

Die Zusammensetzungsanalyse und die katalytische Aktivitätsuntersuchung von bimetallicen Nanopartikeln

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
des Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Von

Alex Muntean

geboren in Karlsruhe

Vorsitzende: Prof. Dr. Natalie Germann

Hauptberichter: PD. Dr.-Ing. habil. Martin Seipenbusch

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 2022

Institut für Chemische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2022

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) an der Universität Stuttgart vom September 2015 bis Dezember 2021 entstanden. An dieser Stelle möchte ich allen Personen, die mich bei der Anfertigung meiner Doktorarbeit unterstützt haben, meinen großen Dank aussprechen.

Meinem Doktorvater PD Dr.-Ing. habil. Martin Seipenbusch danke ich für die Betreuung meiner Doktorarbeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Die Freiräume, die er mir bei der Durchführung meiner Forschungsarbeiten eingeräumt hat, sowie die jederzeit vorhandene Diskussionsbereitschaft haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und insbesondere für die sehr gute Kommunikation und Kooperation mit dem Institut für Mechanische Verfahrenstechnik (IMVT) der Technischen Universität (TU) Clausthal danken. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nicken danke ich für die reibungslose Integration am ICVT und das stets offene Ohr für Thematiken aller Art. Prof. Dr. Dr. h. c. Guido Schmitz und Yonhee Lee vom Institut für Materialwissenschaften (IMW) der Universität Stuttgart sowie Dr. Gerhard Lilienkamp und Wanja Dziony vom Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien (IEPT) der TU Clausthal gebührt ein Dank für verschiedene Analytik-Ergebnisse. Malte Bierwirth vom IMVT der TU Clausthal möchte ich für meine benötigten Messungen und die konstruktiven Diskussionen danken, die diese Arbeit immer ein Stück vorangebracht haben.

Ich möchte mich herzlich bei Holger Aschenbrenner für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau und der Inbetriebnahme meiner experimentellen Anlagen bedanken, die ohne ihn wahrscheinlich noch immer im Aufbau wären. Auch Thomas Lorenz und Boris Binder möchte ich meinen Dank für die Unterstützung beim Funkengenerator aussprechen. Ein besonderer Dank gilt auch Katrin Hungerbühler, die durch ihre große Hilfsbereitschaft und unsere unzähligen Unterhaltungen nicht nur meine Arbeitstage jederzeit ein Stück weit besser gemacht hat, sondern auch mein Privatleben bereicherte. Auch die studentischen Arbeiten von Naemi Kaufmann, Benjamin Bursik, Jordy Flores, Lai Yue, Hisham Ibrahim Mohamed, Mariama Konta und Andreas Röck haben einen großen Beitrag am Gelingen dieser Arbeit geleistet. Meinen Kollegen am ICVT möchte ich für die permanent gute Zusammenarbeit danken. Ein ausdrückliches Dankeschön gilt Sebastian Gast, da ich mir keinen besseren Bürokollegen hätte wünschen können.

Auch bei Christian Walter, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand, bei dem ich mich jederzeit erfolgreich von meiner Arbeit ablenken durfte und mehr als „nur“ ein Kollege wurde, möchte ich mich ganz besonders bedanken. Bei Stefan Welzel möchte ich mich für die notwendigen Motivationsreden für die wöchentlichen Sporteinheiten bedanken.

Auch möchte ich meinen Freunden in Karlsruhe, Heidelberg und Stuttgart, speziell Alexander Heschele, ein herzliches Dankeschön für die überragende Unterstützung und Ablenkung aussprechen. Besonders in schwierigen Phasen dieser Arbeit standen sie beispiellos an meiner Seite, auch wenn die darauffolgenden Arbeitstage etwas schleppend starteten. Einen großen Dank gebührt meinen Eltern, die mich in jeder Lebenslage unterstützten, was mir die nötige Ruhe, Kraft und Ausdauer verlieh, um die Arbeit erfolgreich abzuschließen. Bedanken möchte ich mich auch bei meiner ganzen Familie und meiner Freundin Louisa für den immer vorhandenen Rückhalt, der für mich in der Zeit der Erstellung dieser Arbeit von großer Bedeutung war.

Zu guter Letzt möchte ich auch den Korrekturlesern danken, die die Schnitzer dieser Arbeit mit großer Aufmerksamkeit verbesserten.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	3
Kurzfassung	1
Abstract	3
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1 Nanopartikelgenerierung	5
2.2 Nanopartikelgenerierung mittels Funkenentladung	7
2.2.1 Funkenbildung	9
2.2.2 Erosionsrate	17
2.3 Allgemeine Photoemission	19
2.4 Photoemission bei Nanopartikeln	24
2.5 Katalysierte Reaktionen	28
3. Experimenteller Aufbau	33
3.1 Funkengenerator	33
3.2 Aerosolphotoemissionsspektroskopie	35
3.3 Abscheidevorrichtung	38
3.4 Flachbettreaktor	46
4. Ergebnisse und Diskussion	49
4.1 Platin/Palladium-Partikel	49
4.1.1 Untersuchung der Partikelgrößenverteilung	49
4.1.2 Partikelmorphologie	54
4.1.3 Partikelzusammensetzung	56
4.1.4 Erosionsrate	59
4.1.5 Abscheidung auf keramischen Katalysatorträgern	61
4.1.6 Katalytische Untersuchungen	67
4.2 Kupfer/Nickel-Partikel	86

4.2.1	Untersuchung des thermischen Verhaltens	86
4.2.2	Partikelzusammensetzung	93
4.2.3	Erosionsrate	102
4.2.4	Katalytische Untersuchungen	104
5.	Fazit und Ausblick	109
I.	Abbildungsverzeichnis	113
II.	Tabellenverzeichnis	117
III.	Nomenklatur	118
IV.	Literaturverzeichnis	122
A	Anhang	131
	Bilder und technische Zeichnungen der Anlagenkomponenten	131
	Weitere Berechnungen	135
	Weitere Elektronenmikroskopaufnahmen	135
	Weitere Messungen	137
	Aktivitätsuntersuchung von Cu/Ni-Modellkatalysatoren	141

Kurzfassung

Bimetallische Nanopartikel sind aufgrund ihrer vor allem im Bereich Katalyse interessanten Eigenschaften in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Die Zulegierung eines weiteren Metalls zu einem Reinmetall kann, je nach Anwendung, Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität deutlich verbessern. Wichtig sind hierbei Kenntnisse über die Katalysatorzusammensetzung, insbesondere an der Partikeloberfläche, um so katalytische Prozesse tiefergehend zu verstehen und Nanopartikel bzw. Katalysatoren besser auf die vorhandenen Gegebenheiten anzupassen. Zur Generierung mono- und bimetallischer Nanopartikel mit hoher Reinheit eignet sich die Synthese mittels Funkenablation. Der Vorteil besteht darin, dass sowohl das Partikelmaterial als auch das Trägergas eine hohe Reinheit aufweisen und dadurch die Nanopartikel saubere Oberflächen besitzen, was für die Katalysatorforschung unerlässlich ist. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst in einem Funkengenerator durch Einsatz legierter Platin/Palladium- und Kupfer/Nickel-Elektroden, sowie den jeweiligen Reinmetall-Elektroden, Nanopartikel hergestellt und charakterisiert. Analysen zur Partikelgröße und -konzentration mittels Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Partikelmorphologie mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM), Partikelzusammensetzung mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und Partikeloberfläche mittels Aerosolphotoemissionsspektroskopie (APES) wurden durchgeführt. Alle generierten Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Partikel bis zur Nanoskala legiert sind. Besonders im Hinblick auf den Einsatz in der Katalyse, sind Kenntnisse über die Partikelzusammensetzung von großer Bedeutung, um so die Katalysatorauslegung zu optimieren. Im nächsten Schritt wurden die Aerosolpartikel in einer Abscheidevorrichtung auf keramischen Katalysatorträgern abgeschieden. Es wurden Abscheideeffizienzen von bis zu 95 % erreicht. Abschätzungen zur abgeschiedenen Partikelmasse für Platin/Palladium (Pt/Pd) zeigten, dass die Masse ca. 20-fach niedriger ist als bei kommerziellen Katalysatoren. Trotz dessen konnte für die CO-Oxidation ein Vollumsatz erreicht und für die Modellkatalysatoren im Vergleich zu reinem Platin eine höhere Aktivität der Pt/Pd-Partikel gezeigt werden. Für die NO-Oxidation wurde durch Einsatz von legierten Pt/Pd-Partikeln ein maximaler Umsatz von ca. 35 % erzielt, womit im Vergleich zu reinem Platin ca. 10 % mehr umgesetzt wurde. Um die katalytische Aktivität von partikulärem Kupfer/Nickel (Cu/Ni) zu untersuchen, wurde als Modellreaktion die Methanisierung aus Synthesegas gewählt. Die chemische Reaktion wurde dabei direkt im Aerosol bewerkstelligt.

Das Synthesegas wurde mit den generierten Partikeln durch einen Rohrofen geleitet, in dem bei erhöhten Temperaturen die Methanisierung stattfand. Umsatzmessungen zeigten eine Methankonzentration von maximal 2 ppm. Somit konnte nachgewiesen werden, dass selbst durch geringe Mengen an katalytisch aktivem Material und kurzen Verweilzeiten im Rohrofen, ein Umsatz erzielt werden konnte. Mittels APES wurde untersucht, inwiefern Verkokungen, die zur Deaktivierung des Katalysators führen, auf den Nanopartikeloberflächen nachweisbar waren. Die generierten Ergebnisse zeigten keine Veränderungen der Partikel vor und nach der Methanisierung. Dies könnte durch die kurzen Verweilzeiten im Rohrofen begründet werden, muss aber in zukünftigen Forschungsarbeiten weiter erforscht werden. Dennoch besitzt die Kombination zwischen der Generierung von definierten Nanopartikeln, der Untersuchung ihrer katalytischen Aktivität und der Oberflächenanalyse mittels APES ein hohes Potential. So können in Zukunft Deaktivierungsmechanismen von Katalysatoren, wie die Verkokung der Partikeloberfläche, bestimmt und durch Materialanpassungen idealerweise reduziert werden. Die vorliegende Arbeit zeigt erste Möglichkeiten in diesem Forschungsgebiet auf, wodurch diese einen Beitrag zu weiterer Katalysatorforschung leisten soll.

Abstract

Bimetallic nanoparticles have become the focus of research in recent years due to their interesting properties, especially in the field of catalysis. Depending on the application, the addition of another metal to a pure metal can significantly improve activity, selectivity and long-term stability. In this context, knowledge of the catalyst composition, particularly at the particle surface, is important in order to understand catalytic processes in greater depth and to better adapt nanoparticles or catalysts to the existing conditions. Synthesis by spark ablation is suitable for generating mono- and bimetallic nanoparticles with high purity. The advantage is that both the particle material and the carrier gas have high purity and thus the nanoparticles have clean surfaces, which is essential for catalyst research. Therefore, in this thesis, nanoparticles were first generated and characterized in a spark generator using alloyed platinum/palladium and copper/nickel electrodes, as well as the respective pure metal electrodes. Analyses of particle size and concentration by scanning mobility particle sizer (SMPS), particle morphology by transmission electron microscope (TEM), particle composition by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), and particle surface area by aerosol photoemission spectroscopy (APES) were performed. All generated results indicate that the particles are alloyed up to the nanoscale. Especially with regard to the use in catalysis, knowledge about the particle composition is of great importance in order to optimize the catalyst design. In the next step, the aerosol particles were deposited on ceramic catalyst supports in a deposition device. Deposition efficiencies of up to 99% were achieved. Estimations of the deposited particle mass for platinum/palladium (Pt/Pd) showed that the mass is about 20 times lower than for commercial catalysts. Despite this, for the model catalysts full conversion was achieved for CO oxidation and higher activity of Pt/Pd particles was shown compared to pure platinum. For NO oxidation, a maximum conversion of about 35% was achieved by using alloyed Pt/Pd particles, resulting in about 10% more conversion compared to pure platinum. To investigate the catalytic activity of particulate copper/nickel (Cu/Ni), methanation from synthesis gas was chosen as the model reaction. The chemical reaction was carried out directly in the aerosol. The synthesis gas was passed with the generated particles through a tube furnace where methanation took place at elevated temperatures. Conversion measurements showed a maximum methane concentration of 2 ppm. Thus, it could be shown that even with small amounts of catalytically active material and short residence times in the tube furnace, a conversion could be achieved. APES was used to investigate the extent to which coking, which leads to deactivation of the catalyst, was detectable on the nanoparticle surfaces. The generated results showed no changes in the particles before and after methanation.

This could be due to the short residence times in the tube furnace but needs to be further explored in future research. Nevertheless, the combination between the generation of defined nanoparticles, the investigation of their catalytic activity and the surface analysis by APES has a high potential. Thus, in the future, deactivation mechanisms of catalysts, such as coking of the particle surface, can be determined, and ideally reduced by material adaptations. The present work shows first possibilities in this research area, whereby this should contribute to further catalyst research.

1. Einleitung

Die Nanotechnologie gewinnt seit Jahrzehnten aufgrund ihres großen innovativen und stetig steigenden wirtschaftlichen Potentials immer mehr an Bedeutung. Die Anwendungsbereiche der Nanotechnologie werden immer vielfältiger und reichen von Lacken und Farben (Herrmann & Reinmüller, 2013), Automobilbranche (Presting & König, 2003), bis hin zu Solarzellen (Sethi et al., 2011), Abwasserreinigung (Tlili & Alkanhal, 2019), Medizintechnik (Thrall, 2004) und chemischer Industrie (Qian et al., 2003). Diese immense Anzahl an Einsatzgebieten erfordert einen hohen Grad an transdisziplinärem Zusammenspiel und Verständnis der gängigen Naturwissenschaften. Die Eigenschaften dieser Nanostrukturen hängen nicht nur von der Art des Ausgangsmaterials, sondern auch von der Morphologie und Oberflächenstruktur ab (Paschen et al., 2004).

Beim Übergang eines Materials vom makroskopischen in den Nanometerbereich tritt häufig ein sogenannter „Nano-Effekt“ auf, welcher eine spontan eintretende, signifikante Änderung der Materialeigenschaften beschreibt (Brune et al., 2006). Während für Materialien in Bulkform die Regeln der Festkörperphysik gelten, unterliegen Nanopartikel, in einem eng begrenzten Größenbereich, den Gesetzen der Quantenmechanik. So können sich unter anderem elektrische, magnetische bzw. optische Eigenschaften ändern und inerte Metalle im nanoskaligen Bereich reaktiv sein. Letzteres resultiert aus der Zunahme des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses mit abnehmender Partikelgröße, wodurch der Anteil der Oberflächenatome zunimmt und zu einer erhöhten katalytischen Aktivität führt. Katalysatoren bestehen meist aus geträgerten metallischen Nanopartikeln. Aufgrund der hohen Reaktionsbereitschaft dieser Partikel können unerwünschte Metallpartikel-Träger-Wechselwirkungen auftreten. Um isolierte Effekte untersuchen zu können, bietet es sich an, gasgetragene Nanopartikel zu verwenden, da hierbei sehr sauber in einer inerten Atmosphäre gearbeitet werden kann (Biskos et al., 2008).

In den letzten Jahren sind aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften besonders bimetallische Nanopartikel in den Fokus gerückt. Durch die Zulegierung eines weiteren Metalls zu einem Reinmetall kann unter bestimmten Bedingungen Selektivitäten und Langzeitstabilitäten verbessert werden. Das bietet für die Industrie mögliche wirtschaftliche Vorteile. Beispiele für die Verwendung von bimetallischen Katalysatoren sind die Dampfreformierung (Alstrup & Tavares, 1993) und die Methanisierung (Tavares et al., 1999) mit Kupfer/Nickel-Katalysatoren.

Es wurde dabei gezeigt, dass die Langzeitstabilität der Katalysatoren und die Selektivität bzw. der Umsatz durch Reduzierung der Kohlenstoffablagerungen verbessert werden konnte (Alstrup & Tavares, 1993; Tavares et al., 1999).

Für die Abgasnachbehandlung werden Effekte mit Platin/Palladium-Legierungen untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass die Langzeitstabilität von Pt/Pd-Katalysatoren im Vergleich zu reinen Pt-Katalysatoren verbessert werden konnte (Carrillo et al., 2017; Hauff et al., 2012). Untersuchungen von kommerziellen Katalysatoren wiesen keine chemisch einheitlichen Legierungspartikel auf, sodass sowohl Core-Shell-Partikel als auch Partikel mit sehr unterschiedlichem Pt/Pd-Gehalt gefunden wurden (Gremminger et al., 2015).

Gerade für die Katalyse ist die Zusammensetzung der Oberfläche entscheidend, da dadurch Aktivität, Selektivität und Umsatz mitbestimmt werden. Daher ist die Kontrolle der bimetallic Partikelzusammensetzung bei der Generierung essentiell. In der Literatur werden Zusammensetzungsanalysen meistens mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt, die aber für die interpartikuläre Zusammensetzung durch vergrößerte Messbereiche (Inkson, 2016) bzw. Überlappung von Spektren (Statham, 2002) zu ungenau sein können. Erste Untersuchungen bimetallic Nanopartikel weisen darauf hin, dass die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials der Zusammensetzung der Nanopartikel entspricht (Muntean et al., 2016, 2019). Dennoch ist dieses Forschungsgebiet noch zu wenig untersucht, um sichere Aussagen über die Oberflächenzusammensetzung legierter Nanopartikel treffen zu können.

Daher sollen im ersten Teil dieser Arbeit zunächst Pt/Pd-Modellkatalysatoren erzeugt und untersucht werden. Hierfür werden mittels eines Funkengenerators bimetallic Pt/Pd-Nanopartikel generiert und anschließend durch verschiedene on- und offline-Methoden charakterisiert. So können Aussagen über Legierungszusammensetzung und Morphologie der bimetallic Nanopartikel getroffen werden. Im nächsten Schritt folgt die Abscheidung der charakterisierten Pt/Pd-Partikel auf keramischen Katalysatorträgern. Die Untersuchung der katalytischen Aktivität der hoch kontrolliert hergestellten Modellkatalysatoren erfolgt in einem Flachbettreaktor. Der Vorteil dieser Modellkatalysatoren ist, dass im Gegensatz zu kommerziellen Katalysatoren, ausschließlich katalytisch aktives Material mit genau definierten Nanopartikel untersucht wird. Das Ziel dieser Untersuchungen ist es festzustellen, ob die Modellkatalysatoren geeignet für Oxidationsreaktionen der Abgasnachbehandlung sind und inwiefern sich das katalytische Verhalten im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren unterscheidet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll Kupfer/Nickel als weiteres Legierungssystem betrachtet werden. Zunächst wird dabei das thermische Verhalten der Reinmetalle und Legierungen analysiert, indem Partikelgrößenverteilungen und Partikelmorphologien examiniert werden. Diese Untersuchungen können erste Hinweise auf die Legierungszusammensetzung der bimetalischen Nanopartikel liefern. Zur genaueren Analyse der Partikelzusammensetzung sollen weitere Charakterisierungsmethoden zum Einsatz kommen. Das Ziel dabei ist, möglichst genau die Gesamtpartikel- und die Partikeloberflächenzusammensetzung von bimetalischen Nanopartikeln bestimmen zu können. Mithilfe der Aerosolphotoemissionsspektroskopie (APES), als oberflächensensitive Charakterisierungsmethode, sollen Veränderungen der katalytisch aktiven Cu/Ni-Nanopartikel während der Methanisierung aus Synthesegas bestimmt werden. Bekannte Deaktivierungsmechanismen bei Einsatz von Nickel als Katalysator während der Methanisierung, wie die Verkokung, sollen mittels APES identifiziert und abhängig der Partikelzusammensetzung untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert: Zunächst wird die Theorie der Nanopartikelsynthese mittels Funkenentladung, der Partikelcharakterisierung und der katalysierten Reaktionen vorgestellt. Danach erfolgt eine Beschreibung des Versuchsaufbaus des Funkengenerators, der Abscheidevorrichtung und des Flachbettreaktors, der für die katalytischen Untersuchungen verwendet wurde. Schließlich werden für Platin/Palladium und Kupfer/Nickel die Ergebnisse der Generierung, Abscheidung und Charakterisierung sowie der Aktivitätsuntersuchung präsentiert und diskutiert. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick für zukünftige Forschungsarbeiten.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, näher erläutert werden. Thematisch lässt sich dieses Kapitel in zwei Blöcke aufteilen, die Partikelcharakterisierung bzw. -analytik und die Funktionsuntersuchung. Zunächst soll im Bereich der Partikelcharakterisierung und -analytik auf die Nanopartikelgenerierung, speziell mittels Funkenentladung, die allgemeine Photoemission und die Photoemission bei Nanopartikeln eingegangen werden. Im Teil der Funktionsuntersuchung der generierten Nanopartikel werden die Grundlagen der betrachteten katalysierten Reaktionen exponiert.

2.1 Nanopartikelgenerierung

Der Herstellung von Nanopartikeln liegen grundsätzlich zwei Methoden zugrunde: Zum einen das „Top-Down“-Verfahren, zum anderen das „Bottom-Up“-Verfahren. Beim „Top-Down“-Verfahren werden durch mechanische Beanspruchung, wie z. B. Ätzen oder Mahlen, aus einem größeren Ausgangsmaterial nanoskalige Partikel hergestellt (Jamkhande et al., 2019). Dabei kann es durch den Energieeintrag zu Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials kommen. Auch Verunreinigungen der generierten Partikel sind möglich, was speziell bei katalytischen Anwendungen von Nachteil ist (Ambrosi et al., 2012).

Das „Bottom-Up“-Verfahren beschreibt die Synthese von Nanostrukturen aus einzelnen Atomen oder Molekülen (Mijatovic et al., 2005). Für das „Bottom-Up“-Verfahren gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Methoden. Im weiteren Verlauf wird ausschließlich auf die Nanopartikelgenerierung in der Gasphase eingegangen.

Biskos et al. fassten einige Techniken der Aerosolsynthese zusammen und akzentuierten besonders die Vorteile gegenüber anderen Generierungsmethoden, wie z. B. nasschemische Verfahren (Biskos et al., 2008). Die Partikelsynthese im Aerosol ermöglicht es, Nanopartikel mit sehr hoher Reinheit und gut definierter Morphologie und Zusammensetzung herzustellen. Darüber hinaus fällt kein chemischer Abfall an und die Herstellungsmethoden sind für den kontinuierlichen Betrieb geeignet.

Aerosol-Nanopartikel können zum einen durch Zerstäubung einer Lösung generiert werden. In den entstehenden Tröpfchen kristallisiert der gelöste Stoff und bildet so die Partikel, während das Lösemittel verdampft und in die Gasphase übergeht. Zum anderen können Partikel durch die „gas-to-particle“-Synthese erzeugt werden, die sich durch eine hohe Reinheit und eine hohe Produktionsrate auszeichnet (Tabrizi, 2009). Diese soll im Folgenden näher betrachtet werden.

In Abb. 2.1 ist die schematische Darstellung der Partikelsynthese in der Gasphase dargestellt. Bei der „gas-to-particle“-Synthese wird durch eine Energiequelle Material verdampft, wodurch ein Bereich entsteht, in dem das Gas mit Materialdampf gesättigt ist.

Durch das Überströmen mit dem deutlich kühleren Trägergas, wird der gesättigte Bereich sehr stark und schnell abgekühlt, wodurch es zu einer Übersättigung kommt. In dieser übersättigten Phase bilden sich Keime (Nukleation), die sich zu Clustern zusammenlagern und anschließend durch Kondensation und Koaleszenz weiter anwachsen, bis sie letztendlich solide Partikel bilden (Hinds, 1999). Die generierten Partikeln können dabei als Einzelpartikel, Agglomerate und Aggregate vorliegen. Durch die Regelung der verschiedenen Betriebsparameter kann die Partikelsynthese im Hinblick auf Partikelgröße und -morphologie kontrolliert und gesteuert werden.

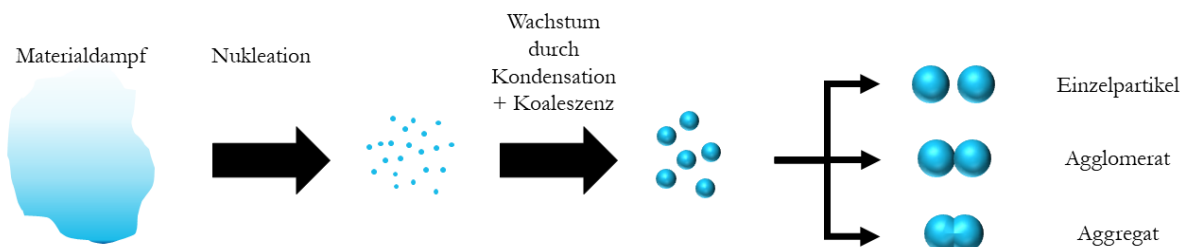


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Partikelsynthese in der Gasphase.

Zur Partikelerzeugung können verschiedene Energiequellen verwendet werden. Flammenreaktoren nutzen die Verbrennungswärme, um gasförmig und flüssig eingebrachte Vorläufermaterialien chemisch umzusetzen, welche in kühleren Regionen der Flamme Cluster und anschließend durch Koagulations- und Sintervorgänge Oxid-Nanopartikel bilden (Gutsch et al., 2002; Pratsinis, 1998).

In Laserreaktoren wird der Energiebedarf durch einen hochenergetischen Laserstrahl bereitgestellt (Ullmann et al., 2002). Bei Ofen-, Glühdraht- oder Funkengeneratoren wird durch elektrische Energie Wärme produziert, die zur Verdampfung des Materials führt. In Glühdrahtgeneratoren wird durch einen leitfähigen Draht elektrischer Strom geleitet, wodurch dieser resistiv erhitzt wird. Voraussetzung für die Partikelbildung im Trägergas ist das Erreichen einer minimalen Verdampfungsrate des Materials, bei zerstörungsfreier Nutzung des Drahts. Bezüglich der empirischen Formel nach Peineke & Schmidt-Ott ist dies der Fall, wenn das Material bei Schmelztemperatur einen Dampfdruck von mindestens $5 \cdot 10^{-3}$ Pa besitzt (Peineke & Schmidt-Ott, 2008). Im Gegensatz dazu können in Ofengeneratoren auch aus nicht leitfähigen und schmelzenden Materialien Partikel generiert werden. Limitiert ist diese Methode zum einen dadurch, dass die Innenwände des Ofens einen höheren Schmelzpunkt als die zu verdampfende Substanz besitzen müssen. Zum anderen muss der Dampfdruck des Rohrmaterials weit unter dem des Partikelmaterials liegen, da es sonst zu Verunreinigungen kommen kann.

Im Folgenden soll die Nanopartikelgenerierung mittels Funkenentladung näher erläutert werden, die eines der vielseitigsten Verfahren zur Nanopartikelgenerierung darstellt (Biskos et al., 2008).

2.2 Nanopartikelgenerierung mittels Funkenentladung

Die Methode per Funkenentladung Nanopartikel herzustellen, wurde erstmals 1988 von Schwyn, Garvin & Schmidt-Ott vorgestellt (Schwyn, Garvin & Schmidt-Ott, 1988).

In einem Funkengenerator wird eine Spannung zwischen zwei leitfähigen Elektroden angelegt, welche koaxial in einem bestimmten Abstand zueinander befestigt sind. Die Elektroden sind mit einem Hochspannungsnetzteil elektrisch kontaktiert und mit einem Kondensator parallelgeschaltet. Das Schema der elektrischen Schaltung ist in Abb. 2.2 dargestellt.

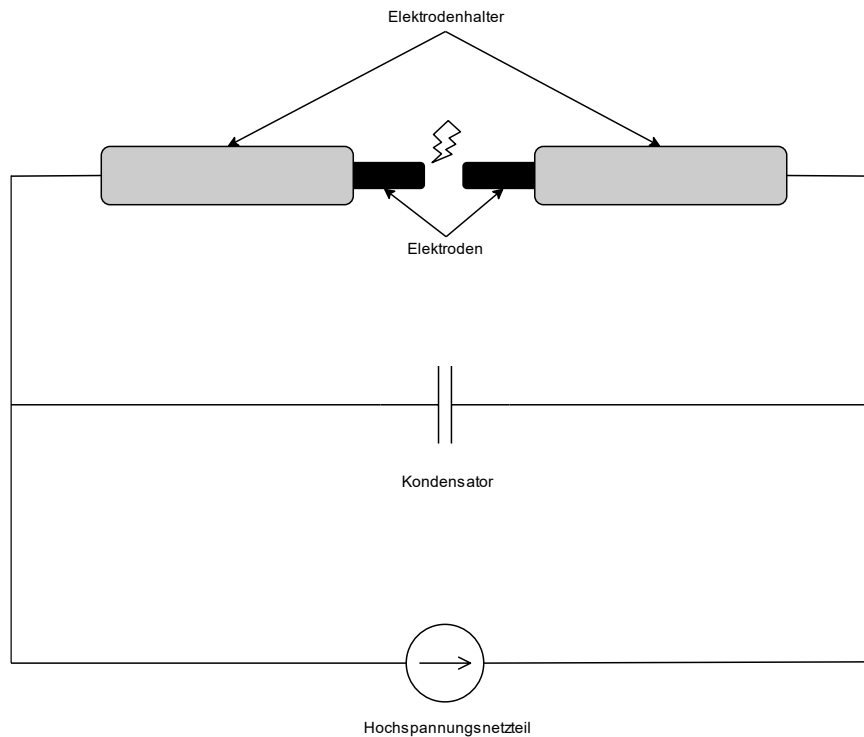


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der elektrischen Schaltung eines Funkengenerators

Sobald die Spannung, und damit auch die Feldstärke, hinreichend groß ist, wird die sogenannte Durchschlagsspannung erreicht. An diesem Punkt bildet sich ein Plasma zwischen den Elektroden. Der Strom des geladenen Kondensators kann sich darüber entladen, wodurch es zum Funkenüberschlag kommt. Nachdem der Kondensator entladen ist, wird dieser erneut geladen, sodass sich dieser während des Betriebs periodisch auf- und entlädt (Messing, 2016). Durch den hohen Energiegehalt eines Funkens, können auf der Elektrodenoberfläche kurzzeitig und lokal Temperaturen von über 20.000 K auftreten, wodurch Elektrodenmaterial verdampft bzw. sublimiert (Tabrizi, Ullmann et al. 2009). Nanopartikel werden anschließend über den oben beschriebenen „gas-to-particle“-Prozess generiert (Hinds, 1999). Dabei findet die letztendliche Partikelbildung in einem übersättigten Dampf statt. Die Übersättigung wird durch eine schnelle Abkühlung des Dampfs erreicht, was durch Überströmung mit kaltem Trägergas (Quenchen), adiabate Expansion, Strahlung und thermische Leitfähigkeit realisiert wird (Tabrizi, Ullmann et al., 2009). Bei ausreichend hoher Übersättigung tritt die homogene Nukleation ein, wodurch zunächst Cluster bzw. Partikel gebildet werden, die anschließend durch Koaleszenz und Koagulation anwachsen. Koaleszenz kann partiell oder, wenn die Partikeltemperatur hoch genug ist, komplett auftreten.

Durch die Verschmelzung von Partikeln wird die Gesamtoberflächenenergie gesenkt, wodurch es zu einer Erhöhung der Partikeltemperatur und einer vollständigen Koaleszenz kommen kann, falls die Kollisionszeit kleiner als die Abkühlzeit der Primärpartikel ist (Lehtinen & Zachariah, 2002). Eine hohe Abkühlrate hingegen, wie sie im Funkengenerator vorherrscht, führt zu einer steigenden Agglomeration, da die Kollisionszeit der Primärpartikel länger wird als die Abkühlzeit der Partikel nach der Kollision (Backman, 2005; Lehtinen & Zachariah, 2002; Meuller et al., 2012).

Folgend soll näher auf die Funkenbildung zwischen zwei Elektroden im Funkengenerator und die materialabhängige Erosionsrate eingegangen werden.

2.2.1 Funkenbildung

Der Funkenentladung muss zunächst die Plasmabildung vorausgehen, die beim elektrischen Durchschlag des Gases eintritt.

In einem Funkengenerator befindet sich zwischen den leitfähigen Elektroden ein nicht leitfähiges Trägergas, ein sogenanntes Dielektrikum. Sobald eine geringe Spannung an diesem Dielektrikum angelegt wird, können sehr geringe Ströme zwischen den Elektroden fließen, wobei zunächst die elektrisch isolierenden Eigenschaften beibehalten werden. Durch das angelegte elektrische Feld migrieren Elektronen zur Anode und Ionen zur Kathode. Als Startbedingung hierfür muss im Gasraum ein Startelektron vorhanden sein, das durch äußere Einflüsse, wie kosmische Strahlung oder den photoelektrischen Effekt, gebildet wird (Naidu & Kamaraju, 1995).

Da die Ladungsträger nur unter der Bedingung einer externen Ionisierungsquelle erzeugt werden, wird dieser Entladungstyp auch unselbstständige Entladung genannt. Das Elektron wird durch das elektrische Feld beschleunigt. Dabei kommt es zu Kollisionen mit Gasmolekülen, die aber bei zu geringer kinetischer Energie des Elektrons nicht zur Ionisierung führen. Die Geschwindigkeit der Teilchen ist dabei von der Stärke des elektrischen Felds abhängig. Elektronen bewegen sich im Vergleich zu den positiv geladenen Teilchen um zwei Größenordnungen schneller, bedingt durch die höhere Trägheit der Ionen bzw. der höheren Mobilität der Elektronen (Xiao, 2016). Wird die Spannung erhöht, steigt die kinetische Energie der Elektronen an. Beim Erreichen der Zündspannung ist die Elektronengeschwindigkeit so hoch, dass bei einer Kollision mit einem Gasmolekül ein weiteres Elektron herausgeschlagen wird.

Es kommt zur sogenannten Stoßionisation. Die neu generierten Elektronen werden zur Anode beschleunigt und verursachen durch Kollisionen weitere Ionisierungen, wodurch sich eine Elektronenlawine ausbildet (siehe Abb. 2.3). Im Gegensatz zu den Elektronen, werden die positiven Ionen Richtung Kathode beschleunigt. Diese können bei Auftreffen auf der Kathode weitere Elektronen herauslösen, sogenannte Sekundärelektronen, sodass weitere Elektronenlawinen gebildet werden können bzw. die Elektronenlawine aufrechterhalten werden kann (Naidu & Kamaraju, 1995).

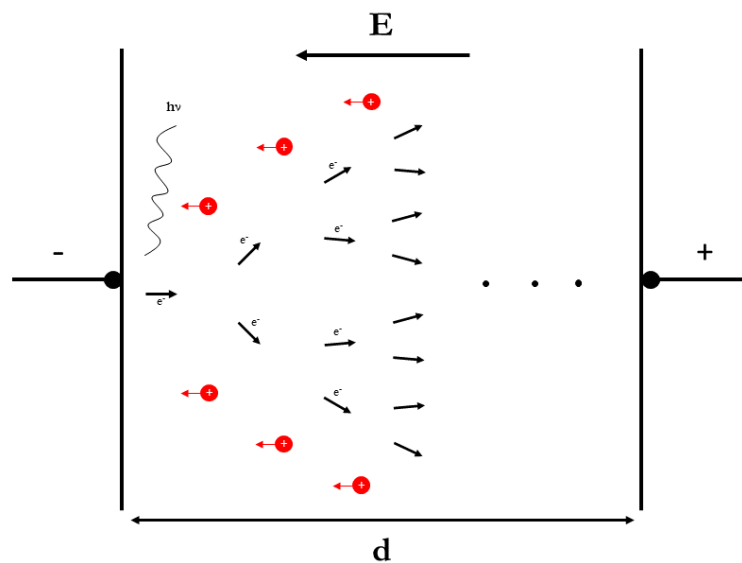


Abb. 2.3: Schematische Darstellung einer Elektronenlawine mit Primärelektron als Initiator, angelehnt an Naidu & Kamaraju, 1995.

Die Geschwindigkeit einer solchen Elektronenlawine beträgt in etwa 10^5 ms^{-1} , was bedeutet, dass ein Elektrodenabstand von 1 mm in 10^{-8} s überbrückt werden kann (Soldara et al., 2004). Die beschriebenen Mechanismen der Gasentladung sind auch als Townsend-Entladung bekannt. Um die Ionisierung innerhalb einer Elektronenlawine beschreiben zu können, werden im Allgemeinen die Townsend-Koeffizienten α und β verwendet.

Mittels des Townsend-Ionisierungskoeffizienten α kann die Elektronenproduktion bzw. Elektronenmultiplikation pro Längeneinheit innerhalb des elektrischen Felds gezeigt werden, wobei die ursprüngliche Elektronendichte als n_{e0} bezeichnet wird (Fridman & Kennedy, 2004):

$$n_e(x) = n_{e0} e^{(\alpha x)} \quad 2.1$$

Gemäß der Definition des 1. Townsend-Koeffizienten α , produziert jedes Primärelektron, das in der Nähe der Kathode generiert wird, $\exp(\alpha d) - 1$ positive Ionen innerhalb des Elektrodenzwischenraums, wobei d für die Länge des Zwischenraums steht. Die positiven Ionen, die durch ein Primärelektron generiert wurden, migrieren Richtung Kathode und prallen auf diese auf.

Dies führt zur Generierung von weiteren $\gamma^*(\exp(\alpha d) - 1)$ Elektronen, den sogenannten Sekundärelektronen. Um die Emissionswahrscheinlichkeit der Sekundärelektronen charakterisieren zu können, wird der 3. Townsend-Koeffizient γ verwendet. Dieser Koeffizient ist unter anderem vom Elektrodenmaterial, von der Oberflächenbeschaffenheit und vom Trägergas abhängig. Typische Werte von γ bei einer elektrischen Entladung sind 0,01 bis 0,1 (Fridman & Kennedy, 2004). Der 2. Townsend-Koeffizient β beschreibt die Anzahl der durch positive Ionen verursachten Stoßionisationen. Dieser Wert ist üblicherweise sehr klein im Vergleich zu α und wird daher vernachlässigt (Xiao, 2016).

Unter Berücksichtigung der Primärelektronenstromstärke i_0 , sowie des Elektronenstroms, verursacht durch die Sekundärelektronenemission der Kathode, kann der Gesamtelektronenstrom der Kathode i_{cath} wie folgt definiert werden:

$$i_{cath} = i_0 + \gamma i_{cath} [e^{\alpha d} - 1] \quad 2.2$$

Die Gesamtstromstärke des externen Stromkreises ist gleich der Stromstärke an der Anode, aufgrund der Abwesenheit eines Ionenstroms. Daher kann die Gesamtstromstärke wie folgt dargestellt werden: $i = i_{cath} * \exp(\alpha d)$. Eingesetzt in Formel 2.2, führt dies zur Townsend-Gleichung (Fridman & Kennedy, 2004):

$$i = \frac{i_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma [e^{\alpha d} - 1]} \quad 2.3$$

Solange in Formel 2.3 $\gamma^*(\exp(\alpha d) - 1) < 1$ gilt, handelt es sich um eine unselbstständige Entladung. Das heißt, wenn die externe Ionisierungsquelle, z.B. UV-Strahlung, nicht mehr auf das System einwirkt, werden keine Primärelektronen generiert, sodass $i_0 = 0$ und dadurch $i = 0$ beträgt. Die Stromstärke herrscht unter diesen Umständen nicht kontinuierlich. Wenn jedoch α ausreichend groß wird, strebt der Nenner in Formel 2.3 zu Null. Trotz der Abstinenz einer externen Strahlungsquelle ($i_0 \rightarrow 0$) kann i einen finiten Wert ungleich Null annehmen. Es kann ohne Ionisierungsquelle weiterhin Strom zwischen den Elektroden fließen, sodass es zu einer selbstständigen Entladung kommt.

In anderen Worten bedeutet das, wenn nur der α -Effekt Primärelektronen generieren würde, wäre der Stromfluss direkt nach dem Stromstärkepuls beendet. Da jedoch zeitgleich durch den γ -Effekt Sekundärelektronen von der Kathode produziert werden, kann der Stromfluss weiterhin bestehen, was der Bedeutung der selbstständigen Entladung entspricht. Die Bedingung für eine selbstständige Entladung

$$\gamma[e^{\alpha d} - 1] = 1 \quad 2.4$$

wird „Townsend-Kriterium“ oder auch „Durchschlagskriterium“ genannt, da es beim Übergang von unselbstständiger zu selbstständiger Entladung zu einem Gasdurchschlag kommt. Hierbei ist die angelegte Spannung maximal, die sogenannte „Durchschlagsspannung“ (Xiao, 2016).

Bevor der Gasdurchschlag erreicht wird, kommt es bei Spannung und Stromstärke zwischen den Elektroden zu einer nicht-linearen Abhängigkeit (siehe Abb. 2.4). Zunächst werden Ionen durch das E-Feld beschleunigt und induzieren die Stromstärke, die mit steigender Spannung zunimmt. Sobald U_1 erreicht wird, setzt eine Sättigung ein, wodurch die Stromstärke, trotz steigender Spannung, nicht weiter erhöht wird. Ab der Spannung U_2 setzt der Effekt der Elektronenlawine ein und der Gasdurchschlag startet. Ab diesem Wert steigt die Stromstärke, die durch das Dielektrikum fließt, rapide und stark an und ein elektrischer Durchschlag tritt auf, bis schließlich die Durchschlagsspannung U_3 erreicht wird. Innerhalb dieser kurzen Durchschlagsperiode (typischerweise 0,01 – 100 μ s) bildet sich ein sehr leitfähiger Funke aus, wodurch praktisch ein Kurzschluss zwischen den Elektroden erzeugt wird (Naidu & Kamaraju, 1995).

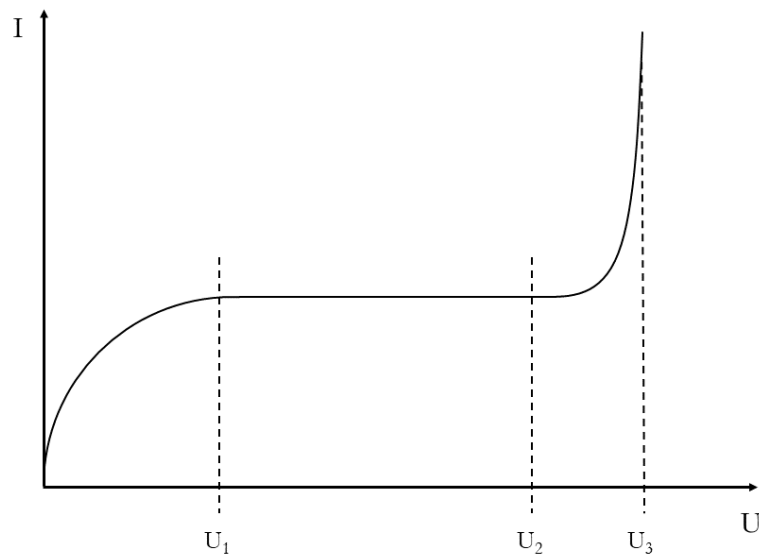


Abb. 2.4: Abhängigkeit zwischen Stromstärke und Spannung bis zum Gasdurchschlag, angelehnt an Xiao, 2016.

Wann ein Durchschlag zwischen zwei Elektroden erfolgt, hängt von einigen Parametern, wie Temperatur, Elektrodenabstand oder Gasart, ab. Da die Koeffizienten der Townsend-Gleichung 2.3 α und γ meist unbekannt oder schwierig zu bestimmen sind, kann zur Bestimmung des Durchzündens einer Entladung das Paschen-Gesetz betrachtet werden (Xiao, 2016).

Nach der mittleren freien Weglänge λ_i für die Ionisation, wird von einem Elektron durchschnittlich ein Elektron-Ion-Paar gebildet. Die Anzahl der erzeugten Elektronen auf einer Strecke dx lässt sich durch folgende Formel beschreiben:

$$dN = N \frac{dx}{\lambda_i} \quad 2.5$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt ein exponentielles Wachstum der Anzahl an generierten Elektronen mit dem Weg:

$$N = N_0 e^{\frac{x}{\lambda_i}} \quad 2.6$$

Die mittlere freie Weglänge zu Ionisation λ_i kann durch die mittlere freie Weglänge aller Stöße λ , resultierend aus elektrischem Feld $E\lambda$ und Aktivierungsenergie eV_i , ausgedrückt werden. Hierbei beschreibt e die Elementarladung und V_i das Ionisierungspotential des verwendeten Gases. Für den 1. Townsend-Koeffizienten ergibt sich dadurch:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{1}{\lambda} e^{\frac{-V_i}{E\lambda}} \quad 2.7$$

Die mittlere freie Weglänge verhält sich darüber hinaus umgekehrt proportional zum Gasdruck p , sodass folgende Annahmen getroffen werden können:

$$\frac{1}{\lambda_i} = Ap \quad 2.8$$

$$B = AV_i \quad 2.9$$

Dadurch lässt sich Formel 2.7 wie folgt umschreiben

$$\alpha = Ape^{\frac{-Bp}{E}} \quad 2.10$$

wobei die Konstanten A und B Gaseigenschaften beschreiben, die empirisch bestimmt wurden.

Die Zündbedingung aus 2.4 kann zu

$$\alpha d = \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad 2.11$$

umgeformt werden, was eingesetzt in 2.10 folgendes ergibt:

$$A p d e^{\frac{-Bp}{E}} = \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad 2.12$$

Da für homogene elektrische Felder die Durchschlagsspannung als $E = U_d / d$ ausgedrückt werden kann, ergibt sich aus Formel 2.12 die sogenannte Paschen-Formel:

$$U_d = \frac{B p d}{\ln A p d - \ln \left[\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \right]} \quad 2.13$$

Aus Formel 2.13 ist zu erkennen, dass die Durchschlagsspannung abhängig vom Produkt des Elektrodenabstands d und des Gasdrucks p ist, solange die Bedingungen des Townsend-Mechanismus, wie z.B. ein homogenes elektrisches Feld, erfüllt sind.

Der Townsend-Mechanismus beschreibt die Durchschlag-Phänomene nur bei moderaten Drücken und Werten für $p * d$ bis zu 4000 torr cm bzw. bei atmosphärischem Druck für $d < 5$ cm zufriedenstellend (Fridman & Kennedy, 2004). Des Weiteren ist der Durchschlag zwischen zwei Elektroden u.a. von der Abstandsgeometrie abhängig, was durch die Townsend-Formulierung nicht berücksichtigt wird. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass, im Gegensatz zur Townsend-Beschreibung, die Entladungen in der Praxis unregelmäßig stattfinden.

Um diese zusätzlichen Phänomene aufzunehmen, wurde die sogenannte „Streamer-Theorie“ entwickelt, die den Durchschlag unter diesen speziellen Bedingungen deutlich besser beschreibt (Naidu & Kamaraju, 1995).

Die „Streamer“-Theorie besagt folgendes:

Ein Einzelektron an der Kathode initiiert eine Elektronenlawine, die sich über den Elektrodenabstand ausbreitet. Die Elektronen innerhalb der Lawine bewegen sich im Vergleich zu den positiven Ionen sehr schnell, sodass die positiven Ionen, beim Erreichen der Elektronen an der Anode, noch in ihrer ursprünglichen Position sind. Dies führt zu einer positiven Raumladung an der Anode. Dadurch erhöht sich die Feldstärke, wodurch an der Anode Sekundärlawinen ausgelöst werden. Die Generierung der Sekundärlawinen wiederum führt zu einer erneuten Erhöhung der positiven Raumladung und damit zu einer schnellen Ausbreitung der Raumladung Richtung Kathode und der Bildung des Streamers. Sobald der Streamer die Kathode erreicht hat, strömen Elektronen von der Kathode, um die positive Raumladung innerhalb des Streamers zu neutralisieren. Das Resultat ist ein Funke und der Durchschlag ist erfolgt (Naidu & Kamaraju, 1995).

In Abb. 2.5 ist schematisch die Ausbildung eines Streamers in drei Schritten dargestellt: (a) zeigt die Lawine, die den Elektrodenabstand überwunden hat, (b) zeigt den Streamer, beim Überwinden des Elektrodenabstands und (c) zeigt die Ausbildung eines leitfähigen Kanals (Naidu & Kamaraju, 1995).

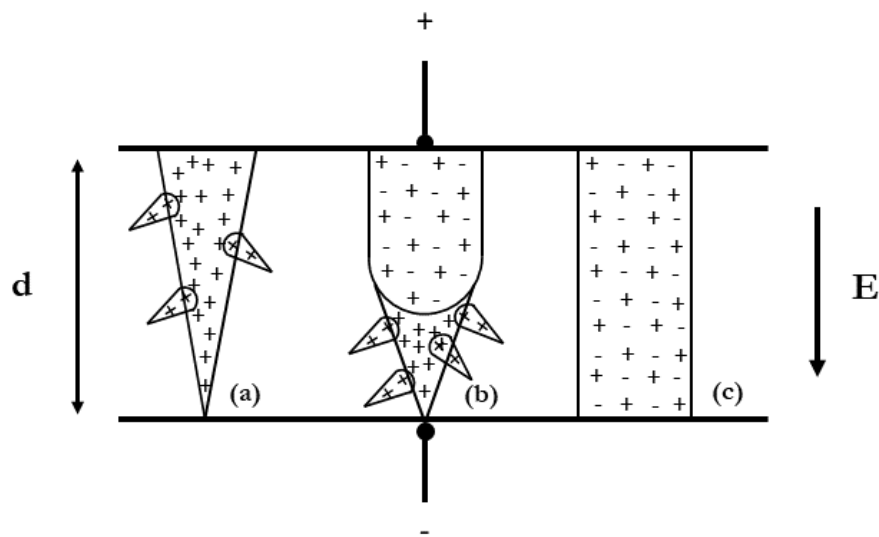


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Streamer-Theorie, angelehnt an Naidu & Kamaraju, 1995.

Zusammengefasst ist der elektrische Durchschlag zwischen zwei Elektroden vom Elektrodenmaterial, der Geometrie, der elektrischen Ansteuerung, dem Druck und der Gasart abhängig (Borra, 2006).

2.2.2 Erosionsrate

Die materialabhängige Erosionsrate von Reinmetallen wurde in der Literatur beschrieben und intensiv untersucht, wodurch erfolgreich Modelle zur Elektrodenerosion angewandt und angepasst werden konnten (Byeon, Park, & Hwang, 2008; Muntean et al., 2016; Tabrizi, 2009). Legierungen bieten hier die Möglichkeit diese Modelle zu testen und eventuell zu erweitern, da die physikalischen Konstanten der Elektrodenmaterialien durch Variation des Mischungsverhältnisses quasi-kontinuierlich variiert werden können. Eines dieser Modelle, das die verdampfte Masse mit dem Energieeintrag und den Materialkonstanten in Beziehung setzt, ist das Llewellyn-Jones-Modell (Llewellyn-Jones, 1950, 1963). Es basiert auf einer Energiebilanz mit den in Abb. 2.6 dargestellten Energieströmen.

Mittels des Llewellyn-Jones-Modells ist es möglich die erodierte Masse m pro Funken für jedes leitfähige Material vorherzusagen. Die vereinfachte Gleichung des Modells lautet wie folgt:

$$m = \frac{\frac{1}{2} c_e U_d^2 - A \sigma \tau T_b^4 - 2(\pi A)^{0.5} t (T_b - T) k}{c_{ps}(T_m - T) + c_{pl}(T_b - T_m) + \Delta H_m + \Delta H_v} \quad 2.14$$

Der erste Term des Zählers stellt die für die Verdampfung verfügbare Funkenenergie dar, wobei U_d die Durchschlagsspannung und c_e die effektive Kapazität des Elektrodenpals ist. Die Gesamtenergie des Funkens kann als $\frac{1}{2} C U_d^2$ ausgedrückt werden, wobei C die Kapazität ist (siehe Abb. 2.2). Der Anteil der Funkenenergie, die für die Verdampfung zur Verfügung steht, wird durch c_e/C beschrieben und empirisch ermittelt (Tabrizi, 2009).

Der zweite Term beschreibt den Wärmeverlust durch Strahlung des sogenannten „Hot-Spots“. T_b steht dabei für den Siedepunkt in K und τ für die Funkendauer. Als Vereinfachung wird das Metall als schwarzer Körper betrachtet, daher ist σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ($5,67 * 10^{-8} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$).

Der dritte Term definiert den Wärmeübergang des Hot-Spots durch die Wärmeleitung. Die Wärmeleitung enthält die Wärmeleitfähigkeit k , die Hot-Spot-Fläche A und die stationäre Temperatur T in K, was in diesem Fall die Umgebungstemperatur darstellt. Der erste und der dritte Term des Nenners geben die erforderliche Energie an, um das Metall bis zum Schmelzpunkt T_m in K zu erwärmen; c_{ps} steht für die durchschnittliche Wärmekapazität des Festkörpers und ΔH_m für die Schmelzenthalpie. Der zweite und der vierte Term hingegen stellen die erforderliche Energie dar, um das Metall im flüssigen Zustand bis zum Siedepunkt zu erhitzen, wobei c_{pl} die durchschnittliche Wärmekapazität der Flüssigkeit und ΔH_v die Verdampfungsenthalpie ist (Tabrizi, 2009). Um die gemessene und berechnete erodierte Masse zu vergleichen, ist es erforderlich die Parameter und die Konstanten der Reinelemente, und in diesem Fall zusätzlich auch der Legierungen, zu kennen.

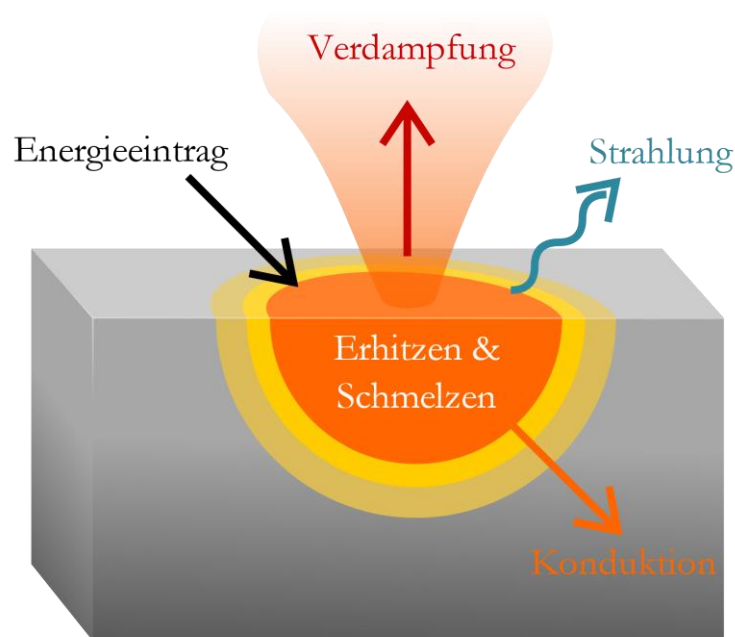


Abb. 2.6: Darstellung der verschiedenen Energieströme, die mittels des Llewellyn-Jones-Modells beschrieben werden (Schema basiert auf Llewellyn-Jones, 1950).

2.3 Allgemeine Photoemission

Der photoelektrische Effekt beschreibt, wie Photonen mit Materie interagieren können und kann in drei mögliche Szenarien eingeteilt werden. Der äußere photoelektrische Effekt, auch Photoemission genannt, beschreibt das Herauslösen von Elektronen aus Metall- oder Halbleiteroberflächen durch Bestrahlung mit Licht. Beim inneren Photoeffekt reicht die Energie des Photons nicht aus, um ein Elektron freizusetzen. Das Elektron wird aber auf einen angeregten Zustand gehoben, z. B. eine Anregung vom Valenz- in das Leitungsband. Dies ist Voraussetzung für das Fließen von Strom und wird unter anderem in Photovoltaikanlagen genutzt. Als drittes Szenario kann der atomare Photoeffekt, auch Photoionisation, genannt werden. Hierunter wird die Ionisation einzelner Atome und Moleküle verstanden (Freytag & Osterhage, 2016).

