
ERMITTLUNG VON STRUKTUR- REAKTIVITÄTSBEZIEHUNGEN IN CeO_2 -BASIERTEN KATALYSATOREN FÜR DIE SELEKTIVE KATALYTISCHE TIEFTEMPERATUR- NH_3 -REDUKTION VON NO_x

Einfluss von dreiwertigen Dotierungsionen auf die Reaktivität von Ceroxiden

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Sonja Keller, geboren am 21.10.1991 in Hamburg

aus Rostock

Rostock, 21. Januar 2020

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2016 bis Januar 2020 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. im Forschungsbereich „Katalytische *in situ*-Studien“ unter der Betreuung von Prof. Dr. Angelika Brückner angefertigt.

1. *Gutachterin*: Prof. Angelika Bückner
Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock

2. *Gutachter*: Prof. Ralf Ludwig
Institut für Chemie, Universität Rostock

Tag der Einreichung: 21.01.2020

Tag der Verteidigung: 16.06.2020

EIGENSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock.

Sonja Keller
Margaretenstr.39
18057 Rostock

Ich beabsichtige, eine Dissertation zum Thema

Ermittlung von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen in CeO₂-basierten Katalysatoren für die Selektive Katalytische Tieftemperatur-NH₃-Reduktion von NO_x – Einfluss der Dotierung von dreiwertigen Ionen auf die Reaktivität von Ceroxiden

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Universität Rostock anzufertigen. Dabei werde ich von *Frau Prof. Dr. Angelika Brückner* betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder mir die obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, der 21. Januar 2020

DANKSAGUNG

Die Entstehung dieser Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe einer Menge Personen, die helfend an meiner Seite standen und denen ich auf diese Weise danken möchte:

Zuerst ist da Frau Prof. Dr. Angelika Brückner zu nennen. Ich danke ihr für die Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas, der Möglichkeiten, meine Arbeit präsentieren zu können und die Freiheit, mich in die verschiedenen Methoden einarbeiten zu können.

Frau Dr. Ursula Bentrup danke ich für die vielen Diskussionen, die mir ermöglichten, mich selbst weiterzuentwickeln. Sie hat mir beigebracht, die eigene Arbeit kritisch zu hinterfragen und damit weiterzuentwickeln. Dabei ist auch Herr Dr. Jabor Rabeah zu nennen, ich danke ihm für die Ausbildung am EPR Spektrometer und seine Forschungsideen.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und dem ESRF für die Möglichkeit, XAS Messungen durchzuführen. In diesem Rahmen danke ich besonders Dr. Giovanni Agostini und Dr. Mario Monte für die Unterstützung.

Prof. Dr. Le Minh Thang, ihrer Arbeitsgruppe und der Hanoi University of Science and Technology danke ich für die Aufnahme in ihren Arbeitskreis und die Unterstützung. In diesem Zuge danke ich auch der RoHan Graduate School für das Reisestipendium.

Ich danke all den Kollegen, die mir bei unterschiedlichsten Messungen geholfen haben: Dr. Hendrik Lund für XRD, Dr. Hendrik Antoni der Ruhr-Universität Bochum und Dr. Stephan Bartling für XPS, Dr. Giovanni Agostini für XPS und XAS, Frau Anja Simmula für ICP-OES, Dr. Karsten Kreyenschulte für die TEM, Dr. Hanan Atia für die TPR und Reinhard Eckelt für die BET. Außerdem danke ich der gesamten Analytischen und Technischen Abteilung des LIKAT.

Für all die Unterstützung im Labor danke ich besonders Frau Christine Rautenberg für ihre Unterstützung, Geduld und Motivation. Außerdem danke ich Dr. Andrea Bellmann und Dr. Huyen Thanh Vuong für die Einführung in die Messmethoden und das Thema und natürlich für ihre Freundschaft.

Ich danke auch der gesamten Arbeitsgruppe, besonders Dr. Nils Rockstroh für die Hilfe bei den Raman Messungen, aber auch all den anderen Kollegen: Dr. Sven Adomeit, Dr. Denise Heyl, Dr. Cristina Cerdá Moreno, Dr. Jana Weiß, Dr. Dirk Hollmann, Reni Grauke und Binh Ngoanh.

Ein großer Dank geht an meine Freunde und Familie. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich danke für eure Geduld, euren Rückhalt und die Unterstützung, die ihr mir gegeben habt.

Benjamin für deine Liebe, dein Verständnis und deine Fröhlichkeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Stickoxide sind Luftschadstoffe, welche durch Verbrennungsprozesse entstehen. Eine Möglichkeit, diese aus einem Abgasstrom zu entfernen ist die selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak (NH₃-SCR). Aktuelle Katalysatorsysteme zeigen gute NO_x-Umsätze und N₂-Selektivitäten bei Reaktionstemperaturen über 300 °C, niedrigere Temperaturbereiche, welche insbesondere bei der Anwendung in mobilen Quellen auftreten, zeigen jedoch zum aktuellen Zeitpunkt keine ausreichende Performance. Ein mögliches Katalysatorsystem sind modifizierte Ceroxide. Die Modifikation des CeO₂ erfolgt vorrangig durch Dotierung mit Fremdionen und Imprägnierung mit Vanadiumoxid.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit dem Einfluss von dreiwertigen Dotierungselementen auf die katalytische Aktivität von Ceroxiden mit und ohne V-Imprägnierung. Als Dotierungselemente wurden Fe³⁺, Y³⁺, Co³⁺, Sb³⁺ und Bi³⁺ in unterschiedlicher Konzentration gewählt. Die so entstandenen Mischoxide und festen Lösungen des Typs Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} wurden katalytischer Testung unterworfen und umfangreich charakterisiert. Um die Struktur der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen zu verstehen, wurden *operando* DRIFTS, EPR und *in situ* XANES angewandt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass für den Träger des Typs Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} besonders der verfügbare Oberflächensauerstoff mit der katalytischen Aktivität verknüpft ist. So konnte für die Dotierung mit Fe und Sb ein stark erhöhter NO_x-Umsatz gemessen werden, während Y- und Bi-Dotierung einen negativen Effekt hatten.

Für die katalytische Aktivität der V-Imprägnierten Systeme zeigte sich, dass die Redoxaktivität des Dotierungselements in den V⁴⁺/V⁵⁺-Zyklus eingreifen kann und damit die katalytische Aktivität verringern, so gefunden für die Fe-dotierten Systeme. Das aktivste System war V-imprägniertes, Sb-dotiertes Ceroxid was auf eine hohe Sauerstoffverfügbarkeit und einem aktiven V⁴⁺/V⁵⁺-Wechsel zurückgeführt werden konnte.

ABSTRACT

Nitrogen oxides are harmful byproducts of combustion processes. One possible way for abatement of these is the selective catalytic reduction with ammonia (NH₃-SCR). Currently applied catalytic systems reach good NO_x-conversion and N₂-selectivity at temperatures above 300 °C. At lower reaction temperatures, which are especially important for mobile NO_x-sources, present catalytic systems do show satisfactory performances. One possible catalytic system for those applications are modified cerium oxides. The modifications of CeO₂ is mostly done by doping the crystal structure with hetero-ions or impregnating the catalyst with vanadium oxide.

The dissertation on hand concerns itself with the impact of three-valent dopants on the catalytic activity of cerium oxides with and without V-impregnation. Fe³⁺, Y³⁺, Co³⁺, Sb³⁺ and Bi³⁺ were chosen as doping elements in varying concentration. The obtained mixed oxides and solid solutions of the type Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} were catalytically tested and thoroughly characterized. To understand the structure of the catalysts under reaction conditions, *operando* EPR, DRIFTS and *in situ* XANES were applied.

The investigations have shown that for the supports of the type Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} a direct link between available surface oxygen and catalytic activity was found. Fe- and Sb-doping had a positive effect on the NO_x-conversion, whereby Y- and Bi-doping effected the conversion negatively.

For V-impregnated systems, it was shown, that redoxactive dopants could impact the catalytically important V⁴⁺/V⁵⁺-cycle and thereby decrease catalytic activity. This was especially visibly in Fe-doped systems. The most active sample was V-impregnated, Sb-doped ceria, due to its improved amount of available surface oxygen and its active V⁴⁺/V⁵⁺-shuttle.

