

test gepackten Ebenen, die zu einem verzwilligten Bereich der kubischen Schicht gehören (der weißen Linie in Abb. 3a folgend). Das Fourier-Spektrum in Abbildung 3b belegt in direkter Weise die Koinzidenz des {111}-Zwillings-Reflexes und des hexagonalen {00.2}-Reflexes ebenso wie die Verkippung zwischen der kubischen Matrix und dem hexagonalen Einschluß. Die dichtest gepackten Ebenen des Zwillings können nun als günstigste Ausgangsposition für die Phasenumwandlung fungieren, die eine kohärente Phasengrenze (mit I in Abb. 4 gekennzeichnet) bei gleichzeitiger Ausrichtung der schnell wachsenden Basalebene nahezu parallel zur Wachstumsfront generiert und damit die Ausscheidung im Hinblick auf das nachfolgende Wachstum stabilisiert (vergleiche Abb. 4). Zusätzlich ist die

sichtig:  $\gamma_i = \gamma_i^{\text{chem}} + \gamma_i^{\text{struc}}$ . Im Fall einer kohärenten GaN-Grenzfläche wird  $\gamma_i^{\text{struc}} \approx 0$  und  $\gamma_i^{\text{chem}}$  ist ebenfalls gering, da sich die Bindungsverhältnisse in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase kaum unterscheiden [2].

- [5] D. A. Porter, C. E. Easterling, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, Van Nostrand, Wokingham, 1981, S. 142.
- [6] J. W. Yang, J. N. Kuzina, M. Asif Khan, T. George, M. De Graef, S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3759.
- [7] M. S. H. Leung, R. Klockenbrink, C. Kisielowski, H. Fujii, J. Krüger, G. S. Sudhir, A. Anders, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, *Mater. Res. Soc. Symp.* **1997**, im Druck.
- [8] O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. Däweritz, K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, R2253.
- [9] A. Trampert, O. Brandt, H. Yang, K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 583.

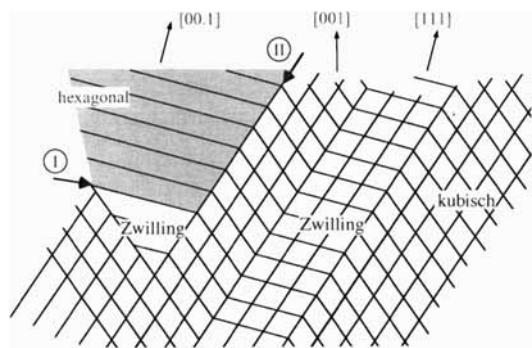


Abb. 4. Schematische Darstellung der spezifischen Orientierung zwischen hexagonalen Einschluß und kubischer Matrix, um die Rolle der Nanozwillinge hervorzuheben.

Phasengrenze zur kubischen Matrix kohärent (mit II in Abb. 4 gekennzeichnet), da die {111}-Ebenen der Matrix mit den {00.2}-Basalebenen des hexagonalen Einschlusses zusammenpassen. Somit resultiert diese spezifische Orientierungsbeziehung in einer Phasengrenze, die analog zur kubischen Zwillingsgrenze betrachtet werden kann, mit der Änderung, daß die eine Hälfte des Zwillings durch die Wurtzit-Struktur gebildet wird.

Phasenumwandlungen von kubischem zu hexagonalem GaN können aufgrund der begünstigten Orientierung der Basalebene zur Wachstumsfront stattfinden. Diese Bedingung wird erst durch die Bildung von Zwillingen innerhalb der kubischen Matrix erfüllt, die die dichtest gepackten Ebenen näher zur Wachstumsfront ausrichten und schließlich eine kohärente Phasengrenze erzeugen. Die Stabilität der Zweitphase ist dann das Ergebnis des kohärenten Charakters der Phasengrenze, die eine minimale Grenzflächenenergie haben sollte.<sup>[4]</sup>

Eingegangen am 25. März 1997 [Z 10278]