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll ausschließlich auf den äußeren Photoeffekt näher eingegangen werden.

Wie bereits am Anfang dieses Kapitels erwähnt, beschreibt der äußere photoelektrische Effekt das Herauslösen von Elektronen aus Materie, üblicherweise aus Metallen oder Halbleitern in der Bulkphase. Bereits 1887 beobachtete Heinrich Hertz, dass sich die Funkenentladung innerhalb einer Funkenstrecke, die mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, leichter ausbildete und somit einen Einfluss auf die Versuchsanordnung besaß (Herrmann, 1994; Hertz, 1887). Auf Grundlage dessen konnte Hallwachs 1888 erstmals den äußeren photoelektrischen Effekt experimentell beweisen, indem er zeigte, dass eine negativ geladene Metallplatte bei Bestrahlung mit einer Kohlenbogenlampe ihre Ladung verliert und die positive Aufladung der Platte beibehalten wird (Hallwachs, 1888; Herrmann, 1994). Weitere Untersuchungen zeigten, dass zwar die Zahl der emittierten Photoelektronen direkt proportional zur Lichtintensität, die Anfangsgeschwindigkeit aber unabhängig von der Lichtintensität ist. Dies konnte durch die übliche Betrachtung des Lichts als Welle nicht erklärt werden, wonach die Energie der Photoelektronen mit zunehmender Feldstärke (Intensität) der Lichtwelle zunehmen muss. 1905 konnte Einstein durch die Betrachtung des Lichts als einzelne Lichtquanten, die als Photonen bezeichnet wurden, dieses Problem lösen (Einstein, 1905) und stellte die Grundgleichung des äußeren Photoeffekts auf (Herrmann, 1994):

$$h\nu = \frac{m}{2}v^2 + e\phi_p \quad 2.15$$

Hier beschreibt $h\nu$ die Energie des Photons der Strahlung, $mv^2/2$ die kinetische Energie des Photoelektrons, e die Elektronenladung und Φ_p das Austrittspotential, wobei $e\Phi_p$ als photoelektrische Austrittsarbeit (engl.: work function) bezeichnet wird. Aus Formel 2.15 wird ersichtlich, dass die anregende Strahlung mindestens die Energie der Austrittsarbeit besitzen muss, um ein Elektron emittieren zu können. Zahlreiche Experimente an unterschiedlichen Metallen, u. a. von Lukirsky und Prilezaev, bestätigten die Gültigkeit des Einstein'schen Gesetzes (Lukirsky & Priležev, 1928).

Um den Einfluss der Strahlungsenergie zu veranschaulichen, ist in Abb. 2.7 eine Metallplatte schematisch dargestellt, die eine Austrittsarbeit von 2,0 eV besitzt. Zu sehen ist dabei, dass bei einer Strahlungsenergie kleiner der Austrittsarbeit, kein Elektron emittiert wird. Bei Photonenenergien größer 2 eV werden Elektronen emittiert.

Die Differenz zwischen einfallender und benötigter Energiemenge wird in kinetische Energie umgewandelt, sodass sich die Maximalgeschwindigkeiten der Elektronen unterscheiden können.

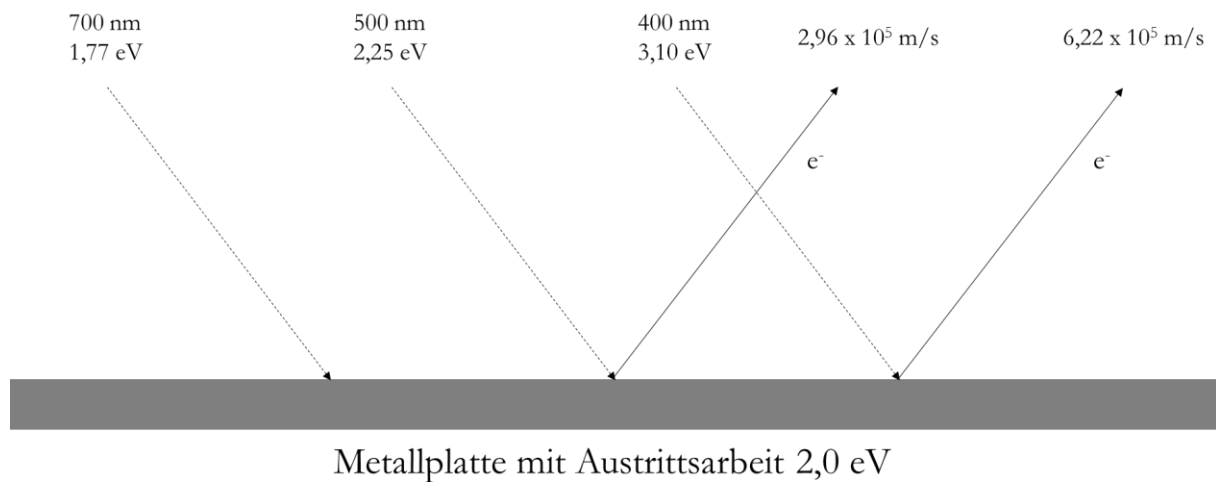


Abb. 2.7: Lichtstrahlen mit unterschiedlichen Energien treffen auf Metallplatte auf. Bei Energien kleiner der Austrittsarbeit der Metallplatte wird kein Elektron emittiert. Bei größeren Energien werden Elektronen mit unterschiedlichen Maximalgeschwindigkeiten herausgelöst. Schematische Darstellung nach Freytag & Osterhage, 2016.

Zur Quantifizierung des (äußeren) Photoeffekts wurde die spektrale Quantenausbeute eingeführt, die als Quotient aus der Anzahl der emittierten Photoelektronen pro Sekunde und der Anzahl an auftreffenden Photonen pro Sekunde definiert ist:

$$\epsilon = \frac{\text{Photoelektronenfluss}}{\text{Photonenfluss}} \quad 2.16$$

Um die materialspezifische Austrittsarbeit Φ zu bestimmen, wird Material im Vakuum mit monochromatischem Licht bestrahlt. Erreicht bzw. überschreitet die Energie der Photonen die Austrittsarbeit des Materials, kommt es zur Photoemission. Die Anregung bzw. Emission eines Elektrons kann durch das sogenannte „Drei-Schritt-Modell der Photoemission“ nach Spicer beschrieben werden, welches in Abb. 2.8 schematisch dargestellt ist (Herrmann, 1994).

Zunächst wird die Strahlung absorbiert und die Energie der Photonen auf die Festkörperelektronen übertragen (Punkt 1). Anschließend wird der Transport der angeregten Elektronen vom Ort der Anregung bis zur Oberfläche beschrieben (Punkt 2). Schließlich werden über die Grenzfläche Elektronen mit hinreichend hoher Energie ins Vakuum emittiert (Punkt 3).

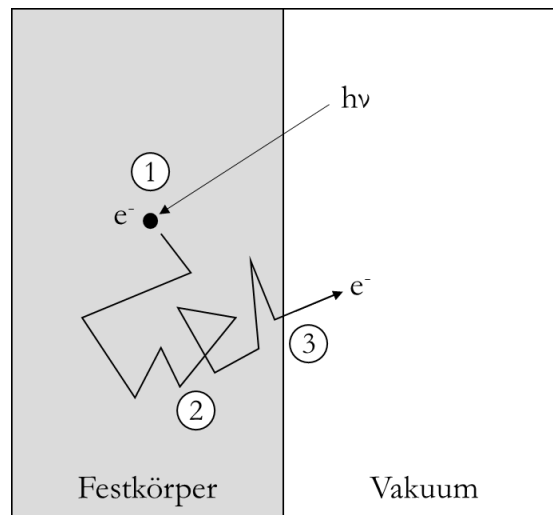


Abb. 2.8: Schematische Darstellung des „Drei-Schritt-Modells der Photoemission“ nach Spicer, angelehnt an Herrmann, 1994.

Die Photoemission ist hierbei von unterschiedlichen Faktoren, wie Eindringtiefe der Strahlung und Elektronenaustrittstiefe abhängig. Die Eindringtiefe der Strahlung beträgt typischerweise einige μm , wobei die Intensität gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz abnimmt (Berndt & Görlich, 1963):

$$I = I_0 e^{-\mu_a z} \quad 2.17$$

Hierbei beschreibt I die Intensität der Strahlung, I_0 die Ausgangsintensität, μ_a den Absorptionskoeffizienten und z die Eindringtiefe.

Im Gegensatz dazu zeigten Compton und Ross bereits 1919, dass die Austrittstiefe der Photoelektronen zwischen 1 und 5 nm beträgt (Compton & Ross, 1919).

Für Elektronen mit kinetischen Energien von einigen Elektronenvolt können Austrittstiefen kleiner 0,2 nm angenommen werden, was einigen Atomlagen entspricht (Courths & Hufner, 1984)

Somit kann mittels der Photoemission ein sehr oberflächensensitives Verfahren genutzt werden, um Zusammensetzungen der Oberfläche bzw. den äußersten Atomlagen zu untersuchen.

Im Allgemeinen handelt es sich bei der Photoemission pro einfallendem Photon um eine Wahrscheinlichkeitsverteilung. Das bedeutet, dass nicht jedes einfallende Photon ein Elektron aus dem Material herauslöst, sobald die Energie größer der Austrittsarbeit ist. Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, dass ein absorbiertes Photon zur Emission eines Elektrons führt, wurde von Fowler folgende Gleichung aufgestellt (Cardona & Ley, 1978):

$$\log \left(\frac{Y}{T^2} \right) = B + \log f \left(\frac{h\nu - \phi}{kT} \right) \quad 2.18$$

Y , der sogenannte Yield, steht für die Wahrscheinlichkeit der Elektronenemission, B und T sind von ν unabhängige Konstanten. Die Darstellung von $\log(Y/T^2)$ über $(h\nu - \Phi)/kT$ wird als Fowler-Plot bezeichnet.

In der Nähe der Austrittsarbeit kann der Yield wie folgt beschrieben werden:

$$Y(h\nu) = c(h\nu - \phi)^m \quad 2.19$$

c steht für die Photoelektrische Konstante und m ist eine Materialkonstante, die üblicherweise als $m = 2$ für Metalle angenommen wird (Cardona & Ley, 1978). Gleichung 2.19 wird auch als Fowler-Nordheim-Gleichung bezeichnet. Diese Gleichung ist nicht nur für ausgedehnte Festkörper gültig, sondern auch für gasgetragene Partikel (Burtscher et al., 1982).

2.4 Photoemission bei Nanopartikeln

Im Vergleich zur Photoemission an ausgedehnten Festkörpern im Vakuum, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, unterscheidet sich die Photoemission gasgetragener Partikel, die unter anderem von der Partikelgröße und der Gasatmosphäre abhängig ist.

Das „Drei-Schritt-Modell der Photoemission“ nach Spicer (siehe Abb. 2.8) kann durch Modifizierung und Erweiterung auf gasgetragene Partikeln angewendet werden. Nach Burtscher et al. sind hierfür vier Schritte notwendig (Burtscher et al., 1982):

1.) Anregung eines Elektrons durch Lichtabsorption

Die Photoemission bei gasgetragenen Partikeln unterliegt der Wahrscheinlichkeit, dass Photonen auf Partikel treffen und so Elektronen anregen können. Diese Wahrscheinlichkeit ist unter anderem abhängig von Photonendichte, Bestrahlungsintensität und -dauer. Des Weiteren spielt auch die Partikelgeometrie durch Änderung der Wechselwirkungsfläche eine Rolle bei der Lichtabsorption bzw. Photoemission (Schmidt-Ott et al., 1980).

2.) Überwindung der Potentialbarriere des angeregten Elektrons

Damit ein Elektron emittiert werden kann, muss laut der Fowler-Nordheim-Gleichung die kinetische Energie des Elektrons größer sein als die Austrittsarbeit. Somit lässt sich die Austrittswahrscheinlichkeit Y bestimmen. Die Photoelektrische Konstante c ändert sich bei kleinen Partikeln im Vergleich zur ausgedehnten Oberfläche, da durch den größeren Krümmungsradius eine Flucht des Elektrons in so gut wie allen Richtungen möglich ist (siehe Abb. 2.9). Schmidt-Ott et al. zeigten dabei, dass die Konstante bei kleinen Partikeln deutlich höher sein kann als für ebene Flächen (Schmidt-Ott et al., 1980).

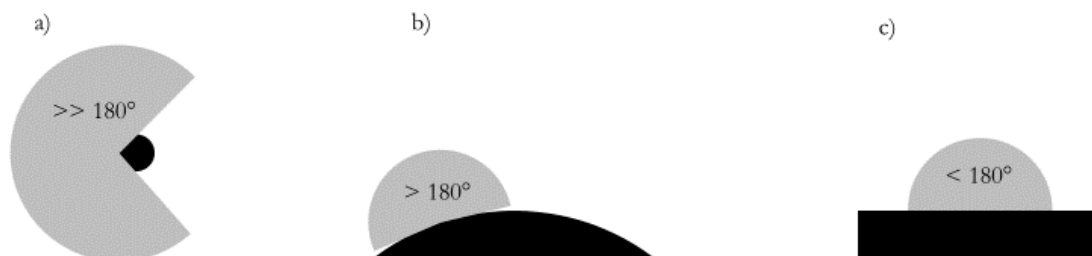


Abb. 2.9: Flucht des Photoelektrons bei a) kleinen Partikeln, b) großen Partikeln, c) ausgedehnten Oberflächen.

3.) Überwindung des Bild- und Coulomb-Potentials

Sobald das Elektron aus dem Partikel emittiert wurde, bleibt, unter der Annahme eines neutral geladenen Partikels, eine positive Ladung zurück. Aufgrund der zusätzlichen Anziehungskraft des positiv geladenen Partikels auf das negativ geladene Elektron erhöht sich die benötigte Energie zur Flucht des Elektrons. Zusätzlich wirkt sich die Partikelgeometrie auch auf die Austrittsarbeit aus. Wood zeigte, dass sich für metallische und sphärische Partikel die Austrittsarbeit wie folgt ändert (Wood, 1981):

$$\phi(R) = \phi_{\infty} + \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad 2.20$$

Die Austrittsarbeit der ausgedehnten Oberfläche ist hier Φ_{∞} , e steht für die Elementarladungen, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und R steht für den Partikelradius. Diese Korrelation wurde bereits experimentell bestätigt (Kappes et al., 1986; Müller, Schmidt-Ott, & Burtscher, 1988).

4.) Flucht des Elektrons aus dem Einflussbereich des Partikels

Nach dem Verlassen der Partikeloberfläche wird das Elektron statistisch gesehen nach Zurücklegen der mittleren freien Weglänge mit einem Gasmolekül kollidieren und ein negatives Gas-Ion bilden. Dieses negativ geladene Gas-Ion kann aufgrund der Anziehungskräfte und der diffusiven Bewegung zum positiv geladenen Partikel zurückkehren, mit dem Partikel kollidieren und dies wieder neutralisieren (siehe 4* in Abb. 2.10).

Für große Partikel mit $R \gg \lambda_e$, wobei λ_e die mittlere freie Weglänge im Gas ist, liegt die Wahrscheinlichkeit der Rekombination nahe bei 1. Daher ist eine effiziente photoelektrische Aufladung nur für kleine Partikel mit $R < \lambda_e$ möglich. Der schematische Ablauf der Photoemission ist in Abb. 2.10 dargestellt.

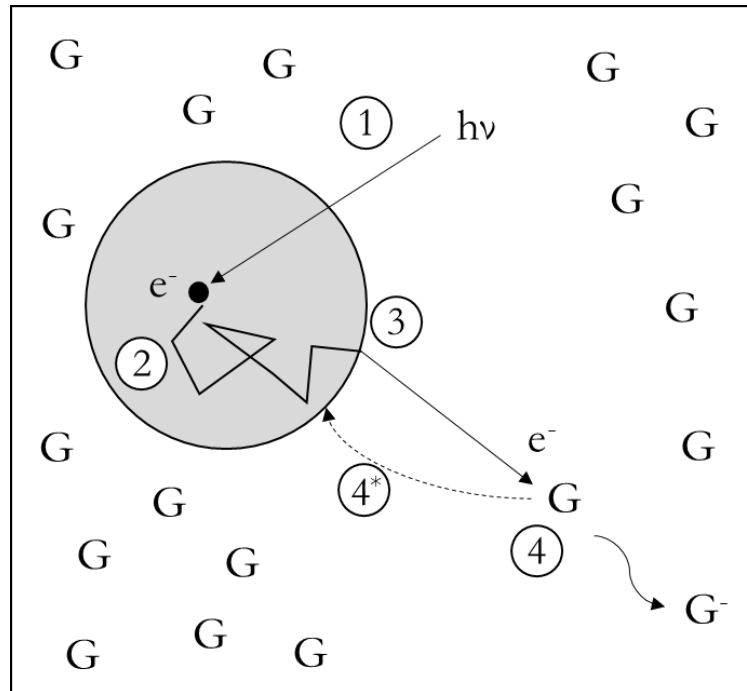


Abb. 2.10: Schematischer Ablauf der Photoemission eines Partikels in einer Gasatmosphäre nach Burtscher et al., 1982.

Wie schon oben beschrieben ist die Grundvoraussetzung der Photoemission die Anregung durch einfallende Photonen. Bei einem gasgetragenen, sphärischen Partikel mit definiertem Durchmesser ist die Projektionsfläche die Fläche, auf der Photonen mit dem Partikel kollidieren können. Dadurch wächst die Photonenanzahl, die mit dem Partikel wechselwirken können, mit der zweiten Potenz bei größer werdendem Partikeldurchmesser. Bei wachsender Photonenanzahl bzw. höherer Anregung müsste die Anzahl an emittierten Photoelektronen auch stetig zunehmen. Dies ist aber durch die höhere Rekombination der Elektronen bei größeren Partikeln nicht der Fall (siehe Abb. 2.9). Daher sind hier zwei gegensätzliche Tendenzen erkennbar: mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser nimmt die Anzahl an auftreffenden Photonen zwar ab, die Rekombinationsrate aber auch. Burtscher et al. untersuchten die Aufladungswahrscheinlichkeit eines Partikels und konnten experimentell zeigen, dass die Aufladungseffizienz bis zu einem bestimmten Partikeldurchmesser ansteigt, ihren Peak erreicht (bis zu diesem Punkt wiegt die Erhöhung der Photonenkollisionen stärker) und mit weiterer Zunahme des Partikeldurchmessers, aufgrund der höheren Rekombinationsrate, abfällt (Burtscher et al., 1982).

Da die Photoemission, wie schon gezeigt, ein größenabhängiges Phänomen ist, wurde von Zhou und Zachariah untersucht, inwiefern diese von einzelnen Partikeln und von Agglomeraten unterschiedlicher Mobilität abhängt.

Experimentell wurden Silber-Nanopartikel generiert, klassiert und bei unterschiedlichen Mobilitätsklassen die Austrittsarbeit bestimmt. Hierbei war zu sehen, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser die Austrittsarbeit der einzelnen Partikel abnahm, was auch durch Formel 2.19 erklärbar ist. Diese Versuche wurden mit Agglomeraten bzw. Aggregaten wiederholt. Dabei zeigte sich, dass die Austrittsarbeit bei zunehmender Mobilitätsklasse konstant blieb. So konnte gezeigt werden, dass die Austrittsarbeit vom Primärpartikeldurchmesser und nicht von der Agglomeratgröße abhängt. Dies ist gültig für fraktale Dimensionen $D_f < 2$, die unter anderem im Funkengenerator erzeugt werden können (Zhou & Zachariah, 2012).

Die Austrittsarbeit bei der Photoemission ist durch die Oberflächensensitivität nicht nur abhängig von der Primärpartikelgröße, sondern auch von der Zusammensetzung der Oberfläche. Durch verschiedene Einflussfaktoren, wie monometallische Materialansammlung oder Änderungen des Oxidationszustands, kann die Austrittsarbeit verändert werden. In der Literatur wurden verschiedene Versuche unternommen, um die Austrittsarbeit von Legierungen materialabhängig vorhersagen zu können (Gelatt & Ehrenreich, 1974; Rothschild & Eizenberg, 2010). Die Modelle basieren auf empirischen Untersuchungen, sodass diese nur für bestimmte Legierungen mit expliziten Zusammensetzungen gültig sind. Zum vollständigen Verständnis des Verhaltens der Austrittsarbeit, fehlt das Wissen über die elektronischen Eigenschaften von Legierungsoberflächen (Ishii et al., 2001). Ein Ansatzpunkt hierfür ist die Lage des d-Bands bzw. der Zustandsdichte (DOS) am Fermi-Niveau. Diese ist nicht nur mit der Austrittsarbeit, sondern auch mit der katalytischen Aktivität verknüpft. Mit steigendem Abstand der Energie des d-Bandes zum Fermi-Niveau, sinkt die katalytische Aktivität, aufgrund des kleiner werdenden unbesetzten Orbitals (Russier & Badiali, 1989; Spicer, 1966). Zum tieferen Verständnis der elektronischen Struktur von Legierungen und der katalytischen Aktivität, sind experimentelle Arbeiten essentiell.

Im folgenden Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen der untersuchten katalysierten Reaktionen erläutert werden.

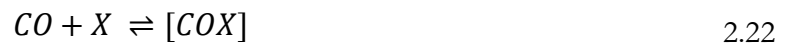
2.5 Katalysierte Reaktionen

In diesem Kapitel wird näher auf die einschlägigen theoretischen Grundlagen der untersuchten katalysierten Reaktionen eingegangen.

Das Phänomen, dass chemische Reaktionen durch Fremdstoffe (hier: Katalysatoren) beschleunigt werden, wird als Katalyse bezeichnet (Deutschmann et al., 2012). Katalysatoren erhöhen die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, ohne die Lage des Gleichgewichts zu ändern, da sowohl Hin-, als auch Rückreaktion beschleunigt werden (Hill, 1977). Es wird allgemein zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. Die homogene Katalyse bezeichnet eine katalytische Reaktion, bei denen sich der Katalysator und die Reaktanten in der gleichen (meist flüssigen) Phase befinden. Im Gegensatz dazu liegen Katalysator und Reaktanden bei der heterogenen Katalyse in unterschiedlichen Phasen vor (Hill, 1977). Da im Rahmen dieser Arbeit bei der Abgasnachbehandlung und der Methanisierung mit dem Prinzip der heterogenen Katalyse gearbeitet wurde, soll im weiteren Verlauf ausschließlich hierauf eingegangen werden.

Bei der heterogenen Katalyse wird in der Regel ein fester Katalysator von einem Gas, einer Flüssigkeit oder einem Gas-Flüssigkeit-Gemisch umströmt (Hill, 1977). Ein grundlegendes Prinzip der Katalyse wurde von Sabatier formuliert. Bei der Katalyse entsteht ein instabiler Zwischenkomplex, der aus Katalysatoroberfläche und mindestens einem Reaktanten besteht (Wisniak, 2005). Ein weiteres Prinzip besagt, dass auf der Katalysatoroberfläche aktive und inaktive Stellen vorhanden sind. Diese aktiven Stellen sind an der Reaktion beteiligt, sodass deren Anzahl die Eigenschaften und dadurch auch die Modellierungsansätze der Katalyse bestimmen (Deutschmann et al., 2012). Vereinfacht kann bei der heterogenen Katalyse zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden. Das Langmuir-Hinshelwood-Modell (LHM) besagt, dass beide Reaktionspartner zunächst chemisorbieren und daraufhin miteinander reagieren. Das gebildete Produkt desorbiert anschließend. Dagegen chemisorbiert nach dem Eley-Rideal-Modell (ERM) nur ein Reaktant an der Festkörperoberfläche und reagiert danach mit einem weiteren Reaktionspartner aus der Gasphase (Wyrwa, 2006). Grundlegend für beide Modelle ist der reaktive Zustand des Adsorbats, der durch die oben beschriebene Komplexbildung auftritt. Mittels des LHM kann die CO-Oxidation beschrieben werden. Die NO-Oxidation wird über das ERM beschrieben. Bei der Methanisierung aus Synthesegas ist dagegen nicht vollständig geklärt, welcher Mechanismus dominiert oder ob die Möglichkeit besteht, dass beide Mechanismen parallel ablaufen (Friedland, 2018).

Die Reaktion von CO mit O₂ an Edelmetallen wie Platin wurde von Engel und Ertl mittels des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben (Engel & Ertl, 1979):



X ist eine aktive Oberflächenstelle des Metallkatalysators, $[AX]$ ist ein Komplex aus der Spezies A und der aktiven Stelle X .

Für die NO-Oxidation an Platin, schlugen Després et al. einen Eley-Rideal-Mechanismus vor, der wie folgt abläuft (Després et al., 2004):



Diese Modellansätze wurden mit bestimmten Vereinfachungen, wie z. B. dem Quasi-Gleichgewicht für Adsorptions- und Desorptionsschritten, abgeleitet. In der Literatur werden die gezeigten mikroskopischen Modelle mit experimentellen Daten korreliert, um die für die Katalyse erforderlichen makroskopischen Parameter bestimmen zu können (Deutschmann et al., 2012).

Im Folgenden soll zunächst näher auf die CO- und NO-Oxidation eingegangen werden.

Die CO- und NO-Oxidation sind wichtige Reaktionen der Abgasnachbehandlung. Giftiges CO wird dabei in weniger gefährliches CO₂ umgewandelt und NO wird zu NO₂ oxidiert, um dies in NO_x-Speicherkatalysatoren einzuspeichern (Després et al., 2004). Um dies mit möglichst hohen Umsätzen zu erreichen, werden hauptsächlich Platin- oder legierte Platin/Palladium-Katalysatoren eingesetzt. Platin zeigt dabei eine hohe Aktivität für die CO- und NO-Oxidation, wohingegen Palladium kaum Umsätze bei der NO-Oxidation generiert (Daneshvar et al., 2017; Dubbe, Eigenberger, & Nieken, 2016). Der Grund für den Einsatz von Palladium ist die Stabilität gegenüber dem thermischen Sintern der Pt/Pd-Partikel, wodurch die Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche verhindert bzw. reduziert werden soll (Carrillo et al., 2017). Zur Bestimmung der Aktivität wird in der Literatur typischerweise die light-off-Temperatur verwendet. Die light-off-Temperatur beschreibt dabei die Temperatur, bei der 50 % Umsatz erreicht wurde. Je niedriger die light-off-Temperatur, desto höher die Aktivität (Daneshvar et al., 2017). Dabei wurde bei der CO-Oxidation für Temperaturen kleiner 400 °C keine Limitierung gefunden (Dubbe et al., 2017). Bei der NO-Oxidation ist der Umsatz bei höheren Temperaturen gleichgewichtslimitiert, sodass bei 400 °C ein Gleichgewichtsumsatz von ca. 50 % erreicht wird und mit steigender Temperatur weiter sinkt (Dubbe et al., 2016). Während den Oxidationsreaktionen kann es zu Aktivitätsänderung durch Hemmung, Deaktivierung und Alterung kommen (Hauff et al., 2012). Die Alterung beschreibt eine irreversible Aktivitätsänderung bzw. -abnahme des Katalysators, hauptsächlich bedingt durch Sinterprozesse, und ist umfassend untersucht worden (Andersson et al., 2007; Hauff et al., 2010). Für die CO-Oxidation treten bekannte Hemmungseffekte durch die CO-Vergiftung des Katalysators auf (Hauff et al., 2012), während die reversible Deaktivierung aufgrund der reversiblen Edelmetalloxidation vorkommt (Dubbe et al., 2017).

Wird bei der CO-Oxidation der Umsatz über der Temperatur aufgetragen, ist mit einem Pt-Katalysator eine reguläre Hysterese zu erkennen. Dies tritt durch die CO-Vergiftung des Katalysators auf. Während CO noch an der Katalysatoroberfläche adsorbieren kann, wenn O₂ bereits adsorbiert ist, ist der umgekehrte Prozess nicht möglich.

Somit wird die Adsorption von O_2 bei hohen CO-Konzentrationen bzw. geringen CO-Umsätzen gehemmt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird.

Bei geringen CO-Konzentrationen bzw. hohen CO-Umsätzen ist der Effekt der Oberflächenvergiftung weniger dominant, da bereits an mehreren Oberflächenplätzen O_2 adsorbiert ist, sobald die CO-Konzentration wieder ansteigt (Eiswirth et al., 1990). Dies führt zur regulären Hystereseform des Umsatzes über der Temperatur (Dubbe, Eigenberger & Nieken, 2016). Bei der NO-Oxidation mit Pt-Katalysatoren ist eine inverse Hysterese zu erkennen, die mit der reversiblen Edelmetalloxidation begründet wird. Platin wird durch O_2 oder NO_2 oxidiert, wobei der Katalysator im oxidierten Zustand weniger aktiv ist. Im Gegensatz dazu reduziert NO oxidiertes Platin, sodass es bei hohen NO-Konzentrationen bzw. geringen NO-Umsätzen verstärkt zur Reduktion kommt. Dies führt zu einer inversen Hysterese (Hauptmann et al., 2009). Beide Hystereseformen sind in Abb. 2.11 zu erkennen. Für legierte Pt/Pd-Katalysatoren wurden unterschiedliche Verhaltensweisen beobachtet. Manigrasso et al. berichteten über eine höhere Aktivität des oxidierten Pt/Pd-Katalysators bei der NO-Oxidation (Manigrasso et al., 2012), während Dubbe et al. eine höhere Aktivität in der reduzierten Form des Katalysators zeigten (Dubbe et al., 2017). Somit sind weitere Forschungen erforderlich, um diese Effekte zu klären.

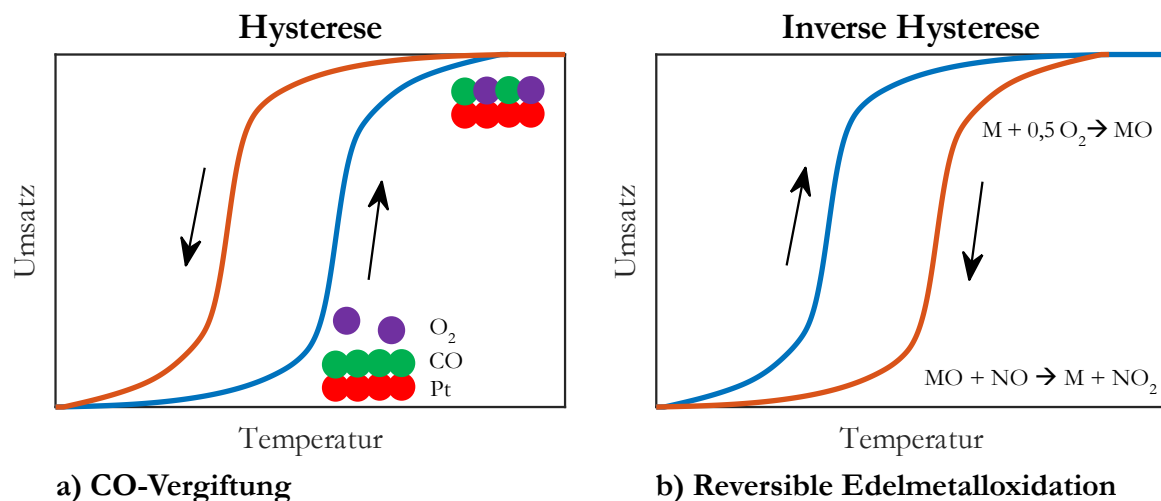


Abb. 2.11: Hystereseerscheinungen auf DOCs, a) reguläre Hysterese durch CO-Vergiftung und b) inverse Hysterese durch reversible Edelmetalloxidation (angelehnt an Bedenbender, 2007).

Für die Synthese von Methan, kann neben Synthesegas auch CO_2 als Eduktgas verwendet werden, wobei hier nur auf die CO-Methanisierung eingegangen werden soll.

Die exotherme Methansynthese aus CO und H₂ läuft wie folgt ab:



Als Aktivkomponente bei der CO-Methanisierung wird meist Nickel verwendet, wobei die Katalysatordeaktivierung ein Problem darstellt. Neben der Vergiftung durch Oberflächenadsorption von Schadstoffen, sind vor allem die thermisch induzierte Deaktivierung durch das Sintern der katalytisch aktiven Partikeln und Fouling, in Form von Koksablagerungen, für den Aktivitätsverlust verantwortlich (Götz, 2014). Untersuchungen zeigten, dass die Zulegierung eines weiteren Metalls zum eingesetzten Katalysator positive Effekte auf Selektivität und Umsatz haben kann. So wurde im Vergleich mit einem reinen Nickelkatalysator bei einer Kupfer/Nickel-Legierung mit 10 % Kupfer-Anteil ein Rückgang des Oberflächenkohlenstoffs um bis zu zwei Größenordnungen beobachtet, während die Reaktionsrate leicht zunahm (Alstrup & Tavares, 1993; Tavares et al., 1999). Ein Erklärungsansatz hierfür ist das Sabatier-Prinzip (vgl. Kapitel 2.4). Die Legierung zweier Metalle kann die Lage des d-Bandes ändern, wodurch sich die Bindungsenergie zwischen Reaktant und Katalysatoroberfläche ändert (Sengar et al., 2014). Dies kann zu einer Optimierung der katalytischen Aktivität führen (Andersson et al., 2006). Daneben können durch die Legierungszusammensetzung auch die Vergiftungsresistenz und die Sinterstabilität gesteuert werden. Idealerweise besitzen die Katalysatorpartikel durch die Legierung eine erhöhte thermische Stabilität, wodurch die Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche durch das Sintern verringert wird. Eine höhere thermische Stabilität von legierten Edelmetallpartikel gegenüber den Monometallen wurde bereits beobachtet (Sandoval et al., 2011; Sankar et al., 2012). Im Falle des Cu/Ni-Legierungssystems gibt es widersprüchliche Darstellungen in der Literatur. Wu et al. zeigten, dass die Partikelgröße mit steigendem Kupfergehalt zunimmt, was auf eine beschleunigte Sinterkinetik und somit auf eine geringere thermische Stabilität hinweisen kann (Wu et al., 2014). Im Gegensatz dazu konnten z. B. Pál et al. bei höheren Kupferkonzentrationen kleinere Partikel finden, was auf eine langsamere Sinterkinetik und eine höhere thermische Stabilität schließen lässt (Pál et al., 2012). Hierdurch wird klar, dass im Bereich der Katalyse mit legierten Nanopartikeln ein Bedarf an tiefergehendem Verständnis vorhanden ist. Im nächsten Kapitel werden die experimentellen Aufbauten zur Nanopartikelgenerierung und katalytischen Aktivitätsbestimmung näher beschrieben.

3. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Aufbauten zur Partikelgenerierung und Aktivitätsuntersuchung der generierten Partikel erläutert werden. Zur Nanopartikelgenerierung wurde ein Funkengenerator aufgebaut und in Betrieb genommen. Die online Partikelcharakterisierung erfolgte durch Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) und Aerosolphotoemissionsspektroskopie (APES). Um die katalytische Aktivität der generierten Nanopartikel zu untersuchen, wurden in einer selbst entworfenen Abscheidevorrichtung die Partikel auf einen keramischen Katalysatorträger abgeschieden, der anschließend in einem Flachbettreaktor eingesetzt und analysiert werden konnte.

3.1 Funkengenerator

Die Generierung metallischer Nanopartikel wurde durch einen Funkengenerator realisiert. Hierfür wurden monometallische sowie unterschiedlich legierte Elektroden verwendet (99,95 % Reinheit, chemPUR GmbH). Diese Metallstäbe besaßen eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 2,5 mm und wurden koaxial in einem KF-40 Doppelkreuzstück aus Edelstahl (Novotek) mit einer Spaltbreite von 2 mm eingesetzt. Als Trägergas diente Stickstoff (Reinheit: 5.0). Parallel dazu geschaltet wurde ein Kondensatorlader (HCK Series: 225Jps-15000V, FUG Elektronik) mit einer maximalen Spannung von 15 kV und einer maximalen Stromstärke von 30 mA und ein Kondensator (AMS Technologies) mit einer Kapazität von 15 nF. In Abb. 3.1 ist der Aufbau des Funkengenerators dargestellt.

Im Funkengenerator wurden als Elektroden Platin, Palladium und eine 50:50 at-% Legierung sowie Kupfer, Nickel und die Legierungen 25:75 at-%, 50:50 at-% und 75:25 at-% verwendet.

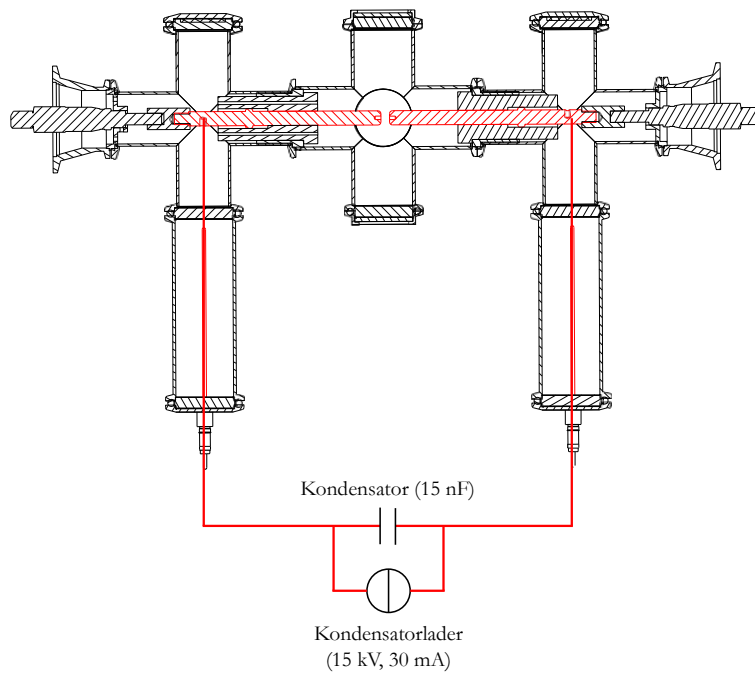


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Funkengenerators.

Für das Gehäuse des Funkengenerators wurden vakuumdichte KF-Komponenten verwendet. So konnte die Funkenkammer vor jedem Versuch mit einer Vakuumpumpe (DUO 20 M, Pfeiffer Vacuum) evakuiert und anschließend mit Stickstoff gespült werden. Mittels eines Rohrofens (Nabertherm) wurden Sintermechanismen der Nanopartikel bei unterschiedlichen Temperaturen bis maximal 1000 °C untersucht. Ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Palas GmbH) wurde verwendet, um Partikelgrößenverteilungen aufzunehmen bzw. den polydispersen Aerosolstrom auf eine Größe zu klassieren. Um im Differential Mobilitätsanalysator (DMA, Palas GmbH) die Aerosolpartikel nach ihrer elektrischen Mobilität zu klassieren (Knutson & Whitby, 1975), muss zunächst die Ladungsverteilung bekannt sein. Dies wurde durch Einsatz eines Röntgenstrahlers (Palas GmbH) erreicht, wodurch die Partikel entsprechend der Boltzmann-Ladungsverteilung aufgeladen werden. Die aufgebaute Aerosolphotoemissionsspektroskopie bestand aus einer Xe-Lampe (max. Leistung 150 W), einem Monochromator, (LOT Quantum Design), einem asymmetrischen KF-40 Kreuzstück (Novotek) und einem Photomultiplier (Hamamatsu Photonics). Zur Bestimmung des Ladungszustands der Aerosolpartikel wurde ein Faraday-Cup-Elektrometer (FCE) eingesetzt. Das Fließbilddiagramm der Anlage ist in Abb. 3.2 zu sehen.

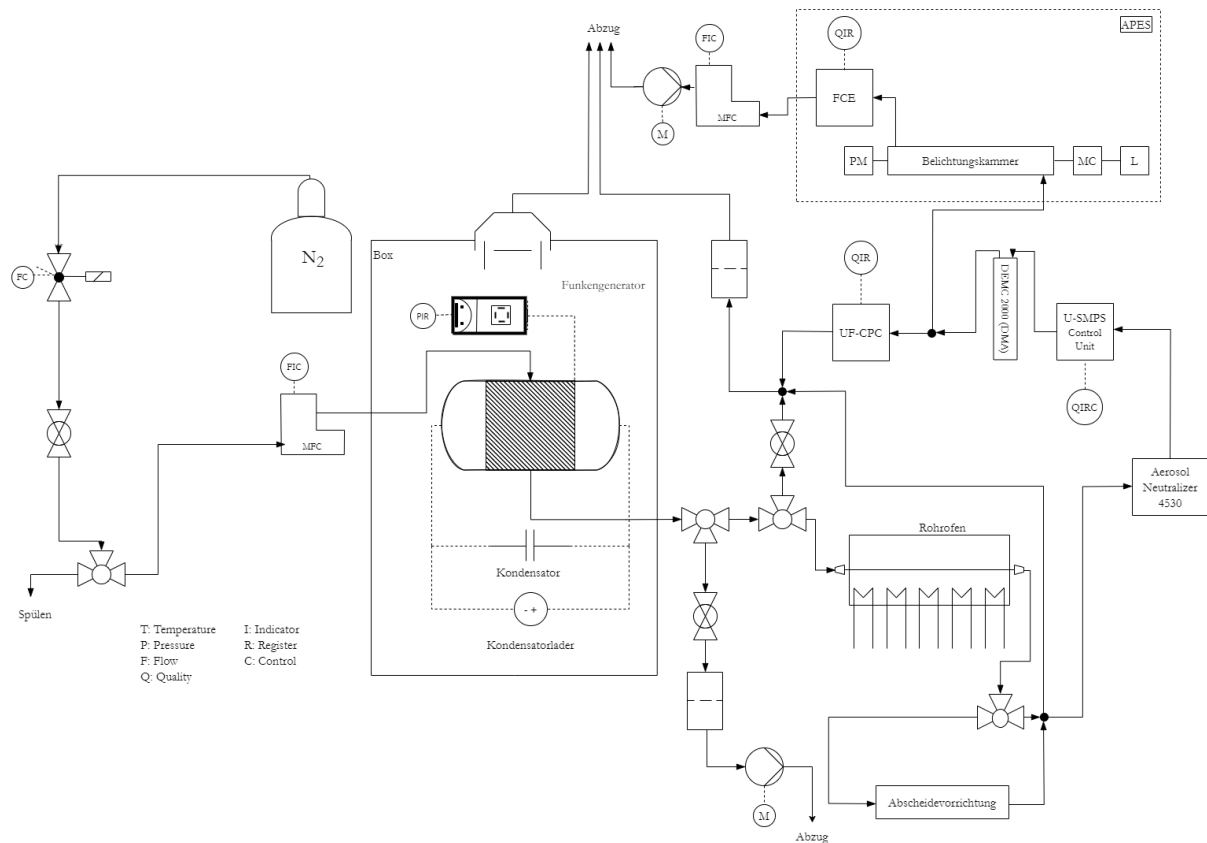


Abb. 3.2: Fließbilddiagramm der Funkengenerator-Anlage.

3.2 Aerosolphotoemissionsspektroskopie

Wie bereits erwähnt, bestand die APES aus einer Xe-Lampe, einem Monochromator, einem versetzten Kreuzstück als Belichtungskammer und einem Photomultiplier. Die Belichtungskammer wurde ebenfalls vakuumdicht konzipiert. Der Ein- und Auslass der Belichtungskammer (siehe Abb. 3.3) wurde mit dem Aerosolstrom verbunden. Die seitlichen Flansche, die die Verbindung mit dem Photomultiplier und dem Monochromator darstellten, wurden mit Vakuumschaugläsern aus UV-Quarzglas verschlossen, um einen Schutz der eingesetzten Geräte vor unbeabsichtigter Partikelabscheidung zu gewährleisten. Die Schaugläser besitzen im betrachteten Wellenlängenbereich eine Transmission von knapp 99 %, sodass möglichst die maximale Strahlungsintensität in die Kammer eindringen konnte.

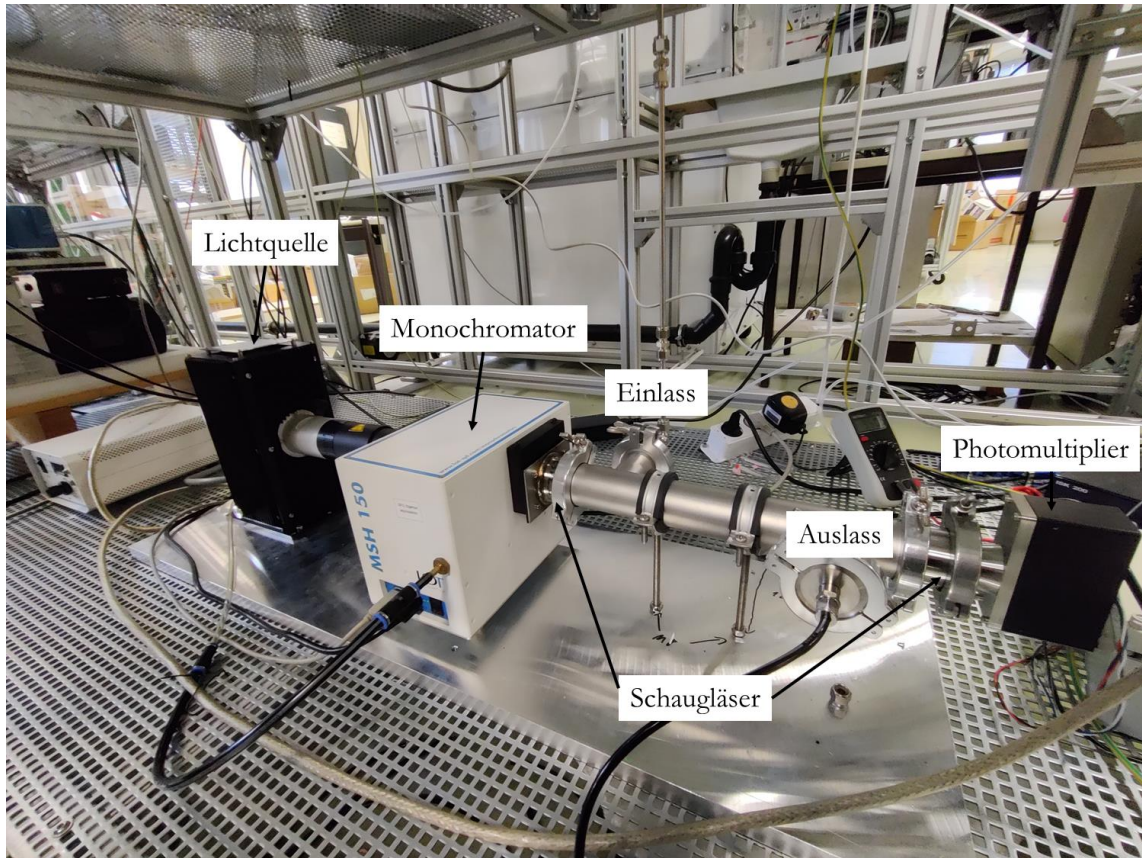


Abb. 3.3: Aufbau der APES mit Lichtquelle, Monochromator, versetztem KF-40 Kreuzstück und Photomultiplier.

Mittels eines FCE am Auslass der Belichtungskammer konnte der Ladungszustand des Aerosols bestimmt werden. Um einen definierten Volumenstrom im FCE und dadurch auch in der Belichtungskammer einzustellen, wurde ein Mass-Flow-Controller (MFC) und eine Membranpumpe am Auslass des FCE installiert und auf einen Volumenstrom von 0,9 L/min geregelt. Dadurch ergab sich in der Kammer eine Belichtungszeit der Partikel von 17,2 s.

Zur Bestimmung des Yields mittels der APES wurde ein auf 40 nm klassierter monodisperser Aerosolstrom in die Belichtungskammer geleitet. Zunächst wurde der Ladungszustand bzw. die Konzentration an geladenen Partikeln bei ausgeschalteter Lampe mittels FCE bestimmt, während parallel per CPC die Partikelkonzentration aufgenommen wurde. Anschließend wurden die Partikel durch monochromatisches Licht zwischen 180 nm und 230 nm, in 5 nm-Schritten, angeregt. Hierdurch änderte sich der Ladungszustand der Partikel, was sich durch eine Konzentrationsabnahme der geladenen Partikeln bemerkbar machte.

Über die Fläche des Photomultipliersensors A_{PS} (80 mm^2), die Photomultiplier-Outputsignale PM ($0 - 100 \text{ } \mu\text{A}$) und die Berechnung der Photonenenergie E in Joule kann die Photonendichte F_D in $1/(\text{m}^2\text{s})$ berechnet werden.

Die Photonenenergie wird wie folgt berechnet.

$$E = \frac{h \cdot c_l}{\lambda_w} \quad 3.1$$

h steht für das Planck'sche Wirkungsquantum, c_l für die Lichtgeschwindigkeit und λ_w für die Wellenlänge des Lichts.

Die Photonendichte kann demnach wie folgt berechnet werden.

$$F_D = \frac{PM}{E \cdot A_{PS} \cdot R} \quad 3.2$$

R ist dabei ein Signalfaktor und wird in mA/W angegeben.

Der Yield wird schließlich über folgende Gleichung bestimmt:

$$Y = \frac{\epsilon_Q}{F_D A_P} \quad 3.3$$

Hier steht ϵ_Q für die Quantenausbeute pro Sekunde (siehe Formel 2.16), F_D ist die Photonendichte und A_P die Projektionsfläche der klassierten Partikel.

Wird nun die Wurzel aus Y (aus der Fowler-Nordheimgleichung ersichtlich, siehe Formel 2.19) über die Photonenenergie in eV aufgetragen, ergibt sich für jede Wellenlänge ein Messpunkt in einem einfachen x-y-Diagramm.

Mit einem linearen Fit und dem Schnittpunkt dieser Trendlinie mit der x-Achse kann die Austrittsarbeit Φ bestimmt werden. Da Y eine Wahrscheinlichkeit darstellt, inwiefern bei einer bestimmten Photonenenergie ein Elektron emittiert werden kann, ist der Schnittpunkt des Fits mit der x-Achse die minimal benötigte Energie, um ein Photoelektron emittieren zu können. Dieser Wert ist unter anderem abhängig vom Material, sodass mittels der APES Oberflächeninformationen generiert bzw. Aussagen zur Oberflächenzusammensetzung getroffen werden können.

3.3 Abscheidevorrichtung

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität, mussten die generierten Nanopartikel auf geeigneten Katalysatorträgern abgeschieden werden. Hierbei wurde als Trägermaterial ein kommerziell erhältlicher „gasoline particle filter“ (GPF) gewählt, der aus Cordierit bestand. Cordierit zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität und günstige Beschaffungskosten aus. Allerdings ist die niedrige thermische Leitfähigkeit nachteilig, da sogenannte „Hot-Spots“ entstehen können.

Der GPF (DuraTrap DEV GC 200/8, Corning Incorporated) besaß eine Zelldichte von 200 Zellen/in² und eine Wanddicke von 8/1000 Zoll. Die mittlere Porosität betrug 65 %. Aus einem kommerziellen GPF wurden Scheiben mit 40 mm Länge und einer Auftrefffläche von 3 * 21 Zellen geschnitten. Um die katalytisch aktiven Partikel im Filter abscheiden zu können, wurden die Filterscheiben mit einem Zement-Zellulose-Gemisch (Sauereisen Cement Nr.13, Sepp Zeug GmbH) wechselseitig verstopft (siehe Abb. 3.5). Dies führte dazu, dass der ursprüngliche Prozess der Automobilabgasfiltration direkt übertragen werden konnte (siehe Abb. 3.4).

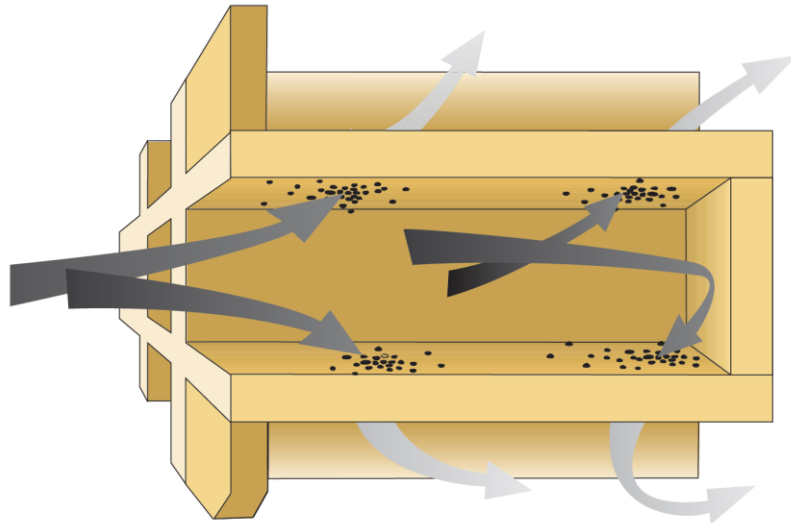


Abb. 3.4: Wirkprinzip des Partikelfilters für die Autoabgasnachbehandlung (übernommen aus Datenblatt der Firma Corning).

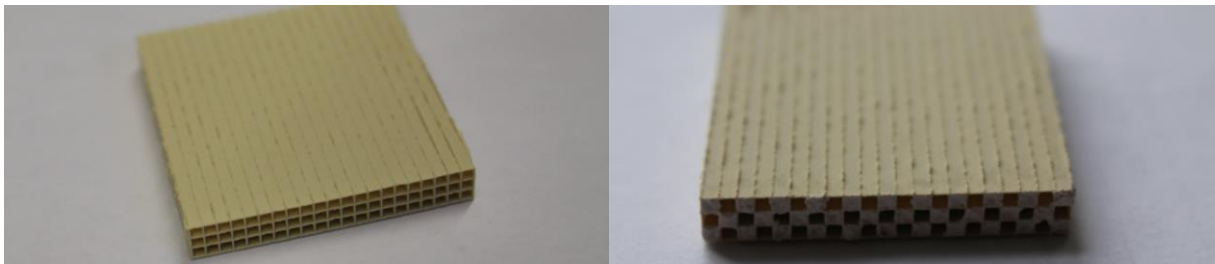


Abb. 3.5: Zugeschnittene Filterscheiben - ohne wechselseitige Verstopfung (links), mit wechselseitiger Verstopfung (rechts).

Durch die wabenförmige Struktur des Filters und die verschlossenen Enden der Eintrittskanäle, wird das beladene Aerosol gezwungen durch die porösen Wände des Trägers zu strömen. Bei der Durchströmung können Partikel durch verschiedene Mechanismen an bzw. in der Filterwand abgeschieden werden. Dabei spielen sowohl die Poren- als auch die Partikelgröße wichtige Rollen, da sie Abscheideeffizienz, Druckverlust und Filtrationsmechanismus bestimmen können (Adler, 2005). In Abb. 3.6 sind die fundamentalen Filtrationsmechanismen in bzw. an einer Pore dargestellt.

