr0.15Co0.8Cu0.05	14	5
Fe0.1Cr0.45Co0.45	4	8	Cr0.35Co0.55Cu0.1	9	5	Cr0.75Co0.15Cu0.1	14	6
Cr0.9Cu0.1	4	9	Fe0.05Co0.95	9	6	Cr0.35Co0.6Cu0.05	14	7
Cr0.45Co0.5Cu0.05	4	10	Fe0.05Cr0.6Co0.25Cu0.1	9	7	Fe0.1Cr0.15Co0.7Cu0.05	14	9
Fe0.1Cr0.55Co0.3Cu0.05	4	11	Fe0.05Cr0.3Co0.6Cu0.05	9	8	Cr0.45Co0.45Cu0.1	14	10
Fe0.1Co0.9	4	12	Fe0.05Cr0.55Co0.3Cu0.1	9	10	Cr0.1Co0.9	14	11
Cr0.25Co0.75	4	13	Fe0.15Cr0.05Co0.75Cu0.05	9	11	Fe0.1Cr0.25Co0.65	14	12
Fe0.15Co0.85	4	14	Fe0.05Cr0.25Co0.6Cu0.1	9	12	Cr0.85Co0.05Cu0.1	14	13
Fe0.1Cr0.8Cu0.1	5	3	Fe0.1Cr0.75Co0.1Cu0.05	9	13	Fe0.1Cr0.65Co0.25	14	14
Cr0.8Co0.1Cu0.1	5	4	Fe0.05Cr0.65Co0.25Cu0.05	9	14	Fe0.1Cr0.5Co0.3Cu0.1	15	4
Fe0.05Cr0.1Co0.85	5	5	Fe0.1Cr0.6Co0.25Cu0.05	9	15	Cr0.5Co0.5	15	5
Cr0.55Co0.40.05	5	6	Co1	9	16	Fe0.15Cr0.1Co0.7Cu0.05	15	7
Fe0.1Cr0.05Co0.8Cu0.05	5	7	Fe0.1Cr0.75Co0.05Cu0.1	10	1	Fe0.05Cr0.8Co0.1Cu0.05	15	8
Fe0.05Cr0.9Cu0.05	5	9	Fe0.05Cr0.85Co0.05Cu0.05	10	2	Cr0.9Co0.05Cu0.05	15	9
Fe0.05Cr0.55Co0.4	5	10	Cr0.1Co0.8Cu0.1	10	5	Fe0.05Cr0.7Co0.2Cu0.05	15	11
Fe0.1Cr0.8Co0.1	5	11	Fe0.1Cr0.8Co0.05Cu0.05	10	6	Fe0.05Cr0.45Co0.4Cu0.1	15	12
Fe0.05Cr0.05Co0.85Cu0.05	5	13	Fe0.1Cr0.25Co0.55Cu0.1	10	9	Fe0.05Cr0.2Co0.7Cu0.05	15	14
Fe0.1Cr0.65Co0.2Cu0.05	5	14	Cr0.8Co0.2	10	10	Fe0.05Cr0.65Co0.3	16	5
Cr0.85Co0.1Cu0.05	5	15	Cr0.5Co0.45Cu0.05	10	11	Fe0.1Cr0.7Co0.15Cu0.05	16	6
Fe0.05Cr0.35Co0.6	6	2	Cr0.7Co0.3	10	13	Fe0.05Cr0.3Co0.55Cu0.1	16	7
Fe0.05Cr0.6Co0.35	6	3	Fe0.1Cr0.05Co0.85	10	14	Cr0.6Co0.35Cu0.05	16	8
Cr0.15Co0.85	6	4	Fe0.05Cr0.45Co0.5	10	15	Cr0.3Co0.6Cu0.1	16	9
Cr0.95Cu0.05	6	6	Cr0.55Co0.45	10	16	Fe0.1Cr0.4Co0.45Cu0.05	16	10
Fe0.05Cr0.35Co0.55Cu0.05	6	7	Cr0.6Co0.3Cu0.1	11	2	Fe0.05Cr0.15Co0.7Cu0.1	16	11
Cr0.7Co0.25Cu0.05	6	8	Fe0.15Cr0.1Co0.65Cu0.1	11	3	Fe0.1Co0.85Cu0.05	16	12
Cr0.35Co0.65	6	9	Fe0.05Cr0.4Co0.45Cu0.1	11	4	Fe0.1Cr0.3Co0.55Cu0.05	17	6
Fe0.05Cr0.5Co0.45	6	11	Fe0.1Cr0.5Co0.35Cu0.05	11	5	Fe0.05Cr0.05Co0.8Cu0.1	17	7
Cr0.65Co0.3Cu0.05	6	12	Fe0.1Cr0.05Co0.75Cu0.1	11	6	Fe0.1Cr0.1Co0.7Cu0.1	17	8
Fe0.05Cr0.45Co0.45Cu0.05	6	13	Cr0.85Cr0.15	11	7	Fe0.05Cr0.6Co0.3Cu0.05	17	9
Fe0.05Cr0.8Co0.15	6	14	Fe0.05Cr0.9Co0.05	11	10	Cr0.05Co0.85Cu0.1	17	10
Cr0.15Co0.75Cu0.1	6	15	Fe0.05Cr0.4Co0.5Cu0.05	11	11	Fe0.1Cr0.7Co0.2	17	11
Fe0.1Co0.8Cu0.1	7	2	Fe0.1Cr0.3Co0.5Cu0.1	11	12	Fe0.15Cr0.1Co0.75	17	12