**Stichworte:** Gallium · Grenzflächen · Metastabile Verbindungen · Phasenumwandlungen · Stickstoff

- [1] J. E. Northrup, J. Neugebauer, L. T. Romano, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 103.
- [2] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 10086.
- [3] a) S. C. Strite in *Properties of Group III Nitrides* (Hrsg.: J. H. Edgar) INSPEC, London, 1994, S. 262–267; b) P. Pirouz, J. W. Yang, *Ultramicroscopy* **1993**, 51, 189.
- [4] Die Energie einer kristallinen Grenzfläche  $\gamma_i$  setzt sich im allgemeinen aus zwei Teilen zusammen (siehe z. B. Lit. [5]). Der erste Anteil trägt der Wechselwirkung zwischen den Atomen an der Grenzfläche Rechnung und wird auch als kohärente (chemische) Grenzflächenenergie interpretiert ( $\gamma_i^{\text{chem}}$ ), während der zweite Anteil die Dehnungsenergie aufgrund der Gitterfehlanpassung ( $\gamma_i^{\text{struc}}$ ) berücksichtigt.

## Mehrschichtige Dendrimer-Polyanhydrid-Verbundfilme auf Glas-, Silicium- und Goldwafern\*\*

Yuelong Liu, Merlin L. Bruening,  
David E. Bergbreiter\* und Richard M. Crooks\*

Dünne organische Filme sind aufgrund ihrer Verwendung zum Kleben, als Korrosionsschutz, in der Photonik, Elektronik sowie Sensor- und Membranchemie von aktuellem Interesse.<sup>[1]</sup> Wir beschreiben hier einen neuen Weg zur Herstellung dünner Filme unter Verwendung funktionalisierter Dendrime und eines reaktiven Copolymers, das kovalent an eine Oberfläche gebunden ist und dort als bürstenartiges, durch Lösungsmittel gequollenes Polymer vorliegt. Diese Synthese umfaßt eine Reihe von Abscheidungs- und Reaktionsschritten und führt zu kovalent verknüpften Dendrimermultischichten, die sich zwischen Schichten aus Gantrez (Poly(maleinsäureanhydrid)-*c*-poly(methylvinylether), mit 1% Ethylendiamin schwach quervernetzt) befinden. Die Produktfilme sind dicht funktionalisiert, halbgeordnet und leicht modifizierbar. Die Synthesemethode ist sehr allgemein anwendbar und kann auf die Herstellung von Verbundgrenzflächen ausgedehnt werden, indem andere nano- oder mesoskopische, oberflächenfunktionalisierte Objekte oder polyfunktionelle molekulare Baueinheiten eingesetzt werden.

Bisher gibt es für den Aufbau dünner organischer Filme auf anorganischen Feststoffen folgende Möglichkeiten: das Aufbringen von Mono- und Multischichten unter Verwendung von Selbstorganisations- oder Langmuir-Blodgett-Techniken,<sup>[1]</sup> die Adsorption von Polymeren,<sup>[2]</sup> das aufeinanderfolgende Aufbringen von kationischen und anionischen Polymeren, von organischen Polymeren und anorganischen Schichten oder von miteinander reagierenden Schichten<sup>[3–9]</sup> sowie Pfpolymerisationen.<sup>[8–10]</sup> Die hier vorgestellte Chemie vereinigt Merkmale dieser Ansätze mit dem Ziel, Verbundsysteme aus dünnen Filmen herzustellen, die hochgradig funktionalisierte Nanomoleküle in einem polymeren Netz enthalten.

[\*] Prof. D. E. Bergbreiter, Prof. R. M. Crooks, Dr. Y. Liu, Dr. M. L. Bruening  
Department of Chemistry, Texas A & M University  
College Station, TX 77845-3255 (USA)  
E-mail: Bergbreiter@chemvx.tamu.edu  
Crooks@chemvx.tamu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-96341196 für D. E. B., CHE-9313441 für R. M. C.) und dem Texas Advanced Technology Program unterstützt. Wir danken Mingqi Zhao, Dr. Yuefen Zhou und Dr. Laurel Knott für Anregungen und Hilfestellungen sowie dem Michigan Molecular Institute (MMI) und der Dendritech Inc. (Midland, MI, USA) für Proben des Starburst-PAMAM-Dendrimers. M. L. B. dankt den National Institutes of Health (NIH) für ein Postdoktorandenstipendium.