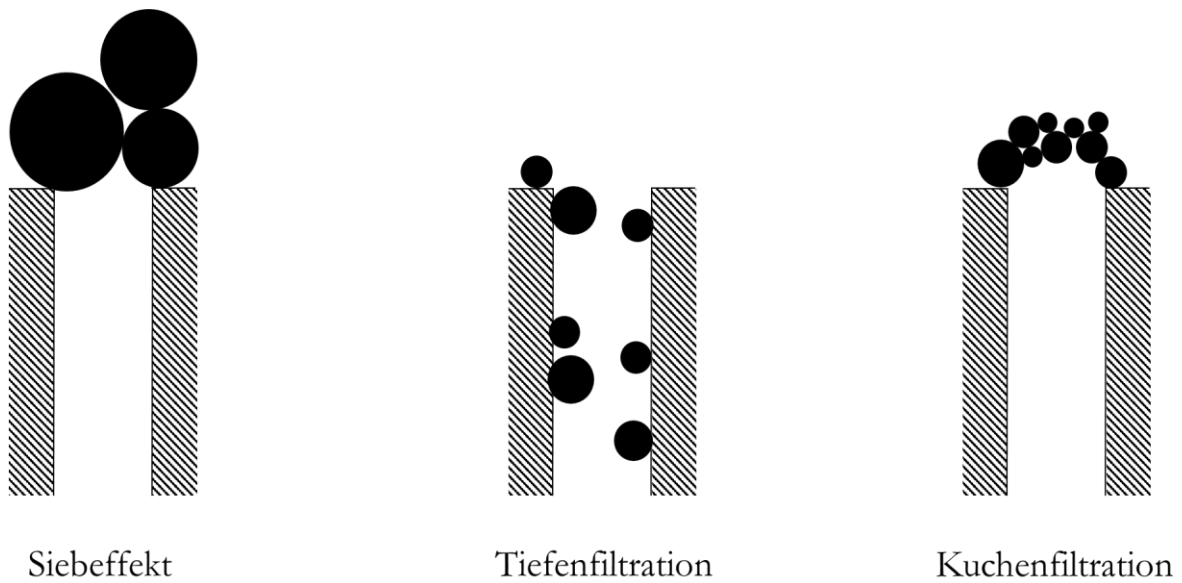


Abb. 3.6: Filtrationsmechanismen bei der Partikelabscheidung in porösen Medien (reproduziert aus Adler, 2005).

Für den Siebeffekt müssen die Partikel größer als die Poren sein, wodurch dieser Effekt für die Nanopartikelfiltration vernachlässigt werden kann.

Die Tiefenfiltration schließt mehrere Abscheidemechanismen ein, die meist theoretisch mit einer Ableitung des Einzelfasermodells in Abb. 3.7 erklärt werden können.

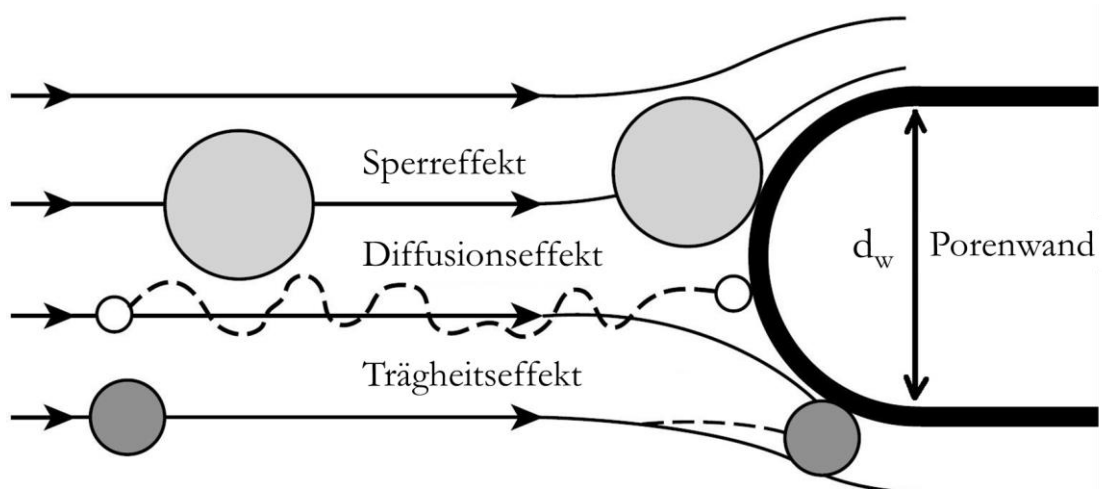


Abb. 3.7: Filtrationsmechanismen während der Tiefenfiltration (reproduziert aus Seader, Henley & Roper, 2011).

Der Sperreffekt beschreibt die Partikelabscheidung für den Fall, dass der Abstand der Strömungslinie zur Porenwand kleiner ist als der Radius des Partikels. Dadurch kollidiert das Partikel durch Folgen der Strömungslinie mit der Porenwand. Diese Strömungslinie wird als „Grenzstromlinie“ definiert. Dies kann bei jeder Partikelgröße auftreten. Die Abscheideeffizienz wird durch den Abstand der Grenzstromlinie zur Mittellinie y_c und der Porenwanddicke d_w bestimmt (Dunnett, 2014):

$$\eta = \frac{2y_c}{d_w} \quad 3.4$$

Bei kleineren Partikeln dominiert der Diffusionseffekt, bei größeren Partikeln der Trägheitseffekt. Beim Trägheitseffekt können größere Partikel bei Richtungsänderungen der Strömungslinie dieser nicht mehr folgen. Dadurch verlässt das Partikel die ursprüngliche Strömungslinie, kollidiert mit der Porenwand und wird dort abgeschieden (Dunnett, 2014).

Im Gegensatz dazu verlassen kleine Partikel die Strömungslinien aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung. Durch diese Zufallsbewegung diffundieren kleine Partikel auch in Richtung Porenwand und werden dort abgeschieden (Dunnett, 2014).

Da nicht jedes Partikel bei Kollision abgeschieden wird, wurde eine Adhäsionswahrscheinlichkeit eingeführt:

$$\eta = \eta_{opt} \cdot \epsilon_{Ad} \quad 3.5$$

Für Partikelgrößen von 10 nm bis zu einigen μm kann $\epsilon_{Ad} = 1$ angenommen werden (Wang & Kasper, 1991).

Da im Rahmen dieser Arbeit Partikelgrößen von $d < 200$ nm generiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass der dominierende Filtrationsmechanismus die Diffusionsfiltration ist.

Zur Abscheidung der generierten Nanopartikel auf den Cordierit-Filter wurde eine Abscheideeinrichtung entwickelt. Diese besteht aus einer in Aluminium gefrästen Wanne, die durch einen O-Ring abgedichtet wurde und einen Aluminium-Deckel, der mittels Edelstahlschrauben die Wanne verschließt. Die Wanne wurde so konzipiert, dass sie einen spitzen Einlauf von 14° besitzt. So wird verhindert, dass durch Strömungsabriss Turbulenzen auftreten, die zum einen eine gleichmäßige Abscheidung erschweren können, zum anderen die Partikelverluste erhöhen würden. In der Literatur wird ein Winkel von $\delta \leq 15^\circ$ zur Verhinderung von Strömungsabrissen angegeben (Sigloch, 2017). Bei größeren Öffnungswinkeln wird von einem überkritischen Diffusor gesprochen.

Die Validierung, inwiefern Turbulenzen im gegebenen Fall auftreten, wurden 2-D-Strömungssimulationen (ANSYS Fluent) durchgeführt. Der modellierte Filter besaß 21 wechselseitig geschlossene Kanäle mit einer Porosität von 65 %. Die untersuchten Volumenströme waren 2 L/min und 10 L/min als kleinst- bzw. größtmöglicher einstellbarer Volumenstrom. Wichtig waren dabei folgende Faktoren. Beim Einlass in die Abscheidevorrichtung bis zur Frontseite des Filters sollten so wenig Turbulenzen wie möglich auftreten. Des Weiteren sollte direkt vor dem Filter eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung vorherrschen, um eine einheitliche Abscheidung orthogonal zur Strömungsrichtung zu erreichen.

Aufgrund des hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der generierten Partikel kann die Schwerkraft vernachlässigt werden (Ganteför, 2013). Somit war die Strömungsgeschwindigkeit der entscheidende Faktor. In Abb. 3.8 und Abb. 3.9 sind die Ergebnisse der Strömungssimulation zu sehen. Dabei konnten folgende Schlüsse gezogen werden: Die Geschwindigkeitsverteilung der Strömung direkt vor dem Filter ist in beiden Fällen gleichmäßig, sodass die Partikel bei allen Volumenströmen zwischen 2 und 10 L/min einheitlich abgeschieden werden sollten. Zudem wurde die Strömung am Einlass genauer betrachtet. Für den Fall mit einem Volumenstrom von 2 L/min konnten nur vereinzelte Turbulenzen ermittelt werden, die aber kurz nach dem Einlass in eine laminare Strömung übergingen. Bei einem Volumenstrom von 10 L/min waren weitaus stärkere Turbulenzen zu erkennen, sodass das Strömungsverhalten erst kurz vor der Filterfront laminar wurde. Diese Turbulenzen gehen mit Partikelverlusten einher, da sich Partikel an Wänden, Boden und Deckel abscheiden. Da für die späteren katalytischen Experimente eine möglichst hohe Partikelmasse bzw. -oberfläche von großer Bedeutung waren, wurde zur Verminderung der Partikelverluste ein kleiner Volumenstrom gewählt, in diesem Fall 2 L/min.

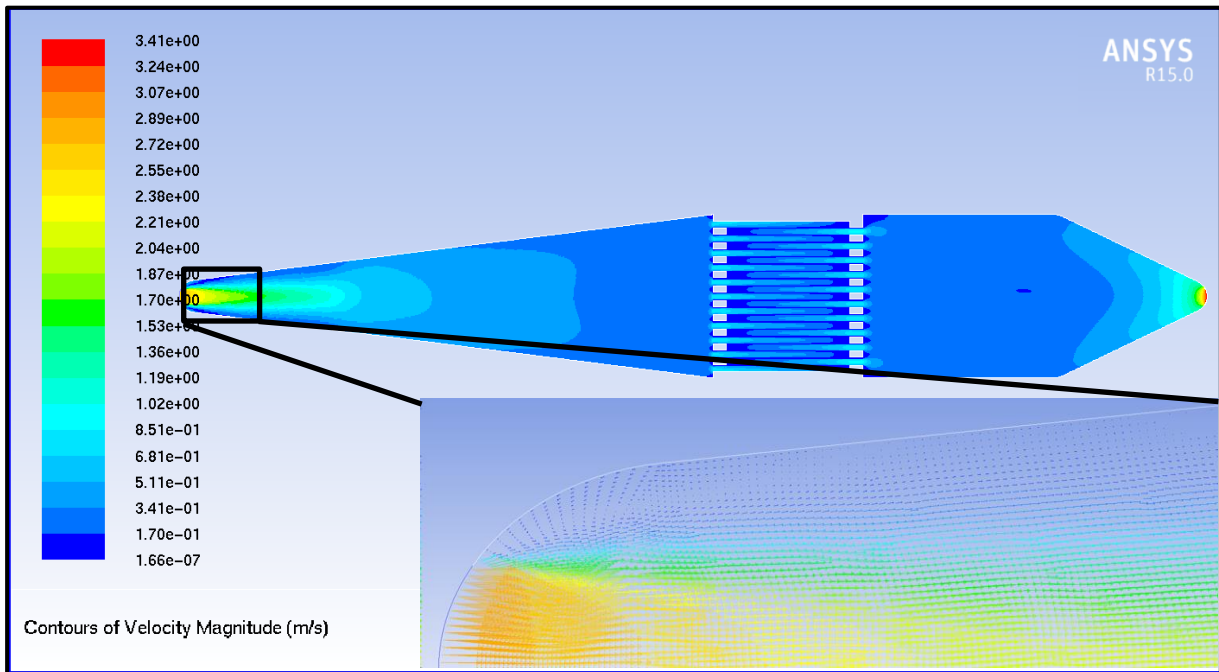


Abb. 3.8: Strömungssimulation in der Abscheidevorrichtung mit eingebautem Filter bei einem Volumenstrom von 2 L/min.

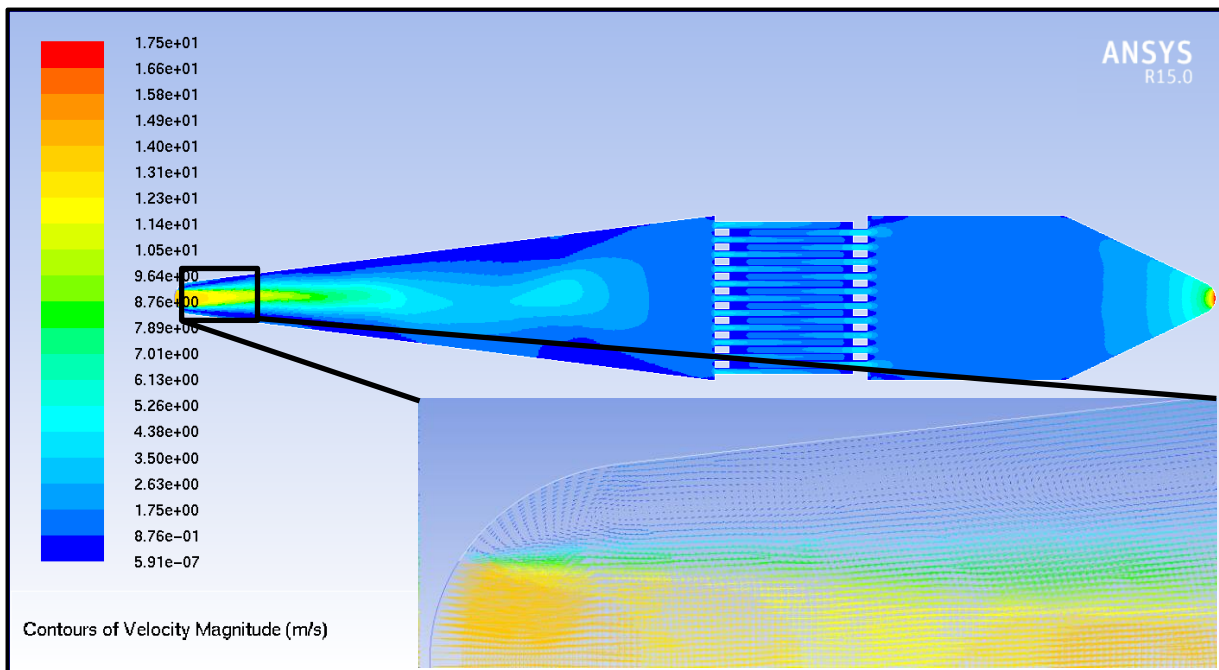


Abb. 3.9: Strömungssimulation in der Abscheidevorrichtung mit eingebautem Filter bei einem Volumenstrom von 10 L/min.

Der verstopfte Filter wurde, wie in Abb. 3.10 zu sehen, eingebaut. Dabei wurde er innerhalb der Wanne mit Silikatwolle (IsoMax 110, Unifrax) abgedichtet, sodass möglichst keine Bypassströmungen auftraten und das Aerosol durch die porösen Wände gezwungen wurde.



Abb. 3.10: Eingebauter Filter (verstopft und abgedichtet) vor Versuch.

Zur Abschätzung des abgeschiedenen Materials wurde vor und nach der Abscheidung eine Partikelgrößenverteilung (PGV) aufgenommen. Durch Differenzbildung der Konzentrationen $c^{Vor.Ab}$ und $c^{Nach.Ab}$ für jede Partikelgröße, kann eine Trennkurve bestimmt werden. Diese Differenz wird mit dem Volumenstrom \dot{V} und der Abscheidedauer t_{Ab} multipliziert, wodurch die Partikelanzahl jeder Partikelgröße erhalten wird. Wird die Partikelanzahl der jeweiligen Partikelgröße mit dem Kugelvolumen und der Dichte des Materials multipliziert und eine Summe über alle Partikelgrößen gebildet, kann ein Näherungswert für die abgeschiedene Masse im Filter bestimmt werden.

$$m = \sum_i (c_i^{VorAb} - c_i^{NachAb}) \cdot \dot{V} \cdot t_{Ab} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_i}{2}\right)^3 \cdot \rho$$

3.6

Die Formel 3.6 gilt allerdings ausschließlich für versinterte Partikel, da hier von sphärischen Partikeln ausgegangen wird. Bei der Abschätzung für unversinterte Partikel muss die Masse von Agglomeraten mit dem fraktalen Gesetz beschrieben werden.

$$m_{Agglo} = \frac{\pi \cdot \rho_{PP}}{6} \cdot d_{PP}^3 \cdot A_{frac} \cdot \left(\frac{d_m}{d_{PP}}\right)^{D_f} \quad 3.7$$

Diese Masse setzt sich zusammen aus der Multiplikation der Masse eines Primärpartikels und der Anzahl der Primärpartikel innerhalb eines Agglomerats. Die Primärpartikelanzahl wiederum ist von Strukturparametern des Agglomerats abhängig. Der fraktale Vorfaktor A_{frac} beschreibt die Packungsdichte des Agglomerats, die für Agglomerate aus einem Funkengenerator typischerweise zwischen 1,4 und 2 liegt. Das Verhältnis des klassierten Partikeldurchmessers d_m und des Primärpartikeldurchmessers d_{PP} wird mit der fraktalen Dimension D_f potenziert. Die fraktale Dimension beschreibt den Volumenfüllgrad und nimmt normalerweise Werte zwischen 1 und 3 an. Eine fraktale Dimension von $D_f = 3$ entspricht einer dreidimensionalen Ausdehnung des Agglomerats, wodurch dieses eine sphärische Form annimmt, wohingegen für $D_f = 1$ Agglomerate kettenförmig sind (Gensch, 2018).

Für die Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche zur katalytischen Aktivität mit unterschiedlichen Filtern spielt die oben beschriebene Abschätzung eine große Rolle. Denn es lassen sich nur bei vergleichbarer katalytisch aktiver Oberfläche Aussagen über Struktur- bzw. Materialabhängigkeit treffen. Im Folgenden wird der Flachbettreaktor, in welchem die katalytischen Untersuchungen erfolgten, näher beschrieben.

3.4 Flachbettreaktor

Der Flachbettreaktor setzt sich aus drei Hochtemperaturstahlplatten (1.4835, Avesta-Stahl) zusammen. Die untere und obere Platte dienen als Heizplatten, die mit jeweils vier konischen

Heizpatronen (Typ HLPK, max. 500W, Türk+Hillinger GmbH) beheizt wurden. In die dünnere mittlere Platte wurde eine Wanne gefräst, in die bis zu fünf Katalysatorscheiben eingelegt werden konnten.

Die Wanne besaß an beiden Seiten jeweils sechs Durchgänge. Auf der einen Seite für sechs Thermoelemente, um die Temperatur innerhalb des Reaktorraums bestmöglich zu regeln und auf der anderen Seite für sechs Abzüge, um nach bzw. vor jeder Katalysatorscheibe die Gaszusammensetzung analysieren zu können. Die Seitenabzüge und der Ein- und Auslass wurden mit Kupferringen abgedichtet. Als Dichtung für den Flachbettreaktor und die Katalysatorscheiben im Reaktorraum diente Glimmer (milam PSS, Klinger) und Graphit (Grafit PSM 1.0, Klinger). Eine Fotografie (Abb. 3.11) und eine Explosionszeichnung des Flachbettreaktors (Abb. 3.12) sind in den folgenden Abbildungen zu sehen.

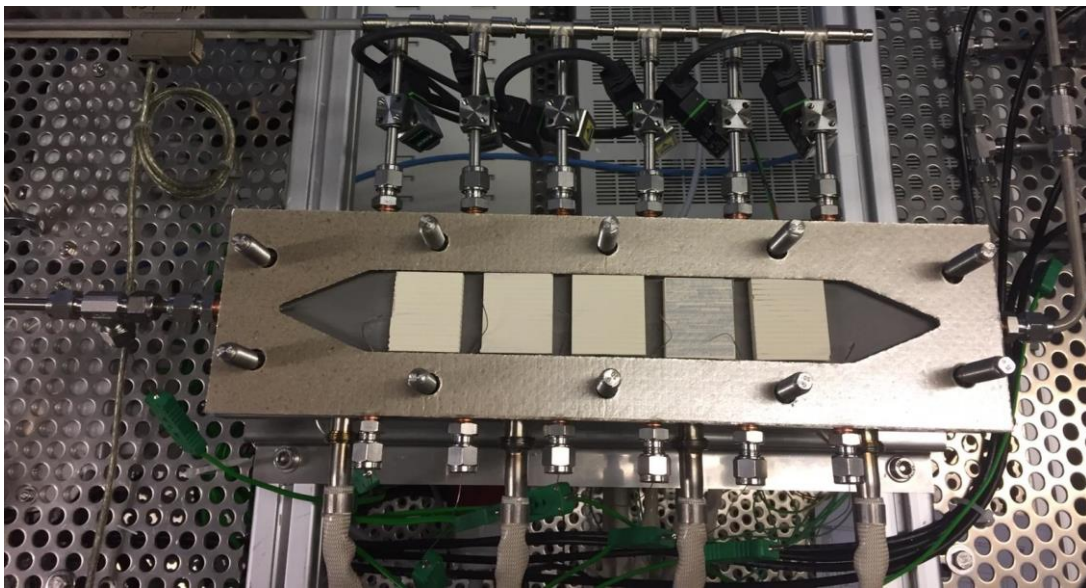


Abb. 3.11: Offener Flachbettreaktor mit fünf Katalysatorscheiben.

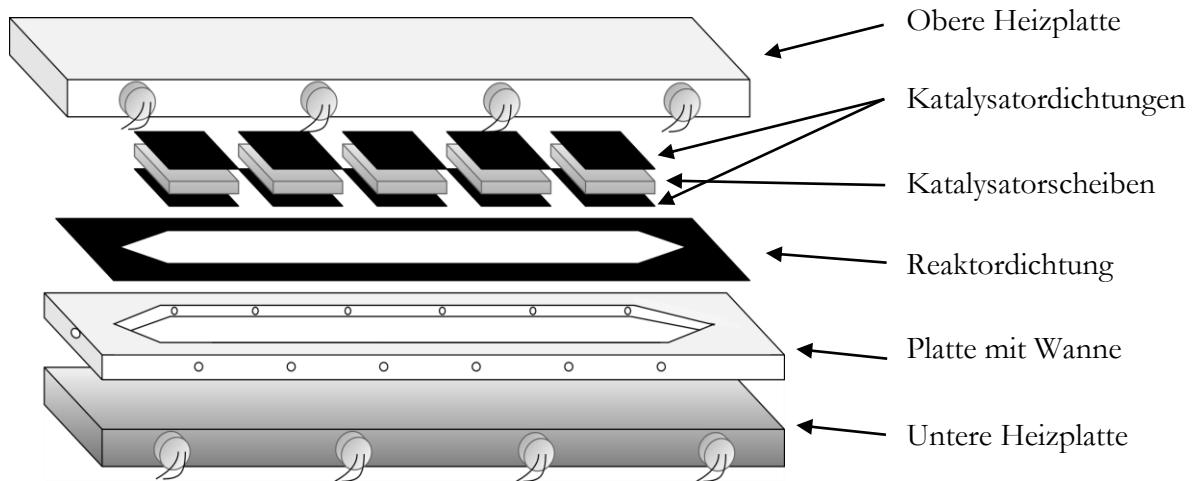


Abb. 3.12: Technische Zeichnung des Flachbettreaktors mit Reaktor- und Katalysatordichtung.

Die komplette Anlage lässt sich in Gasdosierung, Vorheizung, Flachbettreaktor und Gasanalyse unterteilen. Mittels vier MFCs (EL-Flow, Bronkhorst) konnten beliebige Feed-Zusammensetzungen eingestellt werden. Die angeschlossenen Gase waren Stickstoff (Reinheit 5.0), Wasserstoff (Reinheit: 5.0), synthetische Luft (Reinheit: 5.0) und ein Gemisch aus Stickstoff und 10 % CO (Reinheit: 3.7).

Als Vorheizung wurde eine Innenrohrheizung mit der Heizstreckenlänge von 300 mm verwendet (Türk+Hillinger). Diese wurde zum einen zur Vorbeheizung des eintretenden Gasstroms verwendet. Zum anderen sollte damit eine mögliche Kondensation von gasförmigem Wasser verhindert werden. Über einen Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR, MultiGas2030, MKS Instruments) wurde das austretende Produktgas analysiert. Hierbei konnte über einen Bypass die Ausgangskonzentration der einzelnen Gase im Eduktgas und anschließend die Reaktionsumsätze nach dem Durchströmen des Katalysators bestimmt werden. In Abb. 3.13 ist das Fließbilddiagramm der kompletten Flachbettreaktoranlage zu sehen.

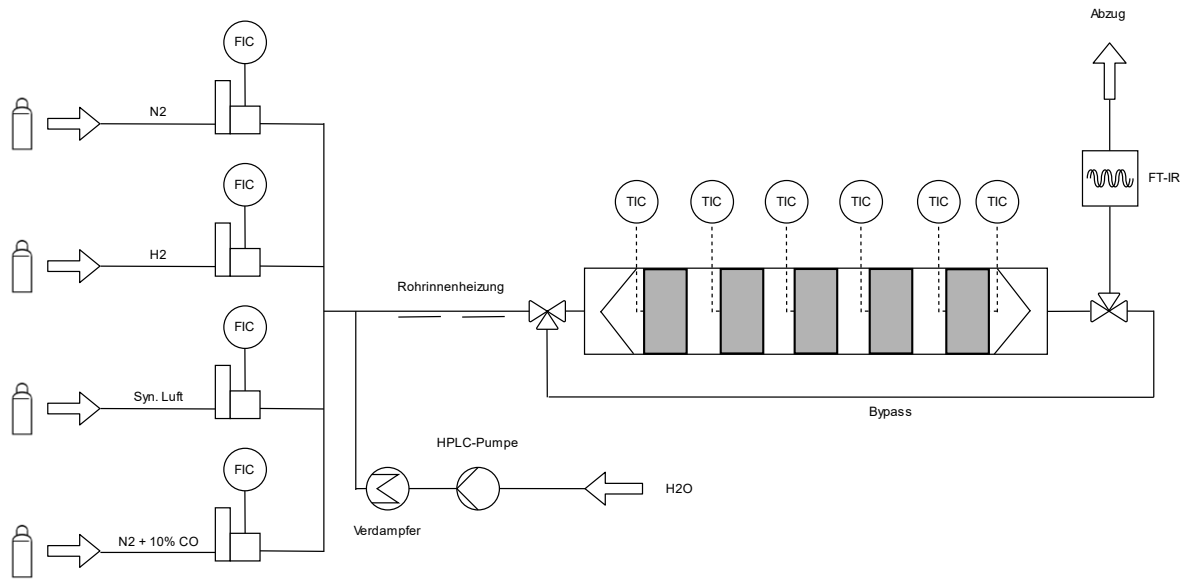


Abb. 3.13: Fließbilddiagramm der Flachbettreaktoranlage.

Die Ergebnisse zur Partikelgenerierung, -zusammensetzung und katalytischen Aktivität werden im nächsten Kapitel diskutiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die generierten Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden. Hierbei werden zwei verschiedene Metall-Systeme betrachtet: Aus Platin, Palladium und einer 50:50-Legierung wurden Nanopartikel generiert, die Zusammensetzung sowie das Sinterverhalten untersucht und die Aerosolpartikel auf geeigneten Katalysatorträgern abgeschieden. Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität wurde die Oxidation von CO und NO gewählt. So sollten Modellkatalysatoren hergestellt und die Eignung als DOC (Diesel Oxidation Catalyst) untersucht werden.

Für das Kupfer/Nickel-System wurden ebenfalls sowohl monometallische als auch bimetallische Nanopartikel generiert, das thermische Verhalten untersucht und die Partikelzusammensetzung durch Einsatz verschiedener Charakterisierungsmethoden, wie zum Beispiel die APES, bestimmt. Des Weiteren wurden Analysen zur katalytischen Aktivität durchgeführt. Als Modellreaktion diente die Methanisierung aus Synthesegas.

4.1 Platin/Palladium-Partikel

4.1.1 Untersuchung der Partikelgrößenverteilung

Mithilfe des Funkengenerators wurden Platin-, Palladium- und legierte Nanopartikel generiert und Partikelgrößenverteilungen (PGV) aufgenommen. Die PGV beschreibt die Partikelkonzentration bei verschiedenen Partikelgrößen und kann durch Variation verschiedener Parameter bis zu einem gewissen Grad beeinflusst werden. So ist es möglich, PGV zu größeren oder kleineren Partikelgrößen zu verschieben oder die Verteilungen zu verbreitern oder schmälern. Im Folgenden werden ausschließlich Platin/Palladium-Ergebnisse erläutert, wobei die Tendenzen für alle weiteren untersuchten Materialien ihre Gültigkeit behielten.

Zunächst wurde der Einfluss des Inertgas-Volumenstroms untersucht.

Stickstoff mit Volumenströmen zwischen 2 und 7 L/min wurde verwendet und jeweils mittels SMPS bei einer konstanten Stromstärke von 1,9 mA eine PGV aufgenommen.

Erkennbar ist hierbei, dass sich mit größer werdendem Volumenstrom das Maximum der Verteilung zu kleineren Partikelgrößen verschiebt und die Verteilung selbst schmäler wird bzw. die Peakkonzentration zunimmt (siehe Abb. 4.1). Dies kann mit zwei Effekten erklärt werden: Mit einem höheren Volumenstrom verkürzt sich die Abkühlzeit aufgrund des höheren Anteils an kaltem Inertgas, wohingegen sich die Kollisionszeit durch die erhöhte Verdünnung verlängert. Dies führt zu einer Verringerung der Koaleszenzrate, da die Partikel abkühlen, bevor sie erneut kollidieren. Dadurch stoppt das Primärpartikelwachstum im Vergleich zu kleineren Volumenströmen früher und es resultieren kleinere Primärpartikel (Lehtinen & Zachariah, 2002). Der zweite Effekt bezieht sich auf die verringerte Agglomeration durch die erhöhte Verdünnung. Da die Kollisionsrate mit steigendem Volumenstrom abnimmt, werden vermehrt einzelne Primärpartikel bzw. kleinere Agglomerate detektiert (Zachariah & Carrier, 1999), wodurch der Peakkonzentrationsanstieg und die Verschiebung zu kleineren Partikelgrößen erklärbar wird.

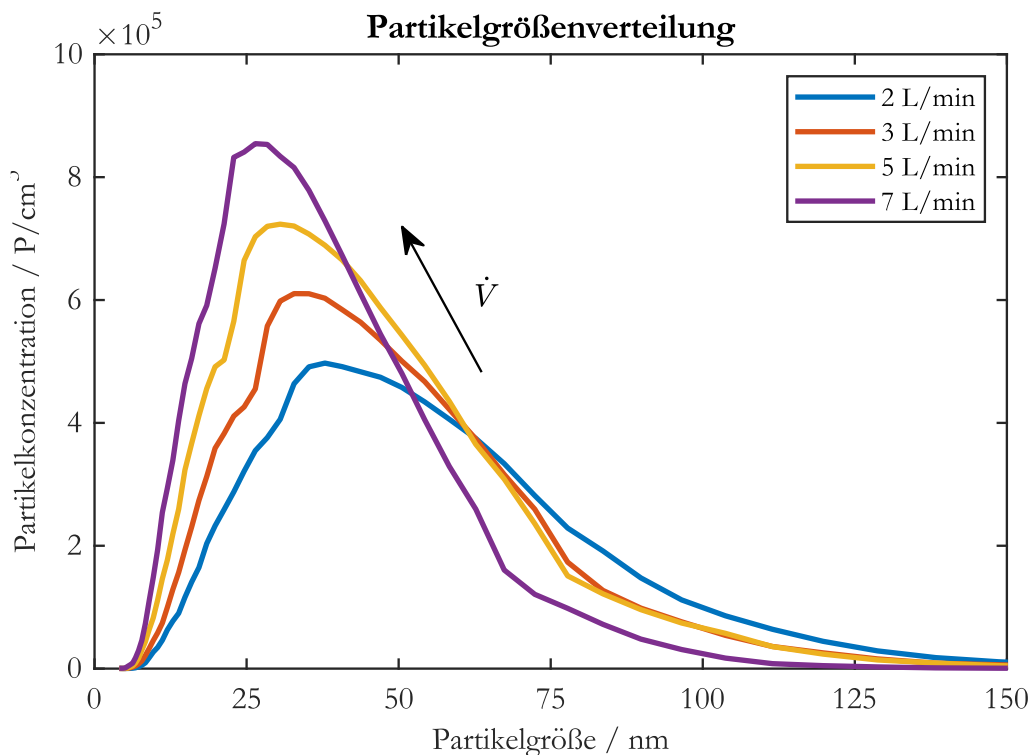


Abb. 4.1: Pt/Pd-Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Volumenstroms.

Des Weiteren wurde die Stromstärke des Kondensatorladers zwischen 0,9 und 2,4 mA variiert und der Einfluss auf die PGV untersucht, wobei der Volumenstrom bei 2 L/min konstant blieb.

Hier ist die Verschiebung der Verteilung zu größeren Partikelgrößen und die Zunahme der Partikelkonzentration zu sehen (siehe Abb. 4.2). Die Funkenfrequenz f in einem Funkengenerator ist durch folgende Formel definiert:

$$f = \frac{I}{CV_D} \quad 4.1$$

Die Funkenfrequenz setzt sich aus dem Verhältnis der Stromstärke I und dem Produkt der Kondensatorkapazität C und der Entladungsspannung V_D zusammen. Die Entladungsspannung entspricht der Summe aus Durchschlagsspannung des Gases und einer Überspannung, die durch einen schnellen Aufladungsprozess verursacht wird (Tabrizi, 2009). Da bei gleichbleibenden Bedingungen der Nenner aus Formel 4.1 konstant ist, ist die Funkenfrequenz und somit auch die produzierte Masse linear abhängig von der Stromstärke (Tabrizi, 2009). Durch die erhöhte Massenbeladung reduziert sich die Kollisionszeit der Nanopartikel im Aerosol, wodurch das Partikelwachstum und die Agglomeration erhöht wird (Lehtinen & Zachariah, 2002).

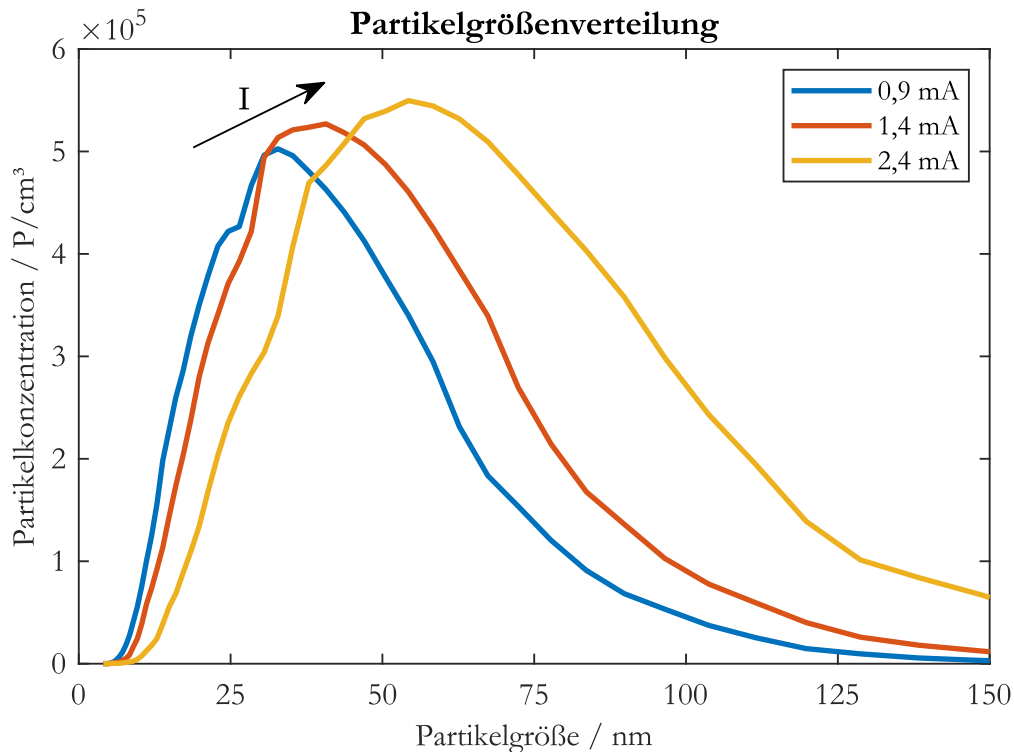


Abb. 4.2: Pt/Pd-Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Stromstärke.

Als Standardparameter für die Nanopartikelgenerierung wurde als Stromstärke 1,9 mA und als Volumenstrom 2 L/min gewählt. Da die generierten Nanopartikel im nächsten Schritt als Katalysator in keramischen Filtern verwendet wurden (siehe Kapitel 3.3 und 3.4), sind eine möglichst hohe Beladung und große Partikeloberfläche bzw. kleine Primärpartikeldurchmesser erstrebenswert. Wie oben erwähnt steigt mit höherer Stromstärke die Funkenfrequenz, was zur Ausbildung eines Lichtbogens führen kann. Um sicherzugehen, dass weiterhin einzelne Funken ausgebildet werden, wurde eine Stromstärke kleiner 2 mA gewählt. Für höhere Volumenströme zeigten die PGV eine Verschiebung zu kleineren Partikeldurchmessern. Dennoch wurde für die Experimente ein Volumenstrom von 2 L/min verwendet. Zum einen ist der Druckverlust proportional zur Geschwindigkeit im Quadrat (Bschorer, 2018), sodass mit höheren Volumenströmen der Druckverlust zunimmt. Zum anderen kann ein hoher Volumenstrom beim Eintritt in die Abscheidevorrichtung zu turbulenten Strömungen führen, was wiederum zu Partikelabscheidungen an den Wänden und somit zu einer geringeren Partikelmasse im Filter führen kann (siehe Kapitel 3.3).

Des Weiteren kann es durch die Komplexität und Unregelmäßigkeiten der Turbulenzen zu einer uneinheitlichen Abscheidung entlang des Filters kommen (Schmidt, 2001).

Die PGV lässt sich auch durch Parametervariation außerhalb der Funkenkammer beeinflussen. So wurde der Effekt der Rohrofentemperatur bei gleichbleibender Stromstärke (1,9 mA) und Durchflussrate (2 L/min) auf die PGV untersucht. Mit steigender Rohrofentemperatur verschiebt sich das Maximum der PGV zu kleineren Partikelgrößen und höheren Peakkonzentrationen. Bei Raumtemperatur (RT) liegt das Maximum bei ca. 50 nm, wohingegen sich das Maximum bei 800 °C Rohrofentemperatur bis auf 20 nm verschiebt (siehe Abb. 4.3). Diese Abnahme resultiert aus Umformungs- und Sinterprozessen der Agglomerate zu kompakteren und dichteren sphärischen Partikeln bei erhöhter Temperatur (Magnusson et al., 1999). Die beiden Hauptmechanismen der Partikelsinterung sind die Oberflächen- und Korngrenzendiffusion, da diese weniger Energie im Vergleich zur Volumendiffusion benötigen (Beiss, 2013). Bei höheren Temperaturen als 600 °C konnte keine weitere Veränderung der PGV erkannt werden, sodass hier von einem abgeschlossenen Sinterprozess ausgegangen werden muss. Diese Beobachtungen konnten durch Untersuchungen in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) unterstützt werden (siehe Kapitel 4.1.2). Durch die erhöhte Temperatur nahm neben der Oberfläche durch das Sintern auch die Gesamtpartikelkonzentration maximal um einen Faktor von ca. 2,3 ab. Dies kann durch das Sintern von einigen Agglomeraten zu einzelnen Partikeln und durch Thermophorese erklärt werden. Das Phänomen der Thermophorese tritt auf, wenn in einem Aerosol ein Temperaturgradient vorherrscht. In diesem Fall ist ein axialer Temperaturgradient zwischen den heißen Bereichen innerhalb des Rohrofens und den kühleren außerhalb des Rohrofens vorhanden. Auf die im Aerosolstrom enthaltenen Partikeln wirkt eine Kraft in Richtung kühlerer Temperaturen, die dann an der Rohrwand abgeschieden werden (Magnusson et al., 1999). Dieser Partikeldrift resultiert aus der höheren kinetischen Energie der Gasmoleküle in den heißen Bereichen. In einem Aerosol ohne Temperaturgradient kollidieren Gasmoleküle im Mittel gleichmäßig von allen Seiten mit Partikeln. Stellt sich nun ein Temperaturgradient ein, besitzen die Gasmoleküle im heißeren Bereich eine höhere kinetische Energie und somit eine erhöhte Impulsaustauschrate mit den Partikeln (Sager, 2007).

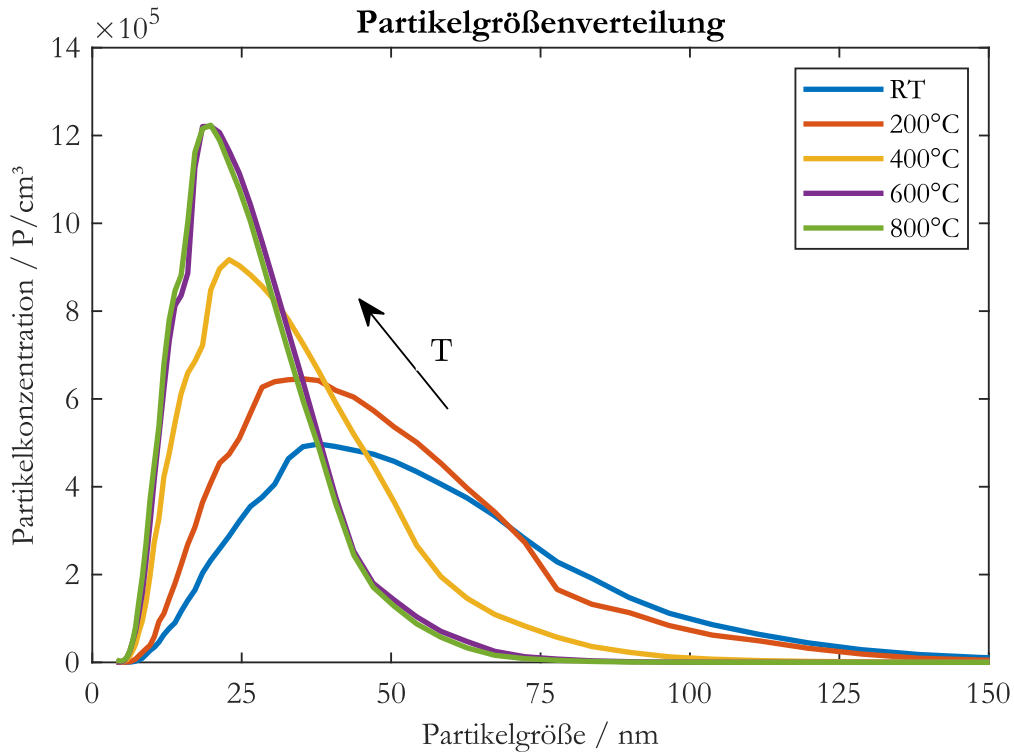


Abb. 4.3: Pt/Pd-Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.

4.1.2 Partikelmorphologie

Mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) wurde die Partikelmorphologie von Platin- und Platin/Palladium-Partikeln bei verschiedenen Rohrofentemperaturen untersucht. Dabei wurden für beide Materialien ähnliche Ergebnisse beobachtet. Die abgeschiedenen Nanopartikel, ohne Wärmebehandlung durch den Rohrofen, zeigten stark verzweigte Agglomerate. Dies ist zum einen durch die hohe Konzentration begründet. Zum anderen muss zur Agglomeration die Koaleszenzzeit höher als die Kollisionszeit sein, was durch die schnelle Abkühlung aufgrund des kühlen Inertgases der Fall ist (Tabrizi, 2009). In Abb. 4.4 sind TEM-Aufnahmen von Platin- und Platin/Palladium-Partikeln bei verschiedenen Rohrofentemperaturen zu sehen. Zu erkennen ist zunächst die erwähnte hohe Agglomerationsneigung der Partikel bei der Abscheidung ohne Wärmebehandlung. Ab ca. 400 °C startet der Sinterprozess zu kompakteren Strukturen, was durch die diffuse Agglomeratstruktur deutlich wird.

Bei weiterer Erhöhung der Temperaturen sind fast ausschließlich kompakte Einzelpartikel zu erkennen und somit ist der Sinterprozess von Agglomerat zu Einzelpartikel abgeschlossen. Dies ist auch in den aufgenommenen PGV zu erkennen (siehe Abb. 4.3).

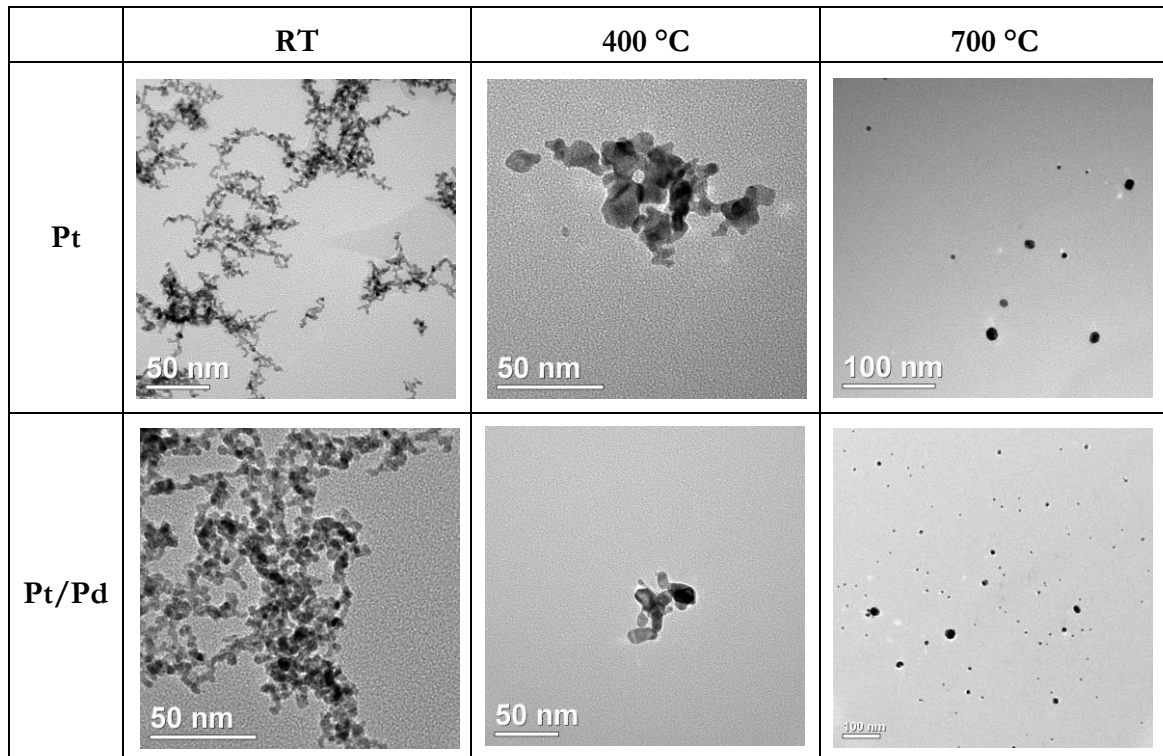


Abb. 4.4: TEM-Aufnahmen von generierten Nanopartikeln mit $I = 1,9 \text{ mA}$ und $\dot{V}_{\text{N}_2} = 2 \text{ L/min}$ bei unterschiedlichen Rohrofentemperaturen. Obere Reihe Platin, untere Reihe Platin/Palladium-50:50-Legierung.

In einem TEM können neben der Partikelstruktur auch Kristallstrukturen analysiert werden, die durch parallele Linien sichtbar sind, welche durch Interaktion des Elektronenstrahls mit dem Kristall entstehen. Um diese parallelen Linien im TEM analysieren zu können, müssen sowohl die Materialien als auch die Umgebung eine hohe Reinheit aufweisen (W. Zhou & Greer, 2016).

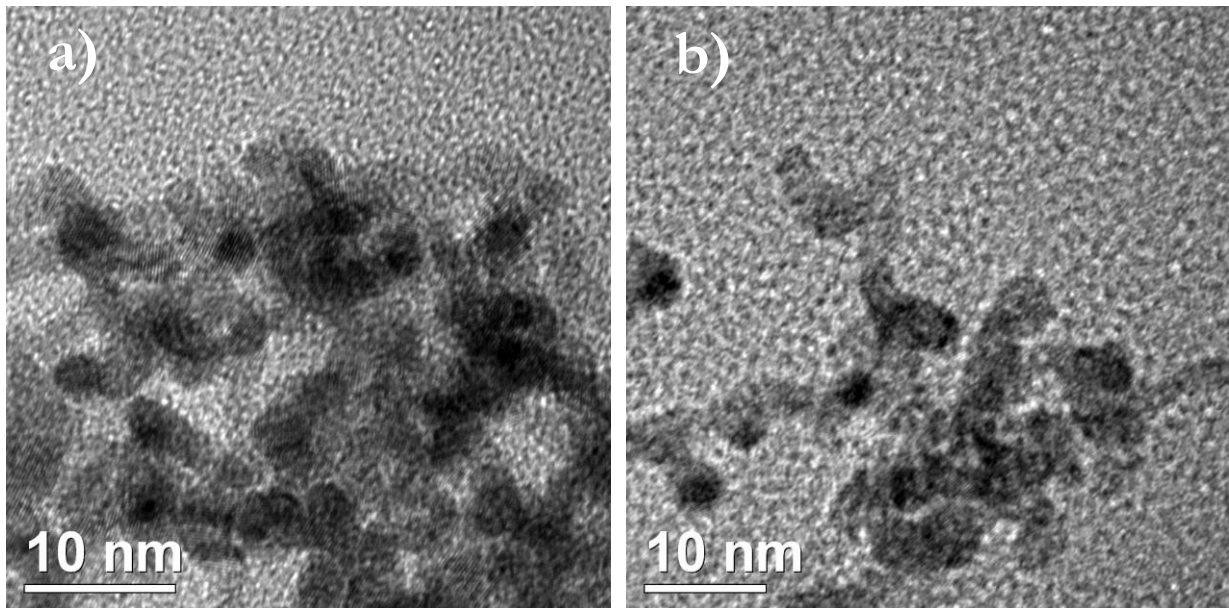


Abb. 4.5: TEM-Aufnahmen von generierten Nanopartikeln mit $I = 1,9 \text{ mA}$ und $\dot{V}_{\text{N}_2} = 2 \text{ L/min}$. Die parallelen Linien weisen auf eine Kristallstruktur bei a) Platin-Partikeln und b) Platin/Palladium-Partikeln hin.

Platin/Palladium-Partikel können sowohl als Core-Shell-Strukturen als auch als komplett legierte Nanopartikel vorliegen (Huang et al., 2012). Daher wurden mittels TEM untersucht, inwiefern Core-Shell-Strukturen in den Proben vorlagen, die rein optisch durch einen Kontrast zwischen Schale und Kern erkennbar gewesen wären. Alle untersuchten Partikel zeigten dabei einen einheitlichen Kontrast, sodass sichtbare Core-Shell-Strukturen nicht detektiert wurden. Um weitere Erkenntnisse zur Partikelzusammensetzung zu erlangen, wurden mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und einem TEM Elementanalysen der Partikel durchgeführt.

4.1.3 Partikelzusammensetzung

Untersuchungen zeigten, dass für bestimmte Legierungssysteme die Elektrodenzusammensetzung der mittleren Partikelzusammensetzung entspricht (Tabrizi, Ullmann et al., 2009; Tabrizi, Xu et al., 2009). Zur Zusammensetzungsanalyse von Platin/Palladium wurden zunächst EDX-Messungen im REM durchgeführt.

Die Elektroden besaßen ein Pt/Pd-Verhältnis von 50:50 at-%. Die Partikelzusammensetzung wurde an verschiedenen Stellen untersucht, exemplarisch sind in Abb. 4.6 zwei Ergebnisse dargestellt.

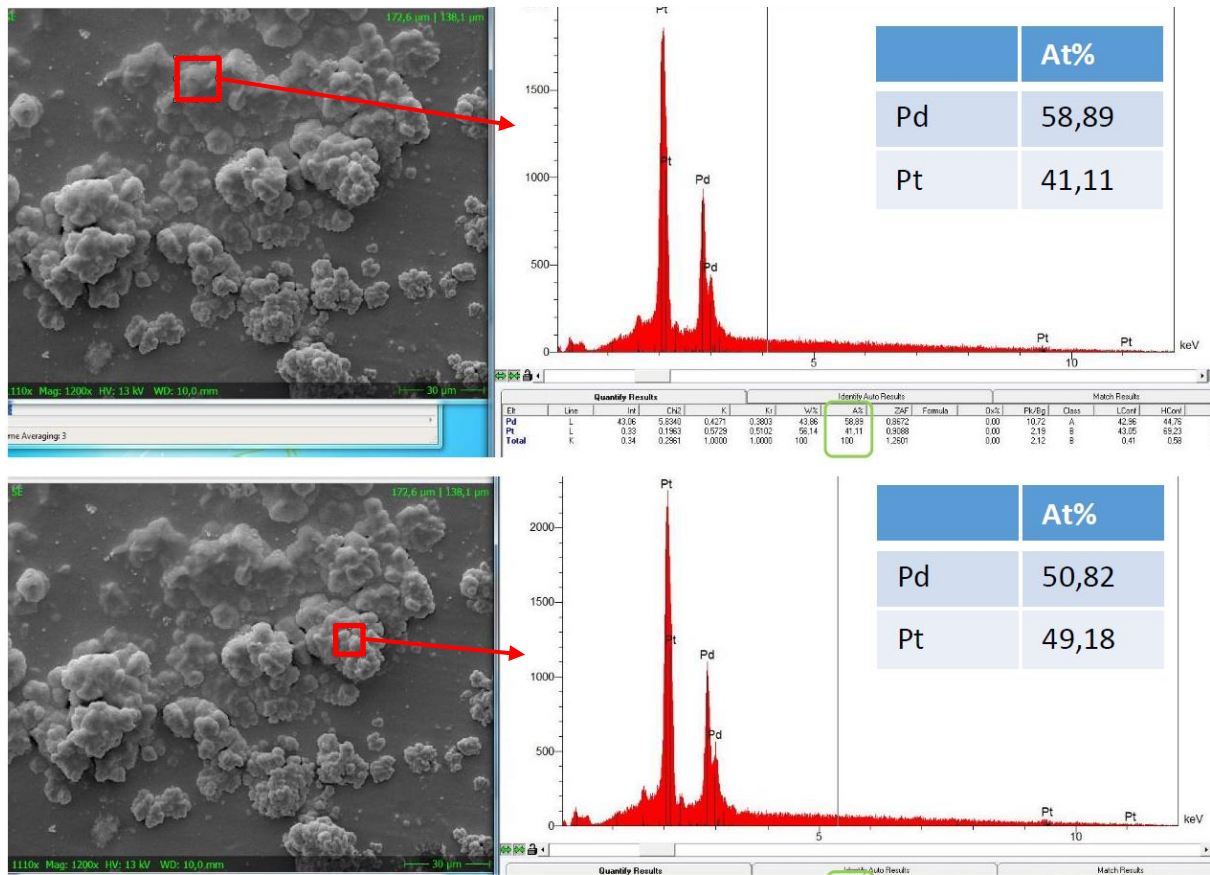


Abb. 4.6: EDX-Messungen für Platin/Palladium-Partikel an zwei verschiedenen Stellen.

Dabei wurde eine maximale Abweichung von der Elektrodenzusammensetzung von 8,89 at-% gemessen, wobei mit ca. $170 \mu\text{m}^2$ ein relativ großer Bereich für die Messungen gewählt wurde. Nach Berücksichtigung der auftretenden Messabweichung kann für den betrachteten Messbereich davon ausgegangen werden, dass die mittlere Zusammensetzung der enthaltenen Partikel der Elektrodenzusammensetzung entspricht.