Tabelle 53: Bibliothek 3 des verfeinerten quarternären Composition-Spreads

Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y	Zusammensetzung	X	Y
Fe0.2Cr0.8	1	6	Fe0.2Cr0.45Co0.35	7	7	Fe0.15Cr0.8Cu0.05	12	2
Fe0.2Cr0.35Co0.4Cu0.05	1	7	Co0.1	7	8	Cr0.15Co0.85	12	3
Fe0.05Cr0.15Co0.75Cu0.05	1	8	Fe0.05Co0.9Cu0.05	7	9	Cr0.7Co0.2Cu0.1	12	4
Fe0.15Cr0.55Co0.2Cu0.1	1	9	Fe0.15Cr0.3Co0.5Cu0.05	7	10	Fe0.2Cr0.1Co0.65Cu0.05	12	5
Fe0.15Cr0.15Co0.6Cu0.1	1	10	Fe0.2Cr0.45Co0.3Cu0.05	7	12	Fe0.15Cr0.4Co0.35Cu0.1	12	6
Fe0.2Cr0.75Co0.05	1	11	Fe0.05Cr0.1Co0.85	7	13	Fe0.05Cr0.05Co0.9	12	7
Fe0.2Cr0.35Co0.35Cu0.1	1	12	Cr0.15Co0.75Cu0.1	7	14	Cr0.15Co0.8Cu0.05	12	8
Fe0.15Cr0.7Co0.15	2	5	Fe0.15Cr0.4Co0.45	7	16	Cr0.7Co0.3	12	9
Cr0.6Co0.3Cu0.1	2	6	Cr0.45Co0.55	8	1	Fe0.15Cr0.25Co0.6	12	10
Fe0.05Cr0.45Co0.4Cu0.1	2	7	Fe0.05Cr0.45Co0.45Cu0.05	8	2	Fe0.2Cr0.05Co0.75	12	11
Cr0.85Co0.05Cu0.1	2	8	Co0.9Cu0.1	8	3	Cr0.05Co0.85Cu0.1	12	12
Fe0.2Cr0.1Co0.7	2	9	Cr0.45Co0.45Cu0.1	8	4	Cr0.55Co0.4Cu0.05	12	14
Cr0.4Co0.55Cu0.05	2	10	Co0.1Co0.8Cu0.1	8	5	Fe0.05Cr0.1Co0.8Cu0.05	12	15
Fe0.15Cr0.65Co0.1Cu0.1	2	11	Fe0.15Cr0.4Co0.4Cu0.05	8	6	Fe0.2Cr0.6Co0.2	13	3
Cr0.65Co0.3Cu0.05	2	12	Cr0.3Co0.6Cu0.1	8	7	Fe0.2Cr0.2Co0.6	13	4
Fe0.2Cr0.55Co0.15Cu0.1	3	4	Cr0.65Co0.25Cu0.1	8	9	Fe0.05Cr0.3Co0.65	13	5
Fe0.2Cr0.15Co0.55Cu0.1	3	5	Fe0.05Cr0.2Co0.75	8	10	Cr0.25Co0.7Cu0.05	13	6
Fe0.05Co0.85Cu0.1	3	6	Cr0.05Co0.9Cu0.05	8	11	Cr0.6Co0.35Cu0.05	13	7
Fe0.15Cr0.45Co0.3Cu0.1	3	7	Fe0.2Cr0.1Co0.6Cu0.1	8	14	Fe0.2Cr0.6Co0.15Cu0.05	13	8
Cr0.3Co0.7	3	8	Cr0.95Co0.05	8	15	Fe0.2Cr0.2Co0.55Cu0.05	13	9
Fe0.2Cr0.5Co0.3	3	9	Fe0.05Cr0.2Co0.65Cu0.1	8	16	Cr0.25Co0.75	13	10
Fe0.05Cr0.25Co0.65Cu0.05	3	10	Fe0.2Cr0.7Cu0.1	9	2	Fe0.15Cr0.55Co0.3	13	11
Cr0.9Co0.05Cu0.05	3	11	Fe0.2Cr0.25Co0.55	9	3	Cr0.6Co0.4	13	12
Fe0.15Cr0.3Co0.45Cu0.1	3	12	Cr0.8Co0.2	9	4	Fe0.2Cr0.6Co0.1Cu0.1	13	13
Fe0.2Co0.7Cu0.1	3	13	Fe0.05Cr0.15Co0.8	9	5	Fe0.2Cr0.2Co0.5Cu0.1	13	14
Fe0.2Cr0.5Co0.25Cu0.05	3	14	Fe0.2Cr0.65Co0.15	9	6	Fe0.15Cr0.75Co0.05Cu0.05	13	15
Fe0.15Cr0.5Co0.3Cu0.05	4	3	Fe0.2Cr0.25Co0.5Cu0.05	9	7	Cr1	14	3
Fe0.05Cr0.3Co0.6Cu0.05	4	4	Fe0.05Cr0.3Co0.55Cu0.1	9	8	Fe0.15Cr0.6Co0.2Cu0.05	14	4
Cr0.7Co0.25Cu0.05	4	5	Fe0.15Cr0.8Co0.05	9	10	Cr0.75Co0.2Cu0.05	14	5
Cr0.2Co0.75Cu0.05	4	6	Fe0.2Cr0.65Co0.1Cu0.05	9	11	Fe0.15Cr0.75Cu0.1	14	7
Fe0.15Cr0.65Co0.15Cu0.05	4	8	Fe0.2Cr0.25Co0.45Cu0.1	9	12	Fe0.05Cr0.35Co0.55Cu0.05	14	8
Fe0.15Cr0.2Co0.55Cu0.1	4	9	Cr0.65Co0.35	9	13	Cr0.1Co0.9	14	9
Cr0.05Co0.95	4	11	Cr0.5Co0.45Cu0.05	9	15	Fe0.05Cr0.35Co0.6	14	11
Fe0.05Cr0.25Co0.7	4	12	Fe0.2Cr0.65Co0.05Cu0.1	9	16	Cr0.85Co0.15	14	12
Cr0.4Co0.6	4	13	Cr0.2Co0.7Cu0.1	10	1	Fe0.15Cr0.2Co0.65	14	13
Fe0.15Cr0.35Co0.5	4	14	Fe0.15Cr0.35Co0.45Cu0.05	10	2	Fe0.15Cr0.45Co0.35Cu0.05	14	14
Fe0.2Cr0.75Cu0.05	5	3	Cr0.45Co0.5Cu0.05	10	3	Fe0.15Cr0.25Co0.55Cu0.05	15	4
Fe0.2Cr0.3Co0.5	5	4	Fe0.15Cr0.7Co0.05Cu0.1	10	5	Fe0.2Co0.8	15	5
Cr0.35Co0.55Cu0.1	5	5	Cr0.35Co0.65	10	7	Cr0.1Co0.85Cu0.05	15	6
Fe0.2Cr0.05Co0.65Cu0.1	5	7	Fe0.15Cr0.55Co0.25Cu0.05	10	8	Fe0.2Cr0.4Co0.3Cu0.1	15	7
Fe0.2Cr0.7Co0.1	5	8	Fe0.15Cr0.25Co0.5Cu0.1	10	11	Fe0.15Cr0.45Co0.4	15	8
Fe0.2Cr0.3Co0.45Cu0.05	5	9	Fe0.05Cr0.4Co0.45Cu0.1	10	12	Cr0.35Co0.6Cu0.05	15	9
Cr0.55Co0.35Cu0.1	5	10	Fe0.15Cr0.6Co0.15Cu0.1	10	13	Fe0.05Cr0.05Co0.8Cu0.1	15	10
Cr0.95Cu0.05	5	11	Cr0.25Co0.65Cu0.1	10	14	Fe0.15Cr0.35Co0.4Cu0.1	15	11
Fe0.2Cr0.7Co0.05Cu0.05	5	13	Fe0.05Cr0.4Co0.5Cu0.05	10	15	Fe0.2Cr0.35Co0.45	15	12
Fe0.2Cr0.3Co0.4Cu0.1	5	14	Fe0.15Cr0.75Co0.1	10	16	Fe0.2Co0.75Cu0.05	15	13
Cr0.3Co0.65Cu0.05	5	15	Cr0.85Co0.1Cu0.05	11	2	Fe0.05Cr0.15Co0.7Cu0.1	16	5
Fe0.15Cr0.3Co0.55	6	2	Fe0.05Cr0.25Co0.6Cu0.1	11	3	Fe0.15Cr0.15Co0.65Cu0.05	16	6
Cr0.75Co0.15Cu0.1	6	3	Fe0.2Cr0.45Co0.25Cu0.1	11	4	Cr0.5Co0.4Cu0.1	16	7
Fe0.15Cr0.6Co0.25	6	5	Fe0.15Cr0.15Co0.7	11	5	Cr0.75Co0.25	16	8
Cr0.5Co0.5	6	6	Cr0.9Co0.1	11	6	Fe0.2Cr0.05Co0.7Cu0.05	16	9
Fe0.05Cr0.2Co0.7Cu0.05	6	7	Cr0.95Cu0.5	11	7	Cr0.55Co0.45	16	10
Cr0.2Co0.8	6	9	Fe0.05Cr0.45Co0.5Cu0.05	11	8	Fe0.15Cr0.65Co0.2	16	11
Fe0.15Cr0.5Co0.25Cu0.1	6	12	Fe0.2Cr0.4Co0.4	11	9	Fe0.2Cr0.55Co0.25	17	6
Fe0.05Cr0.4Co0.55	6	14	Fe0.05Cr0.1Co0.75Cu0.1	11	10	Fe0.2Cr0.15Co0.65	17	7
Fe0.15Cr0.7Co0.1Cu0.05	6	15	Cr0.4Co0.5Cu0.1	11	11	Fe0.05Co0.95	17	8
Fe0.05Cr0.05Co0.85Cu0.05	7	2	Cr0.9Cu0.1	11	13	Fe0.15Cr0.2Co0.6Cu0.05	17	9
Fe0.2Cr0.5Co0.2Cu0.1	7	3	Fe0.2Cr0.4Co0.35Cu0.05	11	14	Fe0.05Cr0.35Co0.5Cu0.1	17	10
Fe0.15Cr0.85	7	4	Cr0.8Co0.1Cu0.1	11	15	Fe0.2Cr0.55Co0.2Cu0.05	17	11
Cr0.8Co0.15Cu0.05	7	6	Fe0.15Cr0.5Co0.35	11	16	Fe0.2Cr0.15Co0.6Cu0.05	17	12