Die Modifizierung der Silicium- oder Glaswafer beginnt mit einer Aminosilylierung.<sup>[1,1]</sup> Die aminierte Oberfläche wird dann mit einer Monoschicht aus Gantrez modifiziert (Abb. 1). Ellipsometrisch wird für diese Schicht (Gz1) eine Dicke von

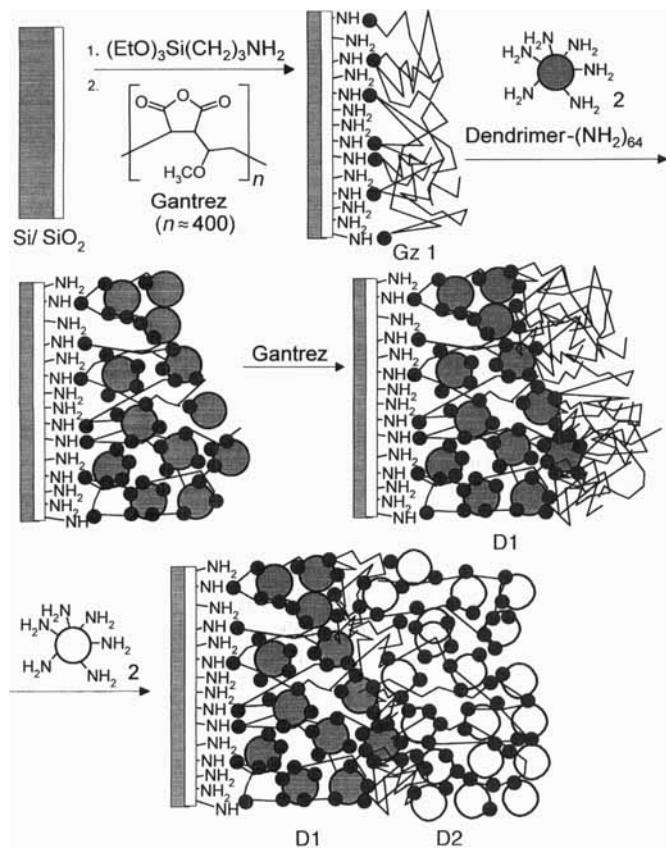
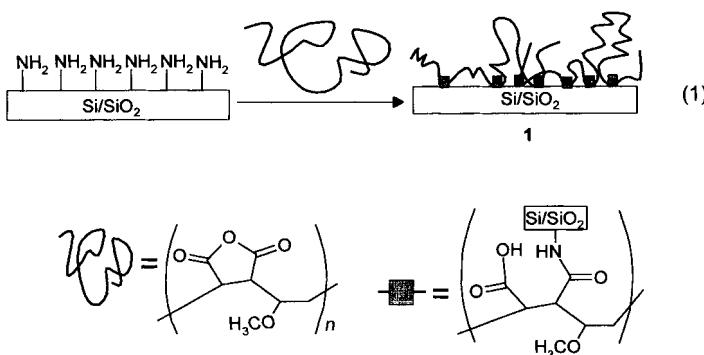


Abb. 1. Schematische Zeichnung, die das Wachstum von Multischichten aus Gantrez und einem PAMAM-Dendrimer ausgehend von einer aminofunktionalisierten Silicium/Siliciumdioxid-Waferoberfläche zeigt (PAMAM = Starburst-Polyamidoamine). Die Amidverknüpfungsstellen von Gantrez sind als kleine, ausgefüllte Kreise, das PAMAM-Dendrimer der 4. Generation ist durch große ausgefüllte Kreise (D1) oder große leere Kreise (D2) dargestellt.

$2.6 \pm 0.4$  nm bestimmt. Die Si-Atome der darunterliegenden Schicht sind auf dieser Stufe durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) noch nachweisbar, aber die Intensität des  $\text{Si}_{2p}$ -Signals ist bei den Siliciumwafern von 28 auf 3 Atom-% und bei den Glaswafern von 19 auf 2 Atom-% abgeschwächt. Diese Gz1-Oberfläche besteht vermutlich aus Polymerketten, die an mehreren, über das Adsorbens verteilten Bindungsstellen an die Aminogruppen kovalent gebunden sind. Wie Gleichung (1) und Abbildung 1 zeigen, entsteht dabei ein poly-



disperses Gemisch von Schlingen unterschiedlicher Größe, die nicht umgesetzte Anhydrideinheiten enthalten. Diese Oberfläche gleicht wahrscheinlich denjenigen, die bei der Chemisorption von kohäsiven Polymeren mit Sulfanyl- oder Carboxy-Funktionen an Metall- oder Metalloxidoberflächen erhalten werden.<sup>[2, 7]</sup>