Zur genaueren Untersuchung einzelner Partikel wurden EDX-Messungen in einem TEM durchgeführt. In Abb. 4.7 sind die EDX-Ergebnisse inklusive der dazugehörigen TEM Bilder für unversinterte und versinterte Platin/Palladium-Partikel dargestellt.

Die EDX-Ergebnisse zeigten für unversinterte Partikel eine maximale Abweichung von der Elektrodenzusammensetzung von 1,5 %, für versinterte Partikel von 2 %, was wahrscheinlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist. Die Untersuchungen der Platin/Palladium-Partikel zeigten eine ausgezeichnete Homogenität zwischen und innerhalb der Agglomerate und eine sehr geringe Abweichung zwischen einzelnen Partikeln im Vergleich mit der Zusammensetzung der Elektroden.

Aufgrund der Interaktion zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe wird bei der EDX-Messung ein Bereich untersucht, der größer als der fokussierte Elektronenstrahldurchmesser ist (Inkson, 2016). Somit wird eine interpartikuläre Zusammensetzungsanalyse bei sehr kleinen Einzelpartikeln unmöglich. Dennoch wiesen die EDX-Spektren von versinterten runden Platin/Palladium-Partikeln mit einer Größe von bis zu 30 nm auf eine 50:50-Legierung hin. Da diese Größe im Bereich der EDX-Probentiefe liegt, würde jede Entmischung eines der Metalle an der Oberfläche das durch das EDX gemessene Mischungsverhältnis verändern. Da bisherige Untersuchungen nur die mittlere Zusammensetzung von gemischten Partikeln betrachteten, konnten mittels dieser EDX-Ergebnisse Aussagen über die Zusammensetzung von einzelnen Partikeln getroffen werden. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Einzelpartikel und auch Agglomerate mit der Elektrodenzusammensetzung, kann dies auf eine weiterhin bestehende Platin/Palladium-Legierung im atomaren Maßstab hindeuten (Muntean et al., 2019).

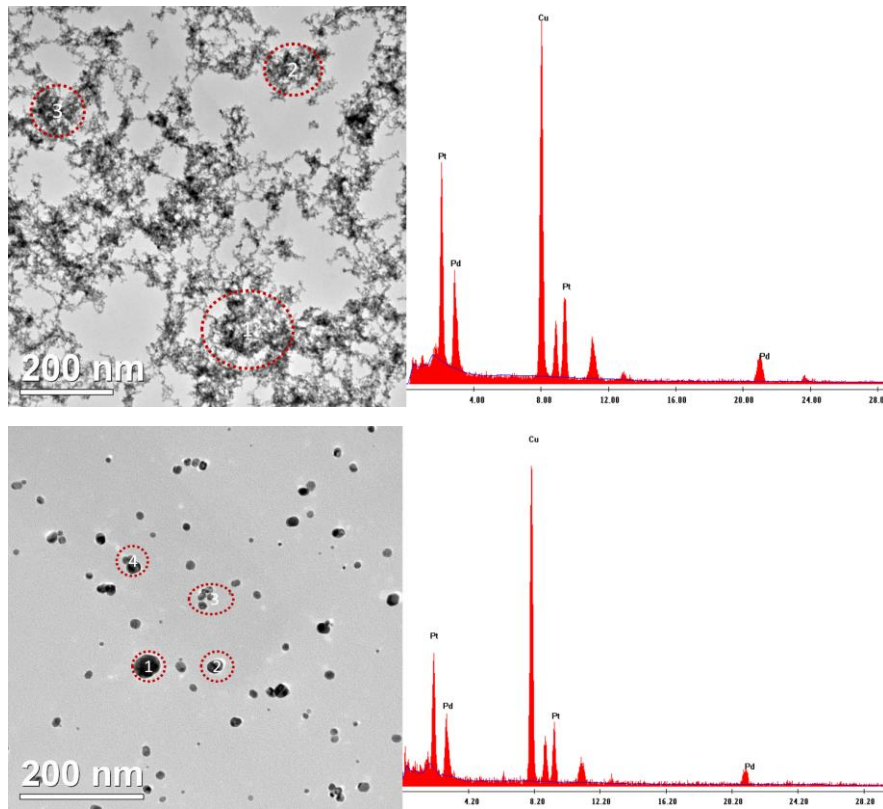


Abb. 4.7: EDX-Analyse mit den dazugehörigen TEM Bildern. Platin-Palladium-Partikel generiert mit legierten Elektroden.

Nachkommend werden die Ergebnisse zur Erosionsrate diskutiert, um weitere Erkenntnisse zur Partikelgenerierung mit mono- und bimetalischen Elektroden zu erlangen.

4.1.4 Erosionsrate

Durch den Einsatz eines kommerziellen Funkengenerators (DNP digital 3000, Palas GmbH) wurde die Erosionsrate von Platin, Palladium und der 50:50-Legierung untersucht. Dabei wurden die Elektroden für vier Stunden bei einer Frequenz von 60 Hz und einem Stickstoffvolumenstrom von 6 L/min erodiert und das Gewicht der eingesetzten Elektroden vor und nach dem Versuch gravimetrisch bestimmt. In Abb. 4.8 ist die Erosionsrate und die Wärmeleitfähigkeit für Platin, Palladium und die 50:50-Legierung dargestellt.

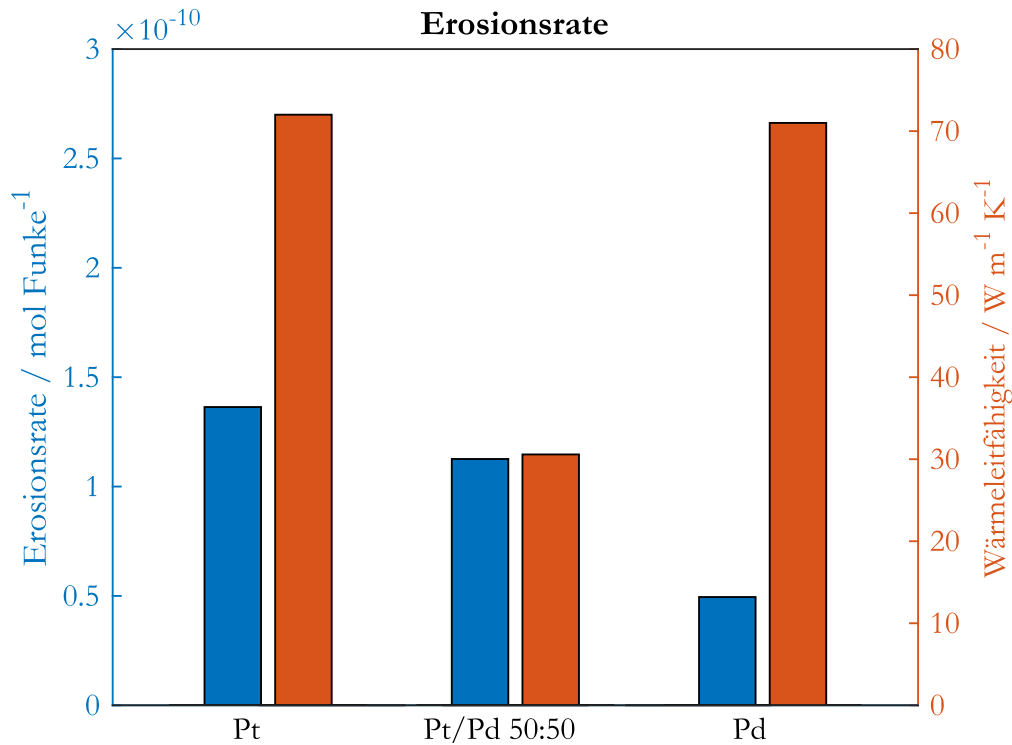


Abb. 4.8: Vergleich der Erosionsrate und der Wärmeleitfähigkeit von Platin, Palladium und der 50:50-Legierung.

Zu sehen ist, dass die Annahme, dass Materialien mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit eine geringere Erosionsrate aufweisen, hier nicht gültig ist. Die Erklärung hierfür wird durch den effektiveren Kühlprozess gegeben: Mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit wird die Wärme des Hot-Spots, verursacht durch den Funken, schneller abgeführt, was zu einer geringeren Verdampfungsrate und somit zu einer geringeren erodierten Masse führt (Szente et al., 1994).

In diesem Fall wies Palladium die geringste Erosionsrate auf, obwohl die 50:50-Legierung die niedrigste Wärmeleitfähigkeit besitzt (siehe Abb. 4.8). Daraus kann geschlossen werden, dass die Erosionsrate im Platin/Palladium-System offensichtlich durch andere Eigenschaften als die Wärmeleitfähigkeit bestimmt wird. Da die Unterschiede von anderen Parametern (z.B. Schmelz- und Siedepunkenthalpien) nicht groß genug sind, um dieses Verhalten zu klären, muss es einen signifikanten Effekt geben, der in Gleichung 2.14 nicht berücksichtigt wird.

Dieses Phänomen wurde bereits von Beyon et al. beobachtet, die eine Korrelation zwischen Erosionsrate und Ionisierungspotential der Atome mutmaßten (Byeon et al., 2008). Für Legierungen sind keine Daten zum Ionisierungspotential verfügbar, daher wurde diese Hypothese nur für die Monometalle untersucht.

In Tabelle 4.1 sind die genannten Parameter für Platin, Palladium und die 50:50-Legierung aufgelistet. Die Ergebnisse in Abb. 4.8 stimmen zwar mit diesem Trend überein, dennoch sollte berücksichtigt werden, dass hier nur zwei Materialien untersucht wurden und die Abhängigkeit zwischen Erosionsrate und Ionisierungspotential nicht für alle Metalle gültig ist. So besitzt Nickel mit 7,64 eV ein ähnliches Ionisierungspotential wie Kupfer mit 7,72 eV, dennoch unterscheiden sich die Erosionsraten deutlich (siehe Kapitel 4.2.3). Daher besteht die Vermutung, dass das Ionisierungspotential erst beim Erreichen eines bestimmten Wertes für die Erosionsrate von Bedeutung ist. Davor ist die Wärmeleitfähigkeit der dominierende Faktor.

Um dieses Verhalten und die Einflussfaktoren der Erosionsrate tiefergehend zu verstehen, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Tabelle 4.1: Vergleich der Erosionsrate, der Wärmeleitfähigkeit und des Ionisierungspotentials von Platin, Palladium und der 50:50-Legierung.

	Erosionsrate /mol Funke ⁻¹	Wärmeleitfähigkeit /W m ⁻¹ K ⁻¹	Ionisierungspotential /eV
Pt	1,36 x 10 ⁻¹⁰	72	9,00
Pd	8,64 x 10 ⁻¹¹	71	8,33
Pt/Pd 50:50	1,12 x 10 ⁻¹⁰	30,58	-

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Abscheidung der generierten Partikel erläutert. Dieser Schritt ist essentiell, um mit den beladenen Filtern die katalytische Aktivität für bestimmte chemische Reaktionen zu erläutern.

4.1.5 Abscheidung auf keramischen Katalysatorträgern

In diesem Kapitel soll näher auf die Abscheidung von metallischen Nanopartikel auf „gasoline particle filter“ (GPF) eingegangen werden. In Kapitel 3.3 wurden bereits die Filtermechanismen und die Abscheidevorrichtung dargestellt. Ein wichtiger Parameter für die Abscheidung ist die Abscheideeffizienz, die den Anteil der Gesamtpartikelkonzentration, der durch Filtration aus dem Aerosol entfernt wird, beschreibt.

In Abb. 4.9 ist die Abscheideeffizienz von versinterten und unversinterten Platin- bzw. Platin/Palladium-Partikel mit einer Abscheidedauer von 3,5 h zu sehen. Für jede Parameterkombination sind zwei Experimente beispielhaft dargestellt.

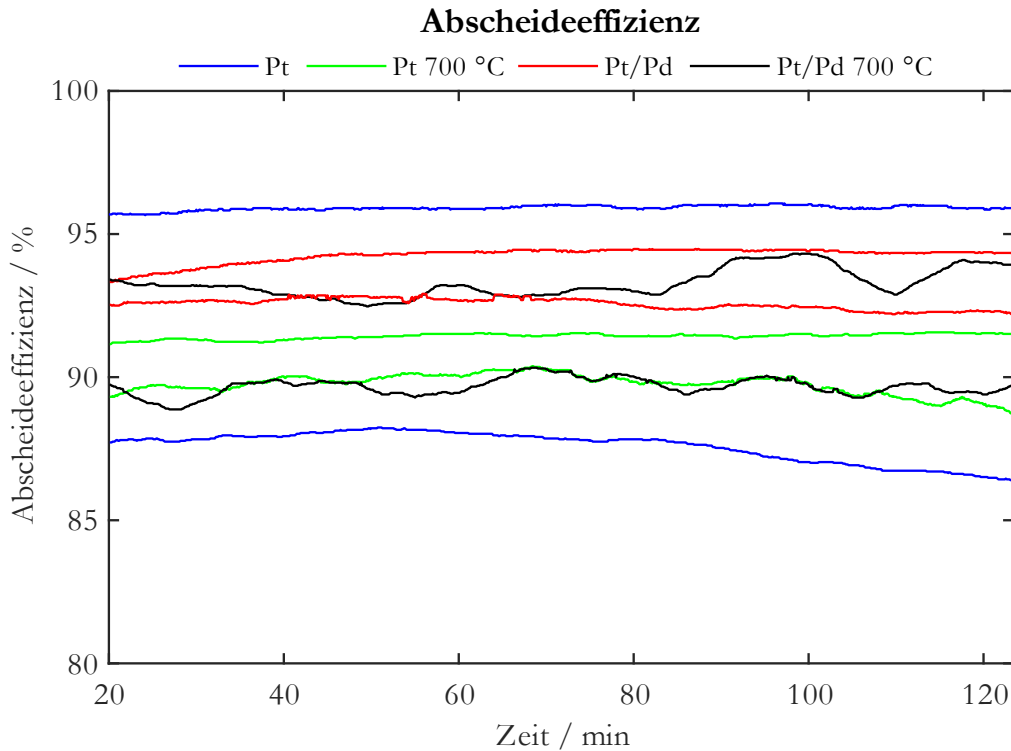


Abb. 4.9: Abscheideeffizienz von unversinterten und bei 700 °C versinterten Pt- und Pt/Pd-Partikel für eine Versuchsdauer von 3,5 h.

Dabei ist erkennbar, dass die Abscheideeffizienz über die Abscheidedauer auf einem konstant hohen Niveau zwischen 85 % und 95 % und für den betrachteten Zeitverlauf unabhängig von der Abscheidezeit ist. Weitere Versuche mit einer Abscheidedauer von 7 h bestätigten diese Beobachtung. Aufgrund dieser Ergebnisse kann eine sogenannte Kuchenfiltration ausgeschlossen und von einer Tiefenfiltration ausgegangen werden. Bei der Kuchen- bzw. Oberflächenfiltration sammelt sich die abgeschiedene Masse an der Oberfläche und dringt nicht in das Filtermaterial ein. Durch diesen gebildeten „Kuchen“ verstärkt sich der Filtrationseffekt, wodurch sich die Abscheideeffizienz erhöht (Adler, 2005). Des Weiteren erhöht sich dadurch auch der Druckverlust, da Poren komplett verstopft werden (siehe Abb. 3.6). Da weder eine Erhöhung der Abscheideeffizienz noch des Druckverlusts über der Zeit zu sehen war, kann angenommen werden, dass die Tiefenfiltration in diesem Fall der dominierende Mechanismus ist.

Angesichts der im Vergleich zur Porengröße des GPF etwa 2-3 Größenordnungen kleineren Partikelgröße, konnte dieses Ergebnis erwartet werden (Yang et al., 2009).

Neben einer möglichst hohen Abscheideeffizienz sollte eine gleichmäßige Dispersion der Partikel im GPF erreicht werden. Dies wurde untersucht, indem der GPF in Strömungsrichtung in Schichten aufgeschnitten wurde.

In Abb. 4.10 sind die mittleren bzw. inneren und äußeren Schichten eines mit Pt/Pd-Partikel beladenen Filters zu sehen. Die Abscheidedauer betrug hierfür 3,5 h. Alle untersuchten Filter zeigten sowohl entlang der Kanallänge als auch über die Filterhöhe eine sehr gute Dispersion. Auffällig ist der Kontrastunterschied zwischen der Abscheidung von unversinterten und versinterten Partikeln, was höchstwahrscheinlich zwei Gründe hat: Zum einen verringert sich die Querschnittsfläche der Partikel bzw. Agglomerate während des Sinterprozesses, zum anderen kommt es durch die hohe Rohrofentemperatur zu verstärkten Partikelverlusten, sodass weniger Masse abgeschieden wird (siehe Kapitel 4.1.1).

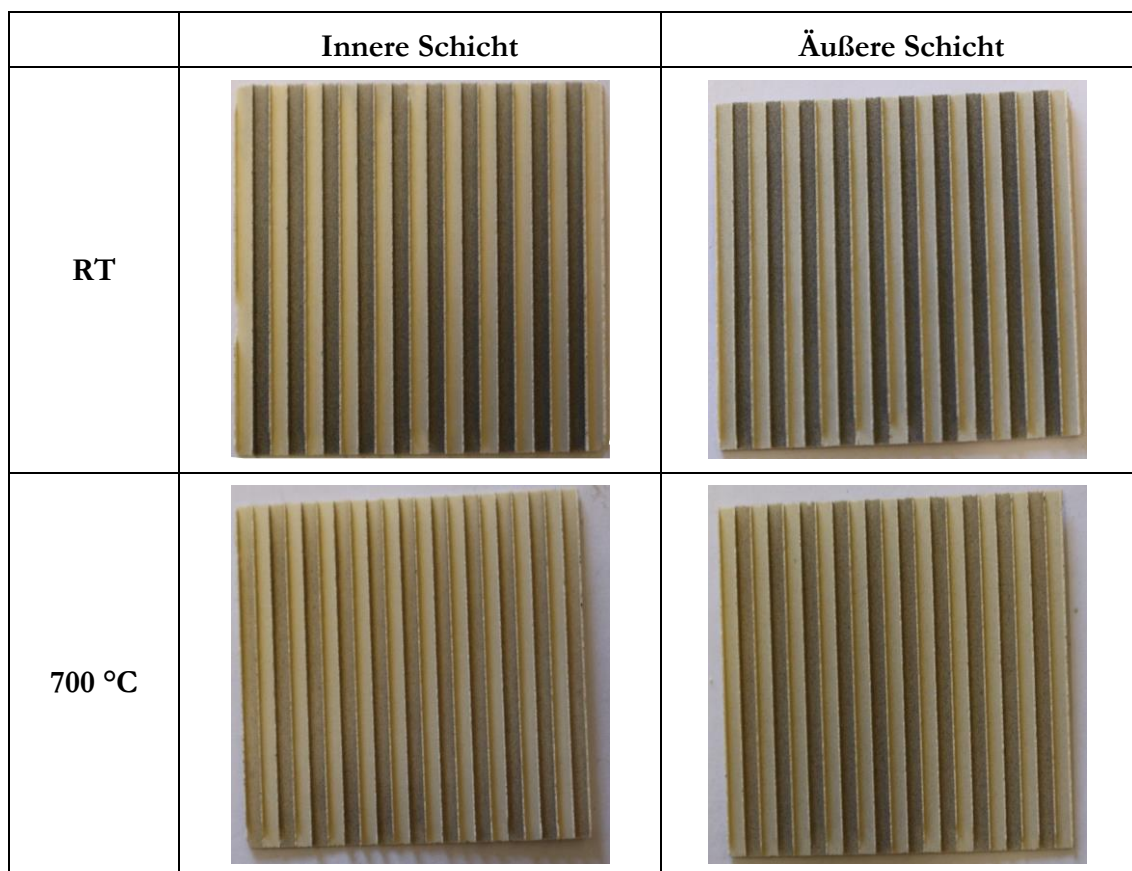


Abb. 4.10: Innere und äußere Schicht eines beladenen Pt/Pd-Modellkatalysators mit einer Abscheidedauer von 3,5 h bei Raumtemperatur und 700 °C Rohrofentemperatur.

Zur näheren Dispersionsuntersuchung wurde die Filterwand mittels REM analysiert. Dabei wurden zwischen Aerosoleinlass und -auslass an fünf verschiedenen Stellen der Wand Bilder aufgenommen, um zu bestimmen, ob Partikel sich über der kompletten Wanddicke abscheiden, oder ausschließlich an der Wandoberfläche.

In Abb. 4.11 sind die REM-Aufnahmen, exemplarisch an zwei Stellen der Filterwand, dargestellt. Erkennbar ist, dass die abgeschiedene Partikelmasse über die Wanddicke abnimmt, sodass die meisten Partikel am Aerosoleinlass zu sehen sind. Dennoch sind am Aerosolauslass des Filters weiterhin abgeschiedene Partikel sichtbar, wodurch eine Kuchenfiltration ausgeschlossen werden kann und dies neben der konstanten Abscheideleistung ein weiteres Indiz für die Tiefenfiltration darstellt.

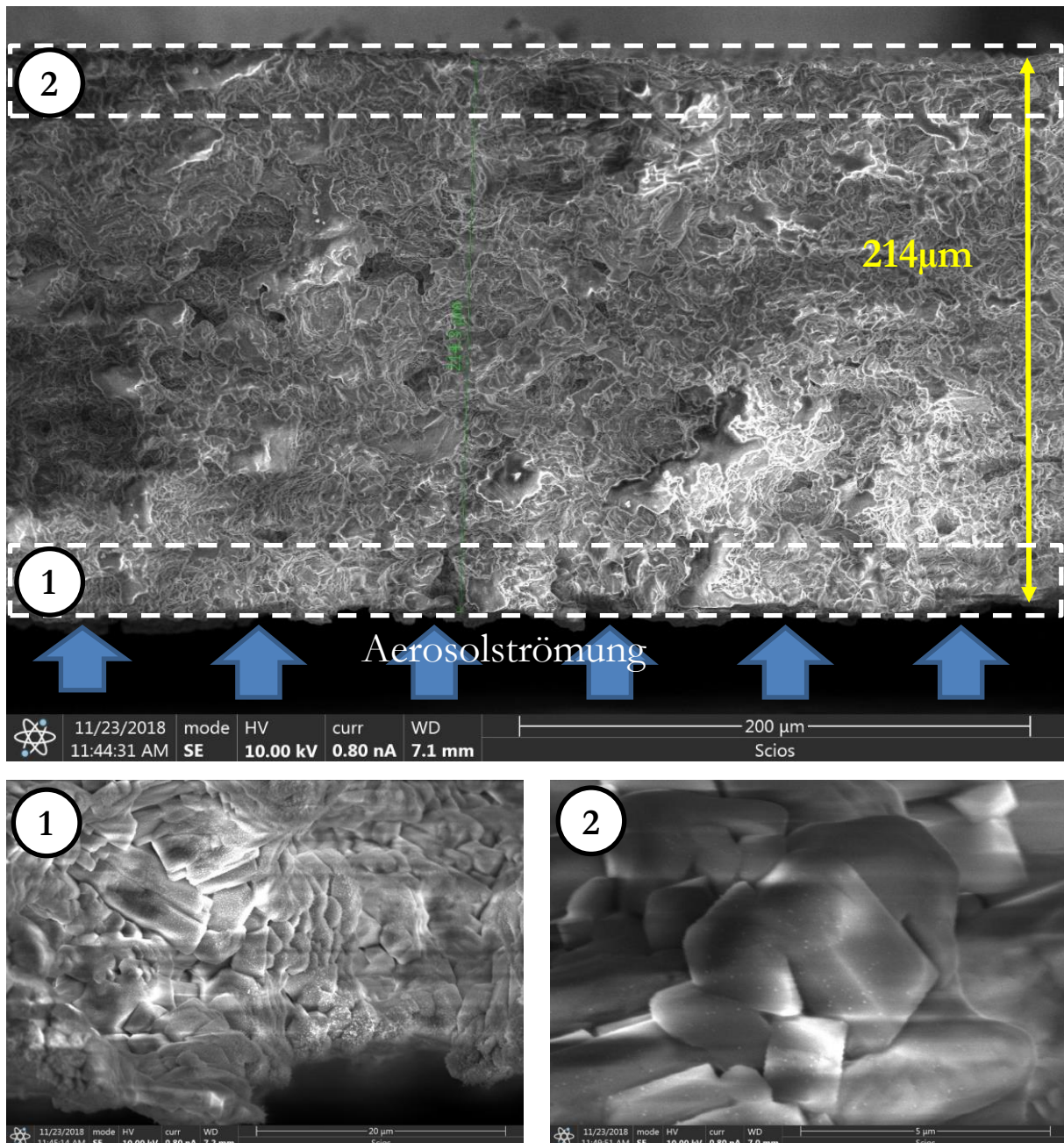


Abb. 4.11: REM-Aufnahmen von Aerosoleinlass (1) und Aerosolauslass (2) der Filterwand.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Abscheidung über eine Tiefenfiltration mit einem hohen Abscheidegrad und einer sehr guten Dispersion erfolgt ist, unabhängig von den untersuchten Materialien und den eingestellten Parametern.

Um die abgeschiedene Masse an Partikeln ermitteln zu können, wurde zunächst ein gravimetrischer Ansatz gewählt, sodass der Filter vor und nach der Beladung gewogen wurde. Dies führte allerdings zu keinem verwendbaren Ergebnis, da durch die poröse Struktur des Filters beim Ein- und Ausbau minimale Stücke abbrechen und so die Auswertung verfälscht wurde.

Daher konnte nur eine mathematische Abschätzung erfolgen. Die aufgenommenen PGV vor und nach der Abscheidung sowie die Trennkurve eines Versuchs mit Pt/Pd-Partikeln sind exemplarisch in Abb. 4.12 zu sehen. Über die in Kapitel 3.3 erläuterte Abschätzung konnte für Platin und Platin/Palladium die abgeschiedene Partikelmasse bestimmt werden. Bei der Betrachtung der Trennkurve ist erkennbar, dass der Abscheidegrad mit zunehmender Partikelgröße steigt. Eine erwartbare Beobachtung wäre hingegen, dass die Trennkurve ein lokales Minimum besitzt, die sogenannten „most penetrating particle size“ (MPPS). Für sehr kleine Partikel ergibt sich ein hoher Abscheidegrad aufgrund des Diffusionseffekts, der mit steigender Partikelgröße abnimmt. Für größer werdende Partikel nimmt hingegen der Abscheidegrad durch Sperr- und Trägheitseffekte zu. Diese Überlagerung resultiert im beschriebenen lokalen Minimum bei der MPPS. Die MPPS liegt laut Literatur zwischen 100 und 500 nm und hängt unter anderem stark von Partikelform, Strömungsgeschwindigkeit und Filterart ab (Brochot et al., 2019). Möglicherweise liegt die MPPS in diesem Fall bei einer Größe von > 300 nm, sodass diese nicht erkannt werden konnte. Nichtsdestotrotz bestand das Ziel der Abscheidung eine möglichst hohe Partikelbeladung in den keramischen Filtern zu erreichen, was erfolgreich bewerkstelligt wurde.

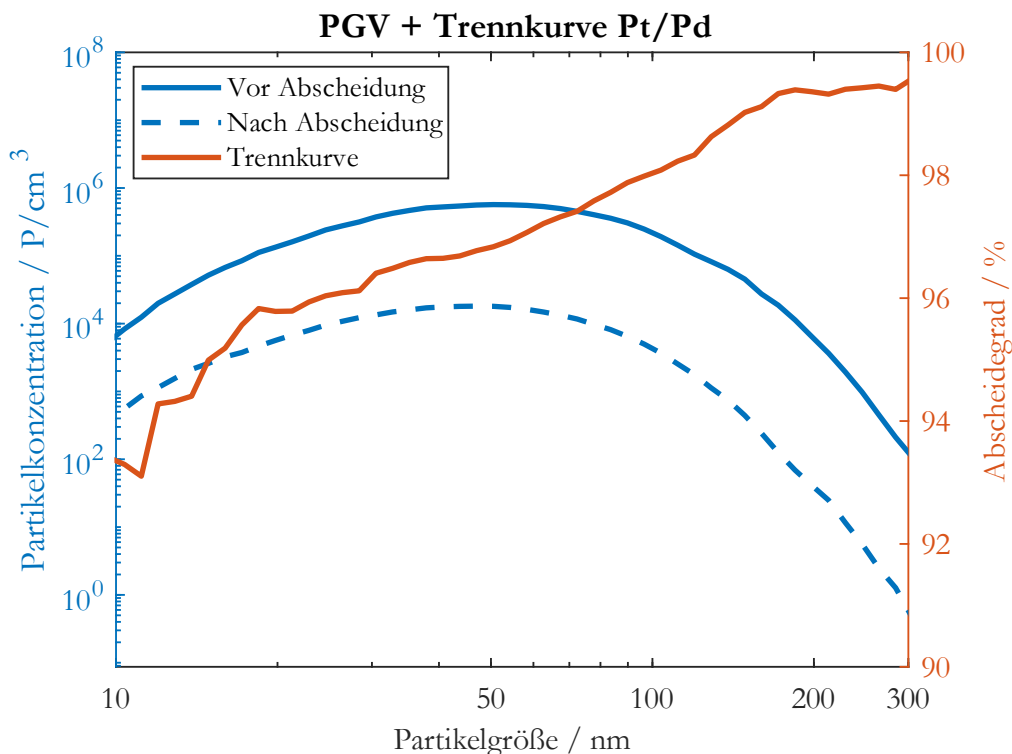


Abb. 4.12: Pt/Pd-Partikelgrößenverteilungen vor und nach der Abscheidung mit Trennkurve.

Wie in Abb. 4.9 bereits zu sehen war, ist die Abscheideeffizienz weder von der Abscheidezeit noch von der Partikelzusammensetzung oder der Sintertemperatur abhängig.

Bei der Berechnung der abgeschiedenen Partikelmasse mit Hilfe der Formel 3.7 zeigten sich dennoch Unterschiede zwischen den untersuchten Materialien, die mittels der höheren Dichte von Platin, verglichen mit der Platin/Palladium-Legierung, zu erklären sind. Im Gegensatz dazu blieb die abgeschiedene Partikelmasse bei versinterten und unversinterten Nanopartikel nahezu konstant (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Durchschnittswerte der abgeschätzten abgeschiedenen Partikelmasse von versinterten und unversinterten Pt- bzw. Pt/Pd-Nanopartikeln für 3,5 h.

	RT / mg/h	700 °C / mg/h
Pt	0,553	0,369
Pt/Pd	0,322	0,231

Umgerechnet auf das Volumen des keramischen Katalysatorträgers mit einer Abscheidedauer von 3,5 h kann die Edelmetallbeladung mit der literaturtypischen Einheit g/ft³ bestimmt werden, woraus sich für Platin eine Beladung von 6,74 g/ft³ und für Platin/Palladium 3,92 g/ft³ ergibt. Die Edelmetallbeladung in kommerziellen Katalysatoren variieren hingegen von 10 bis 100 g/ft³ (Hauff et al., 2012). Diese grobe Abschätzung zeigt, dass die generierten Modellkatalysatoren in dieser Arbeit eine zum Teil deutlich geringere Edelmetallbeladung aufweisen als kommerzielle Katalysatoren. Diese Tatsache muss zur richtigen Einordnung und Interpretation der nachfolgenden Ergebnisse zur katalytischen Aktivität vergegenwärtigt werden.

4.1.6 Katalytische Untersuchungen

Zur Aktivitätsuntersuchung der generierten Platin-, Palladium- und Pt/Pd-Partikel wurde die Oxidation von CO und NO als typische Reaktionen der Abgasnachbehandlung gewählt. In diesem Kapitel soll anhand der interpretierten Ergebnisse diskutiert werden, inwiefern die vorgestellte Methodik geeignet ist, bereits bekannte Phänomene der CO- und NO-Oxidation zu identifizieren. Zur Untersuchung der CO-Oxidation wurde folgender Experimentablauf gewählt: Jedes Experiment begann mit einer reduzierenden Vorbehandlung des eingebauten Modellkatalysators.

Die Temperatur im Flachbettreaktor wurde in reiner N_2 -Atmosphäre von 80 °C auf 320 °C mit einer Steigung von 6 K/min erhöht und anschließend für 30 min mit 3 % H_2 konstant gehalten. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass der Katalysator in einem reduzierten Zustand vorlag und keine Aktivitätseinbußen durch Oberflächenoxidation auftraten. Nach der Vorbehandlung wurde ein Modellabgas (1200 ppm CO , 3 % O_2 , 7 % CO_2 und $5\text{ % H}_2\text{O}$ in N_2) aufgegeben und verschiedene Temperaturrampen zwischen 80 °C und 320 °C mit einer Steigung von $\pm 3\text{ K/min}$ durchgeführt. Die Komponenten des Modellabgases wurden so gewählt, dass sie sich in der gleichen Größenordnung eines typischen Diesellabgases befanden (Reşitoglu et al., 2015).

Als Raumgeschwindigkeit, definiert als Quotient aus Gasvolumenstrom und Katalysatorträgervolumen, wurde $v = 40000\text{ 1/h}$ gewählt, um eine Vergleichbarkeit zu anderen Untersuchungen herzustellen (Dubbe, Eigenberger & Nieken, 2016; Hauff et al., 2012). Dies entspricht einem Gesamtvolumenstrom von 5420 mL/min . In Abb. 4.13 ist der experimentelle Temperaturverlauf für die CO-Oxidation dargestellt. Die Zahlen an den Kurven stehen für die Reihenfolge der Temperaturrampe, wobei „a“ eine steigende und „b“ eine fallende Temperaturrampe bedeutet. Die gestrichelte dritte Rampe stellt die Blindmessung dar.

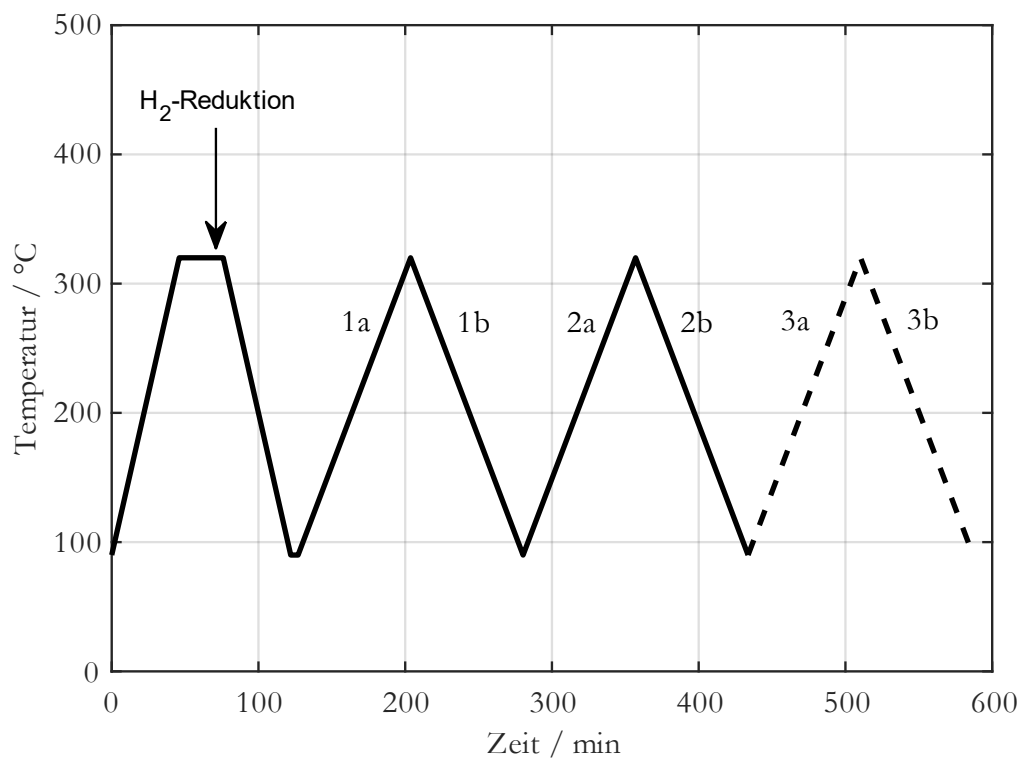


Abb. 4.13: Experimenteller Temperaturverlauf für die CO-Oxidation über der Zeit.

Die Gesamtreaktion der CO-Oxidation läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Daher wurde zunächst untersucht, inwiefern die CO-Konzentration im Verlauf des Versuchs abnimmt bzw. die CO₂-Konzentration zunimmt.

Abb. 4.14 zeigt die Konzentrationen von CO und CO₂ über die Zeit. Da sich bereits CO₂ im Feed befand, wurde die Differenz zwischen der CO₂-Konzentration im Gas nach dem Filter und im Feed gebildet und aufgetragen. Zu sehen ist, dass die gebildete CO₂-Konzentration im gleichen Maße zunimmt, sobald die CO-Konzentration abnimmt, wodurch von einer annähernd konstanten CO_x-Konzentration ausgegangen werden kann.

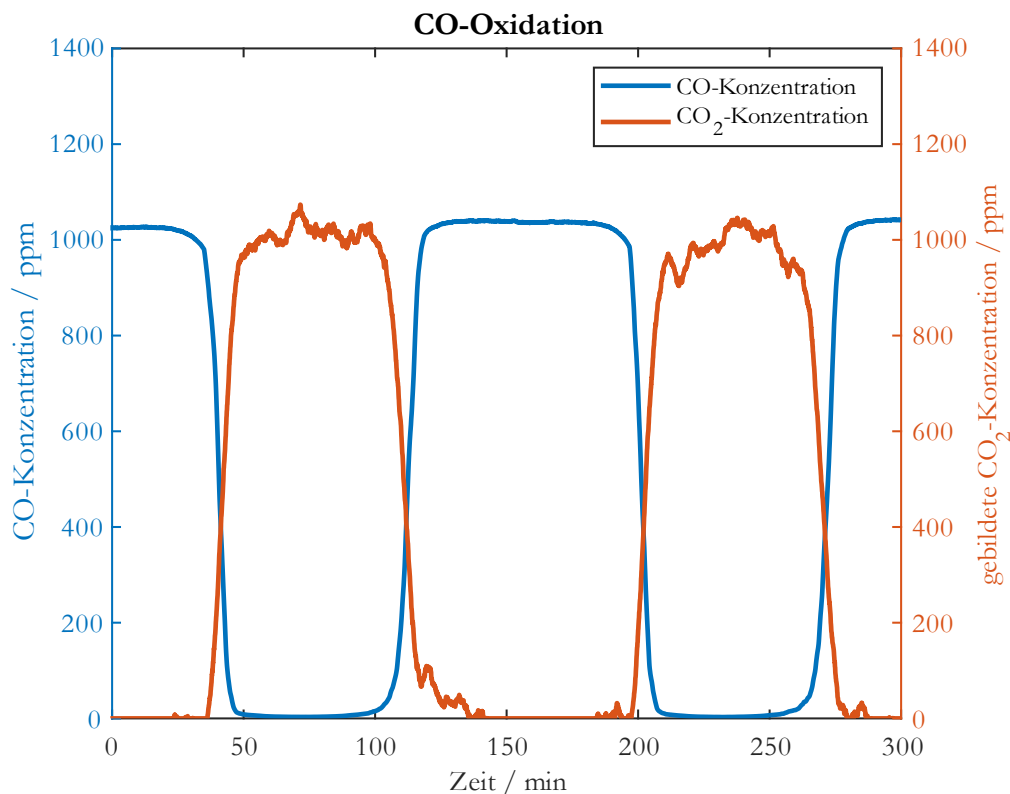


Abb. 4.14: CO- und CO₂-Konzentration über der Zeit für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit 3,5 h Abscheidendauer und unversinterten Nanopartikeln.

In Abb. 4.15 sind der CO-Umsatz und die Temperatur im Flachbettreaktor über der Zeit aufgetragen. Erkennbar ist hierbei, dass der Umsatz bei niedrigeren Temperaturen auf null sinkt, während bei höheren Temperaturen Vollumsatz erreicht wird. Dieses Ergebnis ist aufgrund der mit der Temperatur steigenden Gesamtreaktionsrate erwartungsgemäß (Daneshvar et al., 2017; Dubbe, Eigenberger, & Nieken, 2018).

Außerdem ist ein rapider Abfall bzw. Anstieg des Umsatzes bei Unter- bzw. Überschreitung einer gewissen Temperatur festzustellen.

Diese Phänomene werden als „light-off“ für den Anstieg und „light-out“ für den Abfall bezeichnet und können als Parameter der katalytischen Aktivität angesehen werden (Dubbe et al., 2017). Je niedriger die „light-off“-Temperatur eines Katalysators für die jeweilige Reaktion, desto höher die katalytische Aktivität.

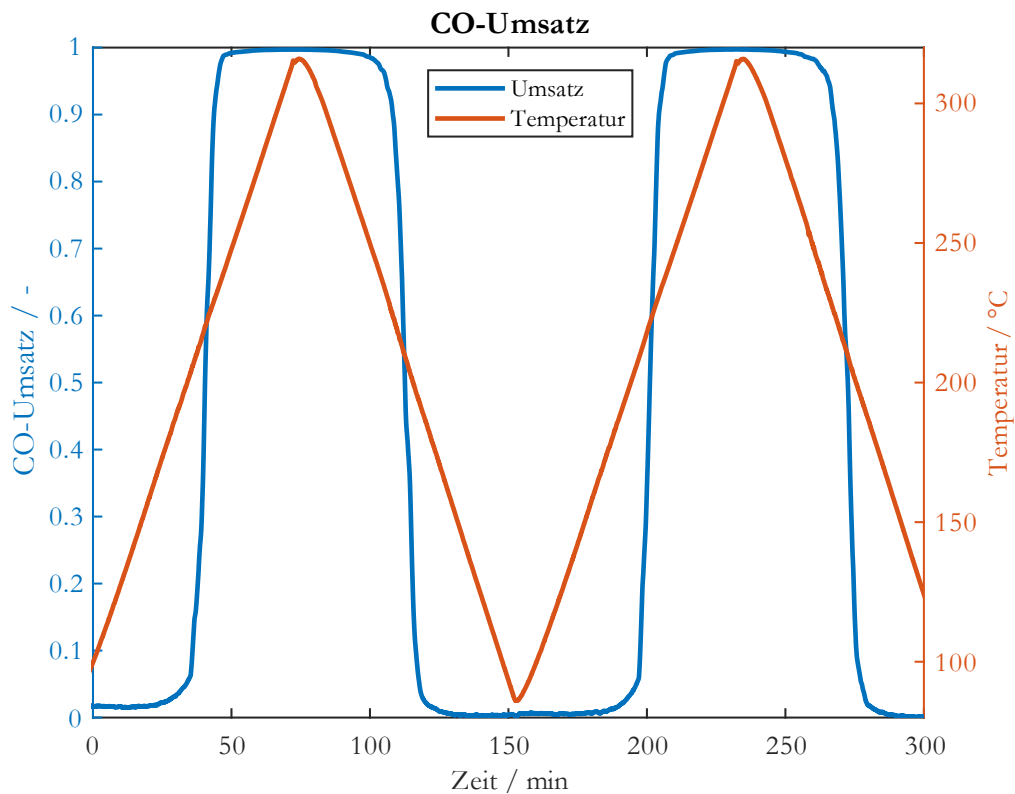


Abb. 4.15: CO-Umsatz und Temperatur über der Zeit für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit 3,5 h Abscheidendauer und unversinterten Nanopartikeln.

Weitere Experimente ergaben, dass die gezeigten Verläufe in Abb. 4.14 und Abb. 4.15 im Vergleich zu den anderen untersuchten Modellkatalysatoren ähnlich sind und daher im weiteren Verlauf ausschließlich die Interpretation der katalytischen Ergebnisse über die „light-off“-Temperatur erfolgt.

Zur detaillierteren Analyse der CO-Oxidation wird der CO-Umsatz über der Temperatur aufgetragen. Für den Pt/Pd-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidezeit von 3,5 h sind die Ergebnisse in Abb. 4.16 zu sehen.

Die Blindmessungen zeigten nur einen vernachlässigbar geringen Umsatz, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der CO-Umsatz durch den Modellkatalysator verursacht wird. Dies gilt für alle untersuchten Katalysatoren.

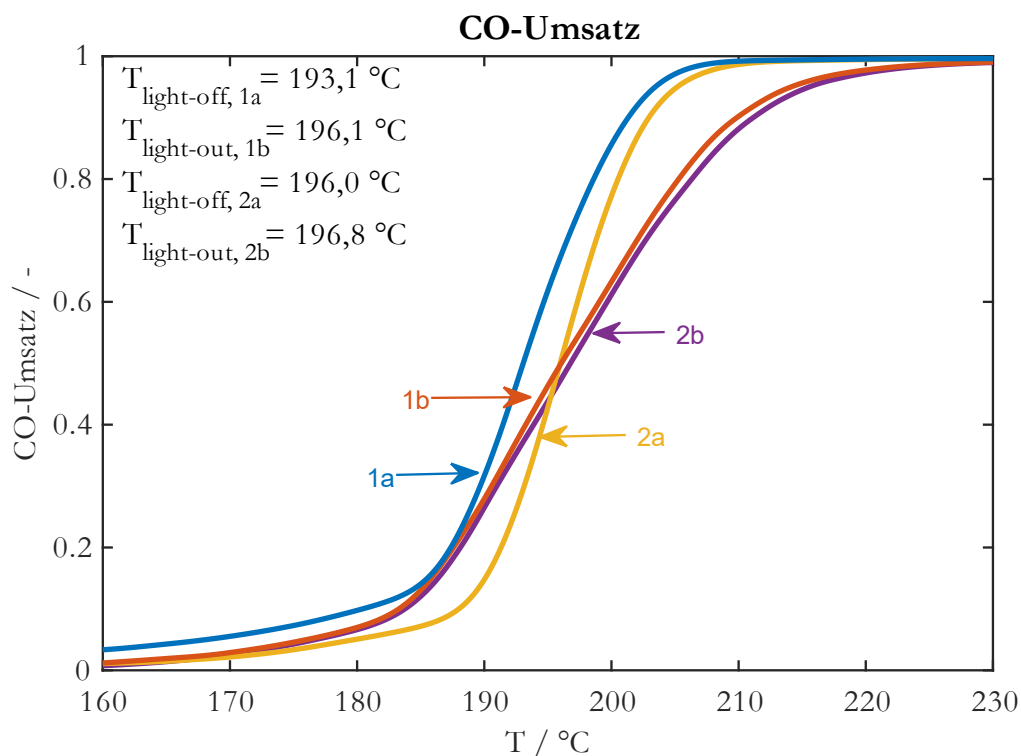


Abb. 4.16: CO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.

In Abb. 4.16 ist keine reguläre oder inverse Hysterese zu erkennen. Die flacheren light-out-Kurven können auf den Einfluss von oxidiertem Palladium zurückgeführt werden (Dubbe et al., 2016).

Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist eine Überlagerung von der CO-Vergiftung, die zu einer regulären Hysterese führt, und einer reversiblen Edelmetalloxidation, die eine inverse Hysterese bewirkt (Dubbe, Eigenberger & Nieken, 2016). Ein zweites Phänomen ist die erhöhte Aktivität der 1a-Kurve im Vergleich zur 2a-Kurve. Dies lässt sich durch den Oxidationszustand der Pt/Pd-Legierung erklären. Nach der Vorbehandlung mit Wasserstoff ist der Katalysator vollständig reduziert (1a). Während des Experiments wird Pt/Pd oxidiert. Die Oxidation verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



M bezeichnet hierbei die Pt/Pd-Spezies. Da die genaue Zusammensetzung der oxidierten Spezies schwer zu bestimmen ist, wird diese als *MO* bezeichnet (Dubbe et al., 2017; Hauff et al., 2012). Bei geringeren Umsätzen reduziert das CO partiell die Pt/Pd-Spezies (2a) nach:



Vor dem 1a-Zweig ist der Katalysator vollständig reduziert, während er vor dem 2a-Zweig nur teilweise reduziert ist (Dubbe et al., 2016). Die bereits berichtete höhere Aktivität hinsichtlich der CO-Oxidation im reduzierten Zustand wird durch dieses Ergebnis bestätigt (Zorn et al., 2011).

Im Vergleich zu unversinterten Nanopartikeln, zeigt der Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln ein ähnliches Verhalten. Es ist keine reguläre bzw. inverse Hysterese zu erkennen und die 1a-Kurve weist eine höhere Aktivität als die 2a-Kurve auf. Die light-off-Temperaturen sind leicht erhöht, was durch eine geringere Aktivität durch Oberflächenabnahme der versinterten Partikeln zu erklären ist (siehe Abb. 4.17).

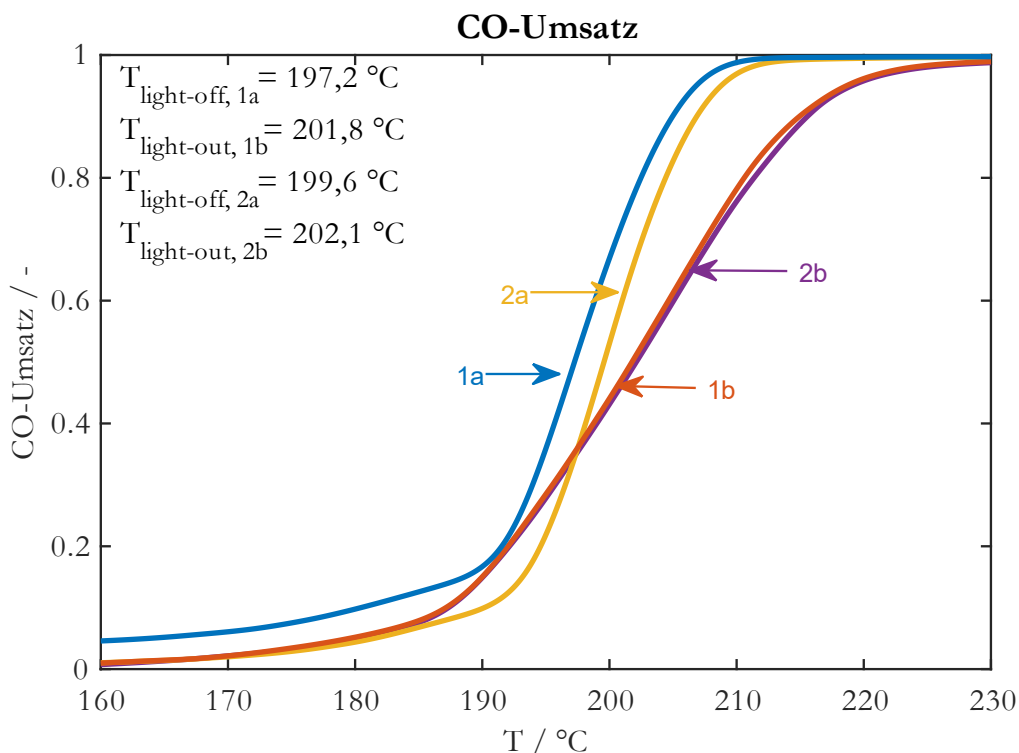


Abb. 4.17: CO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln (700 °C) und einer Abscheidedauer von 3,5 h.

In Abb. 4.18 sind die Umsatz-Temperatur-Kurven für den Modellkatalysator mit unversinterten Pt-Nanopartikeln dargestellt. Zu erkennen ist dabei eine reguläre Hysterese. Dies kann durch die CO-Vergiftung des Platins erklärt werden. Vor den a-Zweigen ist die Pt-Oberfläche mit CO bedeckt, sodass Sauerstoff kaum adsorbiert wird. Dies hemmt die Geschwindigkeit der Reaktion. Bei den b-Zweigen ist die Oberfläche zunächst mit Sauerstoff bedeckt, da aufgrund der hohen Umsätze weniger CO vorhanden ist. Dies führt zu einer höheren Aktivität der b-Kurven im Vergleich zu den a-Kurven, wodurch die Hysterese-Form entsteht (Eiswirth et al., 1990). Dieses Ergebnis deckt sich mit der Literatur (Dubbe et al., 2016). Des Weiteren ist auch hier eine höhere Aktivität des 1a-Zweigs gegenüber des 2a-Zweigs zu erkennen. Die oben genannte Erklärung beim Pt/Pd-Modellkatalysator gilt analog für Platin.

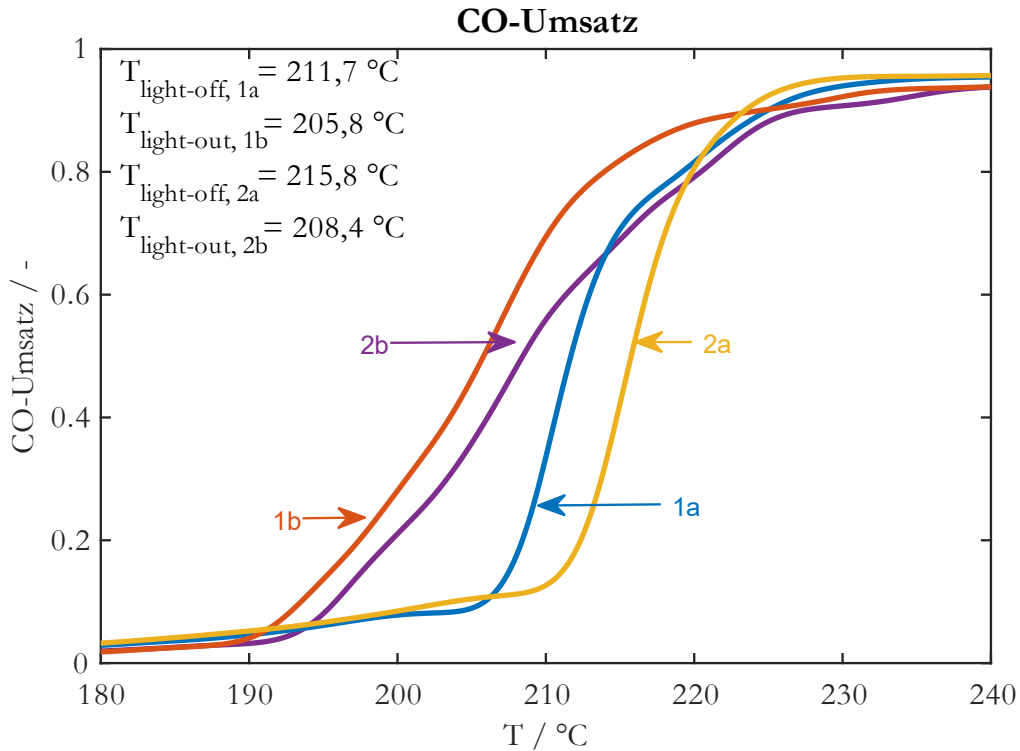


Abb. 4.18: CO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.

Im Falle des versinterten Pt-Modellkatalysators ist keine Hysterese mehr festzustellen (siehe Abb. 4.19). Bisher konnte noch keine plausible Erklärung für die flacheren light-out-Kurven gefunden werden, sodass dies weiterer Untersuchungen bedarf. Wie bei den Pt/Pd-Katalysatoren weisen auch hier die bereits versinterten Partikel aus oben genannten Gründen eine geringere Aktivität auf. Der Aktivitätsverlust ist hier aber deutlich größer im Vergleich zu den legierten Nanopartikeln, was mit der höheren thermischen Stabilität mit Zulegierung von Palladium erklärbar ist (Carrillo et al., 2017).