6.6. TGA-Messungen

Tabelle 54: Ergebnisse der konventionellen Messungen der Cer-Zirkon-Materialien der ersten Generation

Material	T20	T50	T75
CeCoCuO _x	448	495	520
CeCuFeO _x	444	502	532
CeLaFeO _x	451	502	527
CeCuCrO _x	472	502	517
CeWFeO _x	449	503	530
CeFeMoO _x	453	503	528
CeLaMnO _x	448	504	533
CeLaReO _x	456	509	536
CeCuIrO _x	470	509	525
CeWMoO _x	462	514	539
CeLaNbO _x	471	515	538
CeCrNbO _x	477	515	533
CeCoReO _x	485	520	536
CeWCrO _x	465	521	548
CeLaZnO _x	466	521	548
CeCrFeO _x	470	522	550
CeCrIrO _x	471	524	552
CeLaMoO _x	475	525	551
CeCrInO _x	474	527	554
CeCrMoO _x	478	529	556
CeCuMoO _x	476	534	565
CeZnMoO _x	487	535	561
CeCrMnO _x	481	536	561
CeCoInO _x	482	538	566
CeCuMnO _x	506	540	553
CeWNbO _x	495	541	566
CeCrZnO _x	485	542	572
CeCoIrO _x	486	542	568
CeCoCrO _x	487	548	579

CeCoMoO _x	495	553	581
CeWInO _x	511	555	580
CeLaInO _x	525	569	593
ZrCoCrO _x	570	610	631
ZrCrIrO _x	574	612	630
CeCoFeO _x	578	620	641
ZrWMoO _x	591	624	624
ZrLaMoO _x	597	642	665
ZrCoFeO _x	600	644	557

Tabelle 55: Ergebnisse der konventionellen Messungen der Eisen-Cer-Zirkon-Materialien der ersten Generation

Material	T20	T50	T75
FeCuCrO _x	421	465	497
FeCoCrO _x	419	467	502
FeCeCuReO _x	442	479	501
FeCeReIrO _x	444	481	498
FeZrCrVO _x	431	482	514
FeLaReO _x	462	485	498
FeCuIrO _x	435	485	518
FeZrCoCrO _x	440	488	515
FeZrCuReO _x	467	498	510
FeCeCuZnO _x	449	498	524
FeCeCoCuO _x	447	499	524
FeCeCoCrO _x	448	501	528
FeCeMnIrO _x	450	505	531
FeCeCoMoO _x	448	505	534
FeCeZrCrIrO _x	459	506	528
FeCeCrMnO _x	457	506	532
FeCeCrIrO _x	459	507	531
FeCeMnInO _x	453	508	535
FeCeCoInO _x	450	508	537
FeCeMnZnO _x	458	509	537

FeCeCoZnO _x	457	510	538
FeCeCrMoO _x	465	511	534
FeCeZrCoCrO _x	465	512	536
FeCeZrCuIrO _x	471	515	536
FeCeZrCoCuO _x	463	515	541
FeCeLaZnO _x	463	515	542
FeCeZrCoMoO _x	465	515	540
FeZrCrInO _x	469	517	540
FeZrCrLaO _x	467	517	544
FeCeZrCoIrO _x	463	517	543
FeCeCuIrO _x	465	518	545
FeCeCrVO _x	467	518	542
FeCeZrCuMnO _x	469	519	543
FeCeCuMoO _x	470	520	546
FeCeCuCrO _x	474	522	547
FeZrLaIrO _x	459	522	552
FeCeZrCuIrO _x	472	522	547
FeCrIrO _x	462	523	552
FeCeZrMoMnO _x	477	523	547
FeCoCuO _x	466	524	551
FeCoIrO _x	469	524	552
FeCeZnIrO _x	472	524	549
FeCeMnVO _x	468	527	555
FeCeInIrO _x	470	527	558
FeZrZnIrO _x	468	528	557
FeCuZnO _x	473	529	556
FeCeReMoO _x	478	530	559
FeCoMnO _x	468	531	561
FeCoMoO _x	477	532	560
FeCoInO _x	476	533	562
FeCeCoVO _x	474	534	563
FeCeCuVO _x	474	536	566
FeCeCoVO _x	471	538	569

FeCeCoIrO_x	480	538	568
FeCuMoO_x	484	539	566
FeCeVIrO_x	481	539	566
FeCeMoVO_x	477	540	570
FeCeZrCrVO_x	491	546	573
FeCeZrCoVO_x	485	548	577
FeZrLaInO_x	508	559	586

Tabelle 56: Ergebnisse der konventionellen Messungen des verfeinerten Composition-Spreads

Material	T20	T50	T75
$\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_x$	361	399	429
$\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	364	405	432
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Co}_{0.6}\text{O}_x$	366	407	434
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{O}_x$	370	407	429
$\text{Cr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_x$	366	407	434
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	368	409	435
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{O}_x$	378	418	444
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	378	419	446
$\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{O}_x$	388	428	453
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{O}_x$	437	509	539
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{O}_x$	442	511	541
$\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_x$	436	514	548
$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	442	516	549
$\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_x$	449	519	549
$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{O}_x$	447	519	551
$\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_x$	449	520	553
$\text{Fe}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	452	523	555
$\text{Fe}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{O}_x$	542	524	555
$\text{Fe}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_x$	459	525	555
$\text{Fe}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	457	528	559
$\text{Fe}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{O}_x$	461	529	561
$\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_x$	486	548	576