Entscheidend ist die Verwendung der nicht umgesetzten Anhydrideinheiten der kohäsiven Oberflächen des Films 1 für weitere Umsetzungen.<sup>[7, 10]</sup> Die nicht umgesetzten Anhydridfunktionen der bürstenartigen Polymerschicht können weiterreagieren, wofür die Synthese von Oberflächen aus vernetzten Multischichten unter Verwendung eines anderen Gantrez-Derivats und 2-Aminoethanol spricht.<sup>[7]</sup> Wird die mit Lösungsmittel gequollene, reaktive „Bürste“ mit einem Dendrimer umgesetzt, das endständige Aminogruppen trägt, resultiert eine kovalente Anbindung von Dendrimermultischichten an die „Bürsten“-Oberfläche über Amidgruppen (Abb. 1). So führt die Reaktion des aminofunktionalisierten Starburst-PAMAM-Dendrimers 2 mit der Ausgangsschicht Gz1 aus Gantrez zu einer dendrimer-modifizierten Oberflächenschicht der ersten Generation (D1), deren ellipsometrisch ermittelte Dicke  $14.6 \pm 0.4$  nm beträgt (eine Zunahme um 7.9 nm). Da das Dendrimer der 4. Generation, 2, einen Durchmesser von 4.5 nm hat<sup>[1,2]</sup> und das Aufbringen einer einzelnen Dendrimer-Schicht zu einer Zunahme der Dicke von etwa 4 nm führt,<sup>[6]</sup> bedeutet eine Änderung um 7.9 nm, daß in jedem Schritt mehr als eine Dendrimereinzelschicht gebunden wird.

Der Aufbau dieser Oberflächen durch abwechselnde Gantrez- und Dendrimer-Abscheidungen führt zu Filmen zunehmender Dicke (Abb. 2). Die nachfolgenden Gantrez-Abschei-

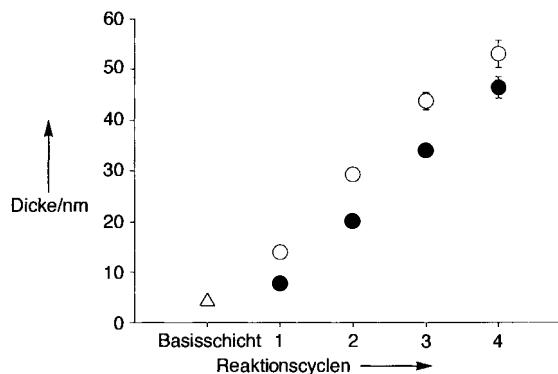


Abb. 2. Ellipsometrisch ermittelte Dicke von Gantrez-Dendrimer-Pfropf-Verbundsystemen auf einem Siliciumwafer. Die Dicke der Basisschicht ( $\Delta$ ) schließt die  $\text{SiO}_2$ -Schicht und die aufgepropfte Aminopropylsilylschicht ein. Die anderen Daten beziehen sich auf Filme nach dem Abscheiden von Gantrez (Gz1–Gz4, ●) und nach dem Hinzufügen der Dendrimermultischichten (D1–D4, ○).

dungen (Gz2, Gz3 und Gz4) ergeben größere Zunahmen der Filmdicke (6 nm gegenüber der Dicke 2.6 nm von Gz1). Desgleichen führen die nachfolgenden Dendrimeranknüpfungen (D2, D3 und D4) zu größeren Schichtdickenzunahmen (10–11 nm gegenüber der Zunahme von 7.9 nm bei D1). Diese Zunahmen sind wiederum mit der Anknüpfung von mehr als einer Dendrimereinzelschicht in einem Cyclus in Einklang. Kontrollexperimente, bei denen eine Oberfläche ohne Aminogruppen zuerst mit Gantrez und dann mit dem Dendrimer 2 behandelt wurde, führten nicht zu einem Filmwachstum.