INHALTSVERZEICHNIS

Eigenständigkeitserklärung.....	V
Danksagung.....	VI
Zusammenfassung.....	VIII
Abstract.....	IX
Inhaltsverzeichnis.....	X
Abkürzungsverzeichnis.....	XII
Abbildungsverzeichnis.....	XIII
Tabellenverzeichnis.....	XVIII
Einleitung.....	1
1 Motivation und Zielsetzung.....	1
2 Stand der Forschung.....	3
2.1 Gefahren und Quellen von Stickoxiden.....	3
2.2 Selektive katalytische Reduktion von NO _x mit Ammoniak.....	5
2.3 Struktur und Eigenschaften von Ceroxid.....	7
2.3.1 Feste Lösungen von Ceroxid.....	7
2.3.2 Dreiwertige Ionen in Ceroxid.....	9
2.4 <i>Operando</i> und <i>in situ</i> Spektroskopie zur Mechanismusaufklärung.....	14
2.4.1 Reaktionsmechanismus der NH ₃ -SCR von NO _x	14
2.4.2 Einfluss der Katalysatorstruktur auf die katalytische Aktivität.....	17
2.5 Ceroxid-basierte Systeme in der NH ₃ -SCR von NO _x	20
Experimenteller Teil.....	23
3 Katalysatorherstellung.....	23
3.1 Systeme mit höherem Dotierungsgrad (Mischoxide).....	23
3.2 Imprägnierung mit Vanadiumoxid.....	23
3.3 Feste Lösungen mit Antimon, Bismut und Eisen.....	23
4 Katalytische Ausprüfung.....	24
5 Charakterisierung.....	25
5.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit der Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme (BET).....	25
5.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD).....	26
5.3 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).....	26
5.4 Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H ₂ -TPR).....	27
5.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	28
5.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	29
5.7 Raman-Spektroskopie.....	31
6 Spektroskopische <i>operando</i> Techniken.....	32
6.1 Diffuse Fourier-transformierte Reflektion-IR-Spektroskopie (DRIFTS).....	32
6.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	35

6.3	Elektronenspin Resonanz (EPR).....	38
	Ergebnisse und Diskussion.....	42
7	Mischoxide von Cer mit Eisen, Yttrium und Cobalt.....	42
7.1	Katalytische Ausprüfung.....	42
7.2	Charakterisierung der Cer-Eisen-Systeme	45
7.2.1	Volumenstruktur	46
7.2.2	Oberflächenzusammensetzung.....	49
7.2.3	Reduzierbarkeit.....	53
7.2.4	Struktur der vorliegenden Katalysatoren.....	54
7.3	Mechanistische Untersuchungen mittels <i>in situ</i> und <i>operando</i> spektroskopischer Methoden.....	55
7.3.1	Untersuchung der Koordinationsumgebung und Valenz (<i>in situ</i> XAS).....	55
7.3.2	Die Oxidationszustände von Eisen und Vanadium (<i>operando</i> EPR).....	59
7.3.3	Oberflächeneffekte (<i>operando</i> DRIFTS).....	62
7.4	Schlussfolgerungen.....	68
8	Feste Lösungen von Ceroxiden mit Eisen, Antimon und Bismut.....	71
8.1	Katalytische Ausprüfung.....	71
8.2	Charakterisierung.....	74
8.2.1	Eigenschaften der Volumenphase.....	74
8.2.2	Eigenschaften der Katalysatoroberfläche.....	77
8.3	Mechanistische Untersuchungen mittels <i>operando</i> und <i>in situ</i> spektroskopischer Methoden.....	82
8.3.1	Dotierte Ceroxid-Träger	83
8.3.2	Vanadium-imprägnierte Systeme	88
8.4	Schlussfolgerungen.....	96
	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	98
	Literaturverzeichnis.....	I
	Anhang.....	XI
	Wissenschaftlicher Lebenslauf.....	XVIII

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

BET	Brunauer-Emett-Teller Adsorptionsisobare
DRIFTS	Diffuse Fourier-Transformierte Reflektions Infrarot-Spektroskopie
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie
EGR	Abgasrückführung
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz Spektroskopie
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy</i>
Gew.-%	Gewichtsprozent
GHSV	Raumgeschwindigkeit
LMCT	<i>Ligand-Metal-Charge-Transfer</i>
LNT	NO _x -Speicherkatalysatoren
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektoren
Mol.-%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
v_{as}	asymmetrische Streckschwingung
NO_x	Stickstoffmonoxid und -dioxid
v_s	symmetrische Streckschwingung
OSC	Sauerstoffspeicherkapazität
PM	Feinstaub
SCR	Selektive Katalytische Reduktion
SEV	Sekundärelektronenervielfacher
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
UV/vis-DRS	Diffuse Reflektions Spektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Bereich
VWT	Vanadium-Wolfram-Titandioxid Katalysator
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1: NO _x -Emissionen unter Realbedingungen von EURO 6 zertifizierten PKW nach Zeitpunkt der Typenzulassung. ⁵	1
Abbildung 2.1: Quellen von Stickoxiden in der Europäischen Union 2017. ⁴	4
Abbildung 2.2: Aufbau einer Diesel-SCR-Anlage.....	6
Abbildung 2.3: Kristallzelle von stöchiometrischem, reduziertem CeO ₂ und einer festen Lösung des Typs Ce _{1-x} M _x O _{2-δ}	7
Abbildung 2.4: Schema des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus der NH ₃ -SCR von NO auf nicht-imprägniertem Ceroxid.....	15
Abbildung 2.5: Eley-Rideal Reaktionsmechanismus von V-imprägnierten Katalysatoren. ²³	16
Abbildung 2.6: Struktur von monomeren und polymeren Vanadium-Spezies auf einem Trägermaterial.....	18
Abbildung 5.1: Ablenkung des Elektronenstrahls durch die Probe.....	28
Abbildung 5.2: Prinzip des Herausschlagens eines Kernelektrons mittels Röntgenstrahlung.....	30
Abbildung 5.3: Absorption von Laserstrahlung in der Raman-Spektroskopie.....	31
Abbildung 6.1: Praying Mantis Spiegelsystem zur Messung von diffuser Reflexion als Schema und Foto mit der Reaktionszelle.....	33
Abbildung 6.2: Spektrenbereiche in XANES und EXAFS (A) und Aufbau in Transmissions- und Fluoreszenzmodus (B). Abbildung nach [155]......	36
Abbildung 6.3: Aufbau von <i>operando</i> XAS Messungen.....	37
Abbildung 6.4: Aufspaltung von Energieniveaus im äußeren Magnetfeld nach [159]......	38
Abbildung 6.5: Aufspaltung des Messsignales durch die Kopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin im äußeren Magnetfeld.....	39
Abbildung 6.6: Aufspaltung des EPR Signals von V ⁴⁺ in anisotroper chemischer Umgebung.....	40
Abbildung 7.1: NO _x - (A) und NH ₃ -Umsatz (B) von Yttrium-dotiertem CeO ₂ mit und ohne V-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h ⁻¹ ; 1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He).....	42
Abbildung 7.2: NO _x - (A) und NH ₃ -Umsatz (B) von Cobalt-dotiertem CeO ₂ mit V-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h ⁻¹ ; 1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He).....	43
Abbildung 7.3: NO _x - (A) und NH ₃ -Umsatz (B) von Eisen-dotiertem CeO ₂ mit und ohne V-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h ⁻¹ ; 1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162]......	44
Abbildung 7.4: Beständigkeit von CeO ₂ und CeFe-20 mit und ohne V-Imprägnierung gegenüber 8% Wasser im Reaktionsfeed (GHSV = 70 000 h ⁻¹ , 1000 ppm NH ₃ ,	