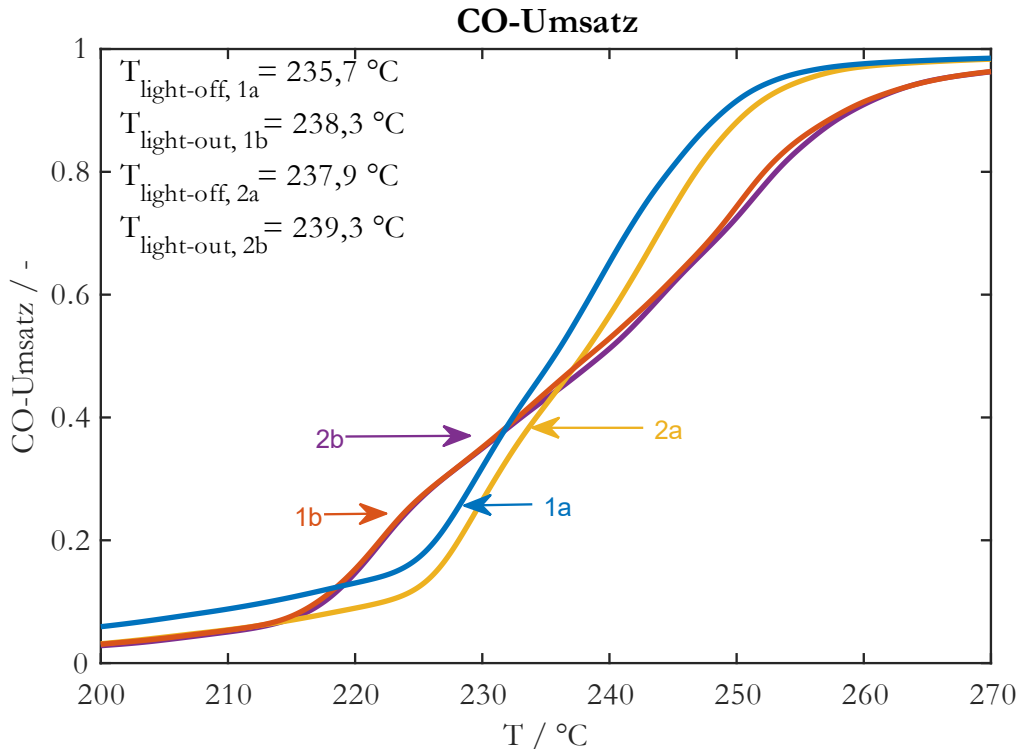


Abb. 4.19: CO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt-Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.

Zusammenfassend sind in Tabelle 4.3 die durchschnittlichen light-off-Temperaturen der untersuchten Modellkatalysatoren aufgelistet. Erkennbar ist dabei, dass die light-off-Temperaturen der Pt-Katalysatoren im Vergleich zu den Pt/Pd-Katalysatoren höher sind, also eine geringere Aktivität besitzen. Dies ist auf die höhere Aktivität von Platin/Palladium bei der CO-Oxidation zurückzuführen (Daneshvar et al., 2017). Außerdem sind bei bereits versinterten Partikeln die light-off-Temperaturen höher als bei unversinterten, unabhängig vom eingesetzten Material. Die Begründung dieses Aktivitätsverlusts durch das Sintern liegt in der Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche. Dadurch, dass verzweigte Agglomerate zu kompakten sphärischen Partikeln versintern (siehe Abb. 4.5), wird die Gesamtoberfläche reduziert. Hinzu kommen die Partikelverluste durch Thermophorese bei Benutzung des Rohrofens (vgl. Kapitel 4.1.1). Werden die berechneten light-off-Temperaturen aus Tabelle 4.3 mit Literaturwerten verglichen, fällt auf, dass letztere mit $130 \text{ °C} - 230 \text{ °C}$ für Platin und $105 \text{ °C} - 190 \text{ °C}$ für Platin/Palladium zum Teil deutlich unter den im Rahmen dieser Arbeit generierten Werte liegen.

Die obere Grenze der Temperaturen entspricht den selbst hergestellten Katalysatoren, die untere Grenze wurde durch kommerzielle Katalysatoren mit einer höheren Edelmetallbeladung von 80 g/ft^3 bestimmt (Daneshvar et al., 2017; Dubbe et al., 2017).

Dies ist auch der Grund, warum die light-off-Temperaturen aus Tabelle 4.3 sich im oberen Bereich der Literaturwerte befinden, während kommerzielle Katalysatoren eine weitaus höhere Aktivität aufweisen: Die abgeschätzte Edelmetallbeladung der Modellkatalysatoren ist ca. 20-fach niedriger im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren (siehe Kapitel 4.1.5). Entsprechend ist die aktive Oberfläche kleiner, was zu einer geringeren Aktivität führt.

Tabelle 4.3: Durchschnittliche light-off-Temperaturen der Modellkatalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Sintertemperaturen.

	Pt	Pt/Pd
RT	213,4 °C	194,3 °C
700 °C	239,7 °C	200,2 °C

Analog zu den Oxidationsexperimenten mit CO, wurde die NO-Oxidation untersucht. Die einzigen Unterschiede im experimentellen Ablauf waren die Feed-Zusammensetzung und Reaktionstemperaturen. Der Feed setzte sich aus 500 ppm NO und 3 % O₂ in N₂ zusammen. Die Rampentemperaturen bewegten sich zwischen 80 °C und 450 °C, sodass eine höhere Maximaltemperatur im Vergleich zu CO-Oxidation gewählt wurde. Der Grund für diese Wahl war die geringere Aktivität von Platin und Platin/Palladium bei der NO-Oxidation. Bei der CO-Oxidation kann ein Vollumsatz bei Temperaturen unter 300 °C erwartet werden, während bei der NO-Oxidation ein Gleichgewichtseinfluss bei höheren Temperaturen zu beobachten ist (Dubbe, Eigenberger & Nieken, 2016).

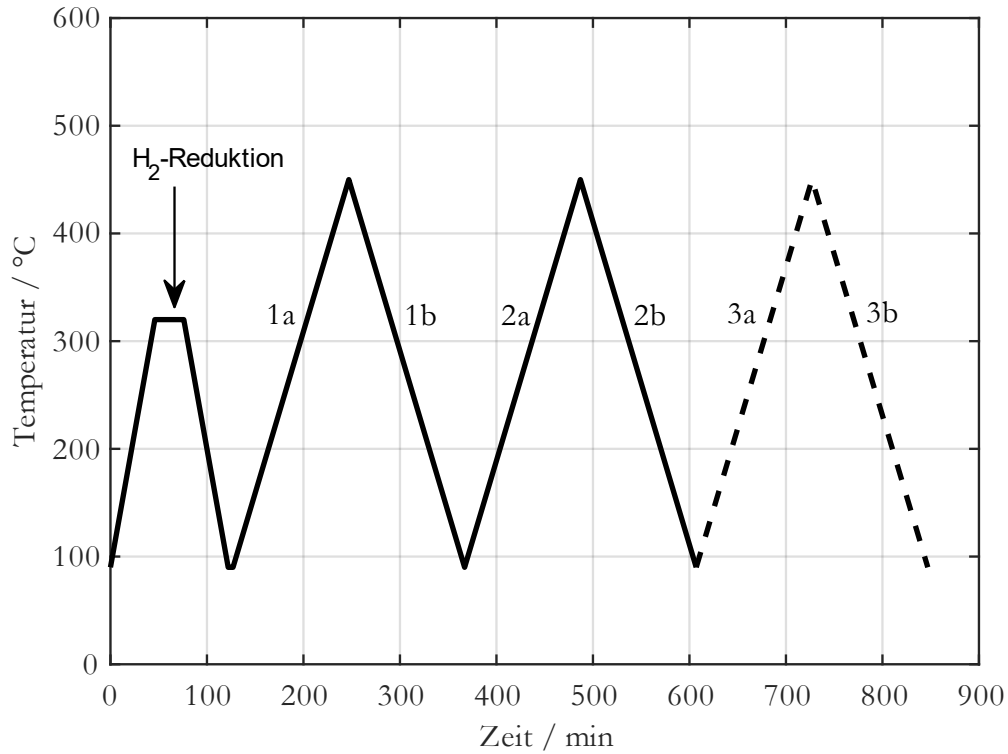
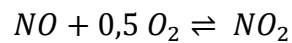


Abb. 4.20: Experimenteller Temperaturverlauf für die NO-Oxidation über der Zeit.

Wie auch bei den CO-Experimenten wurde zunächst die Edukt- (NO) und die Produktkonzentrationen (NO_2) über den zeitlichen Verlauf der Reaktion untersucht. Die NO- und NO_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit sind für einen unversinterten Pt/Pd-Modellkatalysator in Abb. 4.21 dargestellt. Die NO_2 -Konzentration nimmt in etwa im gleichen Maße zu, wenn die NO-Konzentration abnimmt, sodass die gesamte NO_x -Konzentration annähernd konstant bleibt. Dies belegt, dass NO gemäß folgender Reaktionsgleichung oxidiert:



4.5

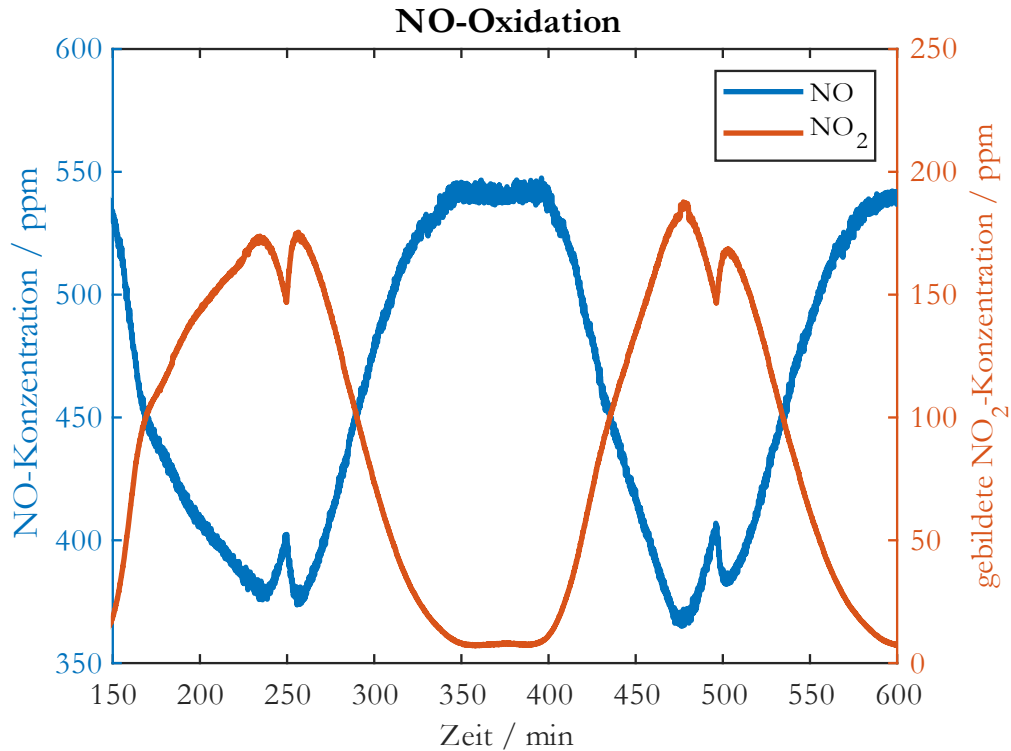


Abb. 4.21: NO- und NO₂-Konzentration über der Zeit für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit 3,5 h Abscheidendauer und unversinterten Nanopartikeln.

In Abb. 4.22 ist zu erkennen, dass der NO-Umsatz mit steigender Temperatur zunimmt. Das kann durch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen erklärt werden (Hauff et al., 2012). Bei niedrigen Temperaturen ist der Umsatz null, wohingegen bei höheren Temperaturen der Umsatz auf maximal 0,3 ansteigt. Dieser Verlauf wurde bei allen untersuchten Katalysatoren beobachtet. Somit wurde kein Vollumsatz erreicht. Dies impliziert eine geringere Aktivität der verwendeten Modellkatalysatoren für die NO-Oxidation im Vergleich zu CO-Oxidation, was auch durch verschiedene Veröffentlichungen bestätigt wird (Boubnov et al., 2012; Dubbe et al., 2017; Dubbe, Eigenberger & Nieken, 2016).

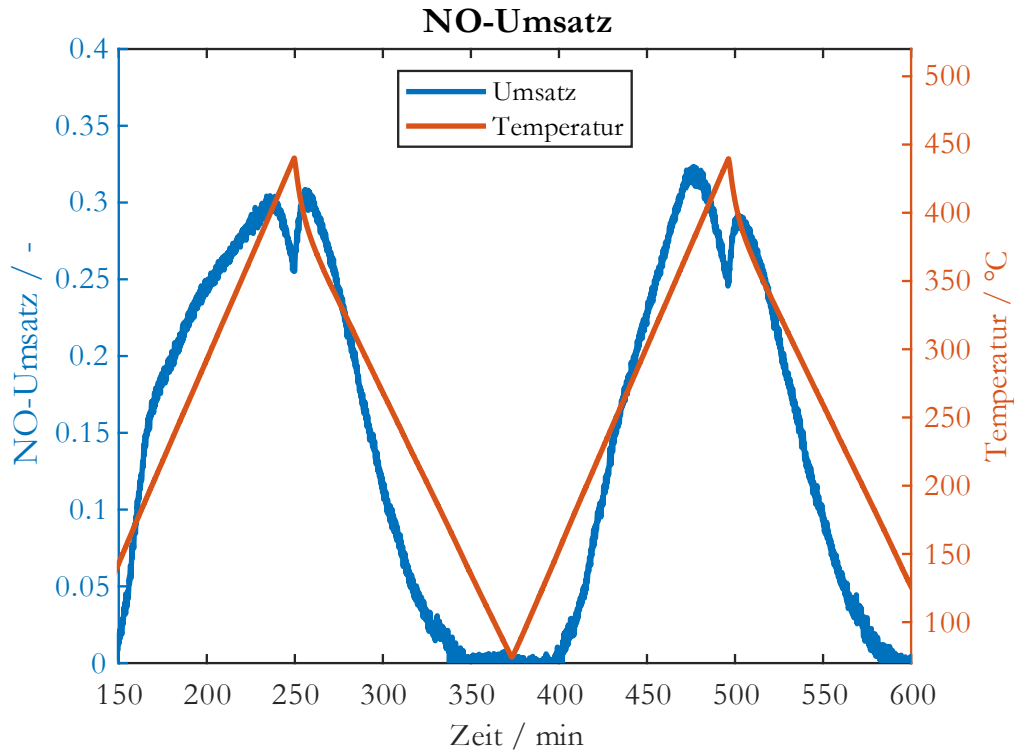


Abb. 4.22: NO-Umsatz und Temperatur über der Zeit für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit 3,5 h Abscheidendauer und unversinterten Nanopartikeln.

Des Weiteren ist ein lokales Minimum des Umsatzes bei höheren Temperaturen zu erkennen. Dies lässt sich durch Auftragen der theoretischen Gleichgewichtsdaten für die NO-Oxidation erklären. Der experimentelle Umsatz und der Gleichgewichtsumsatz konvergieren bei hohen Temperaturen, sodass das chemische Gleichgewicht den Umsatz bei hohen Temperaturen begrenzt. Diese Beobachtung wurde schon bei Untersuchungen der NO-Oxidation an DOC beschreiben (Boubnov et al., 2012; Dubbe, Eigenberger & Nieken, 2016; Hauff et al., 2012; Hauptmann et al., 2009). Die Blindmessungen zeigten auch hier einen vernachlässigbar kleinen Umsatz, sodass der NO-Umsatz ausschließlich auf den eingesetzten Modellkatalysator zurückzuführen ist. Wie bei der CO-Oxidation wurde auch für die NO-Oxidation für alle untersuchten Katalysatoren ein ähnlicher Verlauf, wie in Abb. 4.21 und Abb. 4.22 dargestellt, beobachtet.

Abb. 4.23 zeigt die Untersuchung eines unversinterten Pt/Pd-Modellkatalysators in einem Umsatz-Temperatur-Diagramm. Dabei ist eine inverse Hysterese zu erkennen. Dieses Phänomen wird durch die reversible Edelmetalloxidation erklärt (Hauptmann et al., 2009). Während des Experiments wird Pt/Pd durch O_2 und NO_2 oxidiert:



Bei niedrigen Umsätzen, entsprechend hohen NO-Konzentrationen, wird die Pt/Pd-Legierung teilweise durch NO reduziert (Hauff et al., 2012):



Somit wird die Pt/Pd-Legierung vor den a-Zweigen teilweise reduziert und vor den b-Zweigen oxidiert (Hauptmann et al., 2009). Mit der Annahme, dass die Aktivität des Katalysators im reduzierten Zustand höher ist, kann die höhere Aktivität der a-Zweige und damit auch die Form der Hysterese erklärt werden. Das Ergebnis der erhöhten Aktivität der reduzierten Pt/Pd-Spezies bei der NO-Oxidation wird auch durch Veröffentlichungen unterstützt (Hauff et al., 2012; Hauptmann et al., 2009). Zudem ist zu sehen, dass die 1a-Kurve bis zu einer bestimmten Temperatur eine höhere Aktivität als die 2a-Kurve aufweist. Die Erklärung hierfür kann analog von der CO-Oxidation übernommen werden: Die Vorbehandlung reduziert den Katalysator vollständig, während vor dem 2a-Zweig nur eine Teilreduzierung durch das NO im Feed stattfindet. Dies macht sich durch eine geringere Aktivität bemerkbar (Hauff et al., 2012). Ein weiteres Phänomen konnte in Abb. 4.23 beobachtet werden: Das Aktivitätsmaximum der 2a-Kurve liegt höher als das der 1a-Kurve. Dies deutet darauf hin, dass es einen weiteren Prozess mit einer größeren Zeitkonstante gibt, der die reversible Edelmetalloxidation überlagert. Über diesen Effekt wurde bereits berichtet (Dubbe, Eigenberger & Nieken, 2018).

Bisher konnte dieser Effekt nicht vollständig erklärt werden. Eine Möglichkeit ist die Veränderung der Partikelmorphologie während des Experiments (Dubbe, Eigenberger & Nieken, 2018).

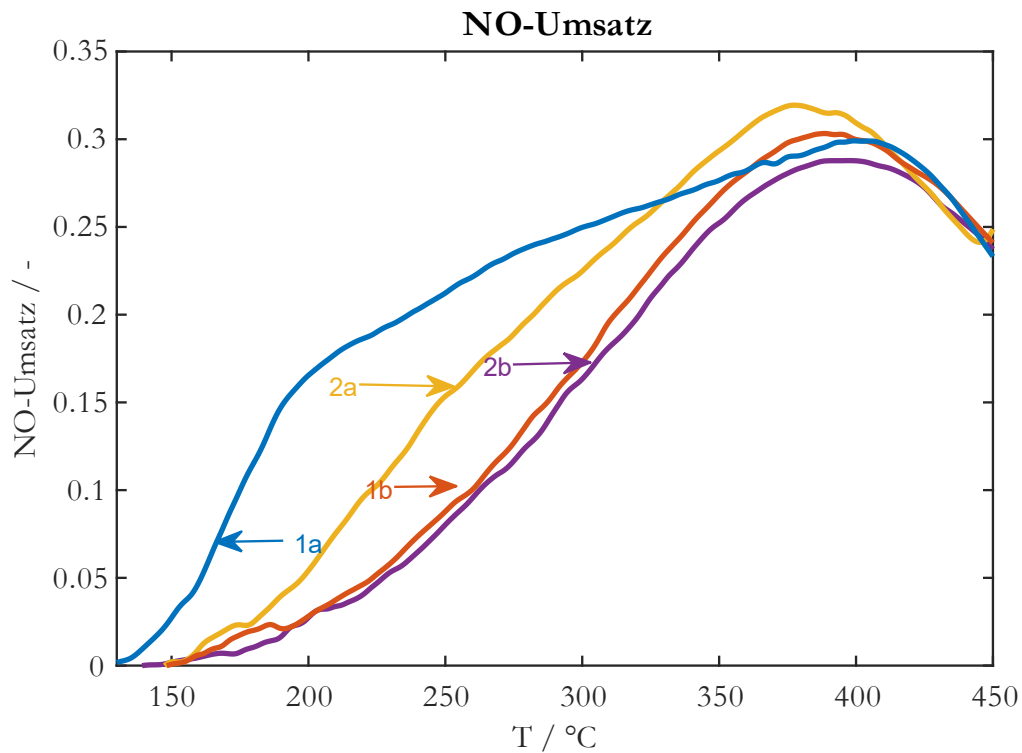


Abb. 4.23: NO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.

Der versinterte Pt/Pd-Modellkatalysator zeigt fast das gleiche Verhalten. Die oben beschriebenen Phänomene, die inverse Hysterese, die höhere Aktivität der 1a-Kurve und das höhere Aktivitätsmaximum der 2a-Kurve, konnten in diesem Fall beobachtet werden (siehe Abb. 4.24).

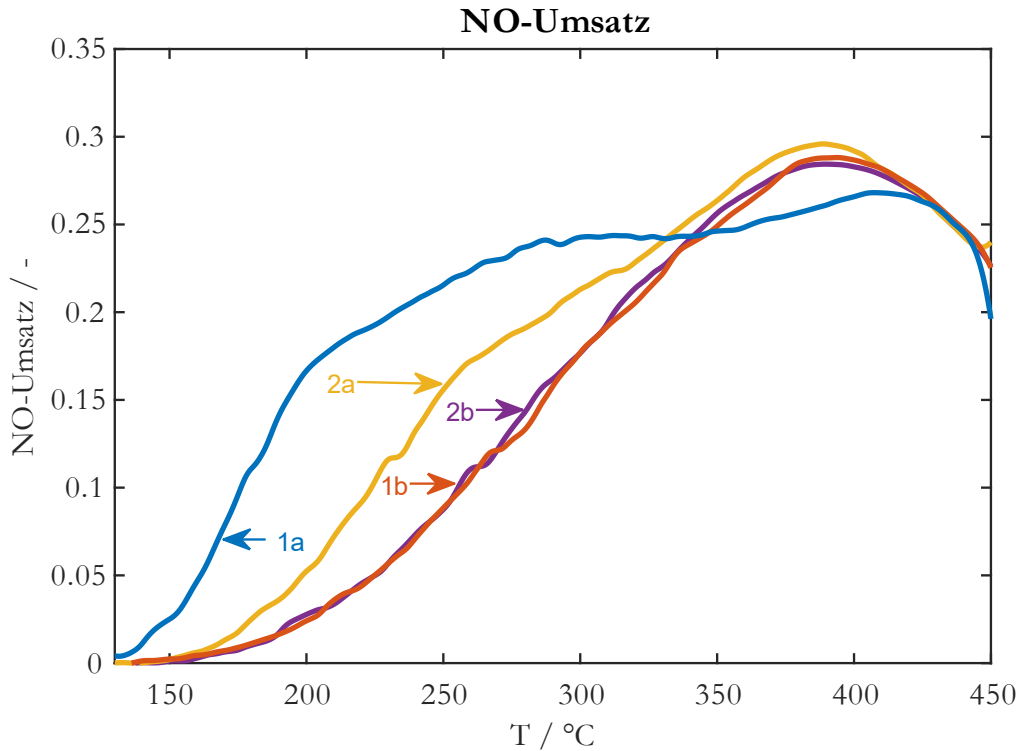


Abb. 4.24: NO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.

Wie beim bereits gezeigten Pt/Pd-Katalysator, ist auch beim Pt-Katalysator eine inverse Hysterese zu erkennen (siehe Abb. 4.25). Dies kann ebenfalls durch die reversible Edelmetalloxidation erklärt werden. Das Platin wird bei höheren Temperaturen durch O_2 und NO_2 oxidiert und bei niedrigen Temperaturen durch NO reduziert. Im reduzierten Zustand besitzt die Pt-Spezies eine höhere Aktivität als im oxidierten Zustand (Hauff et al., 2012). Im Vergleich zwischen dem 1a- und dem 2a-Zweig sind kaum Unterschiede festzustellen. Eine mögliche Erklärung ist, dass Pt bei niedrigen Temperaturen fast vollständig reduziert wird, während bei Pt/Pd nur eine Teilreduzierung stattfindet. Es sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich, um diese Erklärung zu verifizieren.

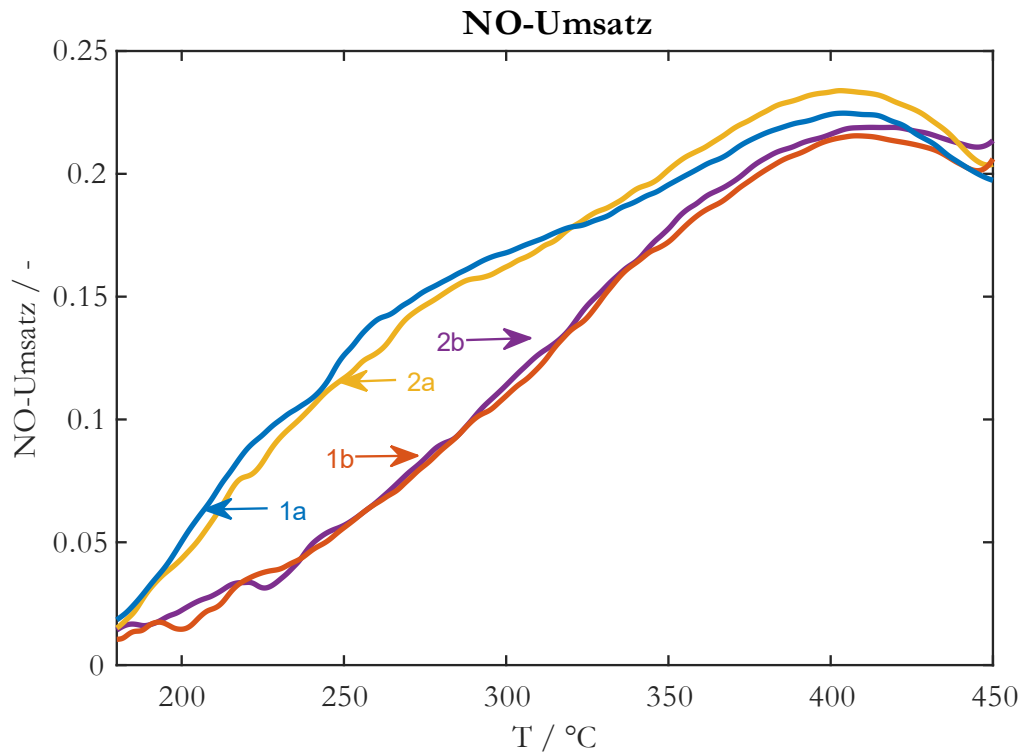


Abb. 4.25: NO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.

Im Falle des versinterten Pt-Katalysators wurden ähnliche Ergebnisse erzielt (siehe Abb. 4.26). Diese oben beschriebenen Phänomene des unversinterten Pt-Katalysators wurden auch beim versinterten beobachtet, sodass von einem gleichen Verhalten der Pt-Katalysatoren hinsichtlich der NO-Oxidation ausgegangen werden kann.

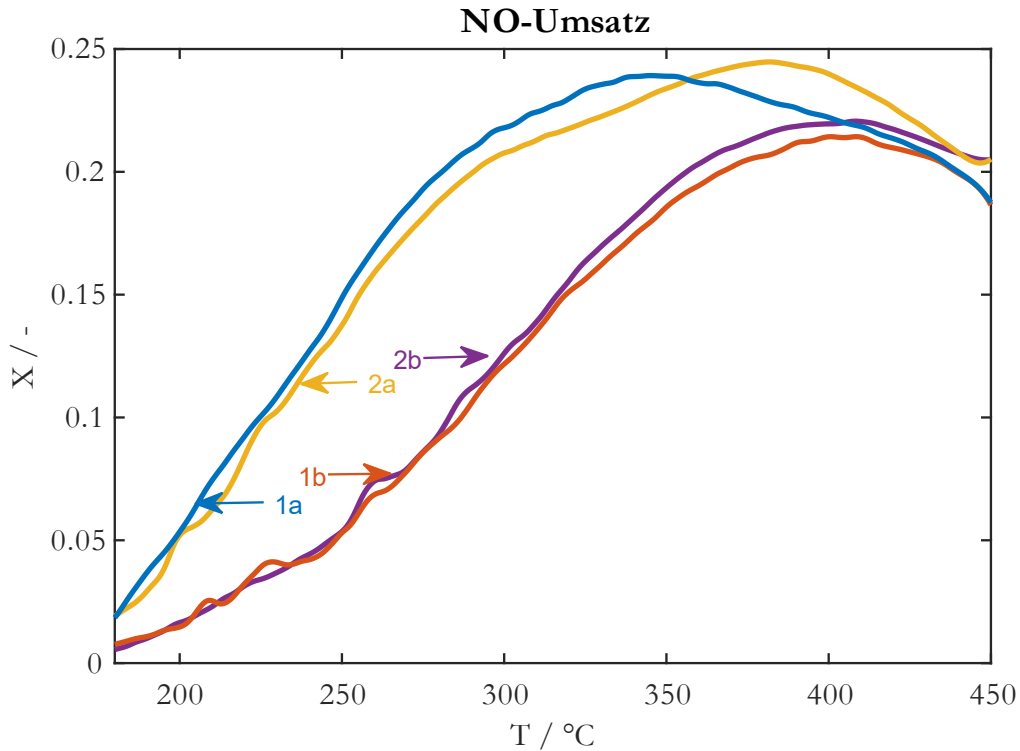


Abb. 4.26: NO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt-Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.

Da mit keiner Konfiguration eine light-off-Temperatur bestimmt werden konnte, wird für die Bewertung der Modellkatalysatoren hinsichtlich der NO-Oxidation der Maximalumsatz verwendet, um eine Vergleichbarkeit herstellen zu können. Tabelle 4.4 zeigt die durchschnittlichen Maximalumsätze für unterschiedliche Katalysatormaterialien und Sintertemperaturen. Folgende Schlüsse können daraus gezogen werden: Wie schon bei der CO-Oxidation ist auch bei der NO-Oxidation die Aktivität von versinterten Partikeln im Vergleich zu unversinterten reduziert, was auf eine Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche zurückzuführen ist. Dennoch ist die Aktivitätsminderung deutlich geringer als bei der CO-Oxidation, was durch die kleineren Umsätze begründet werden kann, die Aussagen über geringe Aktivitätsänderungen erschweren. Des Weiteren ist eine höhere Aktivität für Pt/Pd ermittelt worden. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da in der Literatur geringere Aktivitäten von Pt/Pd bei der NO-Oxidation angegeben werden (Dubbe et al., 2017, Dubbe, Eigenberger & Nieken 2018). Bisher konnte hierfür keine plausible Erklärung gefunden werden, wodurch in diesem Bereich weitere Untersuchungen erforderlich sind.

Zudem sind die Ergebnisse aus Tabelle 4.4 deutlich geringer als die Literaturwerte, die zwischen 50 % und 80 % liegen (Dubbe et al., 2017). Wie bereits oben beschrieben ist auch in diesem Fall die Edelmetallbeladung deutlich kleiner als die in der Literatur verwendete (80 g/ft³). Dies führt zu einer geringeren Aktivität, wodurch Vergleiche mit der Literatur erschwert werden.

Tabelle 4.4: Durchschnittliche Maximalaktivitäten der Modellkatalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Sintertemperaturen.

	Pt	Pt/Pd
RT	0,25	0,33
700 °C	0,24	0,31

Zusammenfassend konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Generierung von Modellkatalysatoren mit hoch kontrolliert erzeugten Pt/Pd-Nanopartikeln möglich ist. Alle Untersuchungen zur Partikelzusammensetzung weisen darauf hin, dass diese der Elektrodenzusammensetzung entspricht. Somit konnten Modellkatalysatoren mit definierter Morphologie und Zusammensetzung hergestellt werden. Mittels der vorgestellten Methodik war es möglich charakteristische Reaktionsphänomene der Oxidationsreaktionen der Abgasnachbehandlung zu identifizieren. Auf Grundlage dieser Ergebnisse können weitere Vertiefungen in der DOC-Forschung erfolgen.

Im nächsten Kapitel wird das Kupfer/Nickel-System hinsichtlich Partikelzusammensetzung, -morphologie und katalytischer Aktivität näher erläutert.

4.2 Kupfer/Nickel-Partikel

4.2.1 Untersuchung des thermischen Verhaltens

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Kupfer/Nickel-Partikel wurde zunächst die Abhängigkeit der PGV vom Ausgangsmaterial und der Rohrofentemperatur analysiert. Ferner wurde mittels TEM die Änderung der Partikelmorphologie mit steigender Temperatur eruiert. Das Ziel dieser Analysemethoden war festzustellen, inwiefern sich charakteristische Merkmale der Reinmetalle in der PGV bzw. in TEM-Aufnahmen bei Verwendung von legierten Ausgangsmaterialien wiederfinden lassen. Somit sollten erste Rückschlüsse auf die Partikelzusammensetzung gezogen werden. Als Elektrodenmaterialien wurden neben monometallischem Kupfer und Nickel auch Legierungen im Verhältnis 25:75 at-%, 50:50 at-% und 75:25 at-% eingesetzt. Die Rohrofentemperatur wurde zwischen Raumtemperatur und 1000 °C variiert.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der oben beschriebenen Untersuchungen dargestellt, wobei die Versuchsbedingungen mit $\dot{V}_{N_2} = 2 \text{ L/min}$ und $I = 1,5 \text{ mA}$ konstant gehalten wurden.

Mit steigender Rohrofentemperatur ist eine Verschiebung des Konzentrationspeaks der PGV zu kleineren Partikelgrößen bei allen untersuchten Materialien zu erkennen. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 erläutert, resultiert die Abnahme der Partikelgröße aus Umformungs- und Sinterprozessen der Partikel. Dadurch sintern Agglomerate zu kompakten sphärischen Partikeln bei erhöhter Temperatur. Kupfer weist eine stetige Veränderung der PGV mit steigender Temperatur auf, wobei ein Sprung von 200 °C auf 400 °C zu sehen ist (siehe Abb. 4.27). So ist zu erkennen, dass der Peak der PGV bei Raumtemperatur ca. 84 nm beträgt und mit steigender Temperatur bis auf 15 nm verschoben wird. Diese Temperaturabhängigkeit kann durch die Änderung der Schmelztemperatur mit sinkender Partikelgröße erklärt werden. Mott et al. zeigten in einem theoretischen Modell, dass die Schmelztemperatur im relevanten Primärpartikelgrößenbereich von 4 – 6 nm auf bis zu 700 K absinken kann (Mott et al., 2007). Dies kann zu einer erhöhten Sinterkinetik und Verdampfungsrate führen, wodurch die PGV bei jeder Temperaturänderung erkennbar beeinflusst wird.

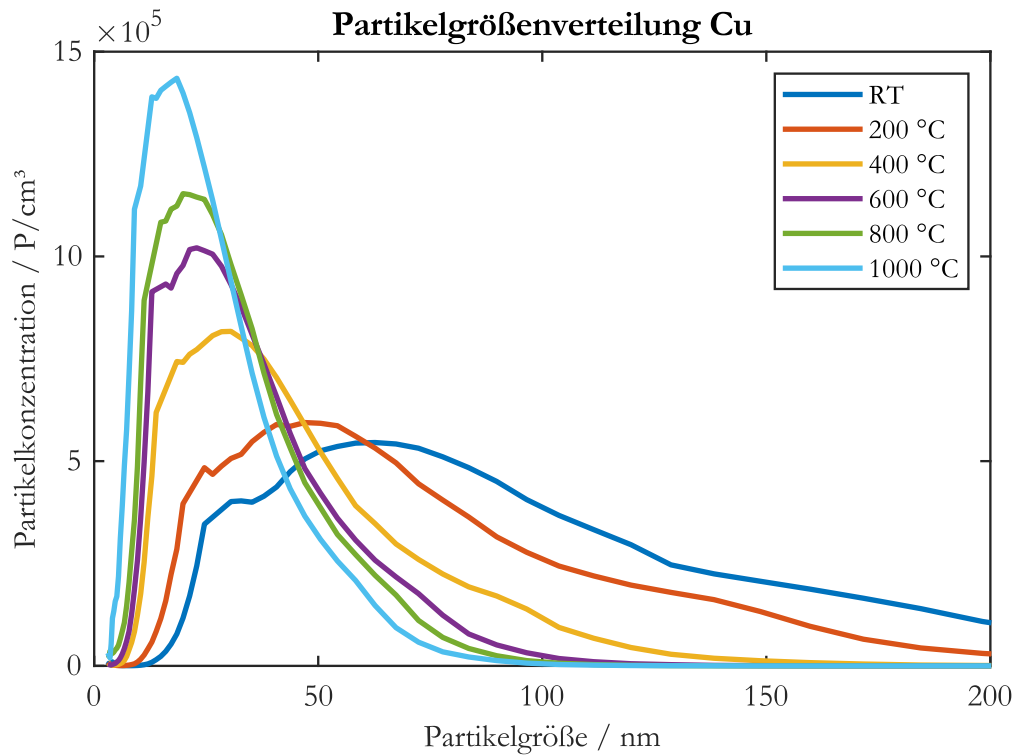


Abb. 4.27: Partikelgrößenverteilung von Kupfer in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.

Für Nickel zeigt die PGV bis 400 °C Rohrofentemperatur keine bis wenige Veränderungen, sodass der Peak bei ca. 84 nm verharrt. Ab 600 °C verschiebt sich der Peak zu kleineren Partikelgrößen, wobei bei 800 °C ein größerer Sprung erkennbar ist, bis zu etwa 33 nm. Nickel weist eine deutlich höhere thermische Stabilität, selbst auf der Nanoskala, im Vergleich zu Kupfer auf (Sundaram et al., 2014). Dies führt dazu, dass die Agglomerate erst bei höheren Temperaturen anfangen zu kompakteren Partikeln zu sintern und die PGV bis ca. 600 °C stabil bleibt (siehe Abb. 4.28).

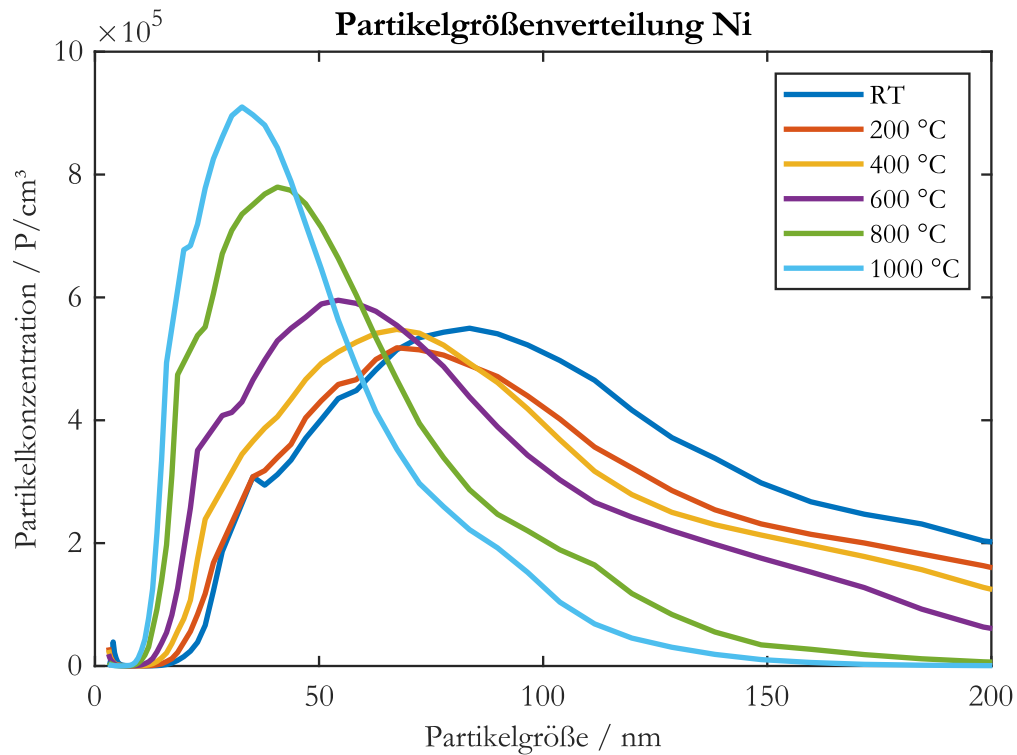


Abb. 4.28: Partikelgrößenverteilung von Nickel in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.

Bei der Untersuchung der PGV für die 50:50-Legierung zeigte sich, dass die oben beschriebenen monometallischen Merkmale wiederzufinden sind. Zwischen Raumtemperatur und 400 °C ist eine kontinuierliche, aber deutlich kleinere Veränderung im Vergleich zu Kupfer, zu erkennen. Bei 600 °C macht die PGV einen Sprung zu kleineren Partikelgrößen, bei weiterer Temperaturerhöhung verschiebt sich die PGV langsamer. Die Peakgröße ändert sich dabei von ca. 84 nm bei Raumtemperatur auf 28 nm bei 1000 °C (siehe Abb. 4.29).

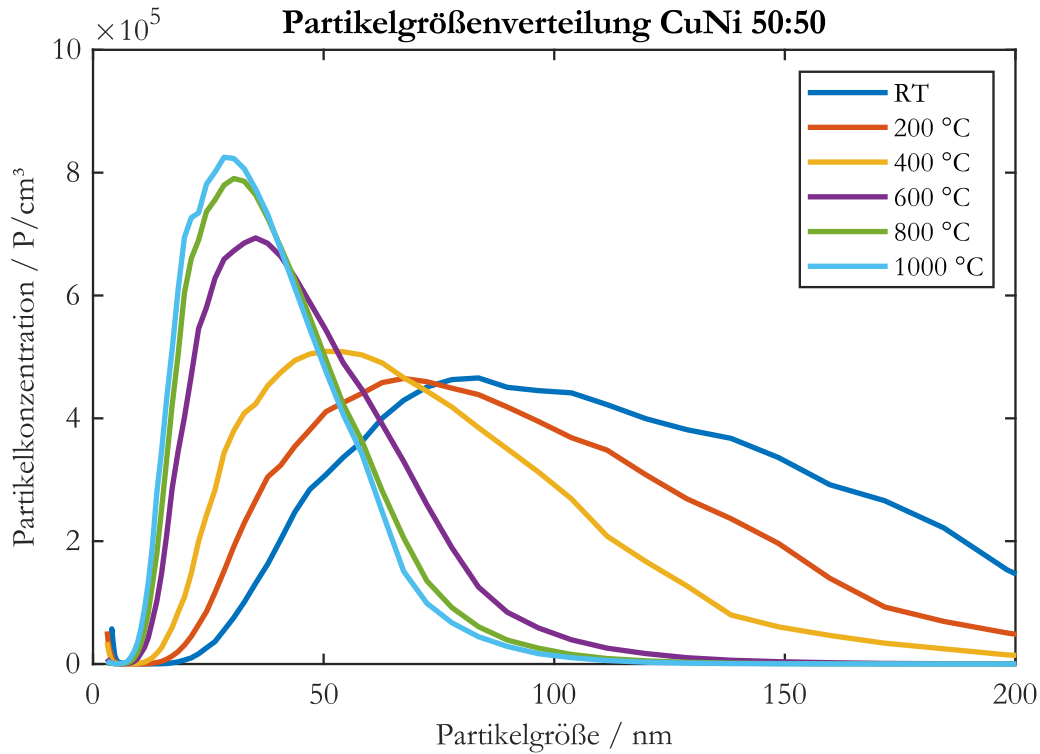


Abb. 4.29: Partikelgrößenverteilung der 50:50 Kupfer/Nickel-Legierung in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.

Somit konnte gezeigt werden, dass das thermische Verhalten der Legierung charakteristische Merkmale sowohl von monometallischem Nickel als auch von monometallischem Kupfer aufweist. Für Kupfer/Nickel-Legierungen kann die PGV als Charakterisierungsmethode verwendet werden, da Nickel und Kupfer ein deutlich unterschiedliches Verhalten bei erhöhten Temperaturen zeigen. Dies ist z. B. für Platin/Palladium-Legierungen nicht möglich, aufgrund des ähnlichen thermischen Verhaltens der Monometalle (siehe Kapitel 4.1.1).

Die präsentierten Ergebnisse könnten ein Indiz auf eine nanoskalige Cu/Ni-Legierung sein, worauf im weiteren Verlauf näher eingegangen werden soll.

In Abb. 4.30 sind die Modalpartikelgrößen von Nickel, Kupfer und der 50:50-Legierung in Abhängig der Rohrofentemperatur aufgezeigt. Zu sehen ist, dass der Modalwerte der 50:50-Legierung zwischen denen der Reinmetalle liegt.

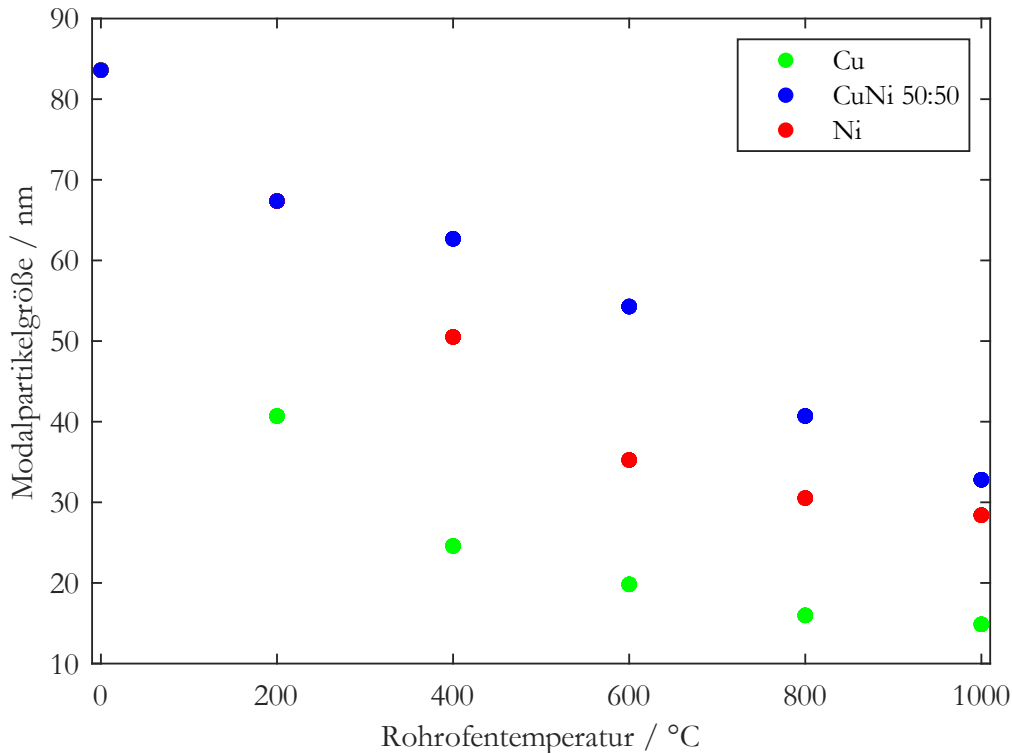


Abb. 4.30: Modalpartikelgröße von Kupfer, Nickel und der 50:50-Legierung in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.

Zur Untersuchung der Partikelmorphologie von Kupfer, Nickel und den genannten Legierungen wurden generierte Nanopartikel bei verschiedenen Rohrofentemperaturen auf TEM-Probenträgern mittels Impaktion abgeschieden und analysiert. Hierbei sollte der Einfluss der Temperatur, von Raumtemperatur bis 1000 °C, auf die generierten Partikel bestimmt werden. Im Vergleich von monometallischem Kupfer und Nickel werden in Abb. 4.31 unterschiedliche Sinterverhalten deutlich: Zunächst liegen beide Materialien bei Raumtemperatur als verzweigte Agglomerate vor, wobei die Primärpartikelgröße von Kupfer ca. 2 nm größer ist als von Nickel. Dies kann mit der geringeren Schmelz- bzw. Sintertemperatur von Kupfer begründet werden (Muntean et al., 2016). Bei 600 °C Rohrofentemperatur wird der Unterschied in der Sinterkinetik deutlich. Für Kupfer sind versinterte bzw. teilweise versinterte Partikel zu sehen, während für Nickel weiterhin Agglomerate vorherrschen. Diese Beobachtungen können auch für 1000 °C gemacht werden. Bei Kupfer scheint der Sinterprozess abgeschlossen zu sein, da fast ausschließlich vollversinterte und sphärische Partikel zu sehen sind. Die untersuchten Nickelpartikel hingegen sind bei diesen Temperaturen teilversintert und weiterhin verzweigt (siehe Abb. 4.31).

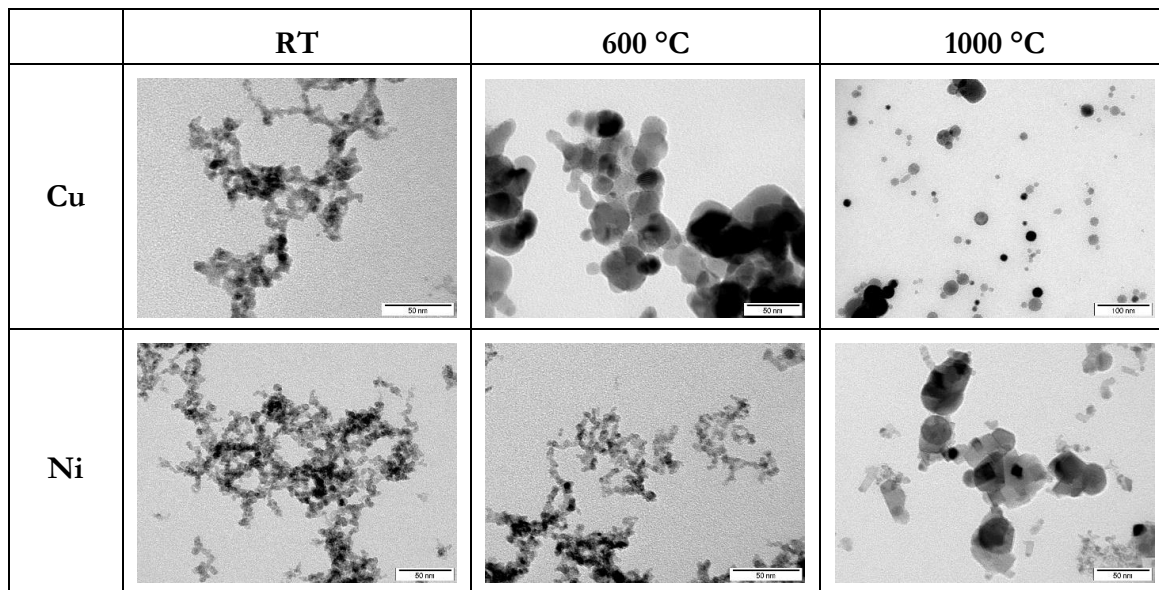


Abb. 4.31: TEM-Aufnahmen von generierten Cu- und Ni-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Rohrofentemperaturen.

Die TEM-Aufnahmen der Legierungen zeigten, dass die kupferreiche Legierung ein ähnliches Sinterverhalten wie Kupfer besitzt, wohingegen die nickelreiche Legierung sich eher wie Nickel verhält (siehe Abb. 4.32). Der startende Sinterprozess der kupferreichen Legierung ist bei 600 °C zu erkennen, während teilweise vollversinterte Partikel bei 1000 °C vorhanden sind. Für die nickelreiche Legierung waren, ähnlich wie bei Nickel, fast ausschließlich Agglomerate bei 600 °C Rohrofentemperatur zu erkennen. Auffällig ist hierbei, dass bei 1000 °C quader- und würfelförmige Partikel beobachtet wurden. Dieses Phänomen wurde für die nickelreiche und 50:50-Legierung festgestellt (siehe Abb. 4.33). Eine mögliche Erklärung für diese nicht-sphärischen Strukturen ist die Bildung von Nickeloxid. Koga & Hirasawa untersuchten die thermische Oxidation von Nickel-Edelmetall-Legierungen. Abhängig von den Oxidationsbedingungen bildeten die legierten Nanopartikel kubische und quaderförmige Partikel. Der Grund dafür könnte das Aufbrechen der Nickeloxidoberflächen bei höheren Temperaturen (> 900 °C) sein, das zu diesen nicht kugelförmigen Strukturen führte (Koga & Hirasawa, 2015). In diesem Fall kann die Oxidation der legierten Nanopartikel durch Verunreinigungen des Trägergases verursacht werden.

Es wurde in der Literatur bereits berichtet, dass selbst in Stickstoff mit einer Reinheit von 6.0 (O_2 -Konzentration $< 0,5$ ppm) Oxidation verschiedener Metalle auftreten kann (Hallberg et al., 2018). Für Stickstoff mit der Reinheit 5.0, das hier als Trägergas verwendet wurde, liegt die Sauerstoffkonzentration bei < 3 ppm.

Daher könnten die TEM-Aufnahmen der bimetallic Partikel darauf hinweisen, dass die Sauerstoffkonzentration im Trägergas hoch genug ist, um die Partikel bzw. zumindest die Partikeloberfläche zu oxidieren.

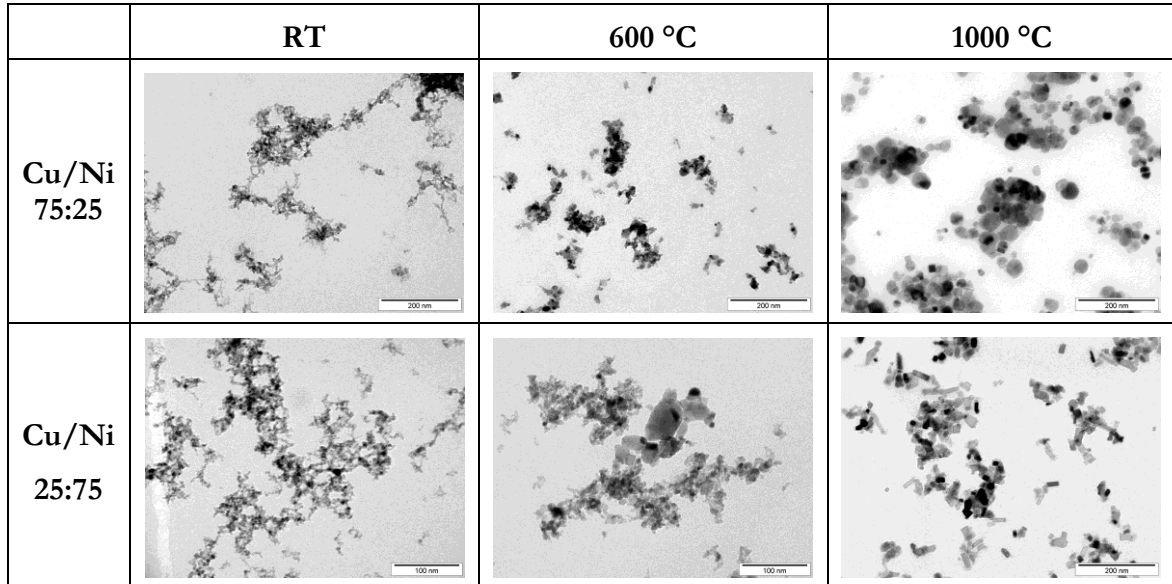


Abb. 4.32: TEM-Aufnahmen von Cu/Ni-legierten Nanopartikeln bei unterschiedlichen Rohroftemperaturen.