Tabelle 57: Ergebnisse der konventionellen Messungen des verfeinerten Composition-Spreads

Material	T20	T50	T75
$\text{Cr}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_x$	331	372	400
$\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.15}\text{Co}_{0.8}\text{O}_x$	332	372	401
$\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.75}\text{O}_x$	333	373	402
$\text{Cr}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_x$	333	375	406
$\text{Cr}_{0.35}\text{Co}_{0.65}\text{O}_x$	338	378	402
$\text{Cr}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_x$	340	380	403
$\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.6}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.3}\text{O}_x$	340	381	404
$\text{Cr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_x$	344	382	403
$\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.75}\text{O}_x$	341	383	414
$\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_x$	344	384	409
$\text{Cr}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{O}_x$	344	385	408
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{O}_x$	343	385	408
$\text{Cr}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_x$	344	386	409
$\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.35}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	346	386	409
$\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.35}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.55}\text{O}_x$	348	388	412
$\text{Cr}_{0.75}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.2}\text{O}_x$	347	388	414
$\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.4}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	348	389	412
$\text{Cr}_{0.15}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{O}_x$	344	389	420
$\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.45}\text{O}_x$	349	389	412
$\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.7}\text{O}_x$	346	393	425
$\text{Cr}_{0.35}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{O}_x$	358	405	437
$\text{Fe}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{O}_x$	359	419	466
$\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{O}_x$	385	428	450
$\text{Fe}_{0.15}\text{Cr}_{0.35}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{O}_x$	382	429	457
$\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$	390	439	467

6.7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energiediagramm einer katalytischen Reaktion [□]	2
Abbildung 2: Energiediagramm der Ammoniaksynthese ^[4]	2
Abbildung 3: Weltweiter Motorisierungsgrad [□]	6
Abbildung 4: Umsätze der verschiedenen Komponenten in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt [□]	9
Abbildung 5: Schema der Kombinatorischen Chemie.....	12
Abbildung 6: Schema des Sol-Gel-Prozesses	23
Abbildung 7: Schema des Sol-Gel-Verfahrens am Beispiel des Tetraethoxysilan [□]	24
Abbildung 8: Schema der Ethylenglykol-Route ^[115]	25
Abbildung 9: Schema der „wet impregnation“-Methode [□]	26
Abbildung 10: Schema der „incipient wetness“-Methode ^[116]	26
Abbildung 11: TGA-Kurven der Startmaterialien (8% O ₂ in N ₂ ; 25-700°C mit 2°C/min)...	31
Abbildung 12: Massenzunahme des Fullerenrußes (8% O ₂ in N ₂ ; 25-700°C mit 2°C/min) .	32
Abbildung 13: Reproduzierbarkeit des losen Kontaktes (8% O ₂ in N ₂ ; 25-700°C mit 2°C/min).....	33
Abbildung 14: Reproduzierbarkeit des nassen Kontaktes (8% O ₂ in N ₂ ; 25-700°C mit 2°C/min).....	34
Abbildung 15: Thermogravimetrische Messungen der drei Sorten Ruß in den Kontaktarten: a) loser Kontakt; b) nasser Kontakt; c) enger Kontakt; d) verpresster Kontakt (8% O ₂ in N ₂ ; 25-700°C mit 2°C/min).....	35
Abbildung 16: Thermogravimetrische Messungen der verschiedenen Kontaktarten mit derselben Sorte von Ruß: a) FS; b) P90; c) PU (8% O ₂ in N ₂ ; 25-700°C mit 2°C/min)	36
Abbildung 17: Themogravimetrische und dynamische Differenzkalorimetrie Messungen von AdNanoCeria mit verschiedenen Oberflächen und P90 im nassen Kontakt a) S _{BET} = 60 m ² /g; b) S _{BET} = 22 m ² /g; c) S _{BET} = 90 m ² /g (8% O ₂ in N ₂ ; 25-700°C mit 2°C/min).....	37
Abbildung 18: TEM-Aufnahmen von AdNanoCeria mit verschiedenen Oberflächen und P90 im nassen Kontakt: a) AdNanoCeria 22 m ² /g Überblick; b) wenig ausgeprägter Kontakt zwischen den kubischen AdNanoCeria-Kristallen 22 m ² /g und Ruß; c) AdNanoCeria 60 m ² /g Überblick; d) Kontakt zwischen AdNanoCeria 60 m ² /g und Ruß; e) AdNanoCeria 60 m ² /g Überblick; f) inniger Kontakt zwischen AdNanoCeria 90 m ² /g und Ruß	38
Abbildung 19: Kombinatorischer Entwicklungsprozess	41

Abbildung 20: ecIRT-Aufnahmen bei 350°C (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre 100 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂) a) Bibliothek 1 nach 1 min b) Bibliothek 1 nach 5 min c) Bibliothek 2 nach 1 min d) Bibliothek 2 nach 5 min.....	47
Abbildung 21: Thermogravimetrische Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der konventionell synthetisierten Materialien (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	49
Abbildung 22: ecIRT Aufnahmen bei 350°C (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre 100 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂) a) Bibliothek 1 nach 1 min b) Bibliothek 1 nach 5 min c) Bibliothek 2 nach 1 min d) Bibliothek 2 nach 5 min.....	50
Abbildung 23: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der konventionell synthetisierten Materialien (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	52
Abbildung 24: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse a) FeCoCrO _x und b) FeCuCrO _x	53
Abbildung 25: a) Hämatit Kristallstruktur [¶] b) Diffraktogramm FeCuCrO _x c) Diffraktogramm FeCoCrO _x d) Diffraktogramm FeO _x	54
Abbildung 26: Ergebnisse der XPS-Messungen a) Eisen b) Chrom c) Kupfer d) Cobalt	56
Abbildung 27: ecIRT Aufnahmen bei 350°C (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre 100 ml/min syn. Luft) a) Bibliothek 1 nach 2 min b) Bibliothek 1 nach 6 min c) Bibliothek 2 nach 2 min d) Bibliothek 2 nach 6 min e) Bibliothek 3 nach 2 min f) Bibliothek 3 nach 6 min	57
Abbildung 28: TGA-Messergebnisse ausgewählter Zusammensetzungen des quaternären Composition Spreads Fe-Co-Cr-Cu (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂)	59
Abbildung 29: ecIRT Aufnahmen bei 400°C (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasfluss: 100 ml/min syn. Luft) a) Bibliothek 1 nach 2 min b) Bibliothek 1 nach 6 min c) Bibliothek 2 nach 2 min d) Bibliothek 2 nach 6 min e) Bibliothek 3 nach 2 min f) Bibliothek 3 nach 6 min	61
Abbildung 30: TGA-Messergebnisse des verfeinerten quaternären Composition-Spreads (P90 Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂)	62
Abbildung 31: Zusammenfassung der TGA-Messergebnisse der Generation 2 (P90 Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂)	64