XP- und IR-Spektroskopie sowie Kontaktwinkelanalysen liefern weitere Beweise für die Struktur dieser Dendrimer-Pfropf-Verbundsysteme. Das XPS-Signal der Wafer-Si-Atome verschwindet auf der D1-Stufe, und die chemische Zusamme-

setzung ändert sich entsprechend der alternierenden Schichtstruktur, die in Abbildung 1 gezeigt ist: Die anhydridreichen Filme Gz1 und Gz2 weisen einen erhöhten Sauerstoffgehalt (29 Atom-%) und einen reduzierten Stickstoffgehalt (1 Atom-%) auf, wohingegen der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt bei den aminogruppenreichen Filmen D1, D2 und D3 19 bzw. 15 Atom-% beträgt. Die gemessenen Kontaktwinkel ändern sich ebenfalls periodisch mit fortschreitendem Filmwachstum, da die dendrimerreiche Oberfläche hydrophiler als die Gantrez-reiche Oberfläche ist (Abb. 3). Analog ändern sich die

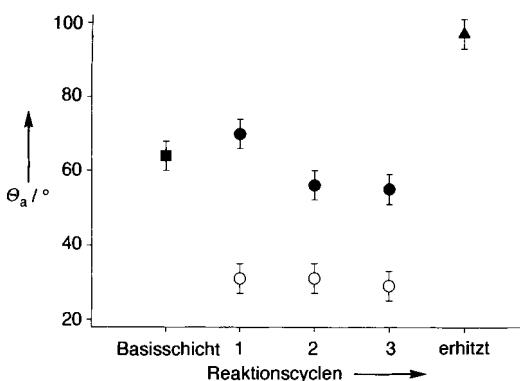


Abb. 3. Kontaktwinkel-Daten ( $\theta_a$ , Wasser) der mit Gantrez- (Basis, ■, Gz1–Gz3, ●) und mit Dendrimermultischichten (D1–D3, ○) modifizierten Siliciumoberflächen. Dargestellt sind die bei der Schichtabscheidung auftretenden Änderungen der Hydrophilie sowie die Änderung der Hydrophilie der D3-Schicht beim Erhitzen (▲).

IR-Spektren: Anhydridsignale bei 1860 und  $1790\text{ cm}^{-1}$  werden von den kohäsiven Filmen Gz1–Gz3 erhalten (Abb. 4). Nach der Zugabe des Dendrimers **2** verschwinden diese Banden, und bei  $1660$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$  erscheinen Amidbanden. Darüber hinaus nehmen diese Amidsignale mit wachsender Filmdicke allmählich an Intensität zu. Zwischen den Amidbanden von **2** und denen von Säureamiden, die aus der Reaktion von **2** mit Gantrez stammen, können wir nicht unterscheiden.

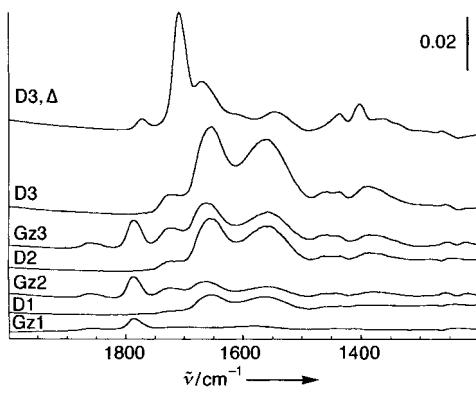


Abb. 4. IR-Spektren (Extinktion) von Filmen auf beidseitig polierten Siliciumwafern. Die Spektren sind für Filme nach dem Abscheiden von Gantrez (Gz1–Gz3) und nach dem Abscheiden von **2** (D1–D3) gezeigt sowie für die D3-Endschicht nach dem Erhitzen (D3, △). Für Einzelheiten siehe Text.

Das Erhitzen eines D3-Films (2 h,  $120^\circ\text{C}$ ) führt zu einer Schichtdickenabnahme um 15% und zum Auftreten von Imidcarbonylsignalen bei  $1772$  und  $1710\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum (Abb. 4 oben). Wir glauben, daß sich aus den Carboxy- und Amidgruppen, die durch Reaktion von Gantrez mit der ur-

sprünglichen aminierten Oberfläche und mit dem aminofunktionalisierten Dendrimer entstehen, diese Imidgruppen bilden. Laut Spektrum laufen in diesem Film beim Erhitzen noch weitere Änderungen ab. Erste Untersuchungen an entsprechenden Filmen auf Gold lassen darauf schließen, daß der „imidierte“ Film sehr undurchlässig ist (siehe unten).

