1 Einleitung

Katalysatoren sind wichtige Bestandteile unseres Alltags. Ohne sie ist Leben nicht möglich, da sie an fast allen biologischen Reaktionen teilnehmen. In der pharmazeutischen Industrie nimmt ihre Bedeutung weiter zu, da immer mehr Proteine mit ihrer Hilfe synthetisiert werden. In der chemischen Industrie spielen sie ebenfalls eine wichtige Rolle, da die meisten Herstellungsverfahren Katalysatoren verwenden. Viele Verbindungen können ohne ihren Einsatz nicht oder nur unter großem technischen und somit finanziellen Aufwand synthetisiert werden.

Bereits seit Jahrtausenden werden Katalysatoren, insbesondere Enzyme, von Menschen genutzt. Als prominente Beispiele sind die Herstellung von Käse und die alkoholische Gärung zu nennen. Aber erst Anfang des 19. Jahrhunderts begann die Erforschung der Katalyse und 1835 führte JÖNS JAKOB BERZELIUS als erster den Begriff Katalysator ein (griech.: *katalysiz* = Auslösung, Loslösung). Er ging davon aus, dass ein Katalysator nicht an der Reaktion teilnimmt, sondern durch seine „katalytische Kraft“ die Reaktion in Gang setzt. WILHELM OSTWALD formulierte 1895 die heute genutzte Definition eines Katalysators [1]:

„Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, ohne die Gleichgewichtslage zu beeinflussen.“

Die Bedeutung von Katalysatoren für den Umweltschutz wird schon durch die umgangssprachliche Belegung dieses Begriffes und die damit verbundenen Assoziationen deutlich. Mit „dem Katalysator“ ist im Alltag der im Pkw eingebaute Abgaskatalysator zur Verminderung des Ausstoßes von Schadstoffen gemeint. Edelmetalle wie Platin und Palladium wandeln dabei katalytisch Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, Stickoxide zu Stickstoff und Sauerstoff, sowie Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser um. Am Beispiel des Platins wird jedoch die Notwendigkeit der Suche nach kosten- und ressourcenschonenden Alternativen deutlich: 2001 lag die Weltjahresproduktion bei ca. 160 t [2], während im selben Jahr in Deutschland alleine 2,2 Mio. ottomotorgetriebene Pkws zugelassen worden sind [3], die in ihren Abgaskatalysatoren etwa 4,4 t Platin (Beladung von ca. 2 g/Stk. [4-6]) mitführten. Diese Nachfrage vor dem Hintergrund der nur begrenzt zur Verfügung stehenden Mengen lässt somit den Rohstoffpreis für Platin erheblich ansteigen [2] und trägt zu einem erheblichen Teil zu den Produktionskosten der Abgaskatalysatoren bei.

Die Suche nach geeigneten Ersatzstoffen nimmt insbesondere seit der Inkraftsetzung der Technischen Anleitung Luft (TA Luft) 1986 [7,8] und der Beschränkung des Stickoxidausstoßes bei weiter steigenden Pkw-Zulassungszahlen einen immer größeren Raum ein. Einer der Forschungsschwerpunkte dabei ist die Entwicklung eines edelmetallfreien Katalysators zur Abgasreinigung, wobei neben den Kosten für die Rohstoffe zusätzlich der Fertigungsprozess und die Standfestigkeit des Katalysators in der Kosten/Nutzen-Bilanz zu berücksichtigen sind.

Bisher werden bei der Katalysatorherstellung vorwiegend nass-chemische Verfahren eingesetzt. Hierbei werden viele zeitaufwendig Teilschritte durchlaufen, wie z.B. das Belegen des Substrats mit dem katalytisch aktiven Materialien und dem anschließendem Aktivieren des Katalysators. Da jedoch nur die Oberfläche katalytisch aktiv ist, liegt es nahe, ein Substrat in nur einem Schritt mit der aktiven Substanz zu belegen. Eine Methode, die hierfür geeignet ist, ist die *Chemical Vapor Deposition* (CVD, Dampfphasenabscheidung), da bei dieser Methode durch die genaue Kenntnis der Beschichtungsparameter und der Reaktorgeometrie reproduzierbar eine definierte Zusammensetzung und Morphologie der abgeschiedenen Schichten erreicht werden kann.

Für die katalytische Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen ist seit langem Trikobalttetraoxid, Co_3O_4, als aktive Nichtedelmetallverbindung [9-12] bekannt. Bisher sind folgende Methoden zur Herstellung dünner Co_3O_4-Schichten eingesetzt worden, um die optischen [13,14] und elektrischen Eigenschaften [15,16] dieser Schichten zu untersuchen: Sol-Gel- [17] und Pyrolyse-Verfahren [18,19] sowie die **A**tomic **L**ayer **D**eposition (ALD) [20]. Generell lässt sich feststellen, dass nur wenige Arbeiten durchgeführt wurden, in denen Co_3O_4 mittels thermischer CVD hergestellt wurde [21-25].