Abbildung 32: RFA-Messungen von a) $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, b) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und c) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	65
Abbildung 33: a) Spinell-Kristallstruktur [□] b) Diffraktogramm $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ c) Diffraktogramm $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ d) Diffraktogramm $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$	66
Abbildung 34: XAFS-Messungen an der Chromkante der einzelnen Substanzen a) $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$, b) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,15}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ und c) $\text{Fe}_{0,05}\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$	67
Abbildung 35: Ergebnisse der konventionellen thermogravimetrischen Messungen der Generation 3 (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2).....	69
Abbildung 36: Katalytische Messungen an den mit $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ beschichteten Bohrkernen bei der hte AG a) 1.Messung b) 2. Messung (Gasatmosphäre : 700l/h, 8% O_2 , 4% H_2O , 320 ppm CO, 50 ppm HC und 200 ppm NO in N_2).....	71
Abbildung 37: Umsatz von Kohlenstoffmonoxid durch die verschiedenen Dieselpartikelfilter (Quelle Eberspächer)	73
Abbildung 38: Oxidation von NO durch die verschiedenen Dieselpartikelfilter (Quelle Eberspächer)	74
Abbildung 39: Umsetzung von unverbrannten Kohlenwasserstoffen durch die verschiedenen Dieselpartikelfilter (Quelle Eberspächer)	75
Abbildung 40: Regenerationsvermögen der verschiedenen Dieselpartikelfilter (Quelle Eberspächer)	76
Abbildung 41: Ergebnisse der Thermogravimetrischen Messungen des $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ -Mischoxides a) Numbering-up b) Scale-up (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2).....	77
Abbildung 42: Diffraktogramme der Probe $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ a) Numbering-up b) Scale-up	78
Abbildung 43: Vegard-Gerade für Co_3O_4 und CoCr_2O_4	79
Abbildung 44: Ergebnisse der XPS-Messungen der Numbering-up- und Scale-up-Proben des $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ a) Chrom b) Cobalt	80
Abbildung 45: Auftragung der thermogravimetrischen Messungen der verschiedenen Kontaktarten a) Numbering-up b) Scale-up.....	81
Abbildung 46: Ergebnisse der TGA-Aktivitätsmessungen zum Rußabbrand der drei aktivsten Zusammensetzung aus Generation 2, die über alternative Sol-Gel-Methoden hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2).....	83

Abbildung 47: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der Materialien, die über Fällungsmethoden hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	87
Abbildung 48: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der Materialien, welche durch Imprägnierung hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂)	88
Abbildung 49: Ergebnisse der thermogravimetrischen Aktivitätsmessungen der Materialien, die über Flammenpyrolyse hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	91
Abbildung 50: XRD-Messungen der flammenpyrolytischen Materialien a) CoCr, b) FeCoCr, c) AlCoCr, d) CeCoCr (Quelle SDC)	92
Abbildung 51: TEM-Aufnahmen der flammenpyrolytischen Materialien a)CoCr b)CoCrFe c)AlCoCr d)CeCoCr (Quelle SDC)	93
Abbildung 52: Ergebnisse der Oberflächenbestimmung und der thermogravimetrischen Messungen des quasibinären Systems (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC 25 ppm SO ₂ in N ₂)	95
Abbildung 53: Diffraktogramme der verschiedenen Zusammensetzungen im System Cr ₂ O ₃ -Co ₃ O ₄	95
Abbildung 54: a) Auftragung des Gitterparameters a des Spinells gegen den Molanteil Co; b) Auftragung des Gitterparameters a des Eskolaits gegen den Molanteil Co; c) Auftragung des Phasenanteils des Eskolaits gegen den Molanteil Co	97
Abbildung 55: Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die BET-Oberfläche und die katalytische Aktivität bestimmt mittels TGA (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	98
Abbildung 56: Röntgenpulverdiffraktogramme von Cr _{0,25} Co _{0,75} O _x unter Variation der Kalzinierungstemperatur	99
Abbildung 57: Einfluss der SO ₂ -Vergiftung auf die Abbrandtemperatur (25°C-700°C, P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂)	102
Abbildung 58: Regeneration des vergifteten Katalysators (25°C-800°C, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	102
Abbildung 59: Abhängigkeit der Aktivität und der Oberfläche von der Kalzinierungstemperatur (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC 25 ppm SO ₂ in N ₂)	103

Abbildung 60: Vergleich der Abbrandtemperaturen zwischen Schwefel-freier und Schwefel-haltiger Gasmischung (GM: P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂ ; GM +SO ₂ : P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC 25 ppm SO ₂ in N ₂).....	104
Abbildung 61: Ergebnisse der Wiederholungsmessungen (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	105
Abbildung 62: Wiederholungsmessungen des Cr _{0,25} Co _{0,75} O _x -Katalysators, um die Effekte von Temperatur und im Abgas enthaltenen Schwefelkomponenten gleichzeitig untersuchen zu können (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC, 25 ppm SO ₂ in N ₂).....	106
Abbildung 63: Thermogravimetrische Messergebnisse zum Rußabbrand der mit Cr _{0,25} Co _{0,75} O _x über eine Sol-Gel-Methode beschichteten Trägermaterialien (ZrO ₂ , SiO ₂ , CeO ₂ und TiO ₂) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC, 25 ppm SO ₂ in N ₂).....	107
Abbildung 64: Wiederholungsmessungen des Cr _{0,25} Co _{0,75} O _x -Katalysators mit Zirkonia als Support und ohne Support, um die Effekte von Temperatur und Schwefelkomponenten gleichzeitig untersuchen zu können (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC, 25 ppm SO ₂ in N ₂).....	108
Abbildung 65: Einfluss der Aufheizrate auf die Abbrandtemperatur (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	109
Abbildung 66: Ozawa-Plots der drei besten Materialien a) Cr _{0,25} Co _{0,75} O _x b) Fe _{0,05} Cr _{0,15} Co _{0,8} O _x c) Fe _{0,05} Cr _{0,2} Co _{0,75} O _x	110
Abbildung 67: Thermogravimetrische Ergebnisse der Variation des Ruß-Katalysator-Verhältnisses (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N ₂).....	111
Abbildung 68: Temperaturprogramm Ethylenglykol-Route	115
Abbildung 69: Temperaturprogramm für die Sol-Gel-Methode mit Komplexbildner.....	117
Abbildung 70: Temperaturprogramm der Propionsäure-Route	118
Abbildung 71: Temperaturprogramm der Propionat-Route	119
Abbildung 72: Temperaturprogramm der Acetat-Route.....	120

Abbildung 73: Temperaturprogramm der Epoxid-Route.....	121
Abbildung 74: Temperaturprogramm Essigsäure-Route	122
Abbildung 75: Temperaturprogramm der Salzsäure-Route	123
Abbildung 76: Temperaturprogramm der Zitronensäure-Route	124
Abbildung 77: Temperaturprogramm Methacrylsäureamid-Route ohne Komplexbildner	125
Abbildung 78: Temperaturprogramm der Methacrylsäureamid-Route mit Komplexbildner	126
Abbildung 79: Temperaturprogramm der Pechini-Route	127
Abbildung 80: Temperaturprogramm der Fällungsreaktion mit Ammoniak (pH = 9)	128
Abbildung 81: Temperaturprogramm der Fällungsreaktion mit Kaliumhydroxid	129
Abbildung 82: Entwickelte Methode zur parallelisierten Imprägnierung.....	130
Abbildung 83: Ofenprogramm Imprägnierungen	131
Abbildung 84: Schematische Darstellung des Aufbaus der Versuchsanlage (TE: Thermoelement; TR: Thermoregler; MFC: Massedurchflussregler; AZH: Auf-Zu-Hahn). [□]	134
Abbildung 85: TGA/DSC 1 1600 großer Ofen	136
Abbildung 86: Schematischer Aufbau der TGA/DSC 1 1600 großer Ofen [□]	137
Abbildung 87: Aufbau des Motorteststandes (Fa. Eberspächer)	139
Abbildung 88: Leistungsprogramm für die Motorteststände	140