1000 ppm NO, 5% O ₂ /He) bei 275 °C. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	44
Abbildung 7.5: NO _x -Umsatz von Fe-, Y-, und Co-dotiertem Ceroxid mit und ohne V-Imprägnierung mit 10 mol.-% Dotierungsgrad.	45
Abbildung 7.6: Pulver-XRD der Eisen-dotierten Ceroxide mit (rot) und ohne (schwarz) Vanadium-Imprägnierung. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	47
Abbildung 7.7: Raman-Spektren von Cer-Eisen-Trägern (A) und in 5% O ₂ /He-ausgeheizte Messungen (1 h bei 300 °C) von Vanadium-imprägnierten Katalysatoren (B). (λ = 633 nm) Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	48
Abbildung 7.8: O 1s und V 2p XPS Spektrenregion von VCeFe-Katalysatoren, vergrößerte Darstellung des V 2p _{3/2} -Bereichs.	49
Abbildung 7.9: Cer 3d XPS Spektren von Vanadium-imprägnierten VCeFe-Katalysatoren.	50
Abbildung 7.10: STEM und EELS Bilder von VCeFe-05 (A) und VCeFe-20 (B). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	52
Abbildung 7.11: H ₂ -TPR Profile der Träger und V-imprägnierten Träger, sowie Fe ₂ O ₃ zum Vergleich. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	53
Abbildung 7.12: Fe K-Kante XANES von VCeFe-05 und VCeFe-20 nach Ausheizen in 5% O ₂ /He (1h bei 200 °C). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	56
Abbildung 7.13: XANES der Fe K-Kante von VCeFe-05 nach 1 h und nach 4 h bei 200 °C. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	56
Abbildung 7.14: EPR-Spektren von frischem VCeFe-05 und 12 h in synthetischer Luft bei 200 °C gealtertem VCeFe-05, aufgenommen bei Raumtemperatur und 100 K.	57
Abbildung 7.15: XANES der Ce L ₃ -Kante von VCeFe-05 und VCeFe-20 nach Voroxidation in synthetischer Luft (1 h; 300 °C). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	58
Abbildung 7.16: XANES der V K-Kanten von VCeFe-05 und VCeFe-20 nach Voroxidation in synthetischer Luft (1 h; 300 °C).. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	59
Abbildung 7.17: <i>Operando</i> EPR Spektren von CeFe-05 und CeFe-20 mit und ohne V-Imprägnierung in reduktivem (1000 ppm NH ₃ /He), oxidativem (1000 ppm NO, 5% O ₂ /He) und vollständigem SCR-Feed (1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He). Behandelt für jeweils 45 min bei 175 °C, gemessen bei Raumtemperatur. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].	61
Abbildung 7.18: <i>Operando</i> DRIFTS Subtraktionsspektren der voroxidierten CeFe Träger in erst reduktivem Feed (1000 ppm NH ₃ /He), He Spülung und anschließendem	

oxidativem Feed (1000 ppm NO, 2% O ₂ /He) (A) und inverser Expositionsreihenfolge (B). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].....	62
Abbildung 7.19: Massenspuren der <i>operando</i> DRIFTS Versuche von CeO ₂ in erst reduktivem und anschließendem oxidativem Feed (A) und inverser Expositionsreihenfolge (B).	63
Abbildung 7.20: <i>Operando</i> DRIFTS Subtraktionsspektren von CeFe Trägern in vollem SCR-Feed (1000 ppm NH ₃ , 1000 NO, 2% O ₂ /He) und He Spülung.....	64
Abbildung 7.21: Massenspuren der <i>operando</i> DRIFTS Versuche von CeO ₂ unter SCR-Feed.....	65
Abbildung 7.22: <i>Operando</i> DRIFTS Subtraktionsspektren der voroxidierten VCeFe Katalysatoren in erst reduktivem Feed (1000 ppm NH ₃ /He) und anschließendem oxidativem Feed (1000 ppm NO, 2% O ₂ /He). V=O-Originalbande von VCeO ₂ nach Voroxidation (grau) und NH ₃ -Feed (rot) im Einschub.....	65
Abbildung 7.23: Massenspuren der <i>operando</i> DRIFTS Versuche von VCeO ₂ in erst reduktivem und anschließendem oxidativem Feed.	66
Abbildung 7.24: DRIFT Subtraktionsspektren von VCeFe Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen. Der reduktive NH ₃ -Feed bestand aus 1000 ppm NH ₃ /He für 45 min, der oxidative NO/O ₂ -Feed aus 1000 ppm NO, 2% O ₂ /He für 45 min und der volle SCR-Feed aus der Kombination aus beiden gleichzeitig für 45 min.....	67
Abbildung 7.25: Massenspuren der <i>operando</i> DRIFTS Versuche von VCeO ₂ unter erst oxidativem und anschließendem reduktivem Feed (A) sowie vollem SCR-Feed (B).	68
Abbildung 8.1: NO _x - (A) und NH ₃ -Umsatz (B) von Eisen-dotiertem CeO ₂ mit und ohne Vanadium-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h ⁻¹ ; 1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He).....	71
Abbildung 8.2: NO _x - (A) und NH ₃ -Umsatz (B) von Antimon-dotiertem CeO ₂ mit und ohne Vanadium-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h ⁻¹ ; 1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He).....	72
Abbildung 8.3: NO _x - (A) und NH ₃ -Umsatz (B) von Bismut-dotiertem CeO ₂ mit und ohne Vanadium-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h ⁻¹ ; 1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He).....	72
Abbildung 8.4: NO _x -Umsätze der CeM-05 und VCeM-05 Proben (M = Fe, Sb, Bi) im Vergleich.	73
Abbildung 8.5: Raman-Spektren der Eisen-dotierten Ceroxide (λ = 633 nm).	75
Abbildung 8.6: Raman-Spektren der antimondotierten Ceroxide (λ = 633 nm).	76
Abbildung 8.7: Raman-Spektren der Bismut-dotierten Ceroxide (λ = 633 nm).	77

Abbildung 8.8: Ce 3d Bereich des XP Spektrums und Spektrenentfaltung der Proben CeSb-05 und VCeSb-05.	78
Abbildung 8.9: O 1s, V 2p und Sb 3d Bereich des XP Spektrums und Spektrenentfaltung von CeSb-05 und VCeSb-05.	79
Abbildung 8.10: NO _x -Umsatz einer physikalischen Sb ₂ O ₃ -CeO ₂ Mischung im Vergleich mit den Ce _{1-x} Sb _x O _{2-δ} Systemen (GHSV = 70 000 h ⁻¹ ; 1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He).	80
Abbildung 8.11: <i>In situ</i> Raman von dotiertem Ceroxid bei 300 °C nach 1 h Behandlung in 5% O ₂ /He (λ = 633 nm).	80
Abbildung 8.12: <i>In situ</i> Raman von V-imprägnierten festen Lösungen bei 300 °C nach 1 h Behandlung in 5% O ₂ /He (λ = 633 nm).	81
Abbildung 8.13: Zeitabhängige DRIFTS Messungen der NO Adsorption unter Ausschluss von Sauerstoff auf CeO ₂ (1000 ppm NO/He, 200 °C).	84
Abbildung 8.14: Verlauf der Intensität der Bande bei 1160 cm ⁻¹	84
Abbildung 8.15: <i>Operando</i> DRIFT-Spektren der modifizierten Ceroxid-Träger nach 45 min NO-Adsorption (1000 ppm NO/He, 200 °C) und anschließendes Spülen mit He bei 200 °C.	85
Abbildung 8.16: <i>Operando</i> DRIFTS Spektren der CeM Träger (M = Fe, Bi, Sb) und CeO ₂ bei 200 °C in 1000 ppm NO, 2% O ₂ /He, anschließendem Spülen mit He und nachfolgend 1000 ppm NH ₃ /He (A), sowie in vollständigem SCR-Feed (1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 2% O ₂ /He) im Vergleich mit kombinierter Adsorption von NO und O ₂ (B).	86
Abbildung 8.17: Beispielhafte Massenspuren der <i>operando</i> DRIFTS Versuche von CeO ₂ in erst oxidativem und anschließend reduktivem Feed (A) und in vollem SCR-Feed (B).	87
Abbildung 8.18: Intensitätsabnahme in der DRIFTS der Bande bei 1249 cm ⁻¹ der adsorbierten Nitrate auf den CeM-05 Proben bei NH ₃ -Behandlung.	87
Abbildung 8.19: <i>Operando</i> DRIFTS Spektren der VCeM Proben (M = Fe, Bi, Sb) und VCeO ₂ in 1000 ppm NH ₃ /He (A) und anschließend 1000 ppm NO, 2% O ₂ /He (B) bei 200 °C.	89
Abbildung 8.20: Massenspuren der <i>operando</i> DRIFTS-Versuche von VCeFe-05 in erst NH ₃ - und anschließendem NO/O ₂ -Feed.	89
Abbildung 8.21: <i>Operando</i> DRIFTS Spektren der VCeM-Proben (M=Fe, Bi, Sb) und VCeO ₂ in 1000 ppm NO, 2% O ₂ /He (A) und anschließend 1000 ppm NH ₃ /He (B) bei 200 °C.	91
Abbildung 8.22: Massenspuren der <i>operando</i> DRIFTS Versuche von VCeFe-05 in erst NO/O ₂ - und anschließendem NH ₃ -Feed.	91