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften abgeschiedener Schichten liegen vergleichsweise wenige Arbeiten vor. So haben RAUTIAINEN et al. Co_3O_4 auf SiO_2 [20] und BARRECA et al. [26] ZrO_2-CeO_2 und ZrO_2-CeO_2-TiO_2 auf Cordierit-Wabenkörper mittels thermischer CVD abgeschieden mit dem Ziel einer katalytischen Anwendung. Es zeigt sich also die Notwendigkeit geeignete Abscheidungsparameter und Reaktorgeometrien zu finden, um Co_3O_4-Schichten zu erhalten und sie auf ihre katalytische Aktivität hin zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen erstmals mittels thermischer CVD Co_3O_4-Schichten abgeschieden **und** ihre katalytische Aktivität bezüglich der Totaloxidation von Methan bestimmt werden.

Für die Abscheidung von Kobaltoxiden soll Kobalt(II)-acetylacetonat, $Co(acac)_2$, als Precursor eingesetzt werden. Hierzu sollen zunächst flache Substrate (Glas und Stahl) in einem Kaltwandreaktor bei Atmosphärendruck beschichtet werden, wobei die Einflüsse der Abscheidungstemperatur, der Gasflüsse und des Sauerstoffanteils in der Reaktor-atmosphäre auf das Schichtwachstum systematisch untersucht werden, um die günstigsten Abscheidungsbedingungen für die Beschichtung von Wabenkörpern zu ermitteln, die auf Grund ihrer besseren Eignung als Katalysatorsubstrat in einem Heißwandreaktor mit Co_3O_4 beschichtet und nachfolgend charakterisiert werden sollen.

Anschließend soll ihr katalytischer Methanumsatz bestimmt werden, wobei die Katalysatortemperatur und der Volumenstrom die variablen Größen sein werden, um Einflüsse wie Abscheidungstemperatur, Probenvolumen und Belegung der Oberfläche auf den Umsatz zu bestimmen. Ebenfalls wird die zeitliche Stabilität der Proben untersucht. Die katalytische Aktivität der im CVD-Prozess mit Co_3O_4 beschichteten Wabenkörper soll sodann mit denjenigen verglichen werden, die nass-chemisch mit Co_3O_4, $ZnCo_2O_4$ oder Pt belegt worden sind.

2 Grundlagen

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Anwendung zwei Oberflächenprozesse: Die **C**hemical **V**apor **D**eposition (CVD, Dampfphasenabscheidung) wird im ersten Teil dieser Arbeit eingesetzt, um Kobaltoxid-Schichten auf einem geeigneten Substrat aufzubringen. Die so hergestellten Schichten werden dazu im zweiten Teil dieser Arbeit in Hinblick auf ihre heterogene katalytische Aktivität bezüglich der Totaloxidation von Methan untersucht.

Bei der CVD handelt es sich um eine Methode, die dazu eingesetzt wird, kontrolliert dünne Schichten auf ausgesuchten Oberflächen aufwachsen zu lassen. Hierzu werden Vorgängermoleküle (Precursoren) eingesetzt, die die oberflächenbildenden Elemente enthalten. Idealerweise reagieren sie direkt auf der Oberfläche, wobei sich eine dünne Schicht aus dem gewünschten Material bildet. Alle anderen Reaktionsprodukte sollten bei diesem Prozess möglichst flüchtig sein, damit die Schicht nicht mit diesen Substanzen verunreinigt wird.

Ein katalytisch aktives Material beschleunigt eine chemische Reaktion, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Im Fall der heterogenen Katalyse binden bei diesem Prozess ein oder mehrere Edukte an der Katalysatoroberfläche und reagieren zu den Produkten, d.h. ohne die Wechselwirkung mit der Oberfläche würde diese Reaktion langsamer ablaufen bzw. gar nicht stattfinden.

Sowohl der Prozess der CVD, als auch die heterogene Katalyse lassen sich im Idealfall in fünf konsekutive Schritte unterteilen (Abb. 2.1):

I. Transport der Edukte (Precursoren) **A** und **B** in der Gasphase zu einem Substrat oder einer katalytisch aktiven Oberfläche.

II. Adsorption der Edukte an der Oberfläche.

III. Katalytische oder schichtbildende Reaktion auf der Oberfläche.

IV. Desorption eines flüchtigen Produktes **C** von der Oberfläche.

V. Abtransport eines flüchtigen Produktes **C** in der Gasphase.

Weitere entscheidende Faktoren sind zudem der Massentransport auf der Oberfläche (Oberflächendiffusion) und der Wärmetransport, da er die lokale Temperatur und somit die Reaktionsvorgänge beeinflusst.