6.8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte für Personenkraftfahrzeuge mit Benzinmotoren in Europa	7
Tabelle 2: Emissionsgrenzwerte für Personenkraftfahrzeuge mit Dieselmotoren.....	7
Tabelle 3: Reaktionen im Drei-Wege-Katalysator	8
Tabelle 4: Oberflächen der verschiedenen Rußtypen	30
Tabelle 5: Röntgenbeugungsergebnisse der verschiedenen AdNanoCeria-Materialien.....	31
Tabelle 6: Reproduzierbarkeit und Homogenität der verschiedenen Kontakte	33
Tabelle 7: Einfluss des Lösemittels auf die Doppelppeakstruktur und die T ₅₀ -Werte im nassen Kontakt	39
Tabelle 8: Ergebnisse der verschiedenen Supportmaterialien	42
Tabelle 9: Ergebnisse des Prescreenings der Sol-Gel-Materialien sortiert nach T ₅₀ -Werten	42
Tabelle 10: Ergebnisse des Prescreenings der Imprägnierungsmaterialien.....	43
Tabelle 11: Vergleich der Messergebnisse zu den charakteristischen Abbrandtemperaturen der Sol-Gel-Materialien zwischen der Universität des Saarlandes und der hte AG.....	44
Tabelle 12: Vergleich der Messergebnisse zu den charakteristischen Abbrandtemperaturen der Imprägnations-Materialien zwischen der Universität des Saarlandes und der hte AG ..	45
Tabelle 13: Rangliste der Cer/Zirkon-Materialien nach den ecIRT-Messungen.....	48
Tabelle 14: Rangliste des Hochdurchsatzscreenings der eisenhaltigen Proben.....	51
Tabelle 15: Ergebnisse der quantitativen Analyse ausgewählter Sol-Gel Proben mittels RFA	54
Tabelle 16: Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen ausgewählter Sol-Gel Proben	55
Tabelle 17: Ergebnisse der N ₂ -Physisorptionsmessungen	56
Tabelle 18: Ergebnisse des ecIRT-Hochdurchsatzscreening des quaternären Composition Spreads Fe-Co-Cu-Cr.....	58
Tabelle 19: Rangliste des Hochdurchsatzscreenings	61
Tabelle 20: Quantitative Ergebnisse der RFA-Messungen.....	65
Tabelle 21: Ergebnisse der BET-Oberflächenbestimmung durch N ₂ -Physisorptionsmessungen	67
Tabelle 22: Rangliste des Hochdurchsatzscreenings der Generation 3	68
Tabelle 23: Ergebnisse der Messungen zum Rußabbrand in einem konventionellen Gasphasenströmung-Reaktor an den beschichteten Bohrkörper bei der hte AG.....	71
Tabelle 24: Vergleich der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Numbering-up- und der Scale-up Probe	78

Tabelle 25: Vergleich der Ergebnisse der XRD-Messungen der Numbering-up- und der Scale-up-Probe	78
Tabelle 26: Berechnungen der Chromgehalte in den Spinellen für die Numbering-up und die Scale-up-Probe	79
Tabelle 27: Ergebnisse der Oberflächenbestimmungen der Numbering-up- und Scale-up-Proben des $\text{Cr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_x$ im Vergleich zur konventionellen Synthese	80
Tabelle 28: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen der Numbering-up- und der Scale-up-Proben in den vier Kontaktarten	81
Tabelle 29: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der alternativen Sol-Gel-Methoden	84
Tabelle 30: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Materialien, die über Fällungsmethode synthetisiert wurden.....	87
Tabelle 31: Ergebnisse der RFA-Messungen der Imprägnierungsmaterialien	89
Tabelle 32: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der Materialien, welche durch Imprägnierung auf Co_3O_4 hergestellt wurden (P90-Ruß, nasser Kontakt, Gasatmosphäre: 50 ml/min 8% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N_2).....	90
Tabelle 33: Ergebnisse der ICP-MS Messungen der flammenpyrolytischen Materialien (Quelle SDC).....	91
Tabelle 34: Spezifische Oberflächen der flammenpyrolytischen Materialien (Quelle SDC)	93
Tabelle 35: Ergebnisse der XRD-Messungen des $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ Systems	96
Tabelle 36: Rietveld-Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Cr}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_x$ unter Variation der Kalzinierungstemperatur.....	100
Tabelle 37: Berechnungen der Chromgehalte in den Spinellen für die bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Materialien	100
Tabelle 38: Aktivierungsenergien der einzelnen Katalysatoren bezüglich Rußabbrandes.	110
Tabelle 39: Wasseraufnahmekapazität der Träger	132
Tabelle 40: Charakteristika der verwendeten Filtergeometrien	133
Tabelle 41: Chemikalienliste.....	155
Tabelle 42: Softwareliste.....	158
Tabelle 43: Geräteliste	159
Tabelle 44: Bibliothek 1 Generation 1 Cer-Materialien	160
Tabelle 45: Bibliothek 2 Generation 1 Cer-Materialien	161
Tabelle 46: Bibliothek 1 Generation 1 Eisen-Materialien	162

Tabelle 47: Bibliothek 2 Generation 1 Eisen-Materialien	163
Tabelle 48: Bibliothek 1 des quarternären Composition-Spreads	164
Tabelle 49: Bibliothek 2 des quarternären Composition-Spreads	165
Tabelle 50: Bibliothek 3 des quarternären Composition-Spreads	166
Tabelle 51: Bibliothek 1 des verfeinerten quarternären Composition-Spreads	167
Tabelle 52: Bibliothek 2 des verfeinerten quarternären Composition-Spreads	168
Tabelle 53: Bibliothek 3 des verfeinerten quarternären Composition-Spreads	169
Tabelle 54: Ergebnisse der konventionellen Messungen der Cer-Zirkon-Materialien der ersten Generation	170
Tabelle 55: Ergebnisse der konventionellen Messungen der Eisen-Cer-Zirkon-Materialien der ersten Generation	171
Tabelle 56: Ergebnisse der konventionellen Messungen des verfeinerten Composition-Spreads	173
Tabelle 57: Ergebnisse der konventionellen Messungen des verfeinerten Composition-Spreads	174

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenden Daten und Konzepten sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, ...06.2011

(Unterschrift)

-
- ¹ A. Libavius, **1597**, *Alchemia*, 204.
- ² J. J. Berzelius, *Jahresber. Chem.* **1836**, *15*, 242.
- ³ <http://www.uni-bayreuth.de/departments/ddchemie/umat/ostwald/ostwald.htm>
- ⁴ F. Schüth, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 92.
- ⁵ S. Senkan, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 322.
- ⁶ J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 79.
- ⁷ *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, **2007**, 206.
- ⁸ Michael Röper, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 126.
- ⁹ W.A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074.
- ¹⁰ W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251.
- ¹¹ *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2002**, 249.
- ¹² *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2002**, 493.
- ¹³ A. De Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473.
- ¹⁴ M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D.-R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 113.
- ¹⁵ L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
- ¹⁶ *Catalysis and Zeolites – Fundamentals and Applications*, Springer, **1999**, 437.
- ¹⁷ *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, 1697.