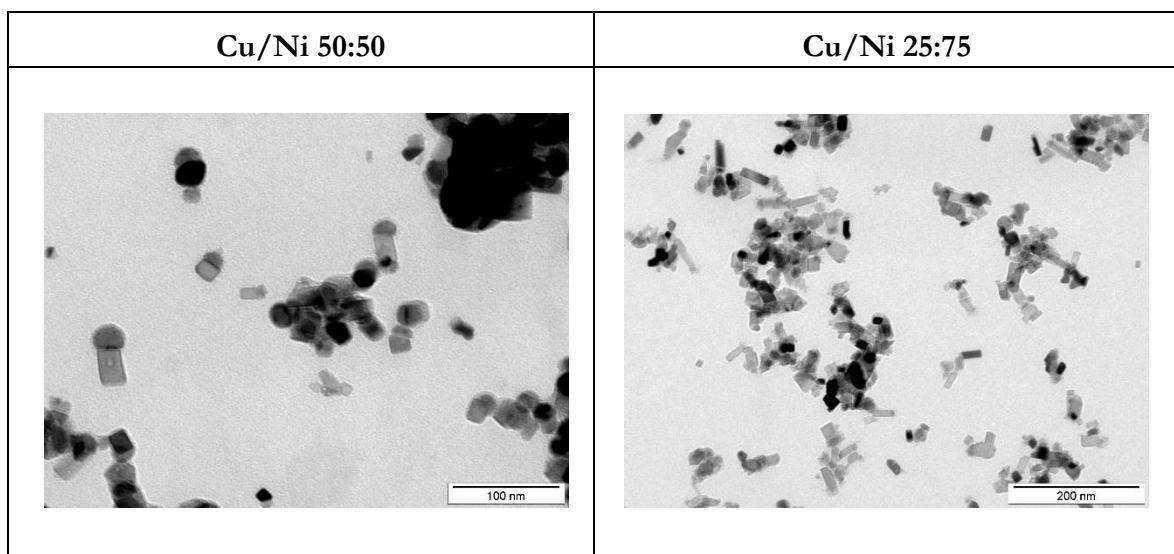


Abb. 4.33: TEM-Aufnahmen von Cu/Ni-legierten Nanopartikeln bei 1000 °C.

Aufgrund der Hinweise auf eine nanoskalige Legierung durch die gezeigten Ergebnisse, soll im nächsten Kapitel die Partikelzusammensetzung der legierten Cu/Ni-Nanopartikel näher diskutiert werden.

4.2.2 Partikelzusammensetzung

In diesem Kapitel soll die Zusammensetzung von gemischten Kupfer-Nickel-Nanopartikel untersucht werden. Wie schon Kapitel 4.1.3 gezeigt hat, weisen verschiedene Studien darauf hin, dass die Elektrodenzusammensetzung der Partikelzusammensetzung entsprechen könnte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dafür mehrere Charakterisierungsmethoden angewandt, um die Zusammensetzung möglichst genau bestimmen zu können.

EDX

Zur Analyse der Zusammensetzung von bimetallicen Nanopartikeln wurden zunächst EDX-Messungen durchgeführt. Dabei wurden sowohl bereits legierte Elektroden als auch jeweils eine monometallische Kupfer- und Nickelelektrode verwendet. Die Messungen wurden für Partikelabscheidungen bei Raumtemperatur und bei 700 °C bewerkstelligt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.34 präsentiert. Nicht alle Messungen stimmten mit der Zusammensetzung der legierten Elektroden überein. Die Abweichungen betragen für die Raumtemperatur-Proben bis zu 60 %, für die 700-°C-Proben bis zu 130 %. Eine Erklärung hierfür könnte die zu geringe Beschleunigungsspannung bei der EDX-Messung sein. Die Genauigkeit von EDX-Messungen ist unter anderem von der Beschleunigungsspannung abhängig. Je höher diese ist, desto höher die Auflösung zur besseren Quantifizierung der Elemente. Ist die Beschleunigungsspannung zu niedrig, kommt es zu einer Überlappung der Spektren, sodass die Quantifizierung der Elemente ungenau werden kann (Statham, 2002). Die charakteristischen Röntgenstrahlungen von Kupfer und Nickel liegen nahe beieinander. Für Nickel beträgt das $K\beta/K\alpha$ -Intensitätsverhältnis 0,141 und für Kupfer 0,137 (Cevik et al., 2005), wodurch eine hohe Beschleunigungsspannung nötig ist um beide Elemente klar zu trennen und zu detektieren. Des Weiteren wurden die EDX-Messungen pro Bildabschnitt durchgeführt, was zu statistischen Fehlern führen kann.

Zum Vergleich wurde zusätzlich jeweils eine Kupfer- und eine Nickelelektrode verwendet, um gemischte Nanopartikel zu generieren. Dabei zeigten die EDX-Ergebnisse für alle Proben ein Nickel-Kupfer-Verhältnis kleiner 1. Dies entspricht nicht der Tendenz der Erosionsratenanalyse, die in Kapitel 4.2.3 vorgestellt wird, und stimmt nicht mit den unten folgenden ICP-MS-Ergebnissen überein. Daher muss hier von einer großen Messungenauigkeit ausgegangen werden. Außerdem wurde für die 50:50-Probe kein Nickel im EDX detektiert.

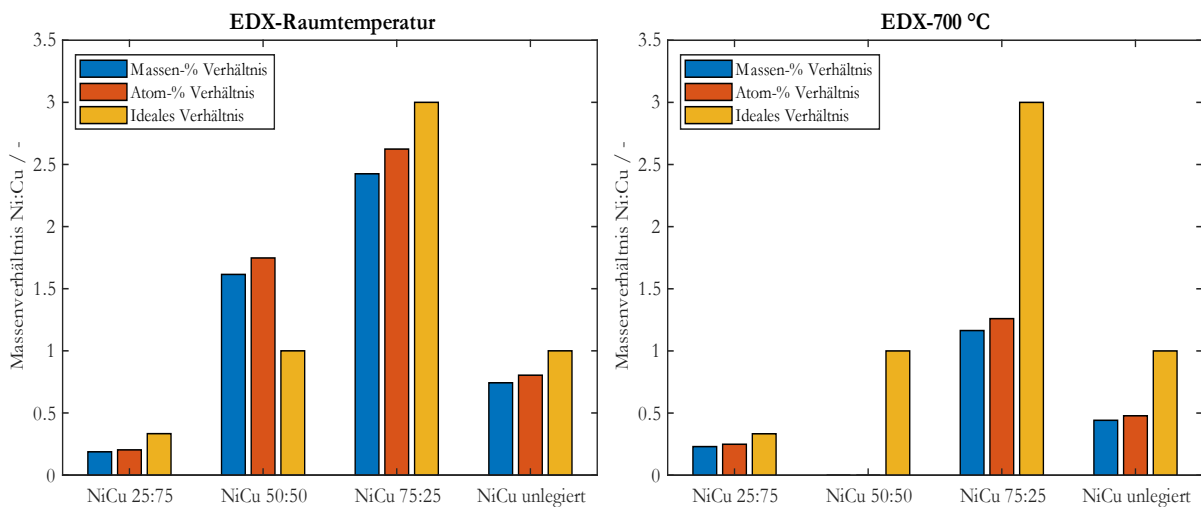


Abb. 4.34: EDX-Ergebnisse für Kupfer/Nickel-Partikel mit bereits legierten und gemischten monometallischen Elektroden bei Raumtemperatur und 700 °C Rohrofentemperatur.

Zur genaueren Untersuchung der Zusammensetzung von bimetallic Cu/Ni-Nanopartikeln wurden mittels hochauflösender Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) Elementanalysen für Legierungen mit einem Kupfer/Nickel-Verhältnis von 40:60 at-% und 70:30 at-% durchgeführt (Muntean et al., 2016). Die Elektronenstrahlgröße für die EDX-Messungen betrug 0,25 nm, wobei der Bereich der Messung größer angenommen werden muss, wie bereits in Kapitel 4.1.3 erläutert. In Abb. 4.34 sind die resultierenden EDX-Spektren für beide Legierungen dargestellt. Die 40:60-Legierung zeigte dabei eine gute Homogenität innerhalb und zwischen den untersuchten Agglomeraten (siehe Abb. 4.34 a)). Die maximale Abweichung betrug $\pm 5\%$. Kohlenstoff-, Gold- und Sauerstoffpeaks resultieren aus dem verwendeten TEM-Probenetz bzw. der Exposition der Probe an Luft. Für die 70:30-Legierung wurden ähnliche Ergebnisse erzielt (siehe Abb. 4.34 b)).

Die Elementbestimmung mittels Spot-Analyse ergab eine maximale Abweichung der untersuchten Partikel von der Elektrodenzusammensetzung von 7 %. Die Positionen 1 und 3 zeigen die Spektren der Agglomerate, Position 2 zeigt das Kohlenstoff/Silizium-TEM-Netz.

Insgesamt zeigten die EDX-Messungen mittels STEM eine sehr gute Homogenität der Agglomerate und nahezu die gleiche Zusammensetzung wie das verwendete Ausgangsmaterial (Muntean et al., 2016).

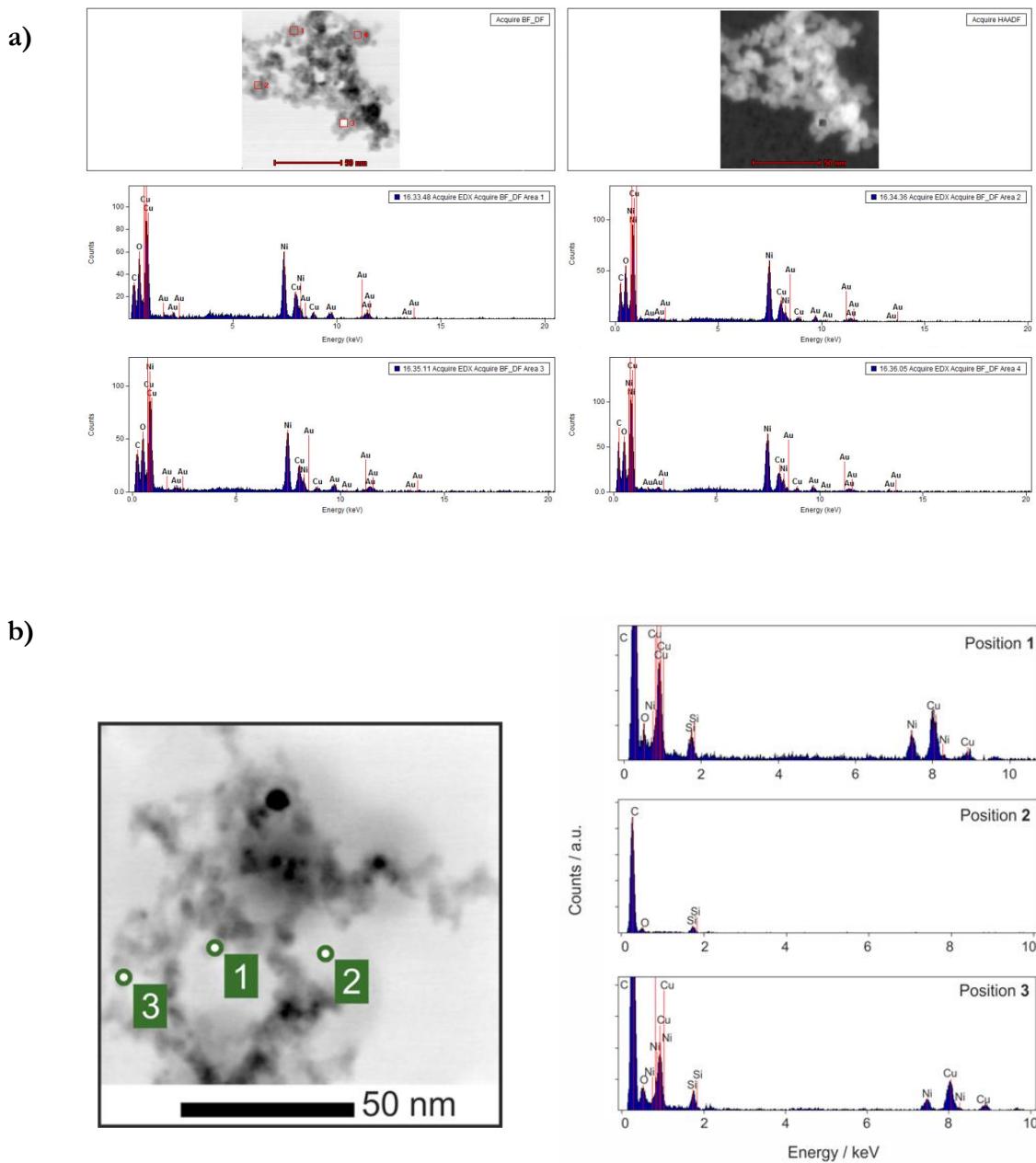


Abb. 4.35: EDX-Analyse von gemischten Nanopartikeln generiert mittels legierten Elektroden, a) Kupfer-Nickel-Verhältnis 40:60 at-%, b) Kupfer-Nickel-Verhältnis 70:30 at-%.

Dennoch muss angemerkt werden, dass die Quantifizierung von Elementen mit ähnlichen Eigenschaften, wie Kupfer und Nickel, mittels EDX aufwendig, fehlerbehaftet und eventuell nicht möglich sein kann. Daher wurden weitere Charakterisierungsmethoden angewandt, um die Zusammensetzung legierter Nanopartikel näher bestimmen zu können.

ICP-MS

Zur Elementanalyse der legierten Nanopartikel wurde ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, 8900 Triple Quadrupole, Agilent) verwendet. In einem ICP-MS wird zunächst die Probe in einem Plasma ionisiert. Die Ionen werden anschließend nach ihrem Masse-Ladung-Verhältnis in den Quadrupolen aufgetrennt, sodass schließlich nach Massenfilterung die Ionen eines Elements dem Massenspektrometer übergeben werden.

Als Trägergas wurde Argon verwendet, da Argon relativ inert ist, keine stabilen Verbindungen bildet und die relativ hohe Ionisierungsenergie von 15,2 eV gewährleistet, dass die meisten Elemente in einem Argonplasma ionisiert werden können (Linge & Jarvis, 2009).

Um möglichst einzelne Partikel bzw. Agglomerate untersuchen zu können, muss das Aerosol nach der Partikelsynthese stark verdünnt werden. Zunächst wurden mittels unterschiedlich legierten Kupfer/Nickel-Elektroden Nanopartikel generiert und das Aerosol mit einem selbstgebauten Verdünnungssystem vorverdünnt. Anschließend wurden die Partikel mittels eines DMA klassiert. Ein „rotating disk diluter“ (RDD, Model 379020 A, TSI) wurde verwendet, um Stickstoff durch Argon als Trägergas zu ersetzen, während eine weitere Verdünnung von bis zu 3000:1 erfolgte. Dies ermöglichte, in einem „single particle mode“ eine Elementanalyse von einzelnen Partikeln bzw. Agglomeraten durchzuführen. Das Schema des Versuchablaufs ist in Abb. 4.35 zu sehen.

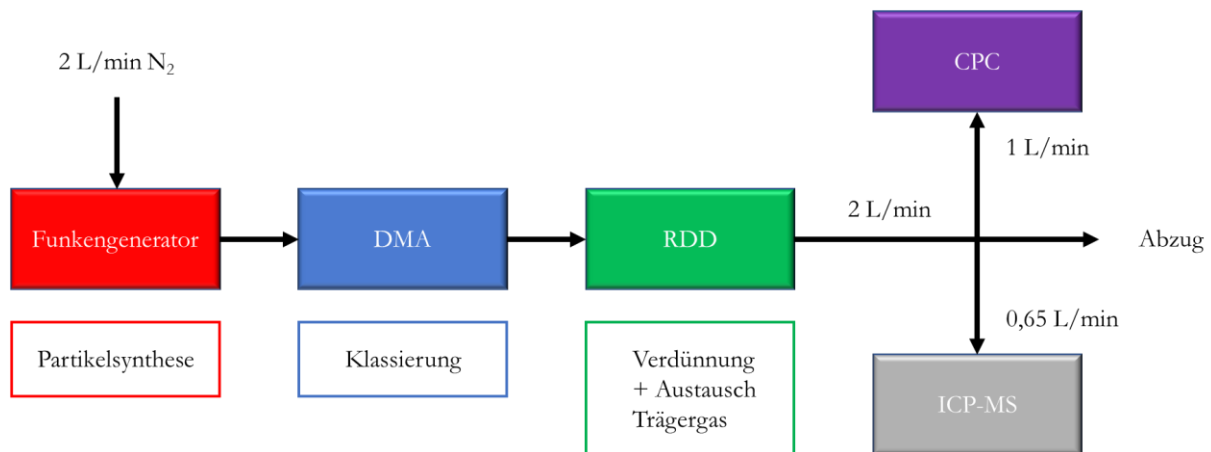


Abb. 4.36: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs der Elementanalyse mittels ICP-MS.

Zur Elementanalyse wurden Kupfer/Nickel-Legierungen mit einer Zusammensetzung von 25:75 at-%, 50:50 at-% und 75:25 at-% eingesetzt. Die Nanopartikel wurden nach der Generierung optional durch einen 700 °C heißen Rohrfen geleitet, anschließend auf verschiedene Größen klassiert und in „single particle mode“ untersucht. Zusätzlich wurden neben den bereits legierten Elektroden jeweils eine Reinmetall-Elektrode mit wechselnden Polaritäten verwendet.

Die mittels ICP-MS produzierten Ergebnisse zeigten eine gute bis sehr gute Übereinstimmung der Zusammensetzung einzelner Partikel bzw. Agglomerate mit der legierten Elektrodenzusammensetzung. Die maximale Abweichung betrug, sowohl für Agglomerate als auch für (teil)versinterte Partikel bei 700 °C, 15 %.

Es wurde in jedem untersuchten Partikel bzw. Agglomerat Nickel und Kupfer nachgewiesen, sodass eine Phasenseparation ausgeschlossen werden kann. Die ICP-MS-Ergebnisse bei Verwendung von Reinmetall-Elektroden zeigten, dass das Ni/Cu-Massenverhältnis etwa 2 betrug und somit mehr Nickel als Kupfer detektiert worden ist. Dieses Ergebnis wurde durch Versuche zur Erosionsrate (siehe Kapitel 4.2.3) bestätigt. Durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des Kupfers wird die Wärme des Hot-Spots schneller abgeführt, sodass weniger Material verdampft. Somit wird bei zwei unterschiedlichen Reinmetall-Elektroden mehr Nickel als Kupfer evaporiert und im ICP-MS detektiert.

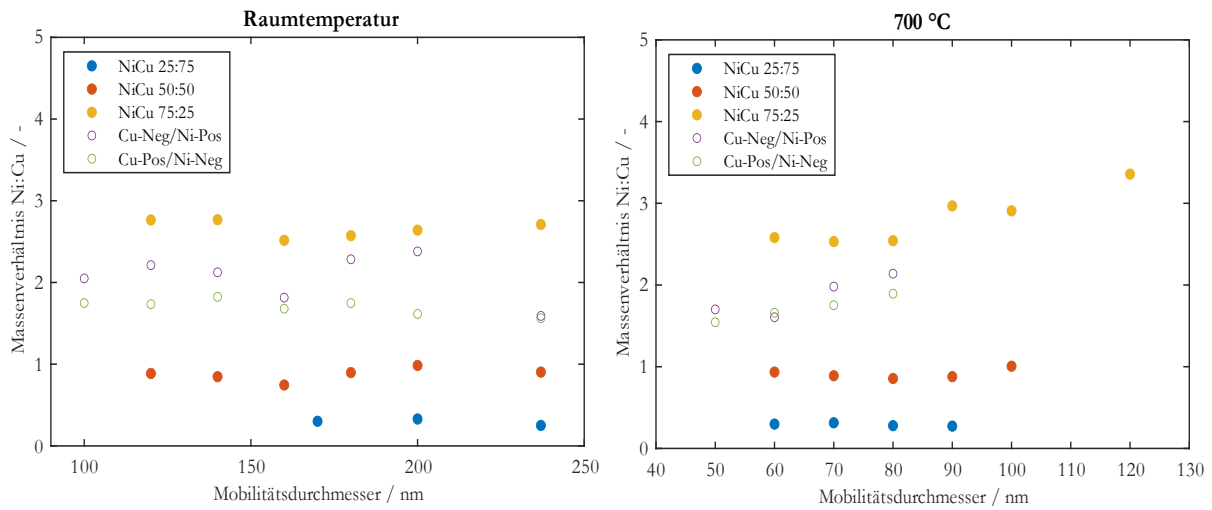


Abb. 4.37: Ni/Cu-Massenverhältnis über dem Mobilitätsdurchmesser für verschieden legierte Elektroden und Reinmetall-Elektroden mit unterschiedlicher Polarität.

Folglich konnte gezeigt werden, dass es bei Kupfer/Nickel-Legierungen zu keiner kompletten Phasenseparation, bei der ausschließlich reine Kupfer- und Nickelpartikel vorliegen, kommt. Selbst bei erhöhten Temperaturen stimmt die Zusammensetzung der Partikel bzw. Agglomerate mit der Ausgangszusammensetzung überein. Dadurch kommen nur noch Janus, Core-Shell oder nanolegierte Partikel als mögliche Strukturen legierter Kupfer/Nickel-Nanopartikel in Frage. Dies soll mit einer weiteren Charakterisierungsmethode näher erforscht werden.

APES

Die Aerosolphotoemissionsspektroskopie (APES) wurde eingesetzt, um die Partikeloberfläche bzw. die Oberflächenzusammensetzung der Partikel zu untersuchen. Für reines Kupfer und Nickel sind die APES-Ergebnisse in Abb. 4.38 abgebildet. Für Kupfer ist dabei zu erkennen, dass bis zu einer Temperatur von 400 °C die Emissionskonstante (Steigung des Graphen) zunimmt, während die Austrittsarbeit (Schnittpunkt mit x-Achse) um 0,3 eV abnimmt. Zwischen 400 °C und 1000 °C bleiben die Resultate der APES konstant. Leonardi et al. analysierten, wie sich die Photoemission von Partikeln in Dieselabgasen verhält. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Yield deutlich von der Adsorbatkonzentration an der Oberfläche der Partikel abhängt. An adsorbatfreien Partikeln konnte jedoch keine Abhängigkeit zwischen Yield und Partikelgröße festgestellt werden (Leonardi et al., 1993).

Schmidt-Ott et al. berichteten von einer Yield-Zunahme bei kleinen Partikeln, verglichen aber nur Silber-Nanopartikel, mit einer Größe von 2 nm, mit der ausgedehnten Oberfläche (Schmidt-Ott et al., 1980). So kann nicht abschließend geklärt werden, warum eine Zunahme der Emissionskonstante mit steigender Rohrofentemperatur erfolgt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Temperaturzunahme Veränderungen an der Oberfläche bewirkt, z. B. Änderungen des Oxidationszustands, wodurch der Yield erhöht wird. Dies sollte für weitere Forschungsarbeiten näher untersucht werden

Die abnehmende Austrittsarbeit von Kupfer zwischen Raumtemperatur und 400 °C lässt sich durch die Änderung des Oxidationszustands begründen. Bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 150 °C und in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre liegt Kupfer überwiegend als Cu₂O vor (Yabuki & Tanaka, 2011). Wie schon TEM-Aufnahmen in Kapitel 4.2.1 gezeigt haben, reichen Sauerstoffkonzentrationen im ppm-Bereich aus, um Nanopartikel bzw. Nanopartikeloberflächen zu oxidieren. Bei höheren Temperaturen bis zu 300 °C ändert sich der Oxidationszustand des Kupfers, sodass CuO überwiegt (Chandrasekaran, 2013; Yabuki & Tanaka, 2011). Der Literaturwert für die Austrittsarbeit von Cu₂O liegt bei etwa 5,0 eV (Deuermeier et al., 2018), während für CuO ein Bereich zwischen 4,7 eV und 5,5 eV angegeben wird (Morasch et al., 2016). Es ist davon auszugehen, dass die Austrittsarbeit von Raumtemperatur bis 400 °C aufgrund des Oxidationszustandswechsels von Cu₂O zu CuO abnimmt, während sie anschließend bei Temperaturen über 400 °C weitestgehend konstant bleibt. Eine weitere Erklärung könnte die zunehmende Primärpartikelgröße sein. Nach folgender Formel nimmt die Austrittsarbeit mit steigendem Primärpartikeldurchmesser ab (Wood, 1981):

$$\Phi(R) = \Phi_{\infty} + \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad 4.9$$

Φ_{∞} beschreibt die Austrittsarbeit der ausgedehnten Metalloberfläche, e die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und R den Partikelradius. Diese Korrelation wurde bereits experimentell bestätigt (Kappes et al., 1986; Müller et al., 1988).

Für Nickel ist der gleiche Trend der Emissionskonstante wie bei Kupfer zu erkennen. Mit steigender Rohrofentemperatur nimmt die Emissionskonstante zu. Dies kann mit der oben beschriebenen Begründung erklärt werden.

Im Gegensatz dazu, erhöht sich die Austrittsarbeit um 0,2 eV mit steigender Temperatur. In der Literatur wird für Nickel in partikulärer Form eine Austrittsarbeit von 5,1 eV angenommen (Müller et al., 1991), in diesem Fall steigt diese bis auf 5,3 eV an. Eine mögliche Erklärung könnte der Oxidationszustand der Nickeloberfläche sein.

Müller et al. zeigten, dass geringe Mengen Sauerstoff im Trägergas zu einer Verschiebung der Austrittsarbeit von bis zu 0,4 eV aufgrund von Sauerstoffadsorption führen können (Müller et al., 1991). Dieser Effekt wird bei höheren Temperaturen noch deutlicher (Tseng et al., 2002; Weber, Seipenbusch, & Kasper, 2001). In der Literatur wurde bereits berichtet, dass auf der Oberfläche von oxidiertem Nickel sowohl NiO als auch Ni₂O₃ detektiert werden können. Bei höheren Temperaturen ist der Ni₂O₃ weitestgehend reduziert, was darauf hindeuten könnte, dass die Stabilität der Ni₂O₃-Spezies mit steigender Temperatur abnimmt (Kim & Winograd, 1974). Die Tatsache, dass NiO und Ni₂O₃ auf oxidierten Nickeloberflächen gleichzeitig existieren können, muss bei der Oberflächenuntersuchung mit empfindlichen Messtechniken, wie der APES, berücksichtigt werden. Durch den veränderten Oxidationszustand der Partikeloberfläche könnte die Zunahme der Austrittsarbeit mit steigender Temperatur erklärt werden. In diesem Fall ist die zunehmende Verschiebung der Austrittsarbeit von Nickel kleiner als die abnehmende Verschiebung von Kupfer, obwohl beide Materialien ihren Oxidationszustand an der Oberfläche ändern können. Dies könnte auf die Formel 4.9 zurückzuführen sein, wodurch die Änderung der Oberflächenoxidation im Vergleich zu Primärpartikelgrößenveränderung dominanter wäre. Bei Kupfer führen beide Phänomene zu einer abnehmenden Austrittsarbeit, während bei Nickel die Phänomene entgegengesetzte Verschiebungen verursachen.

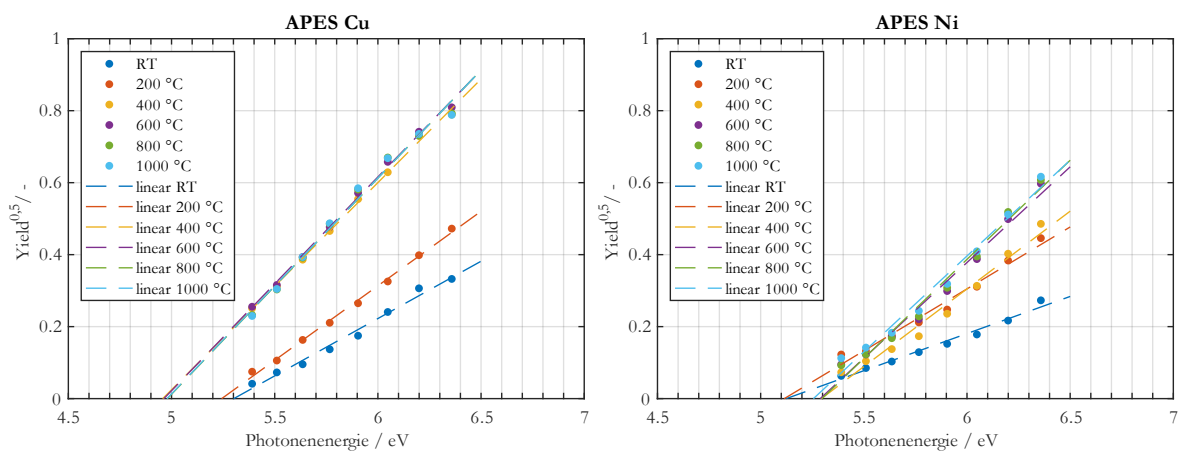


Abb. 4.38: APES Ergebnisse für monometallisches Kupfer und Nickel.

Des Weiteren wurde die Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Elektrodenzusammensetzung (25:75 at-%, 50:50 at-%, 75:25 at-%) bei verschiedenen Rohrofentemperaturen untersucht. Es ist zu erkennen, dass oberhalb von 400 °C ein Trend von Kupfer zu Nickel zu höheren Austrittsarbeiten besteht.

Vermutlich aufgrund der Änderung des Oxidationszustands zwischen Raumtemperatur und 400 °C passen die Kurven für RT und 200 °C nicht zu diesem Trend. Alle anderen Graphen (von 400 °C bis 1000 °C) passen jedoch gut zu dieser Tendenz (siehe Abb. 4.39).

Darüber hinaus ist der oben beschriebene Trend der zunehmenden Emissionskonstante mit zunehmender Temperatur für reines Kupfer und Nickel auch für Kupfer/Nickel-Legierungen untersucht worden. Dabei zeigte sich bei allen verwendeten Legierungen der gleiche Trend, was wiederum die Annahme zulässt, dass die Änderungen an der Partikeloberfläche die Emissionskonstante beeinflusst (siehe Abb. 4.40).

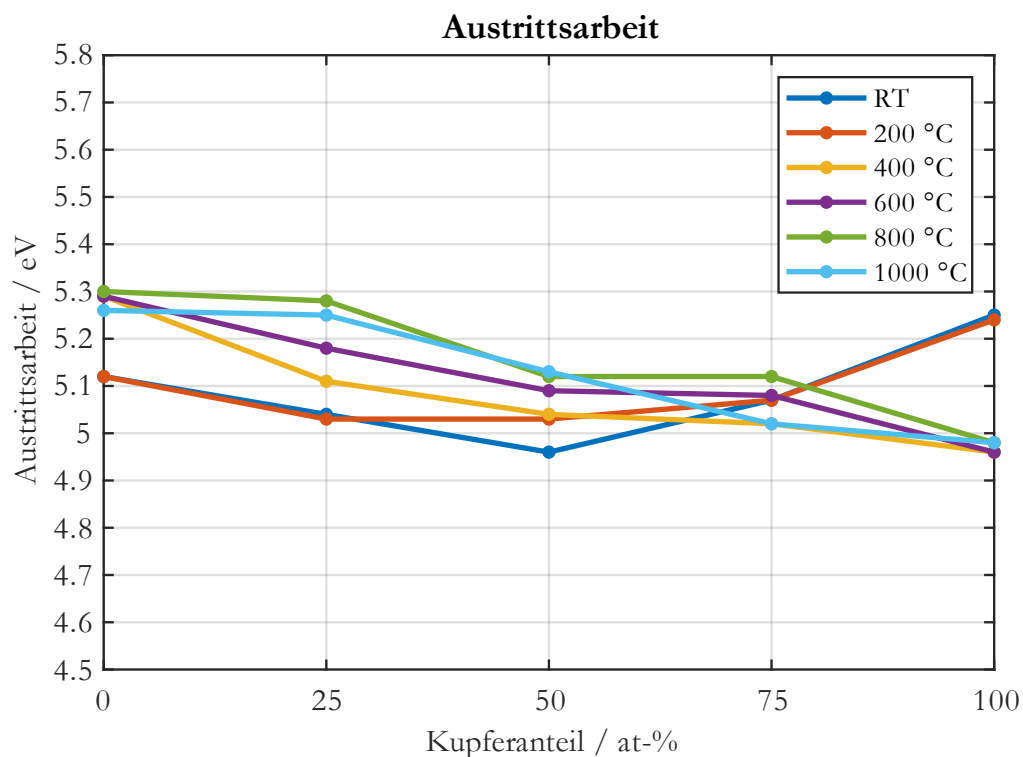


Abb. 4.39: Austrittsarbeiten bei verschiedenen Rohrofentemperaturen in Abhängigkeit von der Elektrodenzusammensetzung.

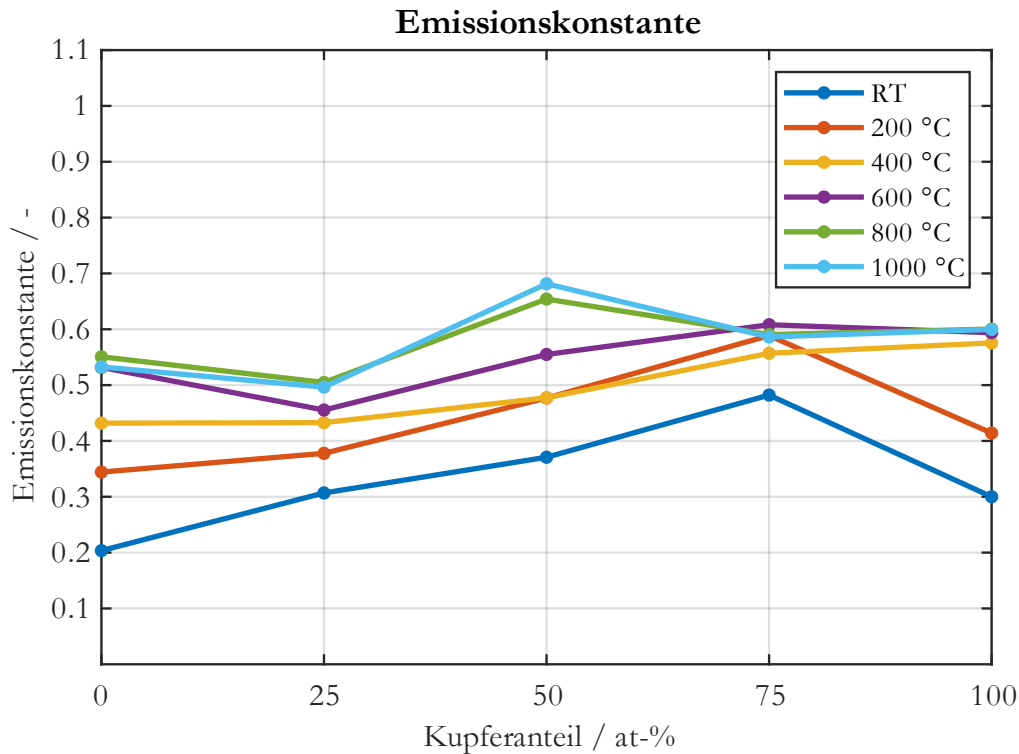


Abb. 4.40: Emissionskonstanten bei verschiedenen Rohrofentemperaturen in Abhängigkeit von der Elektrodenzusammensetzung.

Zusammenfassend lassen sich einige Strukturen für Kupfer/Nickel-Nanopartikel, wie Core-Shell oder komplette Phasenseparation, durch die gezeigten ICP-MS- und APES-Ergebnisse ausschließen. Wie die genaue Struktur und Zusammensetzung der einzelnen Kupfer/Nickel-Primärpartikel ist, lässt sich nicht abschließend beurteilen. Dennoch weisen die angewandten Charakterisierungsmethoden, wie APES, darauf hin, dass die Nanopartikelzusammensetzung und die Zusammensetzung der Partikeloberfläche der legierten Elektrodenzusammensetzung entspricht.

4.2.3 Erosionsrate

Wie in Kapitel 4.1.4 bereits gezeigt, wurde mittels eines kommerziellen Funkengenerators (DNP digital 3000, Palas GmbH) die Erosionsrate von Kupfer, Nickel und einer 50:50 Kupfer/Nickel-Legierung untersucht. Darüber hinaus wurde der Einfluss des Elektrodendurchmessers auf die Erosionsrate analysiert.

Mit einer Funkenfrequenz von 60 Hz und einem Stickstoffvolumenstrom von 6 L/min wurde die Gewichts­differenz der Elektroden vor und nach dem Versuch gravimetrisch bestimmt und daraus eine Erosionsrate in mol/Funke berechnet. Wie in Abb. 4.41 zu sehen, hängt die Erosionsrate umgekehrt proportional von der Wärmeleitfähigkeit ab. Kupfer weist dabei die geringste Erosionsrate und die höchste Wärmeleitfähigkeit auf, während die 50:50-Legierung die höchste Erosionsrate und geringste Wärmeleitfähigkeit besitzt. Eine Erklärung hierfür ist der effektivere Kühlungseffekt bei einer höheren Wärmeleitfähigkeit. Im Gegensatz zum Platin/Palladium-System ist in diesem Fall eine direkte Abhängigkeit der Erosionsrate von der Wärmeleitfähigkeit erkennbar. Des Weiteren wurde die Abhängigkeit der Erosionsrate vom Elektrodendurchmesser untersucht. Die Versuche wurden mit Elektrodendurchmessern von 2,5 mm und 4 mm durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass für die Reinelemente Kupfer und Nickel die Abweichung ca. 2 % beträgt, für die 50:50-Legierung ca. 15 %.

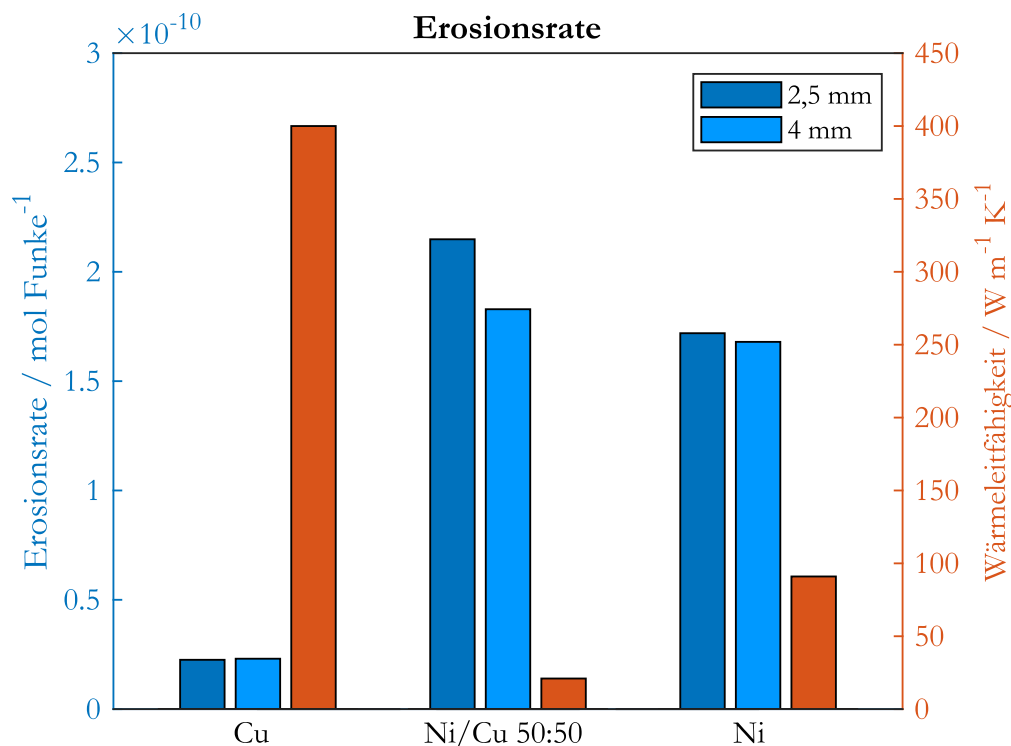


Abb. 4.41: Vergleich der Erosionsrate und der Wärmeleitfähigkeit von Nickel, Kupfer und der 50:50-Legierung mit 2,5 mm und 4 mm Elektrodendurchmesser.

In der Literatur wurde bei Untersuchungen der Erosionsrate mit verschiedenen Kupferelektrodendurchmessern eine Abhängigkeit von $m \sim d_{\text{El}}^{-0,91}$ gefunden (Domaschke, 2020).

Begründet wurde dies durch den geringeren Leitfähigkeitsquerschnitt bei abnehmenden Elektrodendurchmesser. Dadurch wird ein geringerer Teil der Funkenenergie abgeleitet und mehr für die Verdampfung eingesetzt. Somit müsste mit steigendem Elektrodendurchmesser die Erosionsrate, zumindest für Kupfer, sinken. Warum in diesem Fall die Erosionsrate sowohl bei monometallischem Kupfer als auch bei Nickel konstant bleibt, muss in weiteren Untersuchungen erforscht werden.

Folgend werden die Ergebnisse zur katalytischen Untersuchung von Nickel und Kupfer/Nickel-Legierungen erläutert.

4.2.4 Katalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der generierten Kupfer/Nickel-Partikel wurde als Modellreaktion die Methanisierung aus Synthesegas gewählt. Dabei wurden zunächst die Edukte Kohlenmonoxid und Wasserstoff dem Stickstoff-Aerosol direkt vor dem Rohrofen zugeführt, um die Reaktion dort ablaufen zu lassen. Die CO-Konzentration betrug 2 %, Wasserstoff wurde in einem H₂:CO-Verhältnis von 3:1 (stöchiometrisch) und 5:1 (H₂-Überschuss) hinzugegeben. Die minimale Rohrofentemperatur betrug 300 °C, was die Bildung von hochgiftigem Nickel-tetracarbonyl verhinderte. Mittels eines Filters wurden nach dem Rohrofen die Partikel abgeschieden und eines FT-IR die Methankonzentration in-situ bestimmt. Zu erkennen ist dabei, dass die maximale Methankonzentration bei einem stöchiometrischen H₂-CO-Verhältnis ca. 1,7 ppm beträgt und zwischen 350 °C und 500 °C erreicht wird (siehe Abb. 4.42). Mit weiter steigender Temperatur nimmt der Umsatz wieder ab. Eine Erklärung hierfür könnte der reduzierte CH₄-Umsatz bei höheren Temperaturen durch die Gleichgewichtslimitierung sein (Unde, 2012).

Aufgrund der geringen CH₄-Konzentrationen ist die Bewertung und Interpretation von Materialabhängigkeiten schwierig. Die Konzentrationen im ppm-Bereich sind wahrscheinlich durch die geringe katalytisch aktive Masse begründet. Durch den Innendurchmesser des Rohres von 20 mm, die Länge der Heizzone des Rohrofens von 700 mm und dem Volumenstrom von 2,57 L/min – 2,86 L/min, abhängig vom H₂:CO-Verhältnis und der Temperatur, kann eine Partikelmasse im Rohrofen von 0,11 µg abgeschätzt werden. Dennoch stimmt die Größenordnung der generierten Ergebnisse mit der Literatur überein. So konnten Weber et al. für reine Nickelpartikel eine Konzentration von ca. 1,7 ppm bei 450 °C Rohrofentemperatur erreichen (Weber et al., 1999).

Mit einem H_2 -Überschuss konnte eine leicht erhöhte CH_4 -Konzentration detektiert werden (siehe Abb. 4.43). Dieser Überschuss erleichtert die Methanbildung, wodurch auch dieses Ergebnis mit der Literatur übereinstimmt (Weber et al., 1999).

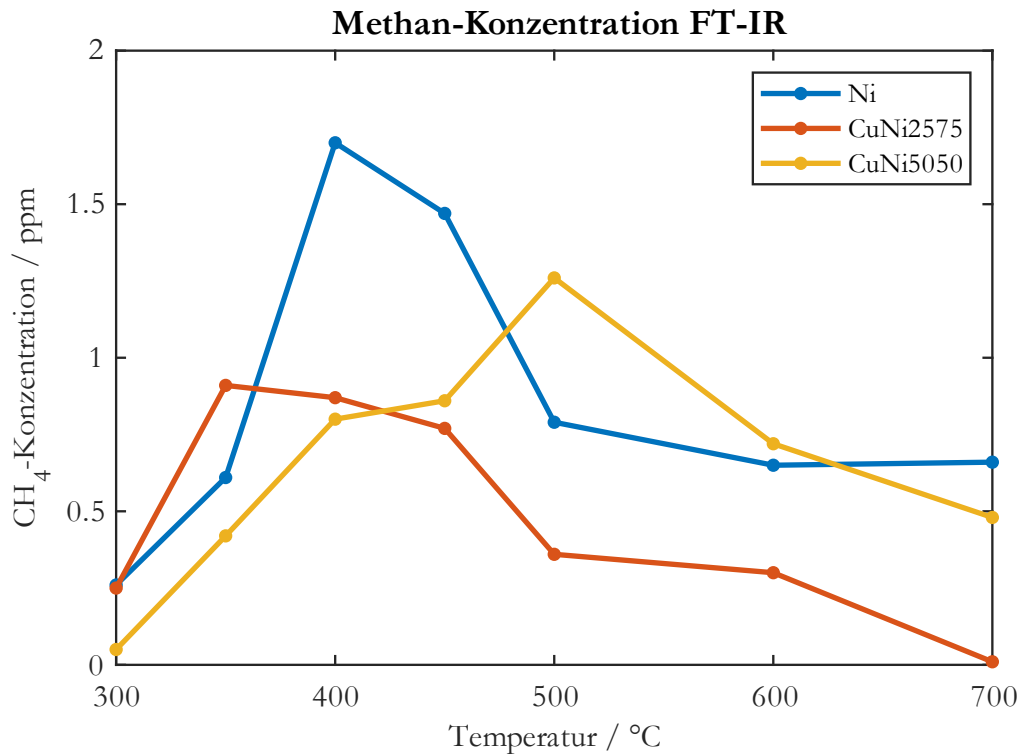


Abb. 4.42: CH_4 -Konzentration über der Rohrofentemperatur nach Methanisierung mit Ni- bzw. unterschiedlichen CuNi-Partikeln als Katalysator

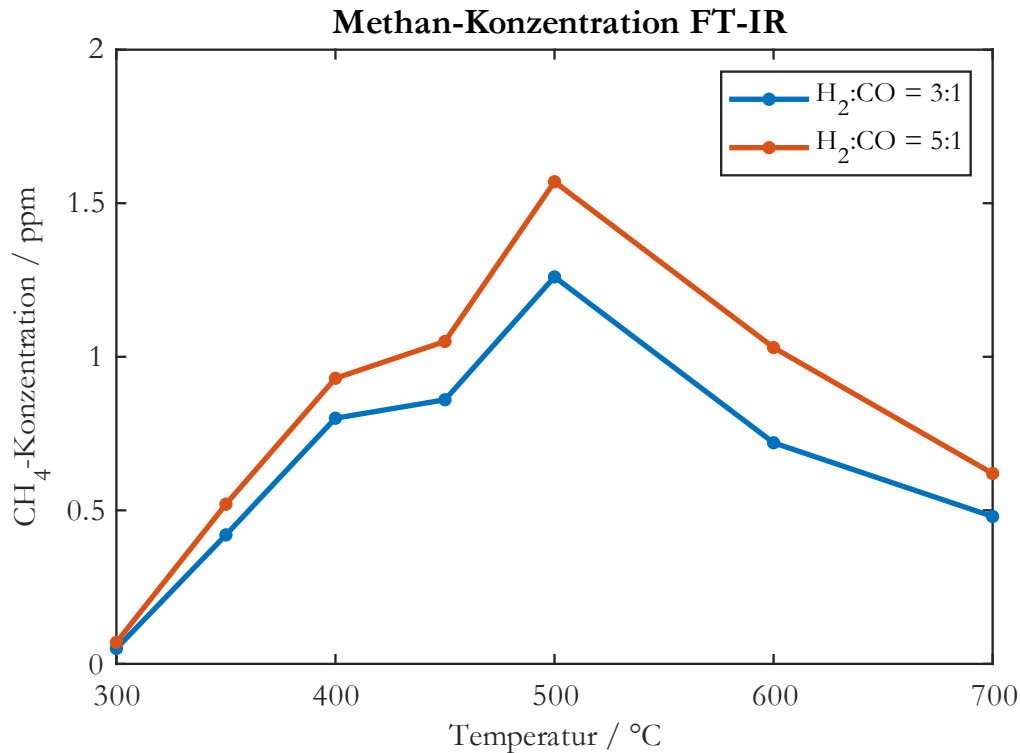


Abb. 4.43: CH₄-Konzentration über der Rohrofentemperatur mit unterschiedlichen H₂:CO-Verhältnissen.

Mittels APES sollte anschließend untersucht werden, inwiefern sich auf den Partikeln während der Methanisierung eine Koksschicht gebildet hat. Die Verkokung stellt während der Methanisierung ein Problem dar, da sie zur Inaktivierung des Nickel-Katalysators führen kann (Götz, 2014). Zur Koksuntersuchung wurde zunächst eine APES-Messung in reinem Stickstoff und erhöhten Rohrofentemperaturen durchgeführt. Anschließend wurde unter H₂-Zugabe die Änderung der APES im Vergleich zu reinem Stickstoff als Trägergas untersucht. Schließlich wurde zusätzlich CO in das Trägergas zugegeben und versucht somit eine Koksschicht auf den Partikeln zu ermitteln. Die CO-Konzentration betrug bei den Versuchen jeweils 2 %, das H₂:CO-Verhältnis wurde zwischen 5:1 und 1:1 variiert und die Rohrofentemperatur wurde auf 400 °C bzw. 600 °C eingestellt. Als Vergleich wurden Graphit-Partikel mittels des Funkengenerators hergestellt und durch die APES bei verschiedenen Temperaturen analysiert. Dabei zeigte sich, dass bei keiner der gewählten Parametereinstellungen eine Koksschicht auf den Partikeln detektierbar war. Nach Zugabe von CO änderten sich die Messerwerte im Vergleich zum N₂-H₂-Gemisch als Trägergas nicht (siehe Abb. 4.44 -Abb. 4.46). Zusätzlich ist die APES-Messung mit reinen Graphit-Partikeln eingefügt. Erkennbar ist, dass sich die Emissionskonstante deutlich hätte reduzieren müssen, was auch so in der Literatur beobachtet wurde (Weber et al., 1999).

Eine mögliche Erklärung hierfür ist die relativ kurze Verweilzeit in der Heizzone von 1,4 – 2,6 s, wodurch eventuell keine Koksschicht bzw. so wenig Koks entstehen konnte, dass dies durch die verwendete APES nicht festzustellen war. Das ist auch eine Erklärung, warum in der Literatur bereits vermeintliche Koksschichten mittels APES gemessen wurden (Weber et al., 1999). Weber et al. besaßen eine ca. dreimal längere Verweilzeit als der im Rahmen dieser Arbeit beschriebene Versuchsaufbau, wodurch sich eine deutlichere Koksschicht hätte ausbilden und in der APES identifizierbar werden können. Für weitere Forschungsarbeiten sollten daher weitere Parameter, wie die Verweilzeit, verändert werden, um so eine detektierbare Koksschicht auf den generierten Partikeln zu erhalten. Anschließend können materialabhängige Untersuchungen zur Reduzierung der Koksschicht und dadurch Verlängerung der Lebensdauer von Katalysatoren durchgeführt werden.

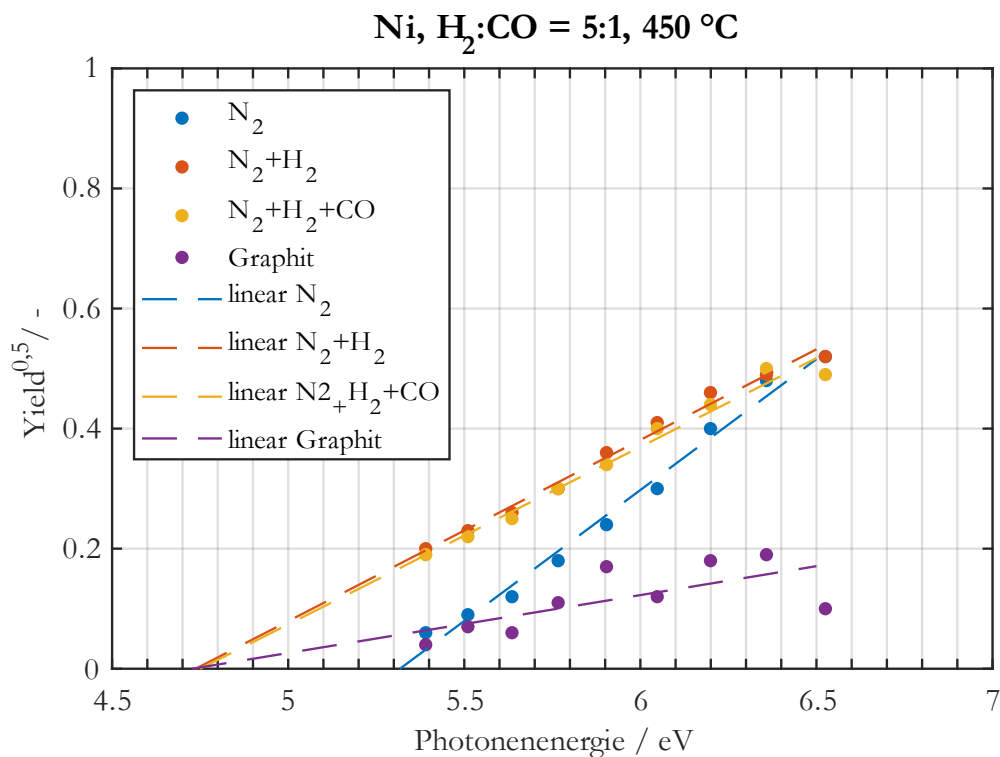


Abb. 4.44: APES-Messungen für Nickel-Partikel in N₂, einem N₂-H₂-Gemisch und einem N₂-H₂-CO-Gemisch und Graphit-Partikel in N₂ bei 450 °C Rohrofentemperatur.

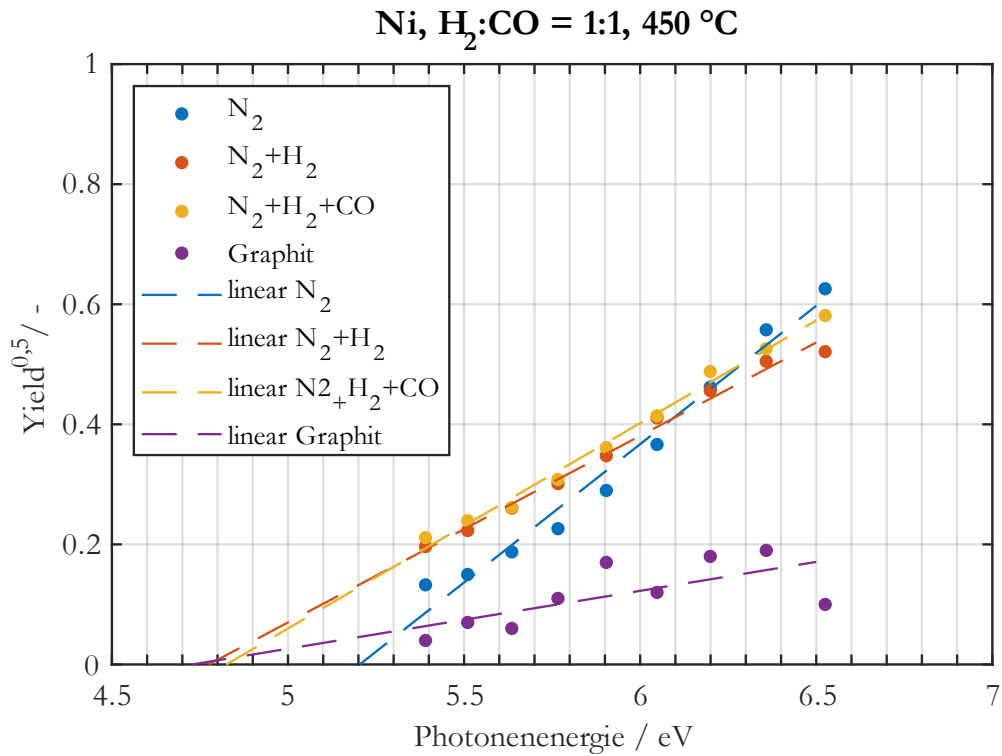


Abb. 4.45: APES-Messungen für Nickel-Partikel in N₂, einem N₂-H₂-Gemisch und einem N₂-H₂-CO-Gemisch und Graphit-Partikel in N₂ bei 450 °C Rohrofentemperatur.