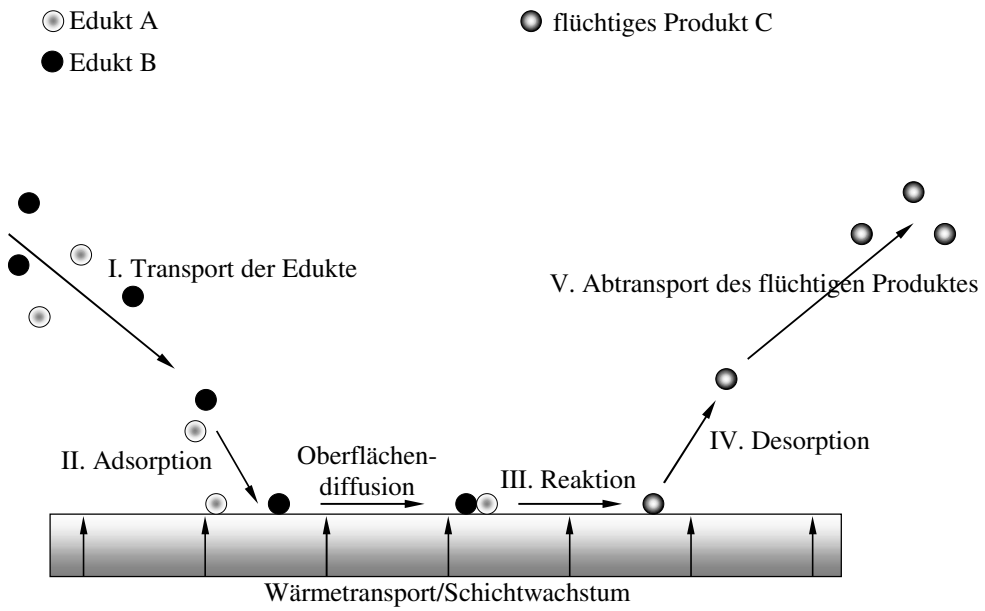

Abb. 2.1: Schematische Darstellung der wesentlichen Schritte, die bei der Oberflächenbeschichtung mittels CVD und der heterogenen Katalyse beteiligt sind.

Bei jedem der in Abb. 2.1 abgebildeten Schritte kann es zu Prozessen kommen, die das Schichtwachstum oder die Katalyse beeinflussen, wie z.B. die Reaktion der Edukte in der Gasphase während des Schrittes I: Bei der Abscheidung einer Schicht mittels CVD, können Reaktionen im Vorfeld der Abscheidung die Schichtbildung fördern, da schichtbildende Spezies entstehen, oder die Qualität der Schicht verschlechtern, da durch Gasphasennukleation die Schicht schlecht auf der Oberfläche haftet und/oder durch eine Konzentrationsabnahme der schichtbildenden Spezies das Schichtwachstum abnimmt [27].

Prinzipiell sind die Vorgänge der Oberflächenbeschichtung mittels CVD und der heterogenen Katalyse sehr ähnliche. Unterschiede finden sich insbesondere in den jeweiligen Reaktionsprozessen. In den drei nachfolgenden Abschnitten wird deshalb zunächst auf die Gemeinsamkeiten im Transport und anschließend auf die jeweiligen unterschiedlichen spezifischen Vorgänge eingegangen.

2.1 Transport

In diesem Abschnitt werden sowohl die für die heterogene Katalyse als auch für die CVD wesentlichen Prozesse kurz dargestellt. Zunächst wird der Massen- und Wärmetransport in der Gasphase (Schritte I und V, Abb. 2.1) und anschließend die Adsorption der Edukte bzw. die Desorption der flüchtigen Produkte (Schritt II und IV) beschrieben. Abschließend wird die Oberflächendiffusion der adsorbierten Phase erörtert.

2.1.1 Massen- und Wärmetransport in der Gasphase

Um die Gasströmung und die Temperaturverteilung in den später verwendeten Leitungen und Reaktoren beschreiben zu können, wird zunächst von einem einfachen System ausgegangen. Allgemein wird die Strömung eines inkompressiblen Fluids mit der dynamischen Viskosität ξ und einer Geschwindigkeit $\vec{v}$ durch die allgemein gültige Navier-Stokes-Gleichung [28] charakterisiert:

$$\psi(\vec{a}_1 2 \vec{a}_2) | 4 \, grad \, p 2 \xi \div \vec{v} \tag{2.1}$$

ψ = Dichte der Flüssigkeit

$\vec{a}_1$ = Beschleunigung am Ort $\vec{x}_1$

$\vec{a}_2$ = Beschleunigung am Ort $\vec{x}_2$, die durch Translation zwischen $\vec{x}_1$ und $\vec{x}_2$ auftritt

p = Druck

ξ = dynamische Viskosität der Flüssigkeit

$\vec{v}$ = Geschwindigkeit der Flüssigkeit

Im Falle einer stationären Strömung ist $\vec{a}_1 | 0$. Ist die Reibungskraft $F_R | \xi \div \vec{v}$ vernachlässigbar, so liegt ein ideales Fluid vor, und es treten nur noch die Terme der kinetischen und der potentiellen Energie auf. Die meisten Transportprozesse lassen sich auf diesen Typ reduzieren. Sie werden durch die Bernoulli-Gleichung beschrieben:

$$\tfrac{1}{2} \psi v^2 2 \, p | \, konst. \tag{2.2}$$

$\tfrac{1}{2} \psi v^2$ = dynamischer Druck (Staudruck)

p = statischer Druck