Abbildung 8.23: <i>Operando</i> DRIFTS der Adsorption des vollen SCR-Feeds (1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 2% O ₂ /He) bei 200 °C auf V-imprägnierten Katalysatoren in <i>operando</i> DRIFTS.	92
Abbildung 8.24: Massenspuren der <i>operando</i> DRIFTS Messungen der Probe VCeFe-05 in vollem SCR-Feed.....	92
Abbildung 8.25: <i>Operando</i> EPR von VCeO ₂ (A) und VCeSb-01 (B) in NH ₃ (1000 ppm NH ₃ /He), kombiniertem NO/O ₂ -Feed (1000 ppm NO, 5% O ₂ /He) und vollem SCR-Feed (1000 ppm NH ₃ , 2000 ppm NO, 5% O ₂ /He), behandelt für 45 min bei 175 °C, gemessen bei RT.....	95
Abbildung 8.26: <i>Operando</i> EPR-Spektren der Vanadium-imprägnierten Proben nach 45 min bei 175 °C in SCR-Feed (1000 ppm NH ₃ , 1000 ppm NO, 5% O ₂ /He), gemessen bei RT.....	96

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2.1: Literaturbekannte katalytische Aktivitäten von ausgewählten Ceroxid-basierten Systemen.....	21
Tabelle 7.1: Elementarzusammensetzung aus ICP-OES, Spezifische Oberfläche aus BET-Daten und Kristallgitterparameter, sowie Kristallitgröße aus XRD-Messungen der Träger und Katalysatoren.....	46
Tabelle 7.2: Intensitätsverhältnisse aus der XPS auf Trägern und Katalysatoren.	51
Tabelle 8.1: $M/(M+Ce)$ -Verhältnis aus ICP-OES, BET-Oberfläche und Gitterparameter a aus XRD der CeM-Träger.....	74
Tabelle 8.2: Intensitätsverhältnis der Ce-O Bande zur F_{2g} -Bande im Raman in Abhängigkeit zum Dotierungselement.	81

EINLEITUNG

1 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Stickoxide sind Nebenprodukte von Verbrennungsprozessen und für Mensch und Umwelt giftig.^{1, 2} Unter der Abkürzung NO_x werden die relevanten Verbindungen Stickstoffmonoxid und -dioxid (NO und NO₂) zusammengefasst. Andere Stickoxid werden hier nicht betrachtet, da sie, außer N₂O, eine untergeordnete Rolle in Bezug auf Umwelteinflüsse spielen. Innerhalb der EU ist die größte Quelle für Stickoxide der Straßenverkehr.^{3, 4} Der Ausstoß von NO_x durch Kraftfahrzeuge wird mit der Euro 6 Norm reguliert, welche für mit Diesel betriebene PKW einen Grenzwert von 0,08 g NO_x/km vorsieht. Für viele Fahrzeuge beschränkt sich die Einhaltung des Grenzwertes auf Labortests, unter Realbedingungen stoßen sie deutlich höhere NO_x-Emissionen aus.⁵⁻⁷ Die Divergenz zwischen Typenzulassungstests im Labor und realer Ausstoß wurde von der TRUE Initiative ermittelt und ist in Abbildung 1.1 dargestellt.⁵ Hier wird deutlich, dass neue und bessere Katalysatoren für den Einsatz in Dieselmotoren benötigt werden, insbesondere für den Einsatz unter herausfordernden Bedingungen wie Reaktionstemperaturen unter 300°C. Um diese zu entwickeln ist ein tiefes Verständnis von Struktur-Aktivitätsbeziehungen notwendig.

Ein möglicher Ansatz für die Reduktion von Stickoxiden ist die selektive katalytische Reduktion (*engl.* Selective Catalytic Reduction, SCR) mit Ammoniak durch

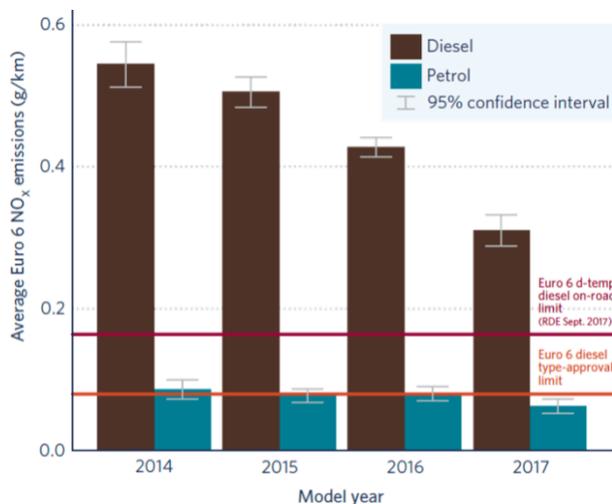


Abbildung 1.1: NO_x-Emissionen unter Realbedingungen von EURO 6 zertifizierten PKW nach Zeitpunkt der Typenzulassung.⁵

modifizierte Ceroxide.⁸⁻¹⁰ Diese Strukturen eignen sich besonders gut für Redoxprozesse, da sie als Sauerstoffspeicher fungieren und so Reaktionen, welche über den Mars-van-Krevelen Mechanismus verlaufen, gut katalysieren können.¹¹⁻¹³ Insbesondere bei tiefer Temperatur zeigen Ceroxid-basierte Systeme gute Reaktivitäten.¹⁴⁻¹⁷ CeO₂ allein ist jedoch nicht aktiv genug,¹⁴ daher

muss es modifiziert werden, beispielsweise durch Imprägnierung und Dotierung mit Fremdionen.^{11, 12, 18-22} Auf diese Weise können die Redoxeigenschaften auf die jeweilige Reaktion zugeschnitten werden. Für die NH₃-SCR zeigte sich eine Imprägnierung mit Vanadiumoxid als besonders aktiv.²³⁻²⁶ Vanadium agiert als aktives Zentrum. Ceroxid dient als Sauerstoffspeicher, dessen Kapazität durch Dotierung mit anderen Metallen erhöht werden kann. Eine feste Lösung des Typs Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} kann einfach erhalten werden, da Ceroxid tolerant gegenüber Fremdionen im Kristallgitter ist. Vorhergehende Arbeiten konnten bereits einen positiven Effekt von vierwertigen Dotierungselementen wie Zr⁴⁺ oder Ti⁴⁺ auf die katalytische Aktivität von Vanadium-imprägnierten Systemen feststellen.^{27, 28} Gleichzeitig sind Ceroxide, welche mit dreiwertigen Ionen dotiert wurden, bekannt^{11, 29, 30} und zeigen auch verbesserte katalytische Aktivitäten.³¹⁻³³ Arbeiten zur Interaktion zwischen dreiwertigen Dotierungsionen mit Vanadium als aktivem Zentrum sind jedoch nur begrenzt vorhanden.³⁴ Insbesondere Arbeiten zum Einfluss von redoxaktiven Dotierungselementen auf den katalytisch wichtigen V⁵⁺/V⁴⁺-Wechsel sind uns kaum bekannt.

Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung von Struktur-Wirkbeziehungen von Ceroxiden, welche mit dreiwertigen Ionen modifiziert und anschließend mit Vanadium imprägniert wurden. Im Speziellen soll der Einfluss der Dotierungselemente auf die Sauerstoffspeicherkapazität und den katalytisch wichtigen V⁵⁺/V⁴⁺-Wechsel untersucht werden. So wurden die Dotierungselemente auf Grund ihres Ionenradius und ihrer eigenen Redoxaktivität ausgewählt. Die Dotierungsmenge wurde so variiert, dass zwischen Mischoxiden und festen Lösungen unterschieden werden konnte. Als Mischoxide werden Systeme verstanden, in denen mehrere Kristallitphasen nebeneinander vorliegen, während feste Lösungen nur eine Kristallitphase beinhaltet. Neben einer gründlichen *ex situ* Charakterisierung, erfolgten Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen mittels *in situ* XAS, *operando* EPR und *operando* DRIFTS.

2 STAND DER FORSCHUNG

Von den sieben existierenden Stickoxiden werden insbesondere NO, NO₂ und N₂O als Umweltgifte betrachtet, da nur diese in signifikanter Konzentration in der Atmosphäre vorkommen. Im Folgenden werden NO und NO₂ als NO_x zusammengefasst, da beide durch Luftsauerstoff bzw. UV-Strahlung leicht ineinander umgewandelt werden. Neben NO_x ist N₂O insbesondere in Hinsicht auf seine Wirkungen auf den Treibhauseffekt von Bedeutung. Im Folgenden soll zunächst auf die Schädlichkeit der Stickoxide eingegangen werden. Anschließend wird die SCR von Stickoxiden mit Ammoniak besprochen, wobei insbesondere auf Ceroxid als potenziellem Katalysator und auf mögliche Modifikationen dieser Strukturen zur Erhöhung der katalytischen Aktivität, eingegangen wird.

2.1 GEFAHREN UND QUELLEN VON STICKOXIDEN

Stickoxide sind für Mensch und Umwelt schädlich. Ein erhöhter Stickoxidwert in der Luft gilt als Gesundheitsrisiko, da eine chronische Entzündung der Lunge hervorgerufen werden kann, wodurch das Risiko schwerwiegender Lungenkrankheiten erhöht wird. Besonders gefährdet sind Kinder oder Asthmatiker.¹ Die Weltgesundheitsorganisation und die Europäische Union schreiben daher einen Grenzwert von 40 µg/m³ im Jahresdurchschnitt vor. Innerhalb der EU wurde dieser, trotz eines generellen Rückgangs der NO_x-Emissionen, im Jahr 2016 für sieben Prozent der urbanen Bevölkerung überschritten.³ Neben der Belastung der Bevölkerung wird auch die Umwelt nachhaltig durch hohe Stickoxidkonzentrationen gefährdet, da NO_x als Umweltgift gilt. Durch erhöhte NO_x-Anteile in der Umgebungsluft wird mehr Stickstoff in die Ökosysteme eingebracht, was wiederum zu einer Überdüngung der Biotope führen kann.³⁵ Ein umweltverträglicher Grenzwert für NO_x ist mit 30 µg/m³ niedriger als der für den Menschen akzeptable.³ Die Emissionen von N₂O sind besonders klimaschädlich und werden vom Weltklimarat mit 265 CO₂-Äquivalenten beziffert.²

Der Ausstoß von Stickoxiden wird in der Europäischen Union nach Wirtschaftssektoren aufgeschlüsselt und ist in Abbildung 2.1 dargestellt.⁴ Die Daten der Europäischen Umweltagentur³⁶ zeigen, dass im Zeitraum von 1990 bis 2017 insgesamt ein Rückgang der Emissionen erreicht werden konnte, wobei die selbst auferlegten Grenzwerte von Deutschland noch nicht eingehalten werden können.^{37, 38}

NO_x Emissionen in der EU (Gothenburg Protokoll, LRTAP Konvention)

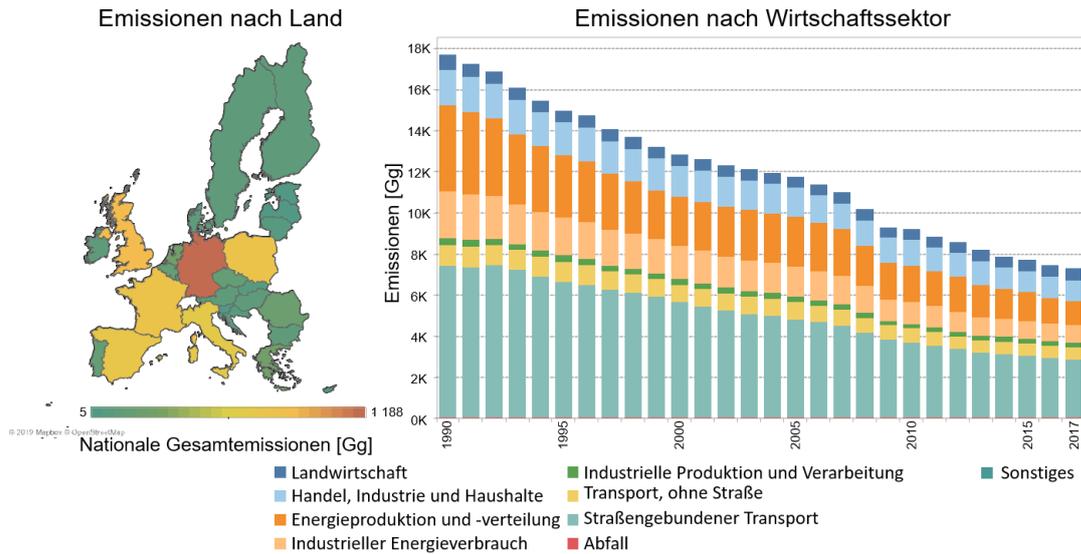


Abbildung 2.1: Quellen von Stickoxiden in der Europäischen Union 2017.⁴

Die größte Quelle von Stickoxidemissionen ist der Straßenverkehr mit aktuell 40% Anteil an den Gesamtemissionen.³⁸ Der Rückgang dieser Emissionen in vergangenen Jahrzehnten basiert auf dem flächendeckenden Einsatz von Drei-Wege-Katalysatoren in mit Benzin betriebenen Fahrzeugen. In Dieselfahrzeugen können diese Katalysatoren nicht genutzt werden, daher werden andere Ansätze verfolgt (*vide infra*). Innerhalb der EU gelten Deutschland, Großbritannien, Frankreich und Polen als Hauptverursacher von Stickoxiden mit jeweils mehr als 10% Anteil am Gesamtausstoß der EU-28 Länder.³⁶

NO_x entsteht während des Verbrennungsprozesses durch die Reaktion von Stickstoff und Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Bei Diesel- und Ottomotoren kann davon ausgegangen werden, dass der Brennstoff kaum eigene Stickstoffquellen besitzt. In Ottomotoren kann das Abgas relativ einfach durch einen Drei-Wege-Katalysator gereinigt werden, welcher NO_x, CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe gleichzeitig, in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, umsetzt. Im Dieselmotor hingegen verbrennt der Treibstoff als magereres Gemisch bei tendenziell niedrigeren Temperaturen. Der höhere Sauerstoffanteil im Dieselaabgas führt dazu, dass der Drei-Wege-Katalysator, welcher in Ottomotoren eingesetzt wird, nicht optimal arbeitet.

In den drei größten Absatzmärkten für Automobile, der Europäischen Union, China und den USA,³⁹ gelten jeweils strenge Regelungen für den Ausstoß von Stickoxiden durch Dieselmotoren. In Europa ist dies die Euro 6 Abgasnorm, welche seit 2014 gilt

und den Ausstoß von 0,08 g NO_x/km erlaubt. China orientiert sich an den europäischen Grenzwerten und führt ab 2023 die China 6 Abgasnorm ein, welche der Euro 6 Norm entspricht. In den USA werden die NO_x-Emissionen mit der Emission von Kohlenwasserstoffen, ausgenommen Methan, gemeinsam gemessen. Dabei gilt auf Bundesebene ein Gesamtgrenzwert von 0,1 g/km.