-
- ¹⁸ *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, 1774.
- ¹⁹ M. Chabanas, C. Copéret, J.-M. Basset, *Chem. Eur. J.* **2003**
- ²⁰ M. P. McDaniel, M. B. Welch, *J. Catal.* **1983**, 82, 98.
- ²¹ M. S. Eisen, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10358.
- ²² D. Meunier, A. Piechaczyk, A. de Mallmann, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3738.
- ²³ P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 108.
- ²⁴ Y. Gu, G. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 817.
- ²⁵ C. Van Doorslaer, J. Wahlen, P. Mertens, K. Binnemans D. De Vos, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8377.
- ²⁶ A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *Journal of Catalysis* **2003**, 219, 452.
- ²⁷ A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catalysis Letters* **2003**, 90, 149.
- ²⁸ C. S. Consorti, G. L. P. Aydos, G. Ebeling, J. Dupont, *Organometallics* **2009**, 28, 4527.
- ²⁹ H. Hagiwara, K. H. Ko, T. Hoshi, T. Suzuki, *Chem. Commun.*, **2007**, 2838.
- ³⁰ K. L. Fow, S. Jaenicke, T. E. Müller, C. Sievers, *J. Mol. Catal.* **2008**, 279, 239.
- ³¹ P. Virtanen, H. Karhu, G. Toth, K. Kordas, J.-P. Mikkola, *Journal of Catalysis* **2009**, 263, 209.
- ³² www.wikipedia.de
- ³³ <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>
- ³⁴ I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* **2003**, 377.
- ³⁵ H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *Journal of Catalysis* **2003**, 216, 433.
- ³⁶ http://www.vias.org/mikroelektronik/sensor_lamdasonde.html
- ³⁷ *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, 1621.

-
- ³⁸ R. S. Larson, J. A. Pihl, V. K. Chakravarthy, T. J. Toops, C. S. Daw, *Catal. Today* **2001**, *67*, 319.
- ³⁹ Chem. Unserer Zeit **2006**, *40*, 147.
- ⁴⁰ R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 443.
- ⁴¹ E. Jacob, R. Lämmermann, A. Pappenheimer, D. Rohe, *MTZ*, **2005**, *66*.
- ⁴² P. Bäuerle, *Nachr. Chem.* **2004**, *52*, 19.
- ⁴³ J. J. Hanak, *J. Mat. Science* **1970**, *5*, 964.
- ⁴⁴ G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258.
- ⁴⁵ D. F. Acevedo, M. C. B. Miras, *J. Combi. chem.* **2005**, *7*, 513.
- ⁴⁶ A. Nefzi, H. M. Ostresh, J. Yu, R. A. Houghten, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3603.
- ⁴⁷ H. M. Geyson, R. H. Meloen, S. Barteling, *Procl. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 3998.
- ⁴⁸ X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K. A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freeman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738.
- ⁴⁹ E. Burello, D. Farrusseng, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *364*, 1844.
- ⁵⁰ R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2467.
- ⁵¹ F. Schüth, F. Hoffmann, A. Wolf, S. Schunk, W. Stichert, A. Brenner, *Combinatorial Chemistry* **1999**, 463.
- ⁵² P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarlan, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, H. W. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 484.
- ⁵³ D. G. Duff, A. Ohrenberg, S. Voelkening, M. Boll, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 169.
- ⁵⁴ U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyeveskaya, P. Claus, S. Senka, M. Baerns, *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 3.
- ⁵⁵ C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2971.

-
- ⁵⁶ F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, J. T. Luss, R. C. Wilson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801.
- ⁵⁷ A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788.
- ⁵⁸ M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.Int. Ed.* **1999**, *38*, 2791.
- ⁵⁹ P. Claus, D. Hönicke, T. Zech, *Catal. Today* **2001**, *67*, 319.
- ⁶⁰ M. Lucas, P. Claus, *Chemie Ingenieur Technik* **2001**, *73*, 252.
- ⁶¹ O. Trapp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5706.
- ⁶² W. F. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 1207.
- ⁶³ J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1996**, *8*, 57.
- ⁶⁴ J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn *The Chemical Engineering Journal* **1996**, *64*, 295.
- ⁶⁵ J. P. A. Neeft, O. P. van Pruissen, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1997**, *12*, 21.
- ⁶⁶ I. Atribak, I. Such-Basanez, A. Bueno-Lopez, A. Garcia Garcia, *J. Catal.* **2007**, *250*, 75.
- ⁶⁷ A. Bueno-López, K. Krishna, J.A. Moulijn, M. Makkee, *Catal. Letters* **2005**, *99*, 203.
- ⁶⁸ E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* **2008**, *136*, 3.
- ⁶⁹ L. Zhu, J. Yu, X. Wang, *J. Hazardous Materials* **2007**, *140*, 205.
- ⁷⁰ B. M. Reddy, P. Bharali, G. Thrimurthulu, P. Saikia, L. Katta, S.-E. Park, *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 327.
- ⁷¹ Q. Liang, X. Wu, X. Wu, D. Weng, *Catal. Lett.* **2007**, *119*, 265.
- ⁷² T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, N. Imanaka, *Catal. Today* **2006**, *117*, 187.
- ⁷³ V. Sanchez Escribano, E. Fernandez Lopez, J. M. Gallardo-Amores, C. del Hoyo Martinez, C. Pistarino, M. Panizza, C. Resini, G. Busca *Combustion and Flame* **2008**, *153*, 97.
- ⁷⁴ E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* **2006**, *114*, 40.

-
- ⁷⁵ J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Wang, S. Zhang, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 220.
- ⁷⁶ I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *300*, 103.
- ⁷⁷ K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2007**, *75*, 189.
- ⁷⁸ K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2007**, *75*, 201.
- ⁷⁹ K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2007**, *75*, 210.
- ⁸⁰ M. A. Malecka, L. Kępinski, W. Mista, *Appl. Catal. B* **2007**, *74*, 290.
- ⁸¹ W. Weisweiler, K. Hizbullah, S. Kureti, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 140.
- ⁸² S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, *Appl. Catal. B* **2003**, *43*, 281.
- ⁸³ C. A. Querini, M. A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U. A. Sedran, E. E. Miro, *Appl. Catal. B* **1998**, *15*, 5.
- ⁸⁴ C. A. Querini, L. M. Cornaglia, M. A. Ulla, E. E. Miro, *Appl. Catal. B* **1999**, *20*, 165.
- ⁸⁵ E. E. Miro, F. Ravelli, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *Catal. Today* **1999**, *53*, 631.
- ⁸⁶ J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Appl. Catal. B* **2005**, *61*, 36.
- ⁸⁷ J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Catal. Today* **2006**, *118*, 315.
- ⁸⁸ Z. Zhao, J. Liu, A. Duan, C. Xu, T. Kobayashi, I. E. Wachs, *Topics in Catalysis* **2006**, *38*, 309.
- ⁸⁹ I. C. L. Leocadio, S. Braun, M. Schmal, *Journal of Catalysis* **2004**, *223*, 114.
- ⁹⁰ I. C. L. Leocadio, C. V. Minana, S. Braun, M. Schmal, *Appl. Catal. B* **2008**, *84*, 843.
- ⁹¹ M. A. Peralta, M. A. Ulla, C. A. Querini, *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 461.
- ⁹² I. Atribak, I. Such-Basanez, A. Bueno-Lopez, A. Garcia Garcia, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 478.
- ⁹³ V. G. Milt, M. A. Ulla, E.E. Miro, *Appl. Catal. B* **2005**, *57*, 13.