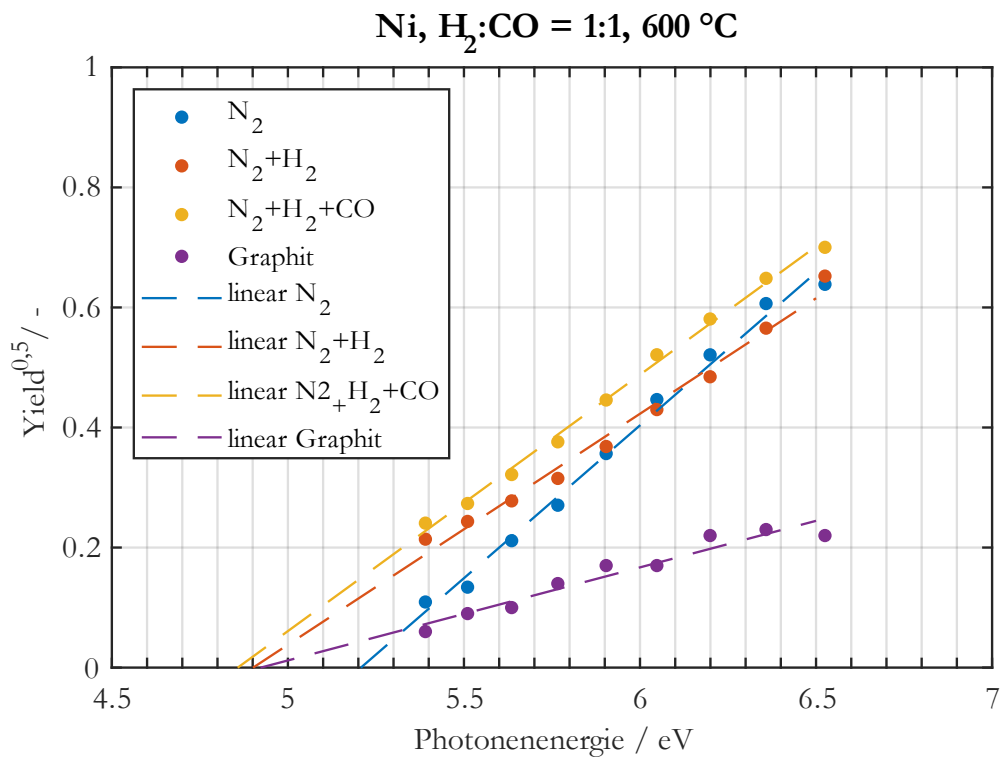


Abb. 4.46: APES-Messungen für Nickel-Partikel in N₂, einem N₂-H₂-Gemisch und einem N₂-H₂-CO-Gemisch und Graphit-Partikel in N₂ bei 600 °C Rohrofentemperatur.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass alle verwendeten Charakterisierungsmethoden darauf hinweisen, dass die Partikelzusammensetzung der Elektrodenzusammensetzung entspricht. Verschiedene Charakteristika von Kupfer und Nickel im thermischen Verhalten konnten für die Legierungen eruiert werden. Dabei wurden Methoden zur Gesamtpartikel- bzw. Einzelpartikelzusammensetzung (EDX / ICP-MS) und Partikeloberflächenzusammensetzung (APES) erfolgreich eingesetzt. Aktivitätsuntersuchungen zeigten, dass bereits sehr geringe Mengen an katalytisch aktivem Material ausreichen, um einen Methanumsatz bestimmen zu können. Die Generierung von hoch definierten Nanopartikeln, bezüglich Morphologie und Zusammensetzung, kombiniert mit oberflächensensitiven Charakterisierungsmethoden wie der APES, können somit in Zukunft einen wertvollen Beitrag zur Katalysatorentwicklung und Reduzierung der Desaktivierungsmechanismen leisten.

5. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zusammensetzung von bimetallic Nanopartikeln durch Einsatz verschiedener Charakterisierungsmethoden und die katalytische Aktivität durch Umsatzmessungen untersucht. Im Platin/Palladium-System zeigten die Analysen der PGV bereits in der Literatur beobachtete Phänomene. Die PGV lässt sich durch Variation des Volumenstroms, der Stromstärke und der Rohrofentemperatur bis zu einem gewissen Grad beeinflussen, sodass für die jeweilige Anforderung die Parameter dementsprechend angepasst werden können. Durch Einsatz des Rohrofens und eines TEM konnte das Sinterverhalten der Pt- und Pt/Pd-Nanopartikel beobachtet werden. Bei verschiedenen Rohrofentemperaturen wurden TEM-Proben entnommen und analysiert. Dabei zeigte sich sowohl für Platin als auch für Platin/Palladium ein ähnliches Sinterverhalten. Der Sintervorgang startet bei ca. 400 °C Rohrofentemperatur, was sich durch den Übergang von verzweigten Agglomeraten zu diffusen Partikelformen bemerkbar macht. Ab einer Temperatur von 700 °C konnte der Sintervorgang als abgeschlossen betrachtet werden, da nur noch kompakte, sphärische Einzelpartikel detektierbar waren. Untersuchungen der Erosionsrate wiesen darauf hin, dass für das Platin/Palladium-System die Erosionsrate nicht von der Wärmeleitfähigkeit des Materials abhängt. Es wird vermutet, dass ab einem gewissen Ionisierungspotential eines Materials, die Wärmeleitfähigkeit als bestimmender Parameter abgelöst wird. Hier sind aber weitere Forschungen von Nöten. Die generierten Nanopartikel wurden auf geeignete keramische Katalysatorträger aus Cordierit, in einer selbstentworfenen Abscheidevorrichtung, abgeschieden. Es wurden Abscheideeffizienzen von 85-95 % erreicht. Strömungssimulationen indizierten, dass innerhalb der Abscheidevorrichtung eine laminare Strömung vorherrschte, sodass die Nanopartikel gleichmäßig über der Länge des Filters abgeschieden werden sollten. Die Dispersionsanalyse durch Aufschneiden beladener Filter zeigte, dass der Filter über der Länge und innerhalb der Kanäle eine sehr gute Dispersion besaß. Durch REM-Aufnahmen der Filterwand konnte detektiert werden, dass sich über der kompletten Stärke der Wand Partikel abschieden und so eine Tiefenfiltration angenommen werden konnte. Als katalysierte Reaktionen wurde die CO- und NO-Oxidation betrachtet. Für die CO-Oxidation wurde mit Pt- und Pt/Pd-Nanopartikeln ein Vollumsatz erreicht. Typische Hystereseformen bei mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen wurden erkannt. Pt/Pd wies die höchste katalytische Aktivität auf, welche bei höheren Temperaturen durch Sintervorgänge sank.

Die katalytische Aktivität der untersuchten Modellkatalysatoren war durchweg kleiner im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren. Dies kann durch die ca. 20-fach niedrigere Beladung der Modellkatalysatoren erklärt werden. Für die NO-Oxidation konnte keine light-off-Temperatur, als Maß für die katalytische Aktivität, bestimmt werden, da die erzielten Umsätze kleiner als 50 % waren. Dennoch konnten auch hier bekannte Hysterese-Phänomene bestimmt werden. Es zeigte sich, dass auch bei der NO-Oxidation die Pt/Pd-Legierung katalytisch aktiver war. Somit konnten für die klassischen Reaktionen der Abgasnachbehandlung mit selbstgenerierten Modellkatalysatoren Reaktionsphänomene identifiziert werden, die als Grundlage für weitere Katalysatorforschungen dienen können.

Für das Kupfer/Nickel-System wurde die Abhängigkeit der PGV von der Rohrofentemperatur untersucht. Dabei zeigte sich, dass Charakteristika der Reinmetalle in den Legierungen wiederzufinden waren, was ein erstes Indiz auf die Zusammensetzung legierter Nanopartikel lieferte. Mittels TEM wurde die Morphologie der Reinmetalle und Legierungen bei verschiedenen Rohrofentemperaturen analysiert. Kupfer wies eine schnellere Sinterkinetik als Nickel auf, sodass bei Kupfer der Sinterprozess bei niedrigeren Temperaturen startete und bei 1000 °C, im Gegensatz zu Nickel, eine Vollversinterung vorlag. Die kupferreiche Legierung zeigte ein ähnliches Sinterverhalten wie das reine Kupfer. Bei der nickelreichen und der 50:50-Legierung hingegen konnte die Ausbildung von würfel- und quaderförmigen Partikeln bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Dies kann auf eine Oxidation im Inertgas hinweisen, wodurch bei höheren Temperaturen Nickeloxidoberflächen aufbrechen und zu nicht-sphärischen Partikeln führt. Die Nanopartikelzusammensetzung von Kupfer/Nickel-Partikel sollte durch Einsatz mehrerer Charakterisierungsmethoden näher bestimmt werden. Zunächst wurde EDX als Elementanalyse verwendet. Die EDX-Ergebnisse lieferten jedoch bis zu 130 % Abweichungen zur Ausgangszusammensetzung. Dies könnte durch die ähnliche charakteristische Röntgenstrahlung von Kupfer und Nickel liegen, ähnliche Elemente nur mit großem Aufwand mittels EDX quantifiziert werden können. EDX-Untersuchungen in einem hochauflösenden STEM zeigten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Partikel- und Elektrodenzusammensetzung. Die maximale Abweichung betrug 5 % bei einem Cu:Ni-Verhältnis von 40:60 at-% bzw. 7 % bei einer 70:30-Legierung. Als weitere Charakterisierungsmethode wurde das ICP-MS eingesetzt. Die Ergebnisse zeigten, dass eine vollständige Phasentrennung der Nanopartikel ausgeschlossen werden konnte. Die maximale Abweichung zur Ausgangszusammensetzung betrug 15 %, sodass von einer guten bis sehr guten Übereinstimmung ausgegangen werden kann. Zur Oberflächenanalyse wurde die APES verwendet.

Dabei konnte festgestellt werden, dass die elementspezifischen Charakteristika, Austrittsarbeit und Emissionskonstante, abhängig von der Legierungszusammensetzung sind. Diese Charakteristika lagen zwischen derer der Reinmetalle, was auf eine legierte Partikeloberfläche, die mit der Ausgangszusammensetzung übereinstimmt, hinweist.

Die Analyse der Erosionsrate zeigte eine direkte Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit. Die in der Literatur bereits beobachtete Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser konnte nicht bestätigt werden. Für die katalytischen Untersuchungen wurden die Methanisierung aus Synthesegas gewählt. Die Umsatzmessung wurde direkt im Aerosol durchgeführt und anschließend mittels APES versucht, eine Änderung der Partikeloberfläche zu bestimmen. Die APES-Ergebnisse zeigten, dass auch nach Variation der Rohroftemperatur und des H₂-CO-Verhältnisses, keine Änderungen der Partikeloberfläche detektierbar waren. Als Vergleichsmessungen wurden in der APES reines Graphit untersucht, die deutliche Unterschiede aufwiesen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass reproduzierbar Nanopartikel aus zwei Legierungssystemen generiert wurden. Die generierten Nanopartikel konnten hinsichtlich Größe und Konzentration durch Parametervariation bis zu einem gewissen Grad beeinflusst werden. Durch Einsatz mehrerer Charakterisierungsmethoden, kann davon ausgegangen werden, dass die eingesetzten Legierungen bis auf Nanoskala weiterhin bestehen, selbst nach Wärmebehandlungen. Dies kann besonders für die Katalysatorforschung einen Mehrwert darstellen, um so gezielter Partikeloberflächen für bestimmte Anwendungen anzupassen. Nanopartikel konnten direkt aus dem Aerosol mit hohen Abscheideeffizienzen auf keramischen Filtern abgeschieden werden und mit Modellkatalysatoren für bestimmte Reaktionen Vollumsätze erreicht werden. So konnte die Partikelforschung mit der chemischen Verfahrenstechnik verknüpft werden.

Dennoch besitzt die Kombination zwischen der Generierung von definierten Nanopartikeln, der Untersuchung ihrer katalytischen Aktivität und der Oberflächenanalyse mittels APES ein hohes Potential. So können in Zukunft Deaktivierungsmechanismen von Katalysatoren, wie die Verkokung der Partikeloberfläche, bestimmt und durch Materialanpassungen idealerweise reduziert werden. Die vorliegende Arbeit zeigt erste Möglichkeiten in diesem Forschungsgebiet auf, wodurch diese einen Beitrag zu weiterer Katalysatorforschung leisten soll. Für weitere zukünftige Forschungsarbeiten sollte am Materialverhalten im Funkengenerator gearbeitet werden. So ist bis jetzt noch immer nicht klar, wovon die Erosionsrate der Materialien abhängt. Eine direkte Abhängigkeit der Erosionsrate eines oder mehrerer Parameter, könnte von großem Vorteil, durch genauere Vorhersagen der produzierten Partikelmasse, sein.

Des Weiteren könnte versucht werden, die Partikelzusammensetzung von Legierungen noch besser zu bestimmen, besonders an der Partikeloberfläche. Eine Methode wäre die AES, für die noch eine richtige Methode der Probenpräparation gefunden werden muss.

Darüber hinaus müsste weiter an der katalytischen Aktivitätsuntersuchung geforscht werden. Durch höhere Abscheidezeiten könnte der NO-Umsatz beispielsweise erhöht werden, um so light-off-Temperaturen bestimmen zu können.

Für die Methanisierung wurde kein genügend hoher Umsatz erzielt, sodass hier weitere Forschungsarbeiten erfolgen müssen, um so Material- und Morphologieabhängigkeiten zu untersuchen. Dies sollte in Kombination mit der APES erfolgen, um in-situ Veränderungen an den Partikeloberflächen bestimmen zu können.

I. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Partikelsynthese in der Gasphase.	6
Abb. 2.2: Schematische Darstellung der elektrischen Schaltung eines Funkengenerators	8
Abb. 2.3: Schematische Darstellung einer Elektronenlawine mit Primärelektron als Initiator, angelehnt an Naidu & Kamaraju, 1995.....	10
Abb. 2.4: Abhängigkeit zwischen Stromstärke und Spannung bis zum Gasdurchschlag, angelehnt an Xiao, 2016.	13
Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Streamer-Theorie, angelehnt an Naidu & Kamaraju, 1995.	17
Abb. 2.6: Darstellung der verschiedenen Energieströme, die mittels des Llewellyn-Jones-Modells beschrieben werden (Schema basiert auf Llewellyn-Jones, 1950).....	19
Abb. 2.7: Lichtstrahlen mit unterschiedlichen Energien treffen auf Metallplatte auf. Bei Energien kleiner der Austrittsarbeit der Metallplatte wird kein Elektron emittiert. Bei größeren Energien werden Elektronen mit unterschiedlichen Maximalgeschwindigkeiten herausgelöst. Schematische Darstellung nach Freytag & Osterhage, 2016.	21
Abb. 2.8: Schematische Darstellung des „Drei-Schritt-Modells der Photoemission“ nach Spicer, angelehnt an Herrmann, 1994.	22
Abb. 2.9: Flucht des Photoelektrons bei a) kleinen Partikeln, b) großen Partikeln, c) ausgedehnten Oberflächen.	24
Abb. 2.10: Schematischer Ablauf der Photoemission eines Partikels in einer Gasatmosphäre nach Burtscher et al., 1982.....	26
Abb. 2.11: Hysteresephänomene auf DOCs, a) reguläre Hysterese durch CO-Vergiftung und b) inverse Hysterese durch reversible Edelmetalloxidation (angelehnt an Bedenbender, 2007).....	31
Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Funkengenerators.	34
Abb. 3.2: Fließbilddiagramm der Funkengenerator-Anlage.....	35
Abb. 3.3: Aufbau der APES mit Lichtquelle, Monochromator, versetztem KF-40 Kreuzstück und Photomultiplier.	36
Abb. 3.4: Wirkprinzip des Partikelfilters für die Autoabgasnachbehandlung (übernommen aus Datenblatt der Firma Corning).....	39
Abb. 3.5: Zugeschnittene Filterscheiben - ohne wechselseitige Verstopfung (links), mit wechselseitiger Verstopfung (rechts).....	39

Abb. 3.6: Filtrationsmechanismen bei der Partikelabscheidung in porösen Medien (reproduziert aus Adler, 2005).....	40
Abb. 3.7: Filtrationsmechanismen während der Tiefenfiltration (reproduziert aus Seader, Henley & Roper, 2011).....	40
Abb. 3.8: Strömungssimulation in der Abscheidevorrichtung mit eingebautem Filter bei einem Volumenstrom von 2 L/min.....	43
Abb. 3.9: Strömungssimulation in der Abscheidevorrichtung mit eingebautem Filter bei einem Volumenstrom von 10 L/min.....	43
Abb. 3.10: Eingebauter Filter (verstopft und abgedichtet) vor Versuch.....	44
Abb. 3.11: Offener Flachbettreaktor mit fünf Katalysatorscheiben.....	47
Abb. 3.12: Technische Zeichnung des Flachbettreaktors mit Reaktor- und Katalysatordichtung.....	48
Abb. 3.13: Fließbilddiagramm der Flachbettreaktoranlage.....	49
Abb. 4.1: Pt/Pd-Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Volumenstroms.....	50
Abb. 4.2: Pt/Pd-Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Stromstärke.....	52
Abb. 4.3: Pt/Pd-Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.....	54
Abb. 4.4: TEM-Aufnahmen von generierten Nanopartikeln mit $I = 1,9 \text{ mA}$ und $VN2 = 2 \text{ Lmin}$ bei unterschiedlichen Rohrofentemperaturen. Obere Reihe Platin, untere Reihe Platin/Palladium-50:50-Legierung.....	55
Abb. 4.5: TEM-Aufnahmen von generierten Nanopartikeln mit $I = 1,9 \text{ mA}$ und $VN2 = 2 \text{ Lmin}$. Die parallelen Linien weisen auf eine Kristallstruktur bei a) Platin-Partikeln und b) Platin/Palladium-Partikeln hin.....	56
Abb. 4.6: EDX-Messungen für Platin/Palladium-Partikel an zwei verschiedenen Stellen.....	57
Abb. 4.7: EDX-Analyse mit den dazugehörigen TEM Bildern. Platin-Palladium-Partikel generiert mit legierten Elektroden.....	59
Abb. 4.8: Vergleich der Erosionsrate und der Wärmeleitfähigkeit von Platin, Palladium und der 50:50-Legierung.....	60
Abb. 4.9: Abscheideeffizienz von unversinterten und bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ versinterten Pt- und Pt/Pd-Partikel für eine Versuchsdauer von 3,5 h.....	62
Abb. 4.10: Innere und äußere Schicht eines beladenen Pt/Pd-Modellkatalysators mit einer Abscheidedauer von 3,5 h bei Raumtemperatur und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ Rohrofentemperatur.....	63
Abb. 4.11: REM-Aufnahmen von Aerosoleinlass (1) und Aerosolauslass (2) der Filterwand.....	65
Abb. 4.12: Pt/Pd-Partikelgrößenverteilungen vor und nach der Abscheidung mit Trennkurve...66	66
Abb. 4.13: Experimenteller Temperaturverlauf für die CO-Oxidation über der Zeit.....	68
Abb. 4.14: CO- und CO ₂ -Konzentration über der Zeit für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit 3,5 h Abscheidedauer und unversinterten Nanopartikeln.....	69

Abb. 4.15: CO-Umsatz und Temperatur über der Zeit für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit 3,5 h Abscheidedauer und unversinterten Nanopartikeln.....	70
Abb. 4.16: CO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.....	71
Abb. 4.17: CO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln (700 °C) und einer Abscheidedauer von 3,5 h.....	73
Abb. 4.18: CO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.	74
Abb. 4.19: CO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt-Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.	75
Abb. 4.20: Experimenteller Temperaturverlauf für die NO-Oxidation über der Zeit.....	77
Abb. 4.21: NO- und NO ₂ -Konzentration über der Zeit für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit 3,5 h Abscheidedauer und unversinterten Nanopartikeln.....	78
Abb. 4.22: NO-Umsatz und Temperatur über der Zeit für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit 3,5 h Abscheidedauer und unversinterten Nanopartikeln.....	79
Abb. 4.23: NO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.....	81
Abb. 4.24: NO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt/Pd-Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.....	82
Abb. 4.25: NO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt-Modellkatalysator mit unversinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.	83
Abb. 4.26: NO-Umsatz über der Temperatur für einen Pt-Modellkatalysator mit versinterten Nanopartikeln und einer Abscheidedauer von 3,5 h.	84
Abb. 4.27: Partikelgrößenverteilung von Kupfer in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.	87
Abb. 4.28: Partikelgrößenverteilung von Nickel in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.	88
Abb. 4.29: Partikelgrößenverteilung der 50:50 Kupfer/Nickel-Legierung in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.	89
Abb. 4.28: Modalpartikelgröße von Kupfer, Nickel und der 50:50-Legierung in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur.	90
Abb. 4.31: TEM-Aufnahmen von generierten Cu- und Ni-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Rohrofentemperaturen.	91
Abb. 4.32: TEM-Aufnahmen von Cu/Ni-legierten Nanopartikeln bei unterschiedlichen Rohrofentemperaturen.	92
Abb. 4.33: TEM-Aufnahmen von Cu/Ni-legierten Nanopartikeln bei 1000 °C.....	92

Abb. 4.33:	EDX-Ergebnisse für Kupfer/Nickel-Partikel mit bereits legierten und gemischten monometallischen Elektroden bei Raumtemperatur und 700 °C Rohrofentemperatur.	94
Abb. 4.34:	EDX-Analyse von gemischten Nanopartikeln generiert mittels legierten Elektroden, a) Kupfer-Nickel-Verhältnis 40:60 at-%, b) Kupfer-Nickel-Verhältnis 70:30 at-%.	95
Abb. 4.35:	Schematische Darstellung des Versuchsablaufs der Elementanalyse mittels ICP-MS.	97
Abb. 4.36:	Ni/Cu-Massenverhältnis über dem Mobilitätsdurchmesser für verschieden legierte Elektroden und Reinmetall-Elektroden mit unterschiedlicher Polarität.	98
Abb. 4.37:	APES Ergebnisse für monometallisches Kupfer und Nickel.	100
Abb. 4.38:	Austrittsarbeiten bei verschiedenen Rohrofentemperaturen in Abhängigkeit von der Elektrodenzusammensetzung.	101
Abb. 4.39:	Emissionskonstanten bei verschiedenen Rohrofentemperaturen in Abhängigkeit von der Elektrodenzusammensetzung.	102
Abb. 4.40:	Vergleich der Erosionsrate und der Wärmeleitfähigkeit von Nickel, Kupfer und der 50:50-Legierung mit 2,5 mm und 4 mm Elektrodendurchmesser.	103
Abb. 4.41:	CH ₄ -Konzentration über der Rohrofentemperatur nach Methanisierung mit Ni- bzw. unterschiedlichen CuNi-Partikeln als Katalysator.	105
Abb. 4.42:	CH ₄ -Konzentration über der Rohrofentemperatur mit unterschiedlichen H ₂ :CO-Verhältnissen.	106
Abb. 4.43:	APES-Messungen für Nickel-Partikel in N ₂ , einem N ₂ -H ₂ -Gemisch und einem N ₂ -H ₂ -CO-Gemisch und Graphit-Partikel in N ₂ bei 450 °C Rohrofentemperatur.	107
Abb. 4.44:	APES-Messungen für Nickel-Partikel in N ₂ , einem N ₂ -H ₂ -Gemisch und einem N ₂ -H ₂ -CO-Gemisch und Graphit-Partikel in N ₂ bei 450 °C Rohrofentemperatur.	108
Abb. 4.45:	APES-Messungen für Nickel-Partikel in N ₂ , einem N ₂ -H ₂ -Gemisch und einem N ₂ -H ₂ -CO-Gemisch und Graphit-Partikel in N ₂ bei 600 °C Rohrofentemperatur.	108

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Vergleich der Erosionsrate, der Wärmeleitfähigkeit und des Ionisierungspotentials von Platin, Palladium und der 50:50-Legierung.....	61
Tabelle 4.2: Durchschnittswerte der abgeschätzten abgeschiedenen Partikelmasse von versinterten und unversinterten Pt- bzw. Pt/Pd-Nanopartikeln für 3,5 h.	67
Tabelle 4.3: Durchschnittliche light-off-Temperaturen der Modellkatalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Sintertemperaturen.	76
Tabelle 4.4: Durchschnittliche Maximalaktivitäten der Modellkatalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Sintertemperaturen.	85

III. Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Definition
A_P	m^2	Partikelprojektionsfläche
A_{PS}	m^2	Photomultiplier sensorfläche
A_{frac}	-	Fraktaler Vorfaktor
D_f	-	Fraktale Dimension
F_D	$m^{-2}s^{-1}$	Photonendichte
I_0	Wm^{-2}	Ausgangsintensität
T_b	K	Siedetemperatur
T_m	K	Schmelztemperatur
U_d	V	Durchschlagsspannung
V_D	V	Entladungsspannung
c_e	F	Effektive Kapazität
c_l	ms^{-1}	Lichtgeschwindigkeit
c_{pl}	$Jkg^{-1}K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit Flüssigkeit
c_{ps}	$Jkg^{-1}K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit Festkörper
d_{PP}	m	Primärpartikeldurchmesser
d_m	m	Klassierter Partikeldurchmesser
d_w	m	Wanddicke
i_0	A	Primärelektronenstromstärke
i_{cath}	A	Gesamtelektronenstrom der Kathode
n_e	m^{-3}	Elektronendichte

n_{e0}	m^{-3}	Ursprüngliche Elektronendichte
t_{Ab}	s	Abscheidedauer
h	$J s$	Plancksches Wirkungsquantum
ΔH_m	$J kg^{-1}$	Schmelzenthalpie
ΔH_v	$J kg^{-1}$	Verdampfungsenthalpie
A	m^2	Hot-Spot-Fläche
C	F	Kondensatorkapazität
I	$W m^{-2}$	Strahlungsintensität
I	A	Stromstärke
N	-	Elektronenanzahl
PM	A	Photomultiplieroutputsignal
R	m	Partikelradius
R	$mA W^{-1}$	Photomultipliersignalfaktor
T	K	Stationäre Temperatur
U	V	Spannung
V	eV	Ionisierungspotential
X	-	Oberflächenplatz des Katalysators
X	-	Umsatz
Y	-	Yield
c	-	Photoelektrische Konstante
d	m	Elektrodenabstand
e	-	Elementarladung
f	-	Funkenfrequenz
k	$W m^{-1} K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
m	kg	Erodierte Masse

p	Pa	Gasdruck
t	s	Energieübertragungszeit
z	m	Eindringtiefe

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Definition
Φ_{∞}	eV	Austrittsarbeit für ausgedehnte Oberflächen
ε_0	$AsV^{-1}m^{-1}$	Elektrische Feldkonstante
ε_{Ad}	-	Adhäsionswahrscheinlichkeit
λ_i	m	Mittlere freie Weglänge zur Ionisation
λ_w	m	Wellenlänge des Lichts
μ_a	m^{-1}	Absorptionskoeffizient
Φ	eV	Austrittsarbeit
Φ_P	V	Austrittspotential
α	-	1. Townsend-Koeffizienten
β	-	2. Townsend-Koeffizienten
γ	-	3. Townsend-Koeffizienten
ε	-	Spektrale Quantenausbeute
ε_Q	$\frac{1}{s}$	Quantenausbeute
η	-	Abscheideeffizienz
λ	m	Mittlere freie Weglänge
ρ	kgm^{-3}	Dichte
σ	$Js^{-1}m^{-1}K^{-4}$	Stefan-Boltzmann-Konstante
τ	s	Funkendauer

Abkürzungen

Abkürzung	Definition
APES	Aerosolphotoemissionsspektroskopie
CPC	Kondensationspartikelzähler
Cu	Kupfer
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
DOS	Zustandsdichte
FCE	Faraday-Cup-Elektrometer
GPF	Gasoline Particle Filter
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KF	Kleinflansch
MFC	Massendurchflussregler
MPPS	Most Penetrated Particle Size
Ni	Nickel
Pd	Palladium
Pt	Platin
RDD	Rotating Disk Diluter
REM	Rasterelektronenmikroskop
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UV-Strahlung	Ultraviolett-Strahlung

IV. Literaturverzeichnis

- Adler, J. (2005). Ceramic diesel particulate filters. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(6), 429–439. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02044.x>
- Alstrup, I., & Tavares, M. T. (1993). Kinetics of Carbon Formation from CH₄ + H₂ on Silica-Supported Nickel and Ni-Cu Catalysts. *J Catalysis*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1045>
- Ambrosi, A., Chee, S. Y., Khezri, B., Webster, R. D., Sofer, Z., & Pumera, M. (2012). Metallic Impurities in Graphenes Prepared from Graphite Can Dramatically Influence Their Properties. *Angewandte Chemie*, 124(2), 515–518. <https://doi.org/10.1002/ange.201106917>
- Andersson, J., Antonsson, M., Eurenus, L., Olsson, E., & Skoglundh, M. (2007). Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1–2), 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.011>
- Andersson, M. P., Bligaard, T., Kustov, A., Larsen, K. E., Greeley, J., Johannessen, T., Christensen, C. H., & Nørskov, J. K. (2006). Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts. *Journal of Catalysis*, 239(2), 501–506. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.02.016>
- Backman, U. (2005). Studies on nanoparticle synthesis via gas-to-particle conversion. *VTT Publications*, 562, 3–45.
- Beiss, P. (2013). Pulvermetallurgische Fertigungstechnik. In *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-32032-3>
- Berndt, M., & Görlich, P. (1963). Studies of the Photoemission of Semiconductors. *Phys. Stat. Sol.*, 3, 963–981. <https://doi.org/10.1177/1461444810365020>
- Biskos, G., Vons, V., Yurteri, C. U., & Schmidt-Ott, A. (2008). Generation and sizing of particles for aerosol-based nanotechnology. *KONA Powder and Particle Journal*, 26(March), 13–35. <https://doi.org/10.14356/kona.2008006>
- Borra, J. P. (2006). Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: Powders production, coatings and filtration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(2). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/2/R01>
- Boubnov, A., Dahl, S., Johnson, E., Molina, A. P., Simonsen, S. B., Cano, F. M., Helveg, S., Lemus-Yegres, L. J., & Grunwaldt, J. D. (2012). Structure-activity relationships of Pt/Al₂O₃ catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 315–325. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.029>
- Brochot, C., Bahloul, A., Abdolghader, P., & Haghghat, F. (2019). Performance of mechanical filters used in general ventilation against nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 609(3). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/609/3/032044>
- Brune, H., Ernst, H., Grunwald, A., Grünwald, W., Hofmann, H., Krug, H., Janich, P., Mayor, M., Rathgeber, W., Schmid, G., Simon, U., Vogel, V., & Wyrwa, D. (2006). *Nanotechnology - Assessment and Perspectives*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/3-540-32820->

- Bschorer, S. (2018). Technische Strömungslehre. In *Technische Strömungslehre*. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-20037-4>
- Burtscher, H., Scherrer, L., Siegmann, H. C., Schmidt-Ott, A., & Federer, B. (1982). Probing aerosols by photoelectric charging. *Journal of Applied Physics*, *53*(5), 3787–3791. <https://doi.org/10.1063/1.331120>
- Byeon, J. H., Park, J. H., & Hwang, J. (2008). Spark generation of monometallic and bimetallic aerosol nanoparticles. *Journal of Aerosol Science*, *39*(10), 888–896. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.006>
- Cardona, M., & Ley, L. (1978). *Photoemission in Solids I*. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/3-540-08685-4>
- Carrillo, C., Delariva, A., Xiong, H., Peterson, E. J., Spilde, M. N., Kunwar, D., Goeke, R. S., Wiebenga, M., Oh, S. H., Qi, G., Challa, S. R., & Datye, A. K. (2017). *Applied Catalysis B: Environmental Regenerative trapping: How Pd improves the durability of Pt diesel oxidation catalysts*. *218*, 581–590. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.085>
- Cevik, U., Degirmencioglu, I., Ertugral, B., Apaydin, G., & Baltas, H. (2005). Chemical effects on the $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios of Mn, Ni and Cu complexes. *European Physical Journal*, *36*(1), 29–32. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00195-4>
- Chandrasekaran, S. (2013). A novel single step synthesis, high efficiency and cost effective photovoltaic applications of oxidized copper nano particles. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *109*, 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.11.003>
- Compton, K. T., & Ross, L. W. (1919). The Passage of Photoelectron Through Metals. *Phys. Rev.*, *13*, 374–391.
- Courths, R., & Hufner, S. (1984). PHOTOEMISSION EXPERIMENTS ON COPPER. In *PHYSICS REPORTS (Review Section of Physics Letters)* (Vol. 112, Issue 2).
- Daneshvar, K., Krishna Dadi, R., Luss, D., Balakotaiah, V., Kang, S. B., Kalamaras, C. M., & Epling, W. S. (2017). Experimental and modeling study of CO and hydrocarbons light-off on various Pt-Pd/ γ -Al₂O₃diesel oxidation catalysts. *Chemical Engineering Journal*, *323*, 347–360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.078>
- Després, J., Elsener, M., Koebel, M., Kröcher, O., Schnyder, B., & Wokaun, A. (2004). Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, *50*(2), 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.020>
- Deuermeier, J., Liu, H., Rapenne, L., Calmeiro, T., Renou, G., Martins, R., Muñoz-Rojas, D., & Fortunato, E. (2018). Visualization of nanocrystalline CuO in the grain boundaries of Cu₂O thin films and effect on band bending and film resistivity. *APL Materials*, *6*(9). <https://doi.org/10.1063/1.5042046>
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2012). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 3. Industrial Applications. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. https://doi.org/10.1002/14356007.o05_o03
- Domaschke, M. (2020). Aerosol synthesis and characterization of ultrafine nanoparticles and their application for downstream gas phase processes. *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg*.

- Domaschke, M., Schmidt, M., & Peukert, W. (2018). A model for the particle mass yield in the aerosol synthesis of ultrafine monometallic nanoparticles by spark ablation. *Journal of Aerosol Science*, 126(September), 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.09.004>
- Dubbe, H., Bühner, F., Eigenberger, G., & Nieken, U. (2016). Hysteresis Phenomena on Platinum and Palladium-based Diesel Oxidation Catalysts (DOCs). *Emission Control Science and Technology*, 2(3), 137–144. <https://doi.org/10.1007/s40825-016-0038-y>
- Dubbe, H., Eigenberger, G., & Nieken, U. (2016). Hysteresis Phenomena on Pt- and Pd-Diesel Oxidation Catalysts: Experimental Observations. *Topics in Catalysis*, 59(10–12), 1054–1058. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0589-8>
- Dubbe, H., Eigenberger, G., & Nieken, U. (2018). Modeling of Conversion Hysteresis Phenomena for Pt/Pd-based Diesel Oxidation Catalysts. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 90(5), 625–633. <https://doi.org/10.1002/cite.201700134>
- Dubbe, H., Schütz, J., Deutschmann, O., & Nieken, U. (2017). De- und Reaktivierungsverhalten von Pt/Pd-Dieseloxydationskatalysatoren. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 78(6), 82–85. <https://doi.org/10.1007/s35146-017-0061-8>
- Dunnett, S. (2014). Filtration Mechanisms. *Aerosol Science: Technology and Applications*, 9781119977, 89–117. <https://doi.org/10.1002/9781118682555.ch5>
- Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In *Annalen der Physik* (Vol. 322, Issue 6, pp. 132–148). <https://doi.org/10.1002/andp.19053220607>
- Eiswirth, R. M., Krischer, K., & Ertl, G. (1990). Nonlinear dynamics in the CO-oxidation on Pt single crystal surfaces. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 51(2), 79–90. <https://doi.org/10.1007/BF00324269>
- Engel, T., & Ertl, G. (1979). Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. *Advances in Catalysis*, 28(C), 1–78. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60133-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60133-9)
- Freytag, C., & Osterhage, W. W. (2016). Wie man Elementarteilchen entdeckt. In *Wie man Elementarteilchen entdeckt*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49956-6>
- Fridman, A., & Kennedy, L. A. (2004). *Plasma Physics and Engineering*. Taylor & Francis.
- Friedland, J. (2018). Charakterisierung eines instationären Reaktionssystems mittels Pulsreaktion am Beispiel der CO-Methanisierung Dissertation. *Technische Universität Clausthal*.
- Ganteför, G. (2013). *Alles Nano oder was?: Nanotechnologie für Neugierige*. Wiley-VCH.
- Gelatt, C. D., & Ehrenreich, H. (1974). Charge transfer in alloys: AgAu. *Physical Review B*, 10(2), 398–415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.398>
- Gensch, M. (2018). Mechanische Stabilität von Nanopartikel-Agglomeraten bei mechanischen Belastungen. *TU Clausthal*.
- Götz, M. (2014). Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor. *Karlsruher Institut Für Technologie (KIT)*.
- Gremminger, A. T., Pereira De Carvalho, H. W., Popescu, R., Grunwaldt, J. D., & Deutschmann, O. (2015). Influence of gas composition on activity and durability of bimetallic Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane. *Catalysis Today*, 258, 470–480. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.034>

- Gutsch, A., Krämer, M., Michael, G., Mühlenweg, H., Pridöhl, M., & Zimmermann, G. (2002). Gas-phase production of nanoparticles. *KONA Powder and Particle Journal*, 20(March), 24–37. <https://doi.org/10.14356/kona.2002008>
- Hallberg, R. T., Ludvigsson, L., Preger, C., Mueller, B. O., Dick, K. A., & Messing, M. E. (2018). Hydrogen-assisted spark discharge generated metal nanoparticles to prevent oxide formation. *Aerosol Science and Technology*, 52(3), 347–358. <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1411580>
- Hallwachs, W. (1888). *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*.
- Hauff, K., Tuttlies, U., Eigenberger, G., & Nieken, U. (2010). A global description of DOC kinetics for catalysts with different platinum loadings and aging status. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1–2), 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.036>
- Hauff, K., Tuttlies, U., Eigenberger, G., & Nieken, U. (2012). Platinum oxide formation and reduction during NO oxidation on a diesel oxidation catalyst - Experimental results. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.008>
- Hauptmann, W., Votsmeier, M., Gieshoff, J., Drochner, A., & Vogel, H. (2009). Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93(1–2), 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.008>
- Herrmann, K. H. (1994). *Der Photoeffekt: Grundlagen der Strahlungsmessung*. Vieweg+Teubner Verlag.
- Herrmann, P., & Reinmüller, B. (2013). *Nanotechnologie für Farben und Lacke*. Beuth Verlag.
- Hertz, H. (1887). *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*.
- Hill, C. G. (1977). *Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, Second Edition*. WILEY.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurements of Airborne Particles* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Huang, R., Wen, Y. H., Zhu, Z. Z., & Sun, S. G. (2012). Pt-Pd bimetallic catalysts: Structural and thermal stabilities of core-shell and alloyed nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(15), 8664–8671. <https://doi.org/10.1021/jp3015639>
- Inkson, B. J. (2016). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- Ishii, R., Matsumura, K., Sakai, A., & Sakata, T. (2001). Work function of binary alloys. *Applied Surface Science*, 169–170, 658–661. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00807-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00807-2)
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53(June), 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- Kappes, M. M., Schär, M., Radi, P., & Schumacher, E. (1986). On the manifestation of electronic structure effects in metal clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 84(3), 1863–1875. <https://doi.org/10.1063/1.450434>
- Kim, K. S., & Winograd, N. (1974). X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. *Surface Science*, 43(2), 625–643.

- [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90281-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90281-7)
- Knutson, E. O., & Whitby, K. T. (1975). Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6(6), 443–451. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(75\)90060-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(75)90060-9)
- Koga, K., & Hirasawa, M. (2015). Gas-phase generation of noble metal-tipped NiO nanorods by rapid thermal oxidation. *Materials Research Express*, 1(4). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/4/045021>
- Lehtinen, K. E. J., & Zachariah, M. R. (2002a). Control of primary particle size and the onset of aggregate formation: The effect of energy release in nanoparticle collision and coalescence processes. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 731, 163–168. <https://doi.org/10.1557/proc-731-w6.2>
- Lehtinen, K. E. J., & Zachariah, M. R. (2002b). Energy accumulation in nanoparticle collision and coalescence processes. *Journal of Aerosol Science*, 33(2), 357–368. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00177-X)
- Leonardi, A., Burtscher, H., & Siegmann, H. C. (1993). Size-dependent measurement of aerosol photoemission from particles in diesel exhaust. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 27(8), 1251–1254. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90251-S](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90251-S)
- Linge, K. L., & Jarvis, K. E. (2009). Quadrupole ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(4), 445–467. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2009.00039.x>
- Llewellyn-Jones, F. (1950). Electrode erosion by spark discharges. *British Journal of Applied Physics*, 1(3), 60–65. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/1/3/302>
- Llewellyn-Jones, F. (1963). The Mechanism of Electrode Erosion in Electrical Discharges. *Platinum Metals Rev*, 2, 58–65. <http://www.platinummetalsreview.com/pdf/pmr-v7-i2-058-065.pdf>
- Lukirsky, P., & Priležev, S. (1928). Über den normalen Photoeffekt. *Zeitschrift Für Physik*, 49(3–4), 236–258. <https://doi.org/10.1007/BF01340480>
- Magnusson, M. H., Deppert, K., Malm, J. O., Bovin, J. O., & Samuelson, L. (1999). Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(2), 243–251. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1010012802415>
- Manigrasso, A., Fouchal, N., Darcy, P., & Da Costa, P. (2012). Hysteresis effect study on diesel oxidation catalyst for a better efficiency of SCR systems. *Catalysis Today*, 191(1), 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.017>
- Messing, M. E. (2016). The advantages of spark discharge generation for manufacturing of nanoparticles with tailored properties. *Journal of Green Engineering*, 5(3–4), 83–96. <https://doi.org/10.13052/jge1904-4720.5346>
- Meuller, B. O., Messing, M. E., Engberg, D. L. J., Jansson, A. M., Johansson, L. I. M., Norlén, S. M., Tureson, N., & Deppert, K. (2012). Review of spark discharge generators for production of nanoparticle aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 46(11), 1256–1270. <https://doi.org/10.1080/02786826.2012.705448>
- Mijatovic, D., Eijkel, J. C. T., & Van Den Berg, A. (2005). Technologies for nanofluidic systems: Top-down vs. bottom-up - A review. *Lab on a Chip*, 5(5), 492–500. <https://doi.org/10.1039/b416951d>

- Morasch, J., Wardenga, H. F., Jaegermann, W., & Klein, A. (2016). Influence of grain boundaries and interfaces on the electronic structure of polycrystalline CuO thin films. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 213(6), 1615–1624. <https://doi.org/10.1002/pssa.201533018>
- Mott, D., Galkowski, J., Wang, L., Luo, J., & Zhong, C. J. (2007). Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles. *Langmuir*, 23(10), 5740–5745. <https://doi.org/10.1021/la0635092>
- Müller, U., Ammann, M., Burtscher, H., & Schmidt-Ott, A. (1991). Photoemission from clean and oxygen-covered ultrafine nickel particles. *Physical Review B*, 44(15), 8284–8287. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.8284>
- Müller, U., Schmidt-Ott, A., & Burtscher, H. (1988). Photoelectric quantum yield of free silver particles near threshold. *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter*, 73(1), 103–106. <https://doi.org/10.1007/BF01312160>
- Muntean, A., Galbács, G., Schmidt-Ott, A., & Seipenbusch, M. (2019). *Generation of Mixed Nanoparticles by Spark Ablation of Alloys and Spark Mixing*. Jenny Stanford Publishing.
- Muntean, A., Wagner, M., Meyer, J., & Seipenbusch, M. (2016). Generation of copper, nickel, and CuNi alloy nanoparticles by spark discharge. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(8). <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3547-2>
- Naidu, M. S. ., & Kamaraju, V. (1995). High-voltage engineering. In *McGraw Hill Education*. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(13\)90044-2](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(13)90044-2)
- Pál, E., Kun, R., Schulze, C., Zöllmer, V., Lehmus, D., Bäumer, M., & Busse, M. (2012). Composition-dependent sintering behaviour of chemically synthesised CuNi nanoparticles and their application in aerosol printing for preparation of conductive microstructures. *Colloid and Polymer Science*, 290(10), 941–952. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2612-3>
- Paschen, H., Coenen, C., Fleischer, T., Grünwald, R., Oertel, D., & Revermann, C. (2004). *Nanotechnologie: Forschung, Entwicklung, Anwendung*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/3-540-35005-5>
- Peineke, C., & Schmidt-Ott, A. (2008). Explanation of charged nanoparticle production from hot surfaces. *Journal of Aerosol Science*, 39(3), 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.12.004>
- Pratsinis, S. E. (1998). Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24(3), 197–219. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00028-2)
- Presting, H., & König, U. (2003). Future nanotechnology developments for automotive applications. *Materials Science and Engineering C*, 23(6–8), 737–741. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.120>
- Qian, Q. Z., Boxman, A., & Chowdhry, U. (2003). Nanotechnology in the chemical industry - Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(5–6), 567–572. <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006151.03088.cb>
- Reşitoglu, I. A., Altinişik, K., & Keskin, A. (2015). The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17, 15–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10098-014-0793-9>
- Rothschild, J. A., & Eizenberg, M. (2010). Work function calculation of solid solution alloys using

- the image force model. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(22), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.224201>
- Russier, V., & Badiali, J. P. (1989). Calculation of the electronic work function of Cu and Ag from an extended jellium model. *Physical Review B*, 39(18), 13193–13200. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.13193>
- Sager, C. (2007). Der Partikeltransport in turbulent durchströmten Rohrleitungen und seine besondere Bedeutung für die Partikelmessstechnik. *Universität Duisburg-Essen*.
- Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A., & Zanella, R. (2011). Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 281(1), 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.003>
- Sankar, M., He, Q., Morad, M., Pritchard, J., Freakley, S. J., Edwards, J. K., Taylor, S. H., Morgan, D. J., Carley, A. F., Knight, D. W., Kiely, C. J., & Hutchings, G. J. (2012). Synthesis of stable ligand-free gold-palladium nanoparticles using a simple excess anion method. *ACS Nano*, 6(8), 6600–6613. <https://doi.org/10.1021/nn302299e>
- Schmidt-Ott, A., Schurtenberger, P., & Siegmann, H. C. (1980). Enormous yield of photoelectrons from small particles. *Physical Review Letters*, 45(15), 1284–1287. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.1284>
- Schmidt, F. (2001). Transport und Abscheidung submikroner Partikel. *Universität Duisburg-Essen*.
- Schwyn, S., Garwin, E., & Schmidt-Ott, A. (1988). Aerosol generation by spark discharge. *Journal of Aerosol Science*, 19(5), 639–642. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90215-7](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90215-7)
- Sengar, S. K., Mehta, B. R., & Govind. (2014). Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd-Ag and Pd-Cu nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 115(12). <https://doi.org/10.1063/1.4869437>
- Sethi, K. V., Pandey, M., & Shukla, P. (2011). Use of Nanotechnology in Solar PV Cell. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2(2), 77–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.7763/IJCEA.2011.V2.79>
- Sigloch, H. (2017). Technische Fluidmechanik. In *Technische Fluidmechanik*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54467-9>
- Soldera, F. A., Mücklich, F. T., Hrastnik, K., & Kaiser, T. (2004). Description of the Discharge Process in Spark Plugs and its Correlation With the Electrode Erosion Patterns. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 53(4), 1257–1265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1109/TVT.2004.830977>
- Spicer, W. E. (1966). Cu, Ni, Ag, and Fe densities of states. *Journal of Applied Physics*, 37(3), 947–952. <https://doi.org/10.1063/1.1708535>
- Statham, P. J. (2002). Limitations to accuracy in extracting characteristic line intensities from x-ray spectra. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107(6), 531–546. <https://doi.org/10.6028/jres.107.045>
- Sundaram, D. S., Puri, P., & Yang, V. (2014). Thermochemical behavior of nano-sized aluminum-coated nickel particles. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(5). <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2392-4>
- Szente, R. N., Munz, R. J., & Drouet, M. G. (1994). Copper-niobium and copper-tungsten

- composites as plasma torch cathodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 27(7), 1443–1447. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/7/015>
- Tabrizi, N. S. (2009). Generation of nanoparticles by spark discharge. *TU Delft*.
- Tabrizi, N. S., Ullmann, M., Vons, V. A., Lafont, U., & Schmidt-Ott, A. (2009). Generation of nanoparticles by spark discharge. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(2), 315–332. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9407-y>
- Tabrizi, N. S., Xu, Q., Van Der Pers, N. M., Lafont, U., & Schmidt-Ott, A. (2009). Synthesis of mixed metallic nanoparticles by spark discharge. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(5), 1209–1218. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9568-8>
- Tavares, M. T., Alstrup, I., & Bernardo, C. A. A. (1999). Coking and decoking during methanation and methane decomposition on Ni-Cu supported catalysts. *Materials and Corrosion - Werkstoffe Und Korrosion*, 50(12), 681–685. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4176\(199912\)50:12<681::AID-MACO681>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4176(199912)50:12<681::AID-MACO681>3.0.CO;2-5)
- Thrall, J. H. (2004). Nanotechnology and Medicine. *Radiology*, 230(2), 315–318. <https://doi.org/10.1148/radiol.2302031698>
- Tlili, I., & Alkanhal, T. A. (2019). Nanotechnology for water purification: Electrospun nanofibrous membrane in water and wastewater treatment. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 9(3), 232–247. <https://doi.org/10.2166/wrd.2019.057>
- Tseng, W. J., Hsu, C. K., Chi, C. C., & Teng, K. H. (2002). Thermal and microstructural characterizations of nickel nanoparticles at elevated temperatures. *Materials Letters*, 52(4–5), 313–318. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00412-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00412-8)
- Ullmann, M., Friedlander, S. K., & Schmidt-Ott, A. (2002). Nanoparticle formation by laser ablation. *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 499–509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1022840924336>
- Unde, R. B. (2012). Kinetics and Reaction Engineering Aspects of Syngas Production by the Heterogeneously Catalysed Reverse Water Gas Shift Reaction. *Universität Bayreuth*.
- Wang, H. C., & Kasper, G. (1991). Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 22(1), 31–41. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(91\)90091-U](https://doi.org/10.1016/0021-8502(91)90091-U)
- Weber, A. P., Seipenbusch, M., & Kasper, G. (2001). Correlation between catalytic activity and surface state of gas-borne nickel nanoparticles. *Chemical Engineering and Technology*, 24(7), 702–705. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200107\)24:7<702::AID-CEAT702>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200107)24:7<702::AID-CEAT702>3.0.CO;2-4)
- Weber, A. P., Seipenbusch, M., Thanner, C., & Kasper, G. (1999). Aerosol catalysis on nickel-nanoparticles: Dependence of catalytic activity on particle size. *Journal of Aerosol Science*, 31(SUPPL.1), 253–265. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(00\)90643-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(00)90643-8)
- Wisniak, J. (2005). Catalytic Hydrogenation. *Indian Journal of Chemical Technology*, 12, 232–243. [https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(08\)70284-X](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(08)70284-X)
- Wood, D. M. (1981). Classical size dependence of the work function of small metallic spheres. *Physical Review Letters*, 46(11), 749. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.46.749>
- Wu, Q., Duchstein, L. D. L., Chiarello, G. L., Christensen, J. M., Damsgaard, C. D., Elkjær, C. F., Wagner, J. B., Temel, B., Grunwaldt, J. D., & Jensen, A. D. (2014). In situ observation of Cu-Ni alloy nanoparticle formation by X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, and

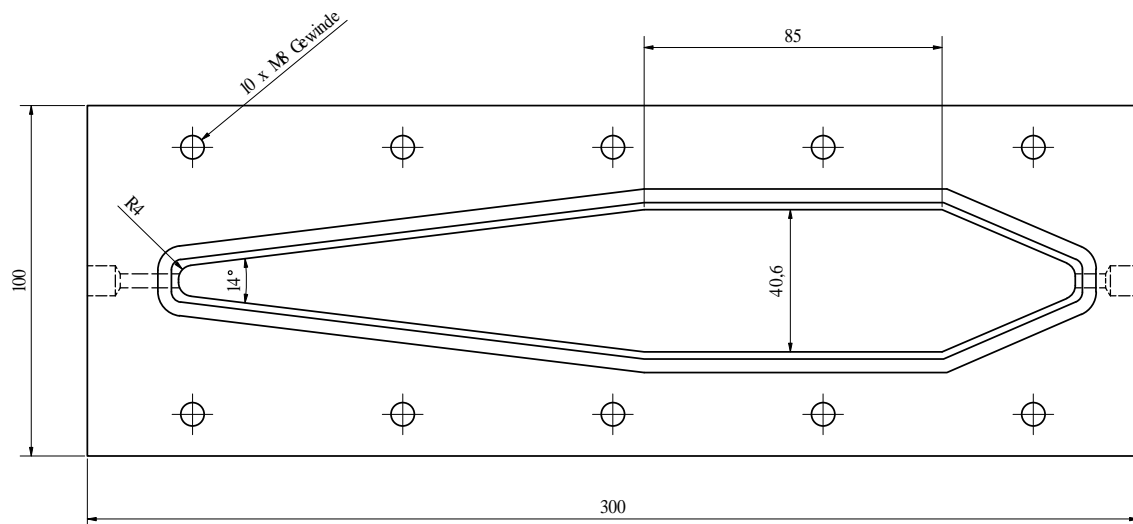
- transmission electron microscopy: Influence of Cu/Ni ratio. *ChemCatChem*, 6(1), 301–310. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300628>
- Wyrwa, D. W. (2006). Übergangsmetall-Nanopartikel auf Edelstahloberflächen als neue Heterokatalysatoren. *Universität Duisburg-Essen*.
- Xiao, D. (2016). *Gas Discharge and Gas Insulation*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-48041-0>
- Yabuki, A., & Tanaka, S. (2011). Oxidation behavior of copper nanoparticles at low temperature. *Materials Research Bulletin*, 46(12), 2323–2327. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.043>
- Yang, J., Stewart, M., Maupin, G., Herling, D., & Zelenyuk, A. (2009). Single wall diesel particulate filter (DPF) filtration efficiency studies using laboratory generated particles. *Chemical Engineering Science*, 64(8), 1625–1634. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.12.011>
- Zachariah, M. R., & Carrier, M. J. (1999). Molecular dynamics computation of gas-phase nanoparticle sintering: A comparison with phenomenological models. *Journal of Aerosol Science*, 30(9), 1139–1151. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(98\)00782-4](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(98)00782-4)
- Zhou, L., & Zachariah, M. R. (2012). Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles: Aggregates vs. spheres. *Chemical Physics Letters*, 525–526, 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.11.045>
- Zhou, W., & Greer, H. F. (2016). What Can Electron Microscopy Tell Us beyond Crystal Structures? *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(7), 941–950. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501342>
- Zorn, K., Giorgio, S., Halwax, E., Henry, C. R., Grönbeck, H., & Rupprechter, G. (2011). CO oxidation on technological Pd-Al₂O₃ catalysts: Oxidation state and activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(4), 1103–1111. <https://doi.org/10.1021/jp106235x>

A Anhang

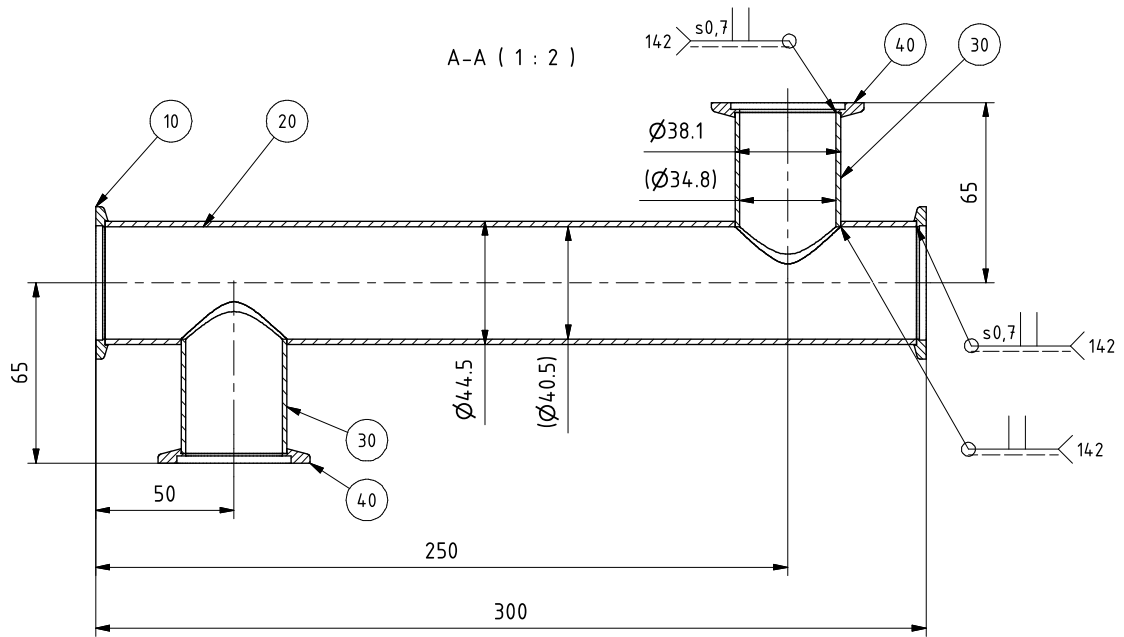
Bilder und technische Zeichnungen der Anlagenkomponenten



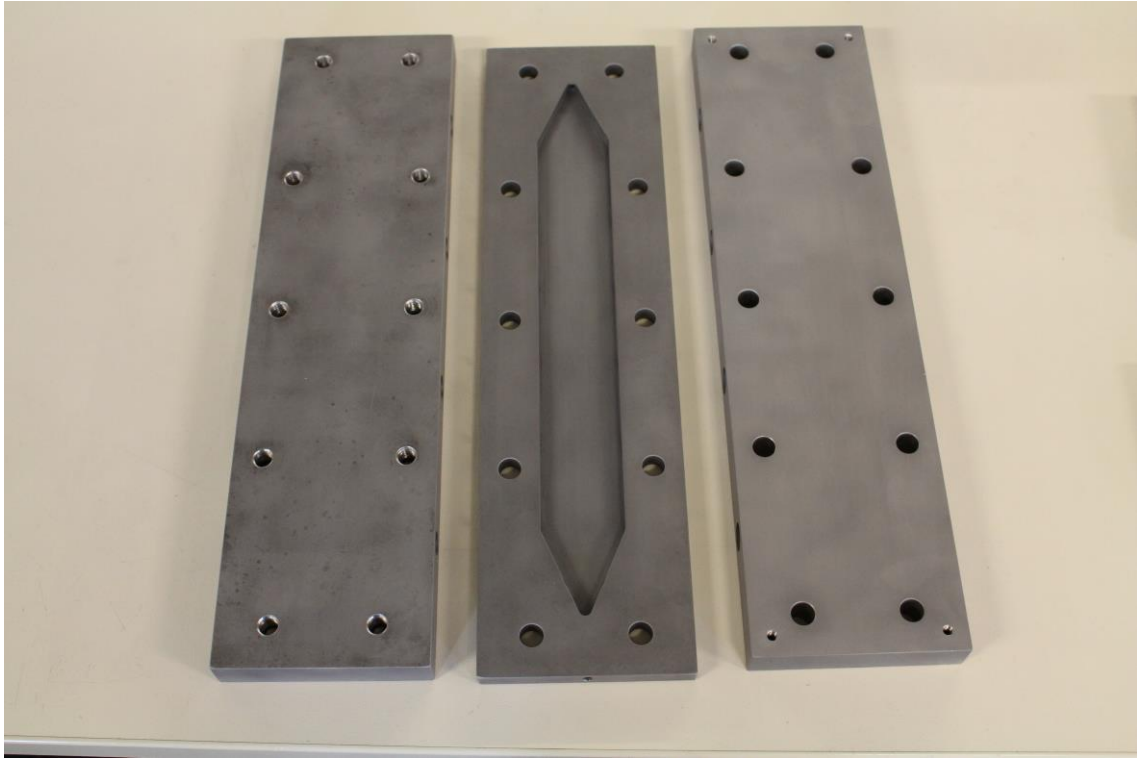
Bild des aufgebauten Funkengenerators.