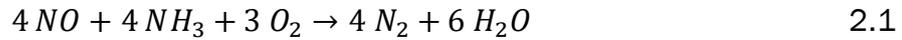
Um die strengen Vorschriften für Dieselmotoren einzuhalten, sind mehrere Ansätze möglich: Die Rezirkulation von Abgas in den Verbrennungsraum (*engl.* Exhaust Gas Recirculation, EGR) verringert den Sauerstoffanteil während der Verbrennung und damit auch die Bildung von Stickoxiden. Diese Technik wurde bereits 1994 von Daimler-Crysler kommerzialisiert.^{40, 41} Andere Techniken setzen auf die Reduktion von Stickoxiden nach ihrer Entstehung. Eine davon ist die LNT (*engl.* Lean NO_x Trap), in der das Stickoxid an einem Katalysator adsorbiert wird. Kurze Intervalle, in denen der Motor mit einem fetten Gemisch eine unvollständige Verbrennung durchläuft, führen zu unverbrannten Kohlenwasserstoffen und einem geringen Sauerstoffanteil im Abgas, wodurch das adsorbierte NO_x zu N₂ reduziert und der Katalysator regeneriert werden kann. Diese Technik wurde Mitte der 1990er Jahre von Toyota kommerzialisiert, führt jedoch zu signifikant höheren Brennstoffverbräuchen.⁴⁰⁻⁴² Für Nutzfahrzeuge wie LKW hat sich die SCR durchgesetzt. Zunächst für die Abgasreinigung von stationären Anlagen entwickelt, wurde die SCR von Daimler-Crysler 2005 in LKW mit Harnstoff als Ammoniakquelle und somit Reduktionsmittel eingeführt.^{40, 42, 43} Im Folgenden wird nur die SCR besprochen, da diese Technik nicht mehr auf den Schwerlastbetrieb begrenzt ist, sondern auch Einzug in den PKW-Bau gehalten hat.

2.2 SELEKTIVE KATALYTISCHE REDUKTION VON NO_x MIT AMMONIAK

Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak (NH₃-SCR) ist eine weit verbreitete Abgasreinigungstechnik für Dieselmotoren. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Das Abgas wird zunächst durch einen Diesel-Oxidationskatalysator (*engl.* Diesel Oxidation Catalyst, DOC) von Feinstaub (*engl.* Particulate Matter, PM), restlichem CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (KW) gereinigt. Anschließend wird aus einer Harnstofflösung erzeugtes Ammoniak in den heißen Gasstrom dosiert und über einen SCR-Katalysator geleitet. Dabei erfolgt die SCR:



Abbildung 2.2: Aufbau einer Diesel-SCR-Anlage.



Überschüssiges Ammoniak wird in einem weiteren DOC mit Sauerstoff zu Stickstoff oxidiert. Unerwünschte Nebenreaktionen sind die Oxidation von Ammoniak zu Stickoxid oder die Bildung von N_2O .^{44, 45} Beide finden eher bei erhöhter Temperatur statt. Die technischen Anforderungen an den Katalysator sind hoch, insbesondere in Bezug auf den Stundendurchsatz (*engl.* Gas Hourly Space Velocity, GHSV), die Reaktionstemperatur und die Beständigkeit gegenüber Wasser im Reaktionsfeed. Der Arbeitsbereich für NO_x -Katalysatoren muss zwischen 150 und 500 °C liegen. Die untere Grenze ist bestimmt von der Temperatur des Abgases während des Kaltstarts eines Dieselmotors, während die Obergrenze von kurzen Temperaturspitzen abhängt, welche genutzt werden, um den Feinstaubfilter zu regenerieren. Kommerziell wird hier häufig ein Katalysator aus auf Titandioxid geträgertem Vanadiumoxid, modifiziert mit Wolfram- oder Molybdänoxid eingesetzt (VWT-Katalysatoren),^{10, 42, 46} wobei Titandioxid als Trägermaterial dient und Vanadium das aktive Zentrum des Systems ist. Wolfram oder Molybdän sind Modifikatoren, welche die Bildung von agglomerierten VO_x -Strukturen fördern und gleichzeitig selbst als saure Zentren agieren.^{23, 24, 42, 47} Diese kommerziellen Katalysatoren haben jedoch eine relativ hohe Arbeitstemperatur, so dass bei Kaltstarts oder niedriger Außentemperatur hohe NO_x -Emissionen gemessen werden.^{6, 7, 48} In der Forschung werden mehrere Ansätze verfolgt, um effizientere Katalysatoren zu entwickeln: Neben Vanadium-basierten Systemen,^{43, 49} spielen außerdem Übergangsmetall-modifizierte Zeolithe⁵⁰ oder Metalloxide^{8, 9, 43} eine Rolle. Ceroxid ist bereits bekannt als redoxaktiver Katalysator,⁵¹ es wird beispielsweise in Drei-Wege-Katalysatoren eingesetzt.¹¹ In den letzten Jahren ist das Interesse an Ceroxid als Katalysator in der Tieftemperatur-SCR stark gestiegen.⁸ So zeigt CeO_2 im Vergleich zu TiO_2 selbst katalytische Aktivität, welche durch Imprägnieren mit Vanadiumoxid weiter erhöht werden kann.^{52, 53} V-imprägniertes Ceroxid kann die hohe Aktivität bei niedriger Reaktionstemperatur

mit der Selektivität eines Vanadium-basierten Systems verbinden. Dies soll im Folgenden genauer beschrieben werden.

2.3 STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON CEROXID

Reines CeO_2 ist in der NH_3 -SCR von NO_x aktiv, aber wenig selektiv,^{8, 52} wobei die katalytischen Eigenschaften durch die Modifizierung mit anderen Metallen verbessert werden können. Prinzipiell erfolgt die Modifikation des Ceroxides über dessen Syntheseweg, wobei vorzugsweise die Bildung einer festen Lösung mit einem zweiten Übergangsmetalloxid angestrebt wird. Das Einbringen von V erfolgt in der Regel durch Imprägnieren mit Vanadiumoxid.

2.3.1 FESTE LÖSUNGEN VON CEROXID

Stöchiometrisches Ceroxid liegt über einen weiten Temperaturbereich in einer Fluoritstruktur mit der Raumgruppe Fm-3m vor.^{19, 54} Eine Elementarzelle ist in Abbildung 2.3A dargestellt. Dabei bilden die Ce^{4+} -Ionen ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter, in dem die O^{2-} -Anionen alle Tetraederlücken besetzen. Dadurch ergibt sich, dass die Oxidionen von vier Ce^{4+} umgeben sind, während Ce^{4+} zu acht O^{2-} koordiniert. Innerhalb dieses Gitters kann Ce^{4+} leicht zu Ce^{3+} reduziert werden, wie in Abbildung 2.3B gezeigt. Durch die Reduktion von zwei Ce^{4+} -Ionen entsteht eine Sauerstofffehlstelle, hier als Kröger-Vink-Notation⁵⁵ dargestellt:

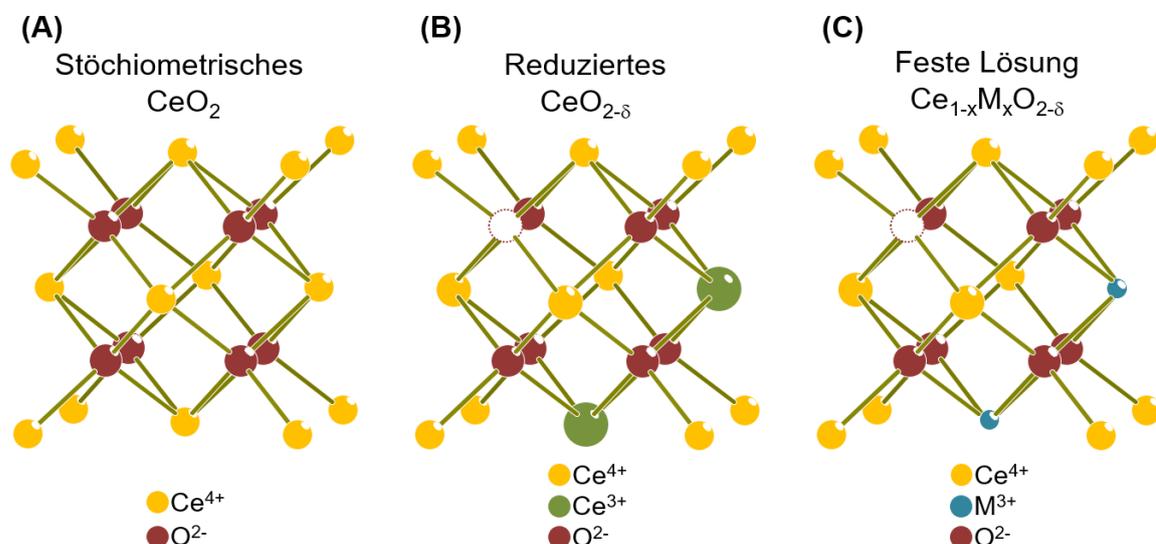
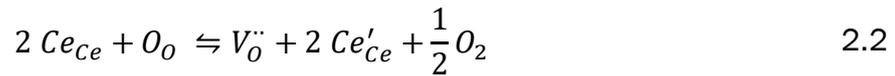


Abbildung 2.3: Kristallzelle von stöchiometrischem, reduziertem CeO_2 und einer festen Lösung des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$.