-
- ⁹⁴ M. Dhakad, T. Mitshuhashi, S. Rayalu, P. Doggali, S. Bakardjiva, J. Subrt, D. Fino, H. Haneda, N. Labhsetwar, *Catal. Today* **2008**, *132*, 188.
- ⁹⁵ W. Wang, C. Du, X. Xu, R. Zhan, *Journal of Wuhan University of Technology* **2006**, *21*, 57.
- ⁹⁶ T. G. Kuznetsova, V. A. Sadykov, V. A. Matyshak, L. C. Batuev, V. A. Rogov, *Chemistry for Sustainable Development* **2005**, *13*, 775.
- ⁹⁷ H. Wang, Z. Zhao, C.-M. Xu, J. Liu, *Catal. Letters* **2005**, *102*, 251.
- ⁹⁸ B. Bialobok, J. Trawczynski, T. Rzaeki, W. Mista, M. Zawadski, *Catal. Today* **2007**, *119*, 278.
- ⁹⁹ F. E. Lopez-Suarez, A. Bueno-Lopez, M. J. Illan-Gomez, A. Adamski, B. Ura, J. Trawczynski, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7670.
- ¹⁰⁰ N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis* **2005**, *229*, 459.
- ¹⁰¹ E. Cauda, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Topics in Catalysis* **2004**, *30/31*, 299.
- ¹⁰² T. Hirano, T. Tosho, T. Watanabe, T. Akiyama, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *470*, 245.
- ¹⁰³ J. Liu, Z. Zhao, C.-M. Xu, A.-J. Duan, *Appl. Catal. B* **2008**, *78*, 61.
- ¹⁰⁴ J. Liu, Z. Zhao, C.-M. Xu, A.-J. Duan, G.-Y. Jiang, *Journal of Physical Chemistry* **2008**, *112*, 5930.
- ¹⁰⁵ D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* **2006**, *242*, 38.
- ¹⁰⁶ D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Powder Technology* **2008**, *180*, 74.
- ¹⁰⁷ E. E. Iojoiu, B. Bassou, N. Guilhaume, D. Farrusseng, A. Desmartin-Chomel, K. Lombaert, D. Bianchi, C. Mirodatos, *Catal. Today* **2008**, *137*, 103.
- ¹⁰⁸ H. M. Reichenbach, H. An, P. J. Ginn *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 347.
- ¹⁰⁹ H. An, C. Kilroy, P. J. Ginn *Cat. Today* **2004**, *98*, 423.
- ¹¹⁰ N. E. Olong, K. Stöwe, W. F. Maier, *Appl. Catal. B* **2007**, *74*, 19.
- ¹¹¹ N. E. Olong, K. Stöwe, W. F. Maier, *Catal. Today* **2008**, *137*, 110.

-
- ¹¹² R. D. Gonzales, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today* **1997**, 35, 293.
- ¹¹³ G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, 36, 281.
- ¹¹⁴ I.C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage und W. F. Maier, *Mikropor. Mater.* **1995**, 5, 77.
- ¹¹⁵ Michael Krämer, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2007**
- ¹¹⁶ M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catal. Today* **2003**, 77, 299.
- ¹¹⁷ J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 477.
- ¹¹⁸ *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**, 72.
- ¹¹⁹ MDS Printex-U, Evonik-Degussa
- ¹²⁰ D. Fino, N. Russo, C. Badini, G. Saracco, V. Specchia, *AIChE Journal* **2003**, 49, 2173.
- ¹²¹ D. S. Su, J. O. Müller, R. E. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl, *Topics in Catalysis* **2004**, 30/31, 241.
- ¹²² *The Iron oxides: structure, properties, reactions occurrences and uses*, Wiley-VCH, **2003**, 30.
- ¹²³ *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* Perkin-Elmer Corp., **1979**.
- ¹²⁴ A. Kocijan, I. Milosev, B. Pihlar, *J. Mat. Science: Mat. Med.* **2004**, 15, 643.
- ¹²⁵ K. E. Sickafus, J.M. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 3279.
- ¹²⁶ I Arcon, B, Mitric, A. Kodre, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 222.
- ¹²⁷ R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallgr. B25* **1969**, 935.
- ¹²⁸ A.H. Hill, A. Harrison, C. Dickson, W. Zhou, W. Kockelmann, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 130, 280.
- ¹²⁹ T. Ozawa, *J. Thermal analysis* **1970**, 2, 301.
- ¹³⁰ T. Ozawa, *J. Thermal analysis* **1975**, 7, 601.
- ¹³¹ C. Badini, G. Saracco, N. Russo, V. Specchia, *Cat. Letters* **2000**, 69, 207.
- ¹³² P. Palmisano, N. Russo, P. Fino, D. Fino, C. Badini, *Appl. Catal. B* **2006**, 69, 85.
- ¹³³ Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Topics in Catalysis* **2007**, 42-43, 221.
- ¹³⁴ J. Scheidtmann, D. Klär, J. W. Saalfrank, T. Schmidt, W. F. Maier, *QSAR Combi. Sci.* **2005**, 24, 203.
- ¹³⁵ H. Provendier, C. Petit, J.-L. Schmitt, A. Kinnemann, *J. of Mat. Sci.* **1999**, 34, 4121.
- ¹³⁶ J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2028.

-
- ¹³⁷ F. Welsch Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2007**
- ¹³⁸ B. J. Clapsaddle, D. W. Sprehn, A. E. Gash, J. H. Satcher, R. Simpson, *J. of Non-Crystalline Solids* **2004**, 350, 173.
- ¹³⁹ L. P. Xu, Y. X. Zhao, Z. G. Wu, D. S. Liu, *Chinese Chemical Letters* **2003**, 14, 1159.
- ¹⁴⁰ S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. of Catalysis* **1996**, 163, 476.
- ¹⁴¹ M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Nau, P. Grange, B. Delmon, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 395.
- ¹⁴² A. Sin, P. Odier, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 649.
- ¹⁴³ J. M. Serra, S. Uhlenbruck, W. A. Meulenber, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *Topics in Catalysis* **2006**, 40, 123.
- ¹⁴⁴ J. Scheidtmann, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2003**.
- ¹⁴⁵ T. Schmidt, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken **2007**.
- ¹⁴⁶ www.mt.com
- ¹⁴⁷ <http://www.astm.org/Standards/D3850.htm>