Die Verwendung eines kleineren Starburst-PAMAM-Dendrimers der 2. Generation mit  $2.9\text{ nm}$  Durchmesser<sup>[1,2]</sup> statt des großen Dendrimers **2** ergab, daß die Dendrimergröße die Dicke der Mehrschichtfilme in geringem Maße beeinflussen kann: Die Änderungen der ellipsometrisch ermittelten Dicke durch Hinzukommen der Schichten Gz1, D1, Gz2, D2, Gz3, D3, Gz4 und D4 betragen in diesem Fall  $2.3, 7.5, 4.5, 7.0, 4.6, 7.9, 5.5$  bzw.  $8.5\text{ nm}$ .

Verbundschichten aus **2** und Gantrez bilden sich auch auf Goldsubstraten, wenn eine aminierte Basisschicht verwendet wird, die durch Reaktion von Ethylenediamin mit einer selbstorganisierten Monoschicht aus 11-Sulfanylundecansäure gebildet wurde. Hier beträgt die ellipsometrisch ermittelte Dicke der D3-Schicht  $42.3\text{ nm}$ . Die D3-Schicht hat in elektrochemischen Experimenten eine mäßige Sperrwirkung.<sup>[1,3]</sup> Das Erhitzen dieser Schicht führt zu einem  $36.2\text{ nm}$  dicken, elektrochemisch passivierenden „imidierten“ Film.<sup>[1,3]</sup>

Die hier beschriebene Chemie bietet einen neuen Zugang zu Verbundsystemen aus dünnen Schichten. Das Koppeln einer reaktiven Oberfläche an ein polyfunktionelles Polymer führt zu einer kovalent gebundenen reaktiven „Bürste“, die es ihrerseits ermöglicht, Multischichten einer großen reaktiven Spezies (hier des Dendrimers) als  $40–50\text{ nm}$  dicken polyfunktionellen Film einzulagern.

#### Experimentelles

Typisches Verfahren zur Herstellung eines Films mit alternierenden Schichten aus Gantrez und einem Polyamindendrimer: Auf einem aminopropylierten Glasträger wurde eine Basisschicht aus Gantrez hergestellt, indem der Träger in eine klare Lösung aus  $200\text{ mg}$  Gantrez ( $M_n = 6.2 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3.4$ ) und  $0.8\text{ mg}$  Ethylenediamin in  $4\text{ mL}$  THF eingetaucht wurde. Die Träger wurden dann in einem Ofen im Vakuum 5 min auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Durch Ultraschallbehandlung in DMF (5 min) und anschließende Extraktion mit THF wurden nur physikalisch gebundene Polymere entfernt. Danach wurde dieser Basisschicht eine Dendrimermultischicht hinzugefügt, indem der Träger in eine Methanolösung von **2** (10 Gew.-%) getaucht wurde. Nach 20 min bei  $25^\circ\text{C}$  in der Lösung wurden die Träger 5 min in heißes THF gegeben, mit Methanol gründlich gewaschen und getrocknet ( $\text{N}_2$ ), bevor sie durch Ellipsometrie, XP- und/oder FT-IR-Spektroskopie charakterisiert wurden. Die nächste Gantrez-Schicht wurde an die dendrimermodifizierte Oberfläche gebunden, indem man die mit dem Dendrimer gepropften Träger 20 min mit Gantrez in THF ( $50\text{ mg mL}^{-1}$ ) reagieren ließ und die Reaktionslösung gegebenenfalls erhitzte. Danach wurden die Träger mit THF gewaschen und mit  $\text{N}_2$  getrocknet.

Eingegangen am 11. März 1997 [Z 10225]

**Stichworte:** Dendrimere · Materialwissenschaften · Nanostrukturen · Oberflächenchemie · Polymere

- [1] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554; *An Introduction to Ultra Thin Films*, Academic Press, New York, **1991**.
- [2] a) J. M. Stouffer, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1204–1208; b) F. Sun, D. G. Castner, G. Mao, W. Wang, P. McKeown, D. W. Grainger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1856–1866; c) J. Rühe, G. Blackman, V. J. Novotny, T. Clarke, G. B. Street, S. J. Kuan, *Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53*, 825–836.
- [3] Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, H. Möhwald, A. Mikhailov, B. Mtchedlishvily, E. Morgunova, B. Vainshtein, *Langmuir* **1994**, *10*, 4332–4336.
- [4] V. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir* **1997**, *13*, 2171–2176.
- [5] E. R. Kleinfeld, G. S. Ferguson, *Science* **1994**, *265*, 370–373.
- [6] S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8855–8856.
- [7] D. Beyer, T. M. Bohanon, W. Knoll, H. Ringsdorf, G. Elender, E. Sackmann, *Langmuir* **1996**, *12*, 2514–2518.
- [8] G. Decher, J. Schmitt, L. Heiliger, H.-U. Siegmund, DE 4333107, **1995** [Chem. Abstr. **1995**, *123*, P 20227y].
- [9] T. Corner, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *62*, 95–142.