Da diese im Ceroxidgitter mobil ist, wird Ceroxid zu einem Sauerstoffionenleiter.^{11, 13} Gleichzeitig kann durch die Reduktion der Cer-Ionen Sauerstoff gespeichert oder abgegeben werden, was als Sauerstoffspeicherkapazität (*engl.* Oxygen Storage Capacity, OSC) ausgedrückt wird.⁵⁶ Darauf wird im Abschnitt 2.4.2 genauer eingegangen.

Eine Möglichkeit Ceroxid zu modifizieren ist die Dotierung mit Heteroionen.^{12, 22, 57} Durch Einbringen von anderen Ionen in das CeO₂-Gitter entsteht eine feste Lösung, wobei diese Heteroionen einen Cer-Gitterplatz in der CeO₂-Elementarzelle besetzen, wie in Abbildung 2.3C gezeigt. Wird eine bestimmte Menge von Fremdionen überschritten, ist die Löslichkeit im Ceroxidgitter nicht mehr gegeben, so dass sich zwei separate Oxidphasen ausbilden.^{29, 58-60} In diesem Fall spricht man von einem Mischoxid. Diese maximale Dotierungsmenge ist abhängig von mehreren Faktoren wie der Synthesemethode, der Kalzinierungstemperatur, dem Ionenradius und dem Ladungsunterschied zwischen Dotierungsmetall Mⁿ⁺ und Ce⁴⁺. Synthesemethode und Temperatur sind externe Größen, welche im Laufe der Synthese modifiziert werden können. Ionenladung und -radius hingegen sind unveränderliche Größen, vorgegeben durch die Wahl des Dotierungselements. Der Unterschied zwischen dem Ionenradius von Ce⁴⁺ und Mⁿ⁺ zeigt sich im Gitterparameter *a*. Die Elementarzelle expandiert oder schrumpft in Abhängigkeit vom Ionenradius und der Ladung des Dotierungsions.⁶¹ Ein empirischer Zusammenhang zwischen Heteroatom und Gitterparameter wurde auf Basis der Vegard'schen Regel⁶² ermittelt.⁶³⁻⁶⁵

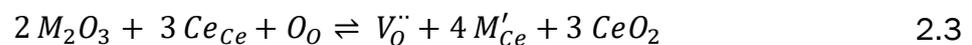
$$a = 0,5413 \text{ nm} + \sum_k (0,0220 \Delta r_k + 0,00015 \Delta z_k) m_k \quad 2.1$$

Dabei ist Δr_k der Unterschied der Ionenradien, Δz_k der Ladungsunterschied und m_k der Molenbruch des *k*-ten Dopanden. Nach dieser Gleichung ergibt sich für ein Dotierungselement M⁴⁺ ein idealer Ionenradius von 0,097 nm, bei dem die Verzerrung der Elementarzelle minimal ist und dem Ionenradius von Ce⁴⁺ in achtfacher Koordination entspricht.⁶⁶ Für M³⁺ ist dieser Wert bei 0,1038 nm. Für die meisten festen Lösungen ergibt sich eine maximale Dotierungskonzentration von 15-25%, bevor die Fluoritstruktur in ein anderes, stabileres Kristallsystem übergeht, oder eine Entmischung der Komponenten erfolgt.^{51, 58, 67, 68}

Im Falle der Substitution von Ce^{4+} durch Zr^{4+} entstehen formal keine Sauerstofffehlstellen, dennoch führt der Einbau von Zr^{4+} zu einer größeren OSC,^{12, 69} was wiederum mit dem Einfluss auf das Kristallgitter begründet werden kann: Das Phasendiagramm der festen Lösung $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ zeigt, dass beide Oxide ineinander löslich sind.^{51, 70-72} Die kubische Kristallstruktur von CeO_2 geht bei steigendem Zr-Gehalt ($x > 0,1$) in eine stabilere tetraedrische Struktur über, um der Gitterspannung auszuweichen. Dabei handelt es sich jedoch nur um eine Verzerrung der Ausgangssymmetrie, sodass bis zu einem Zr-Gehalt von $x = 0,45$ von einer Ceroxid-dominierten Struktur ausgegangen wird. Bei höherem Zr-Gehalt geht die Struktur in die monokline ZrO_2 -Zelle über.^{12, 70, 73} Die OSC der festen Lösung ist deutlich größer als die der einzelnen Oxide CeO_2 und ZrO_2 , und gleichzeitig abhängig von der spezifischen Oberfläche.¹² DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass dies insbesondere mit einer energetisch vorteilhaften Relaxation des verzerrten Kristallgitters in der festen Lösung nach Entstehen der Sauerstofffehlstelle zusammenhängt.⁷⁴ Gleichzeitig konnte für diese Katalysatoren ein direkter Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität in Redoxprozessen und OSC gefunden werden.⁷³

2.3.2 DREIWERDIGE IONEN IN CEROXID

Neben vierwertigen Ionen können auch dreiwertige Metallionen einen Cer-Gitterplatz einnehmen.^{12, 51} Es wird dabei ein Ladungsungleichgewicht erzeugt, sodass in der festen Lösung Sauerstofffehlstellen entstehen:



CeO_2 ist sehr tolerant gegenüber Fremdionen im Gitter, daher bildet es feste Lösungen mit unterschiedlichen Metallen.^{11, 29, 30, 63} Im Gegensatz zu Sauerstofffehlstellen, welche durch die Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} entstehen, sind die durch Dotierung mit M^{3+} entstandenen Fehlstellen permanent. Sie können dabei als mobile oder stationäre Fehlstelle im Gitter vorliegen. Damit ist der Zusammenhang zwischen Dotierungselement und OSC komplexer und nicht eindeutig.^{22, 75} Insbesondere nimmt das Dotierungselement über zwei Faktoren Einfluss auf die OSC: *i*) redoxaktive Elemente wie Mn, Fe oder Co können selbst reduziert werden und konkurrieren so mit dem Ce^{4+}/Ce^{3+} Redoxzyklus^{75, 76} *ii*) die Verzerrung der Elementarzelle kann die nötige Aktivierungsenergie der

Sauerstoffleitfähigkeit beeinflussen.^{30, 72} Ein Zusammenhang zwischen Ionenleitfähigkeit und totaler OSC muss zumindest vermutet werden. Zur Beschreibung der Eigenschaften der festen Lösungen ist eine Unterscheidung zwischen redoxaktiven und nicht-redoxaktiven Dopanden nützlich, da die Redoxaktivität des Dotierungselements ein ausschlaggebender Faktor für die katalytischen Eigenschaften ist.