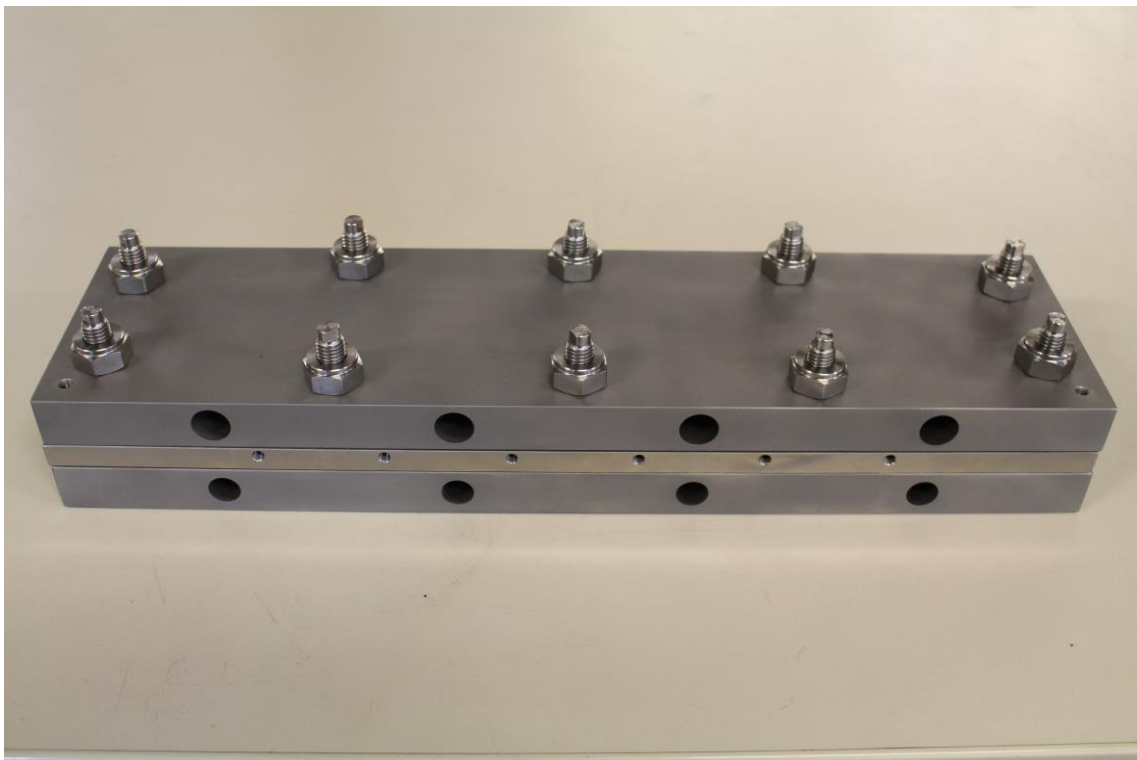
Technische Zeichnung der Abscheidevorrichtung.



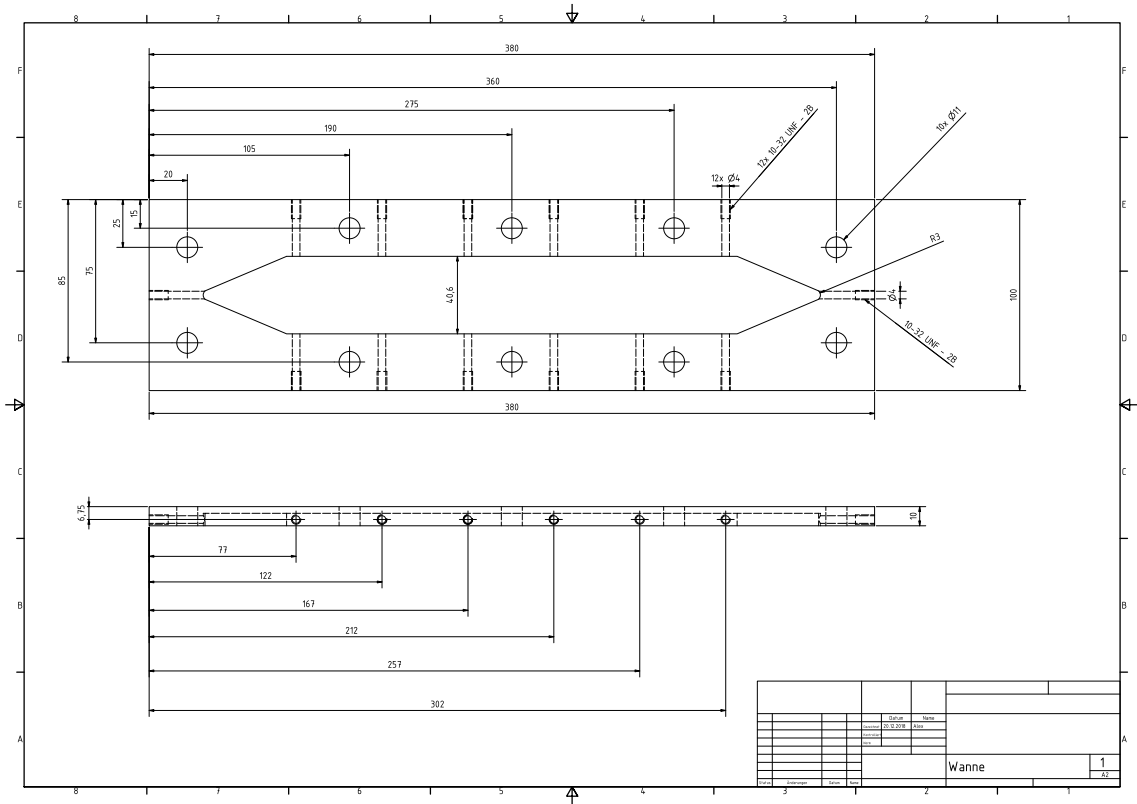
Technische Zeichnung des versetzten KF-Kreuzstücks als APES-Belichtungskammer.



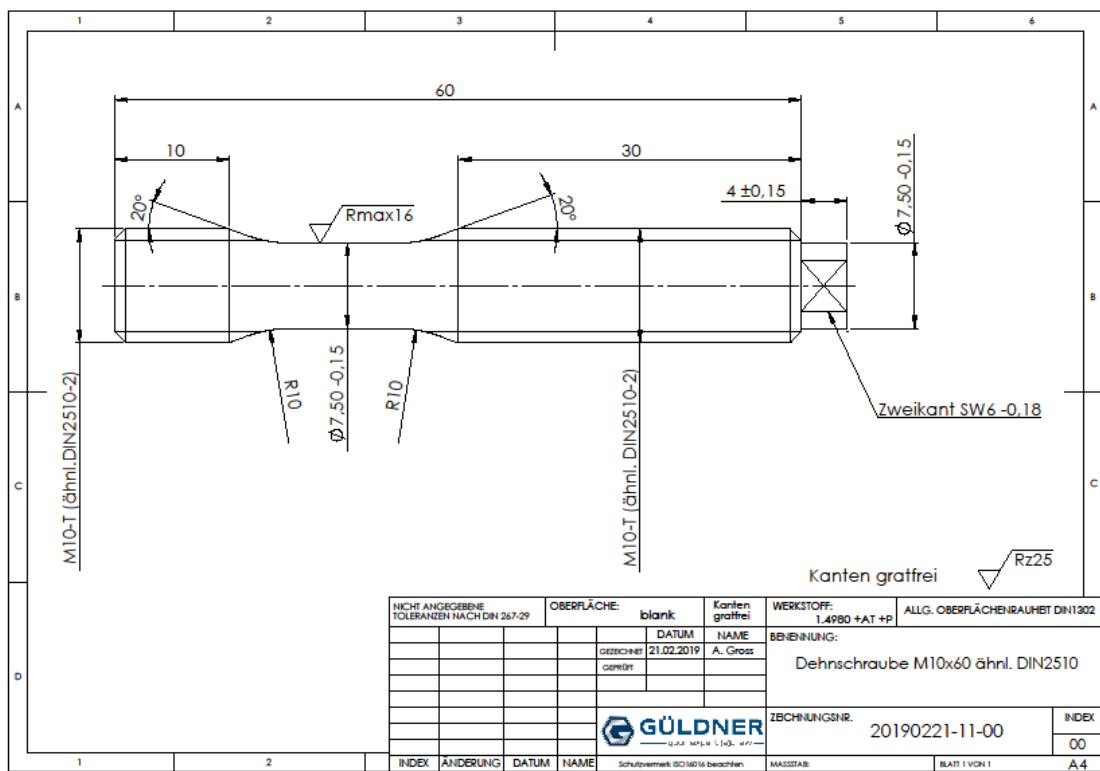
Flachbettreaktor, bestehend aus Heizplatte unten (links), Wanne (Mitte) und Heizplatte oben (rechts)



Geschlossener Flachbettreaktor.



Technische Zeichnung der Wanne des Flachbettreaktors.



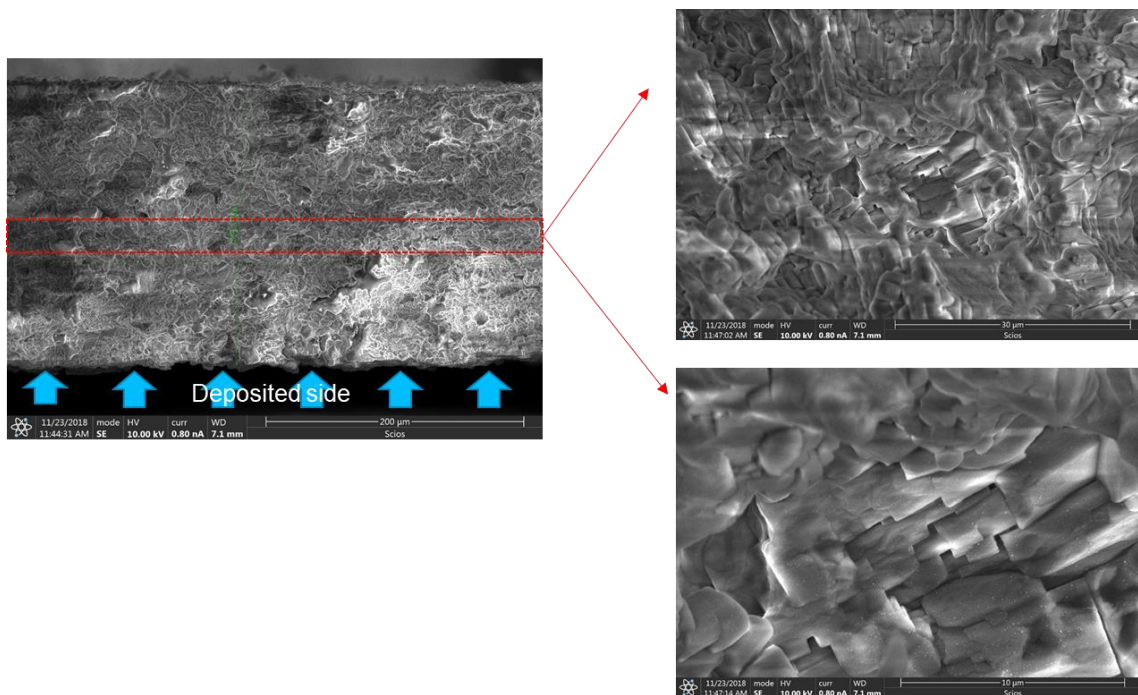
Technische Zeichnung der Dehnschrauben des Flachbettreaktors.

Weitere Berechnungen

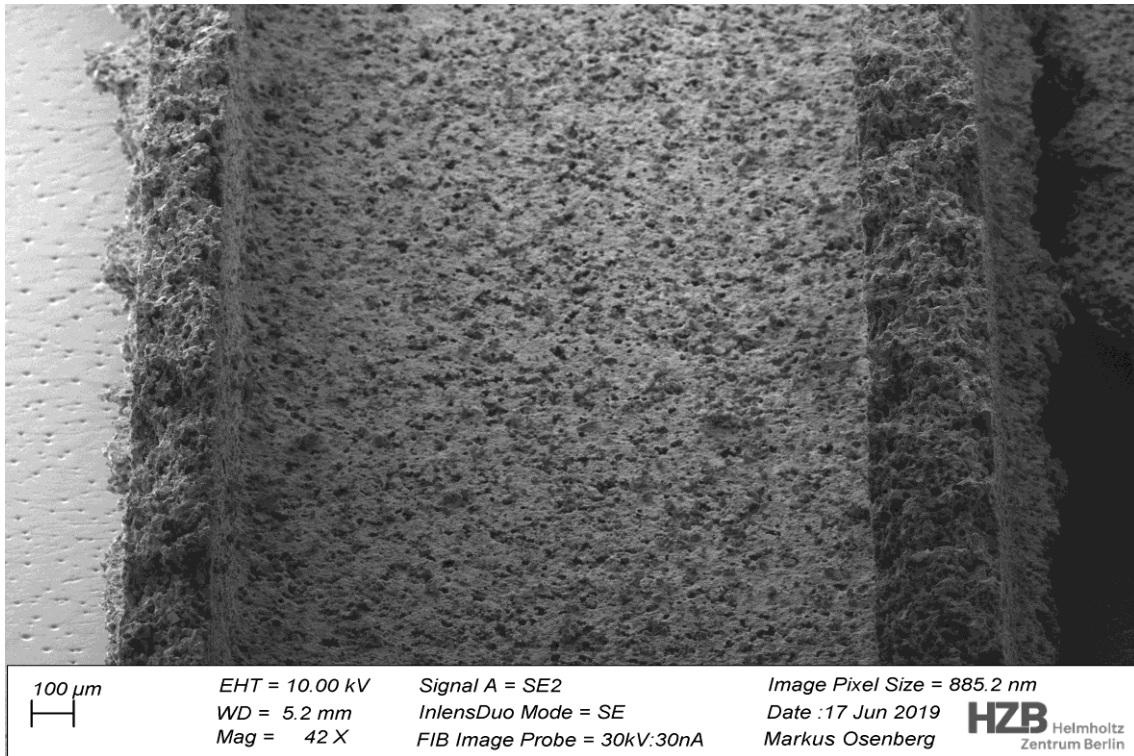
	Ni	Monel 400 (Ni65Cu33)	Cupronickel (Ni30Cu70)	Cu
V [V]	6800	7700	6734	6800
T_b [K]	2910	2787	2665	2560
T_m [K]	1453	1325	1205	1083
c_{ps} [J/(g*K)]	0.456	0.427	0.403	0.385
c_{pl} [J/(g*K)]	0.62	0.576	0.532	0.495
ΔH_m [J/mol]	17000	16000	14000	13000
ΔH_v [J/mol]	374000	350000	326000	305000
k [W/(m*K)]	60.6	29.42	45	391.1

Berechnungen für die Llewellyn-Jones-Gleichung.

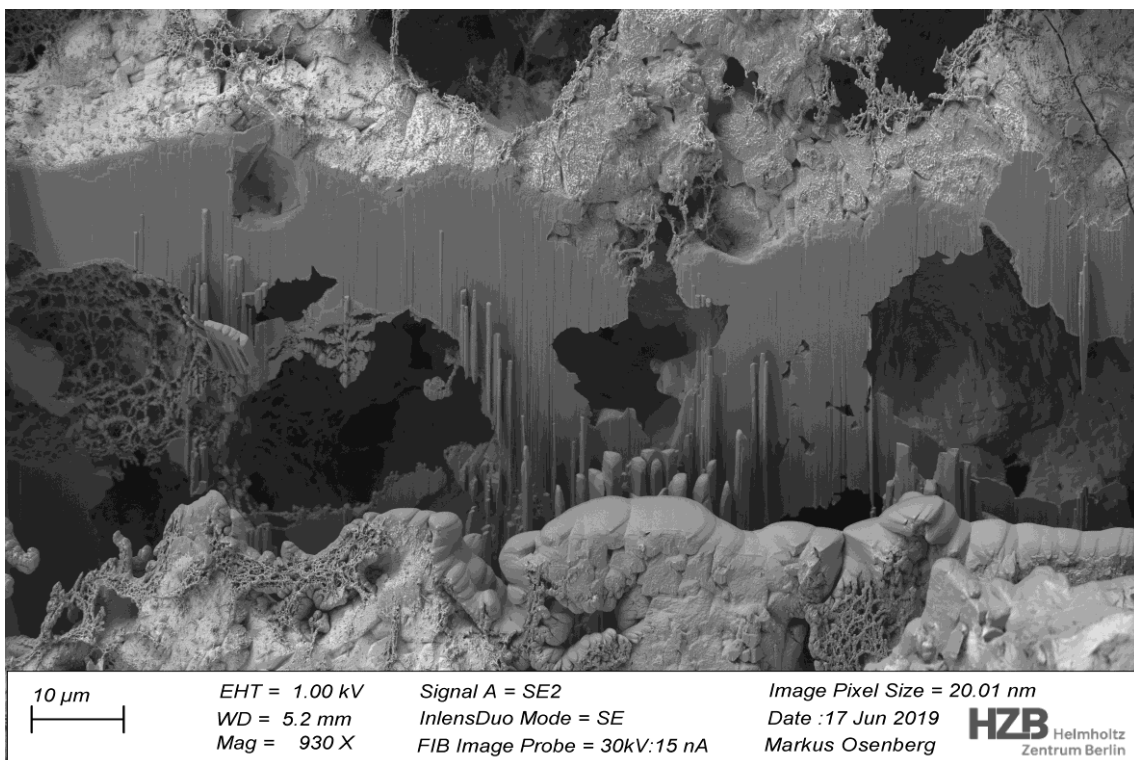
Weitere Elektronenmikroskopaufnahmen



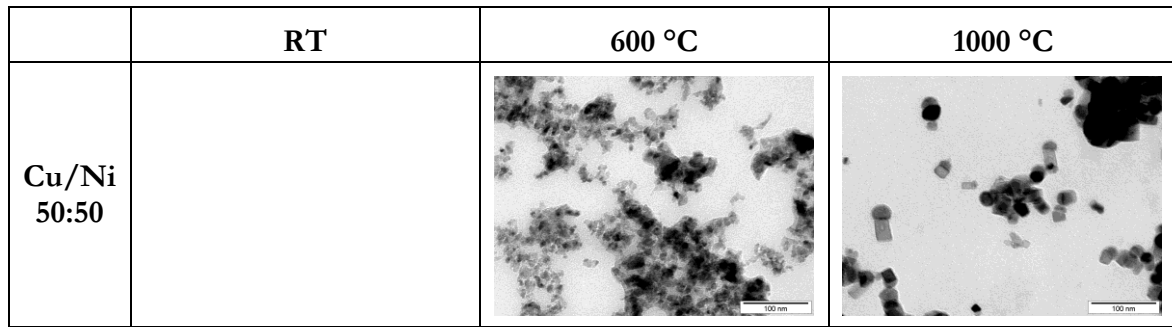
REM-Aufnahmen der Filterwand mit abgeschiedenen Nanopartikel.



REM-Aufnahmen eines beladenen Kanals.

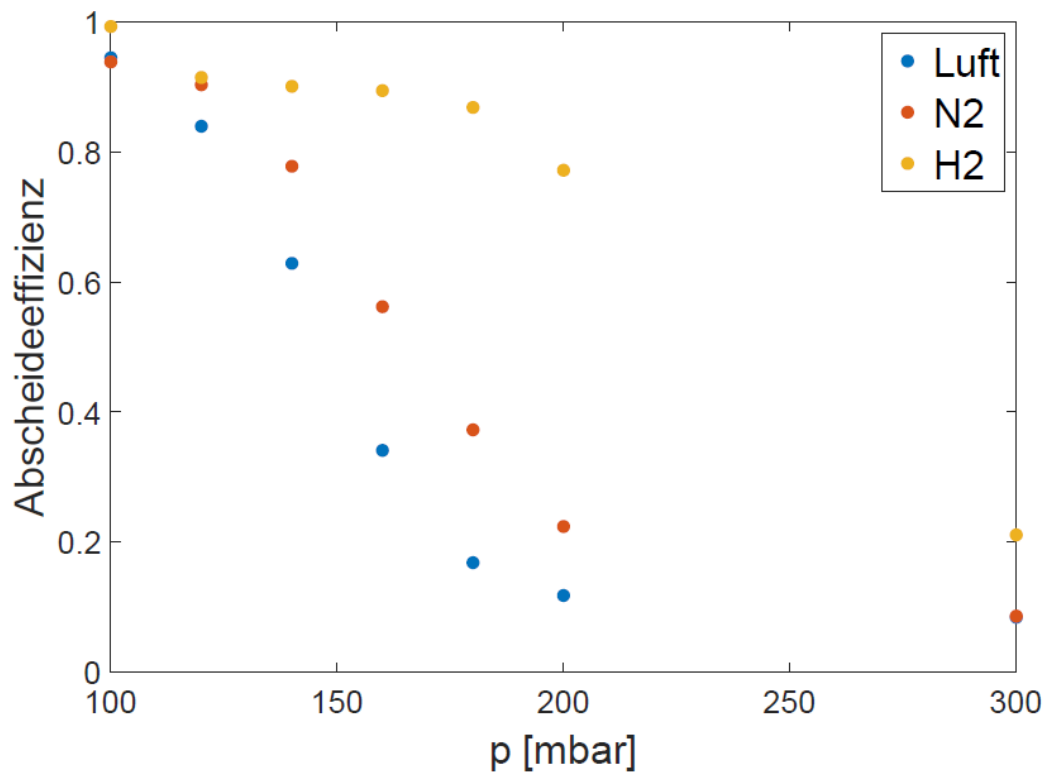


FIB-SEM-Aufnahmen eines beladenen Filters.

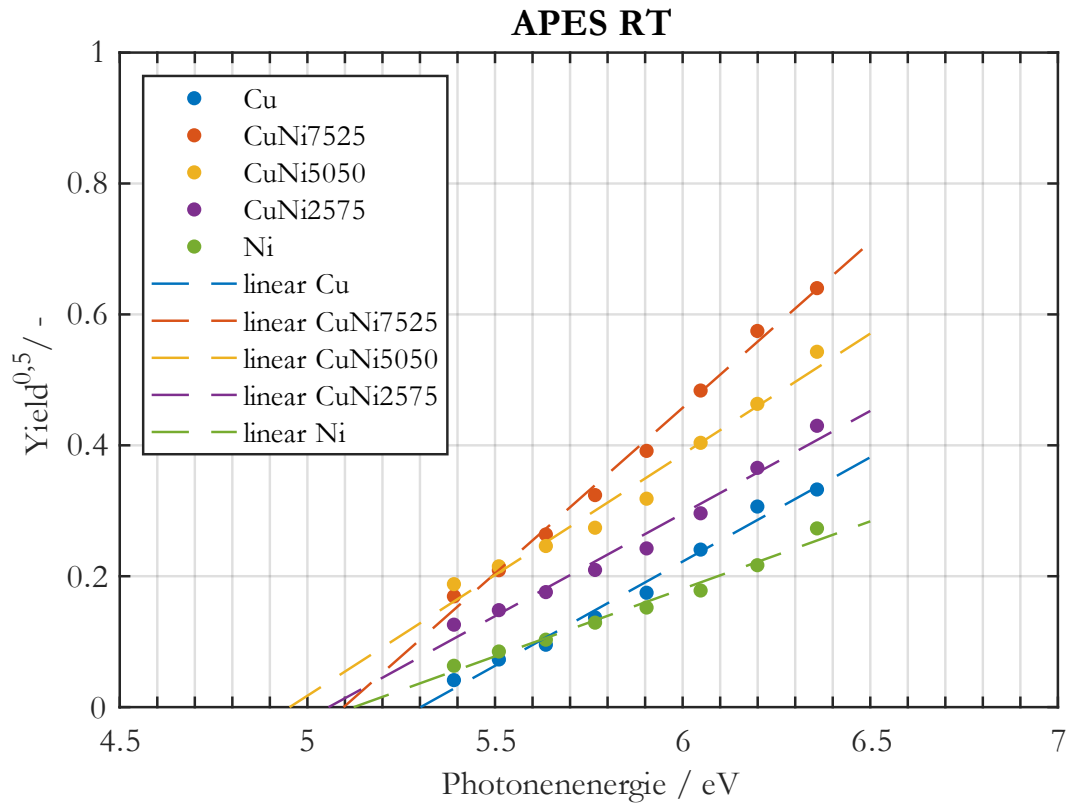


TEM-Aufnahmen von Cu/Ni 50:50 Nanopartikel bei verschiedenen Rohrofentemperaturen.

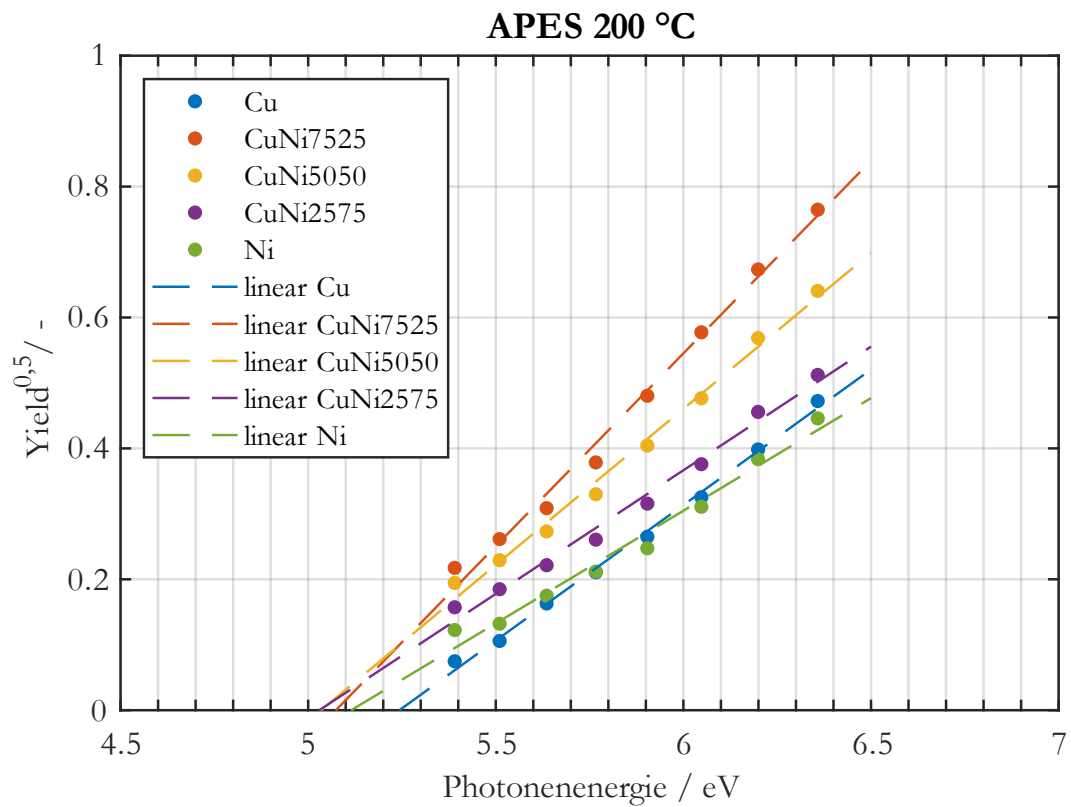
Weitere Messungen



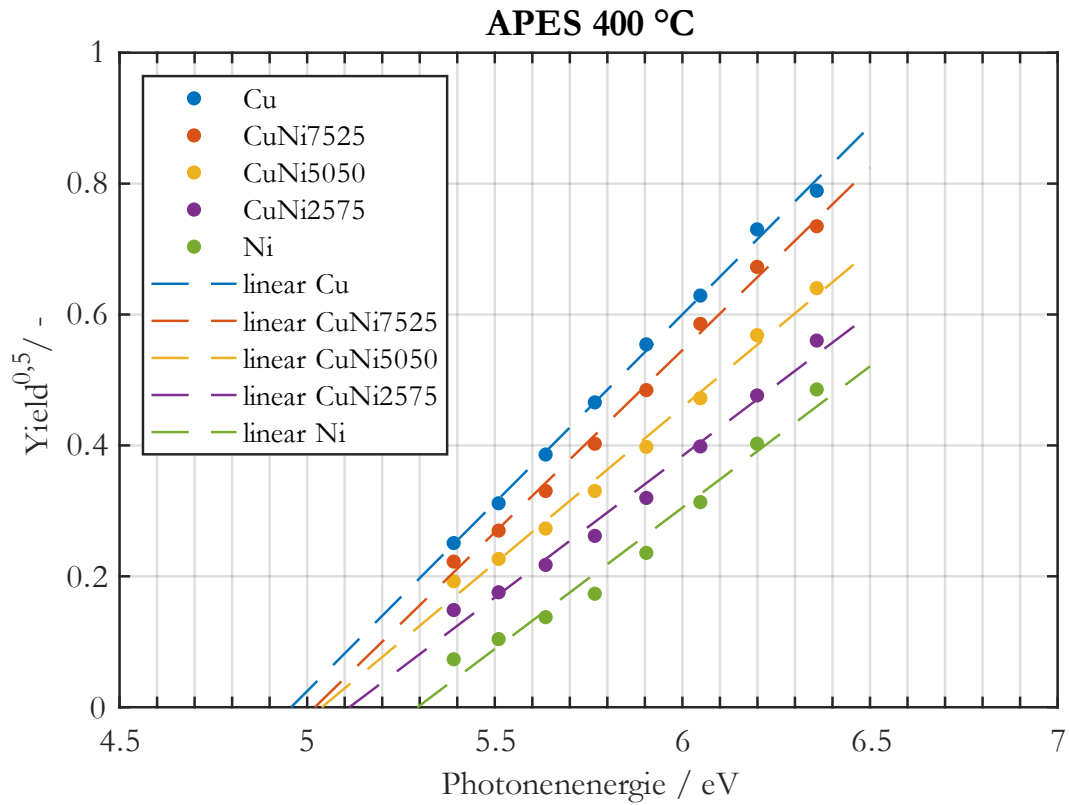
Impaktionsversuche mit synthetischer Luft, Stickstoff und Stickstoff mit 1% Wasserstoff versetzt als Trägergas. Sichtbar ist, dass die Partikel einen ähnlichen Verlauf für Luft und Stickstoff besitzen, was auf einen hohen Oxidationsgrad schließen lässt.



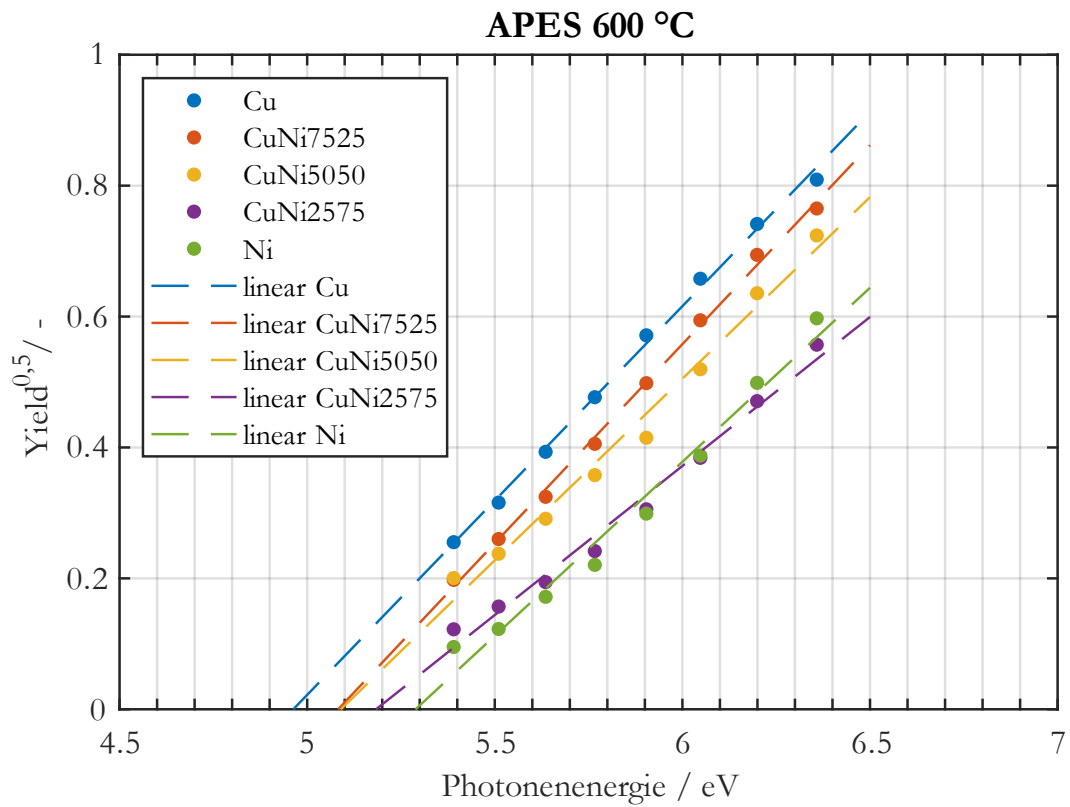
APES-Messungen für Nickel, Kupfer und unterschiedliche Legierungen bei Raumtemperatur.



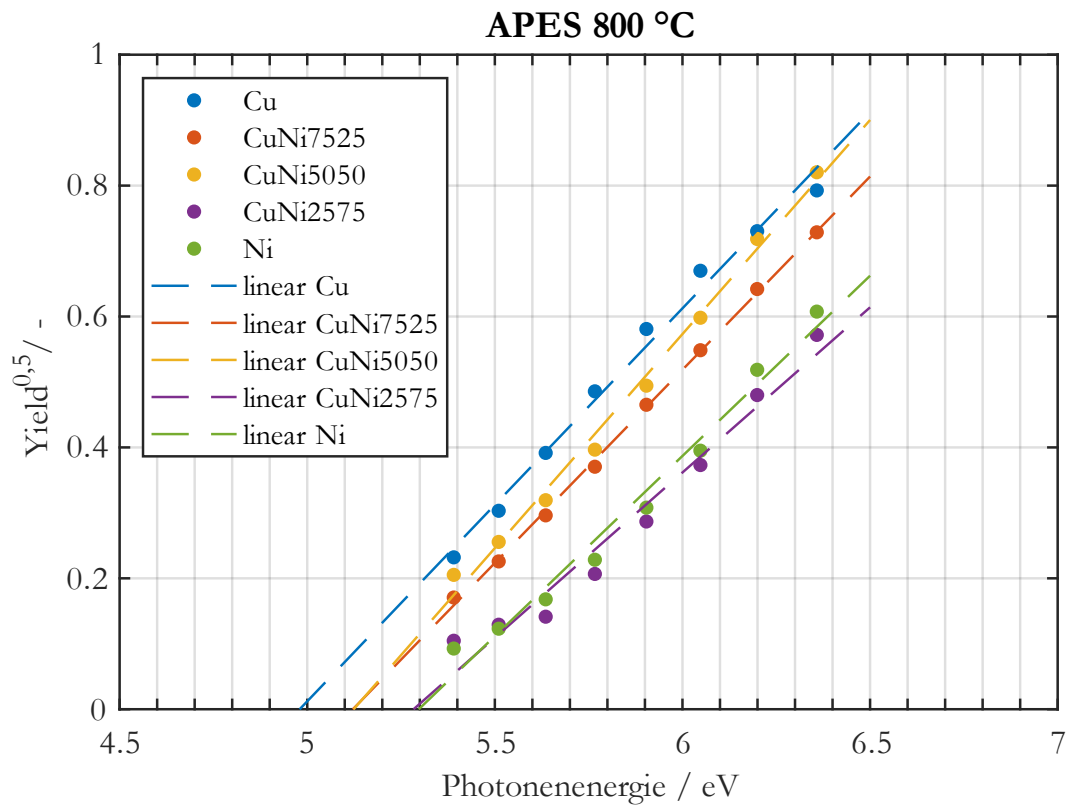
APES-Messungen für Nickel, Kupfer und unterschiedliche Legierungen bei 200 °C.



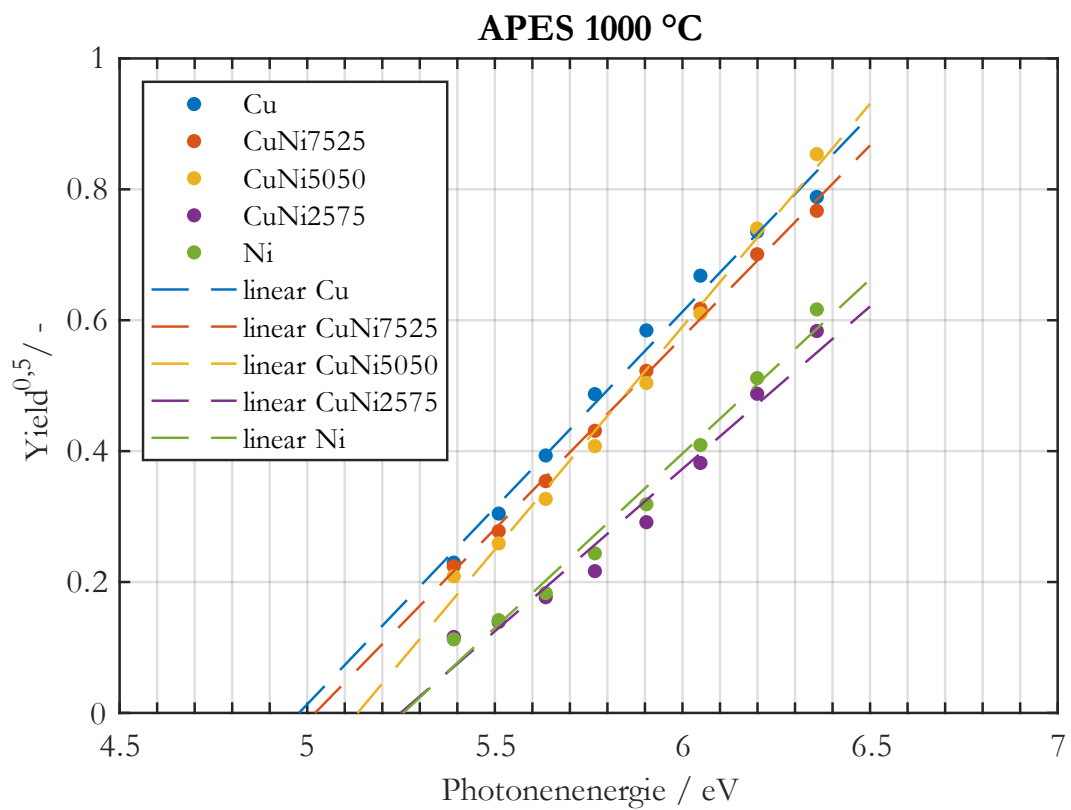
APES-Messungen für Nickel, Kupfer und unterschiedliche Legierungen bei 400 °C.



APES-Messungen für Nickel, Kupfer und unterschiedliche Legierungen bei 600 °C.

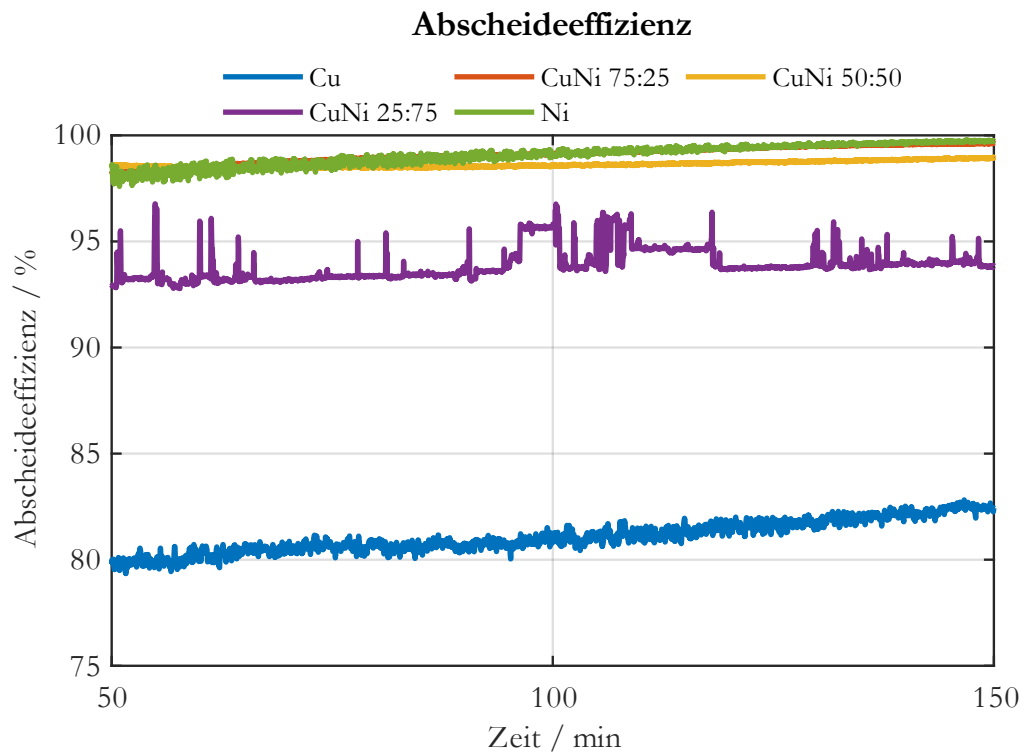


APES-Messungen für Nickel, Kupfer und unterschiedliche Legierungen bei 800 °C.

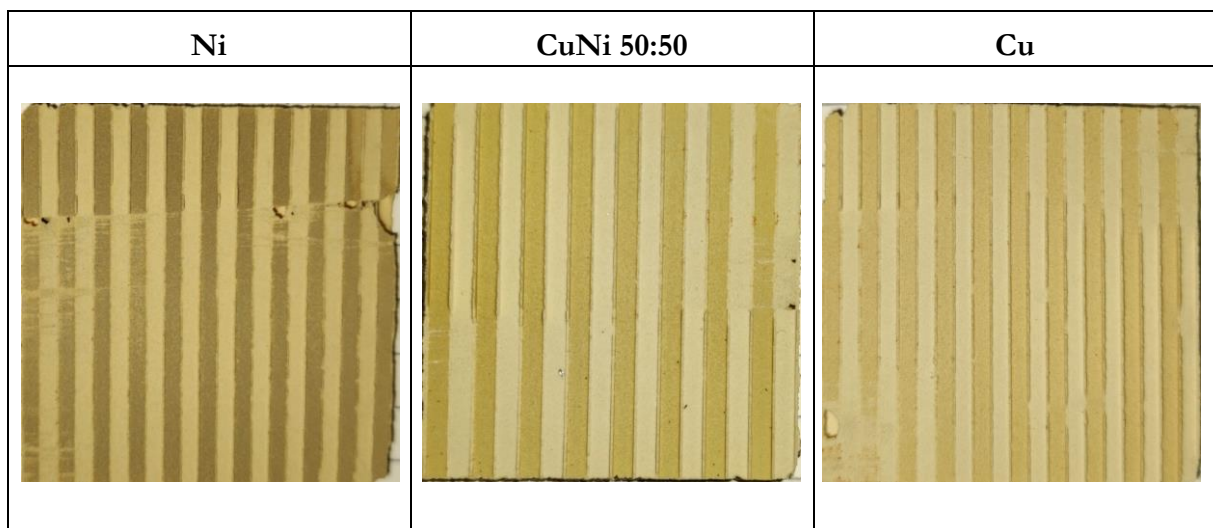


APES-Messungen für Nickel, Kupfer und unterschiedliche Legierungen bei 1000 °C.

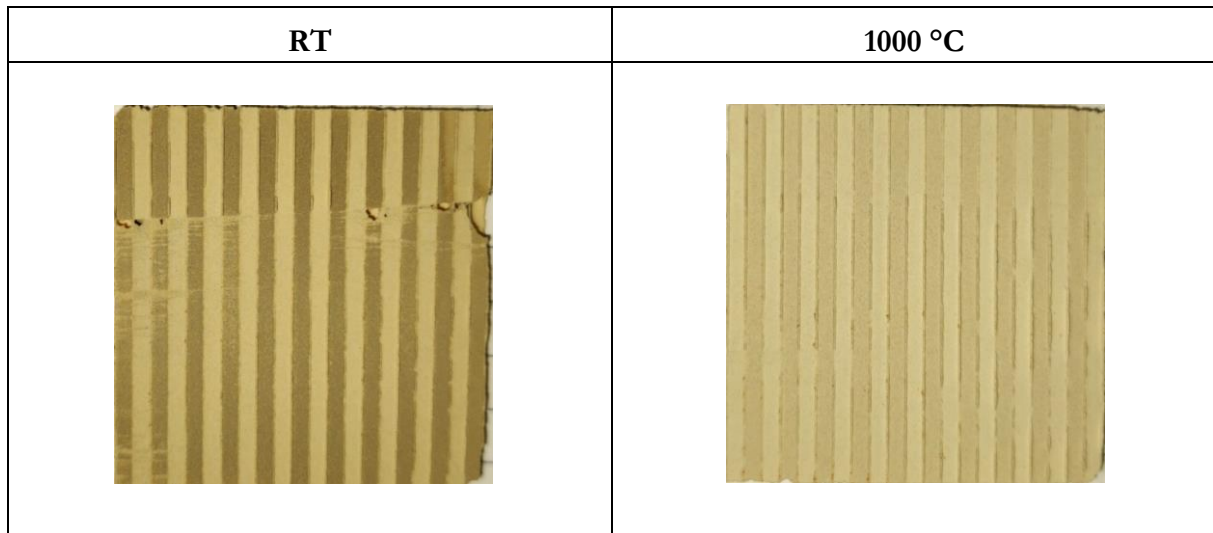
Aktivitätsuntersuchung von Cu/Ni-Modellkatalysatoren



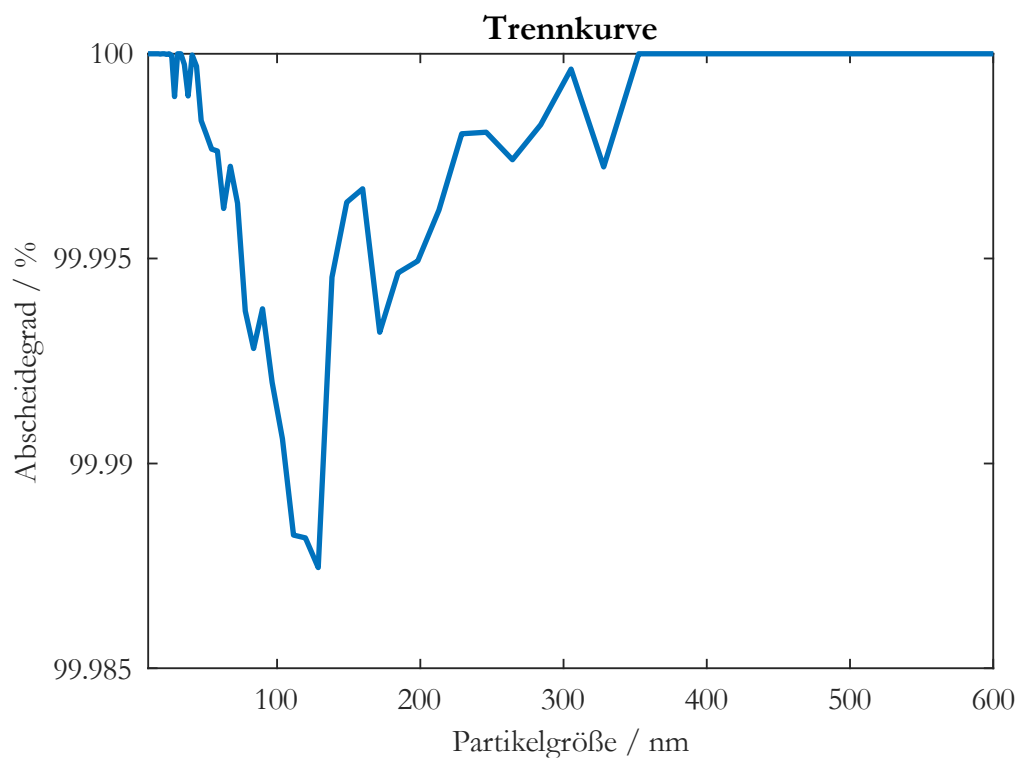
Abscheideeffizienz von unversinterten Cu-, Ni- und legierten CuNi-Partikel für eine Versuchsdauer von 3,5 h.



Innere Schichten von beladenen Cu/Ni-Modellkatalysatoren mit einer Abscheidedauer von 3,5 h bei Raumtemperatur.



Innere Schichten von beladenen Ni-Modellkatalysatoren mit einer Abscheidendauer von 3,5 h bei Raumtemperatur und 1000 °C Rohrofentemperatur.



Trennkurve für CuNi2575.

Durchschnittswerte der abgeschätzten abgeschiedenen Partikelmasse von teilversinterten und unversinterten Ni- bzw. Cu/Ni-Nanopartikeln für 3,5 h.

	RT / mg/h	1000 °C / mg/h
Ni	0,224	0,213
CuNi2575	0,423	0,327
CuNi5050	0,292	-
CuNi7525	0,127	-

Bei den Umsatzuntersuchungen wurde zunächst der Reaktor auf 300 °C aufgeheizt und die Filter in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert. Die Reduktionszeit variierte von 15 Minuten bis 2 Stunden. Anschließend wurden die Feedströme so eingestellt, dass der Feed 2 % CO mit einem H₂-CO-Verhältnis von 3:1 bzw. 5:1 in Stickstoff beinhaltetete. Der Reaktor wurde von 300 °C mit einer Heizrate von 4 K/min auf maximal 500 °C erhitzt. Über ein 3-Wege-Ventil konnte während des Versuchs zu jeder Zeit auf einen Bypass umgeschaltet werden, um so direkte Unterschiede zwischen Feedkonzentrationen und den Reaktorkonzentrationen am Auslass zu erhalten, welche on-line mittels eines FT-IR aufgenommen wurden. Die untersuchten Materialien waren Nickel, Kupfer-Nickel 50:50 und Kupfer-Nickel 75:25, die Abscheidedauer betrug 3,5 h und 7 h. Dabei konnte mit keiner der gewählten Parametereinstellungen ein ausreichend hoher Umsatz erreicht werden. Die maximale CH₄-Konzentration betrug ca. 50 ppm, was einem Umsatz von etwa 0,2 % entspricht. Dadurch konnte weder eine materialabhängige noch eine morphologische Untersuchung des Methanumsatzes erfolgen. Die Ursache für den geringen Umsatz könnte eine Inaktivierung des katalytisch aktiven Materials sein. Eine mögliche Erklärung wäre die Inaktivierung durch eine schnelle Verkokung, aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Nanopartikel. Dies konnte aber nicht mittels APES bestätigt werden, sodass auch weitere Erklärungen möglich wären. Weitere Untersuchungen zur Aktivität der Nanopartikel bzw. Erhöhung des CH₄-Umsatzes sollten erfolgen.