- [10] a) Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, M. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3773–3774; b) Y. Zhou, M. L. Bruening, Y. Liu, R. M. Crooks, D. E. Bergbreiter, *Langmuir* **1996**, *12*, 5519–5521; c) M. L. Bruening, Y. Zhou, G. Aguilar, R. Agee, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *ibid.* **1997**, *13*, 770–778.
- [11] R. H. Wieringa, A. J. Schouten, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3032–3034.
- [12] Die Angaben der Dendrimerdurchmesser beruhen auf Werten der von Dendritech (Midland, MI, USA) durch Ausschlußchromatographie (size exclusion chromatography, SEC) bestimmten Molekülgröße (persönliche Mitteilung an R. M. Crooks).
- [13] M. Zhao, Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *Langmuir* **1997**, *13*, 1388–1391; M. Zhao, Y. Liu, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Oszillation der $\text{NO}_x$ -Konzentration bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden an platinhaltigen Zeolith-Katalysatoren\*\*

Yvonne Traa, Marcus Breuninger, Beate Burger und Jens Weitkamp\*

Die Emission von Stickstoffoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen aus Ottomotoren kann heute wirkungsvoll mit dem geregelten Dreiegekatalysator verringert werden. Diesel- und Magermixmotoren arbeiten mit Sauerstoffüberschüß, und daher sind konventionelle Dreiegekatalysatoren zur Reinigung von Abgasen aus diesen Motoren nicht geeignet. Der bereits in Dieselmotoren verwendete Oxidationskatalysator verringert zwar den Gehalt an Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen im Abgas, nicht aber den an Stickstoffoxiden. Seit Iwamoto<sup>[1]</sup> und Held et al.<sup>[2]</sup> entdeckt haben, daß die selektive katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden mit Kohlenwasserstoffen in oxidierender Atmosphäre möglich ist (*Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction, HC-SCR*), wird das Potential der HC-SCR in der Reinigung von Abgasen aus Diesel- und Magermixmotoren intensiv erforscht. Neben den zu Beginn favorisierten kupferhaltigen Zeolith-Katalysatoren werden insbesondere platinhaltige Katalysatoren wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen das im Abgas enthaltene Wasser untersucht.<sup>[3]</sup> Aber auch an übergangsmetallfreien Katalysatoren wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (siehe unten) läuft die Reaktion ab.

1992 beobachteten Obuchi et al. bei der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit Propen an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in oxidierender Atmosphäre die Oszillation der  $\text{NO}_x$ -,  $\text{CO}_2$ - und CO-Konzentration im Produktgas.<sup>[4]</sup> Oszillationen sind ein in der heterogenen Katalyse häufiger auftretendes Phänomen, das vor allem bei der CO-Oxidation und anderen Oxidationen durch  $\text{O}_2$  sowie bei der Reduktion von NO mit CO,  $\text{H}_2$  oder  $\text{NH}_3$  beschrieben wurde.<sup>[5]</sup> Dagegen gibt es nur wenige Berichte über Oszillationen bei der HC-SCR in stark oxidierender Atmosphäre: Neben Obuchi et al.<sup>[4]</sup> beschrieben zwei weitere Arbeitsgruppen Oszillationen in diesem System – Halasz et al. an Zeolith

H-ZSM-5<sup>[6]</sup> und Cho et al. an Pt/ZSM-5.<sup>[7]</sup> Allerdings konnten Cho et al. Oszillationen nur bei Verwendung von  $^{15}\text{NO}$  feststellen; im System mit  $^{14}\text{NO}$  traten keine auf.

Wir untersuchten nun die Oszillation der  $\text{NO}_x$ -Konzentration bei der HC-SCR mit Propen an mehreren Pt-V/H-Zeolithen. Abbildung 1 zeigt den  $\text{NO}_x$ -Umsatz in Abhängigkeit von der

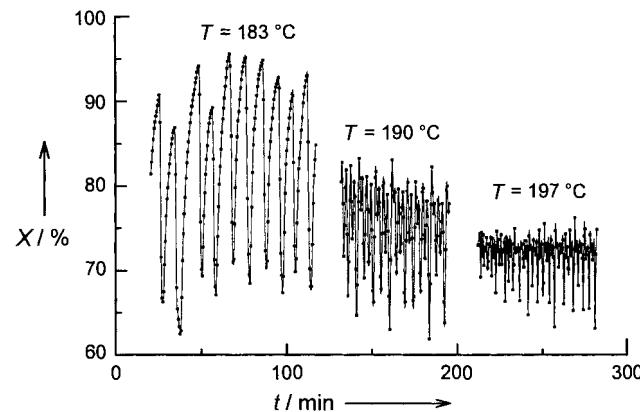


Abb. 1.  $\text{NO}_x$ -Umsatz  $X$  bei der HC-SCR an 2.6Pt-1.0V/H-ZSM-35 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 8$ ) als Funktion der Zeit  $t$  für verschiedene Katalysatortemperaturen  $T$ .

Zeit am Beispiel von 2.6Pt-1.0V/H-ZSM-35.<sup>[8]</sup> Die Oszillationen konnten bei allen Messungen nur bei hohem  $\text{NO}_x$ -Umsatz und in einem Temperaturbereich von ca. 20 K beobachtet werden. Dabei war die Katalysatortemperatur innerhalb jeder Messung mit einer Schwankung von  $\pm 1$  K konstant. Die Reaktanten  $\text{C}_3\text{H}_6$  und CO wurden vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Wie man Abbildung 1 entnehmen kann, wird die Amplitude der Oszillation mit steigender Temperatur kleiner, und ihre Frequenz erhöht sich. Die Oszillationen sind gut reproduzierbar, d. h. sie treten auch bei unterschiedlichen (Pt-V/H-ZSM-35)-Proben und leicht veränderten Versuchsbedingungen auf. An Zeolith Pt/H-ZSM-35 wurden dagegen nur unregelmäßige Schwankungen des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes festgestellt. Die Anwesenheit von Vanadium scheint also für das Auftreten regelmäßiger Oszillationen in diesem System wichtig zu sein. Dabei sind die Oszillationen nicht an Zeolith ZSM-35 gebunden. Sie können auch an Zeolithen mit anderen Poresystemen, z. B. an Pt-V/H-Beta und Pt-V/H-ZK-5, beobachtet werden. Abbildung 2 stellt am Beispiel von 2.0Pt-1.1V/H-ZK-5 als Katalysator die Abhängigkeit

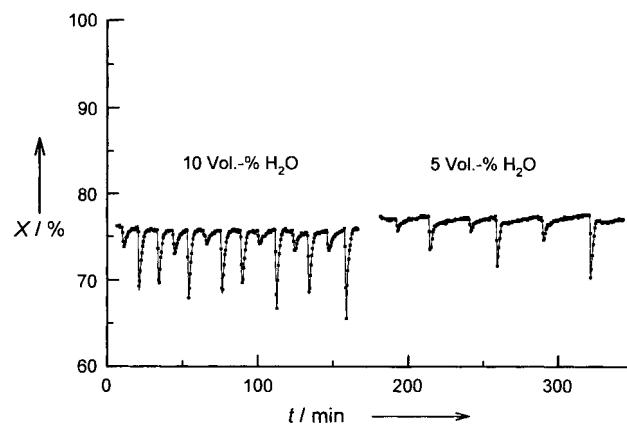


Abb. 2.  $\text{NO}_x$ -Umsatz  $X$  bei der HC-SCR an 2.0Pt-1.1V/H-ZK-5 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 4$ ) für verschiedene Wasserpartialdrücke ( $T_{\text{Kat.}} = 189$  °C).

[\*] Prof. Dr.-Ing. J. Weitkamp, Dipl.-Chem. Y. Traa, Dipl.-Chem. M. Breuninger, Dr. B. Burger  
Institut für Technische Chemie I der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/6854065  
E-mail: yvonne.traa@po.uni-stuttgart.de

[\*\*] Herrn G. Wenninger und Herrn Dr. B. Krutzsch, Abteilung „Fuels and Reaction Kinetics“ der Daimler-Benz AG, Stuttgart, danken wir für sehr wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Max-Buchner-Forschungsstiftung gefördert. B. Burger dankt der Dr.-Leni-Schöninger-Stiftung für finanzielle Unterstützung.