Typische nicht-redoxaktive Dotierungselemente sind Seltene Erden wie Lanthan, Praseodym und Ytterbium, aber auch Yttrium, welches aufgrund der Lanthanoidenkontraktion sehr ähnliche Eigenschaften wie die Seltenen Erden besitzt. Für alle diese Elemente konnte gezeigt werden, dass abhängig von der Präparationsmethode, feste Lösungen möglich sind.^{30, 77-79} Die Löslichkeit ist stark von der Differenz der Ionenradien abhängig, wobei Y^{3+} mit einem Ionenradius von 0,104 nm dem berechneten Idealradius eines M^{3+} -Dotierungselements entspricht (vgl. Gleichung 2.1). Durch die Dotierung mit nicht-redoxaktiven dreiwertigen Ionen wird Ce^{4+} durch M^{3+} ersetzt, siehe Reaktionsgleichung 2.3. Dies erfolgt unter Bildung von Sauerstofffehlstellen, die mobil oder stationär im Kristallgitter vorliegen können. Abhängig vom Ionendurchmesser des Dotierungsions findet sich die Sauerstofffehlstelle in direkter Nachbarschaft zum Fremdion,⁸⁰ was dazu führt dass sie sich kaum frei bewegen kann und die O-Leitfähigkeit eingeschränkt wird. Im Gegensatz dazu ermöglichen mobile Sauerstofffehlstellen O^{2-} Leitung. Für Seltene-Erd-Elemente wurde der Zusammenhang zwischen Ionenradius und Sauerstoffleitfähigkeit bereits mehrfach untersucht.^{30, 72, 80, 81} Dabei zeigte sich, dass der Unterschied im Ionenradius zwischen M^{3+} und Ce^{4+} eine entscheidende Rolle spielt. Dennoch korrelieren die theoretischen Berechnungen der Sauerstoffleitfähigkeit nicht direkt mit den Sauerstoffspeicherkapazitäten von $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$, was damit zusammenhängt, dass die totale OSC nicht nur von der Ionenleitfähigkeit abhängig ist.

Außer Seltene-Erd-Metallen können auch andere nicht-reduzierbare Metalle eingesetzt werden. Cer-Bismut-Mischoxide wurden bereits 1964 von Hund hergestellt und untersucht.⁸² Die Herstellung erfolgte durch Festkörperreaktion physikalischer Mischungen der Oxide bei 800 °C. Da sich der Gitterparameter der Gitterzelle in der Fluoritstruktur mit zunehmendem Bi-Gehalt nicht änderte, ist davon auszugehen, dass keine festen Lösungen vorlagen. Diese wurden von Dikmen und Greenblatt⁸³

beschrieben. Ihnen ist es mittels Hydrothermalsynthese gelungen, feste Lösungen des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ mit $x \leq 0,2$ zu erhalten. Dies konnte wiederum über die Änderung des Gitterparameters a nachgewiesen werden. Da der Ionenradius von Bi^{3+} mit $0,117 \text{ nm}$ deutlich größer ist als der von Ce^{4+} ($0,097 \text{ nm}$),⁸⁴ muss a mit steigender Substitution von Ce^{4+} durch Bi^{3+} zunehmen, was mittels XRD nachgewiesen werden konnte. Die Löslichkeit von Bi^{3+} im Ceroxidgitter ist jedoch stark von der Synthesemethode abhängig, wobei die Löslichkeitsgrenze zwischen $x = 0,2$ und $x = 0,5$ liegt.^{58, 83, 85-88} Die Bildung von Bi_2O_3 -Kristalliten kann oberhalb der Löslichkeitsgrenze mittels XRD⁸⁹ oder Raman-Spektroskopie^{67, 90} beobachtet werden. Es wurde gezeigt, dass im Ceroxid-System Bi^{3+} die Ce^{4+} -Ionen ersetzen.⁸⁷ Dadurch wird die Bildung des Paares aus Ce^{3+} und $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ beeinflusst, sodass die Aktivierungsenergie der Sauerstoffleitfähigkeit im Volumen erhöht wird.⁸⁵ Es ist davon auszugehen, dass die Sauerstoffleitfähigkeit, und damit auch die OSC, der festen Lösung erst bei erhöhten Temperaturen im Vergleich zu undotiertem CeO_2 steigt. In Bezug auf die katalytische Aktivität dieser Systeme konnte in der Oxidation von Methan mit Sauerstoff gezeigt werden:⁵⁸ Erst bei Temperaturen über 500°C konnte durch Bildung der festen Lösung ein höherer CH_4 -Umsatz erzielt werden als mit undotiertem CeO_2 . Bezüglich der thermischen Stabilität zeigte sich für das CeBi-System, dass sich die feste Lösung bei 900°C entmischt und die beiden Oxide CeO_2 und Bi_2O_3 gebildet werden.⁸⁹

Im Gegensatz zu Bismut liegen nur wenige Studien in Bezug auf Antimon als Dotierungselement in Ceroxid vor. Vorwiegend beziehen sie sich auf Keramiken, bei denen Ceroxid und Antimonoxid in einer Festkörperreaktion bei hoher Temperatur miteinander zu einer Kristallstruktur verschmolzen wurden.^{91, 92} Unter diesen Bedingungen konnte gefunden werden, dass eine Mischung aus Sb^{3+} und Sb^{5+} im Ceroxidgitter vorliegt, welche zu einer Erhöhung der ionischen und elektrischen Leitfähigkeit führt. Gleichzeitig konnten Hiley et al.⁹³ ähnliche Strukturen mittels Hydrothermalsynthese erhalten. Hier ist allerdings zu beachten, dass Wasserstoffperoxid während der Fällungsreaktion eingesetzt wurde, sodass unabhängig vom Sb-Precursor, Sb^{5+} in der Kristallstruktur enthalten ist. Berechnungen zeigen jedoch, dass eine feste Lösung des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{2-\delta}$ mit Sb^{3+} möglich ist, für die eine erhöhte Sauerstoffleitfähigkeit postuliert wurde.⁹⁴ Der Einbau von Sb in die CeO_2 -Kristallstruktur kann, genauso wie bei anderen

Dotierungselementen, über die Kontraktion des Gitterparameters a beobachtet werden. Der effektive Ionenradius von Ce^{4+} mit einer Koordinationszahl (KZ) von acht liegt bei 97 pm, während der von Sb^{3+} (KZ = 6) bei 76 pm liegt.⁸⁴ Für Sb^{5+} wird ein Ionenradius von $r_i = 60$ pm (KZ = 6) angegeben.⁸⁴ Feste Lösungen konnten von Liu et al.³¹ mittels Citrat-Methode erhalten werden, die in der NH_3 -SCR von NO_x getestet wurden. Dabei zeigte sich die Ausbildung einer amorphen Phase bei höherer Dotierungsmenge (Ce:Sb = 4:1). Sehr geringe Mengen von Sb ($x = 1 - 3$ gew.-%) hingegen konnten mittels Kofällung in das Ceroxidgitter eingebracht werden.³⁴ Allerdings ist zu beachten, dass in dieser Arbeit eine simultane Dotierung des Ceroxids mit Antimon und Vanadium stattgefunden hat.

Redoxaktive Dotierungselemente haben den Vorteil, dass sie die OSC nicht nur durch eine höhere Ionenleitfähigkeit beeinflussen können, sondern auch selbst durch Reduktion Sauerstofffehlstellen generieren können und damit die gesamte OSC erhöhen können. Gleichzeitig beeinflusst das Redoxpaar $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ aktiv das $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -Paar im Gesamtsystem $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ und kann zusätzlich selbst als aktives Zentrum in der Katalyse fungieren. Häufig werden hier die typischen dreiwertigen Übergangsmetalle Cr, Mn, Fe oder Co verwendet. Ausschlaggebend für die Verwendung sind dabei das Redoxpotential, sowie der Ionenradius. Die Ionenradien von Mn, Co und Cr sind mit 0,064; 0,061 und 0,0615 nm (KZ = 6, Oxidationsstufe +3) sehr ähnlich, der von Fe^{3+} ist mit 78 pm nah an dem von Sb^{3+} ($r_i = 76$ pm).⁸⁴ Damit unterscheiden sich alle Ionenradien der Dotierungselemente stark vom Ce^{4+} Radius ($r_i = 97$ pm), so dass der Gitterparameter als Indikator für den Einbau der Fremdionen genutzt werden kann. Die Redoxpotentiale sind stark von der umgebenden Matrix abhängig, daher ist ein Vergleich der Potentiale in wässriger Lösung kaum aussagekräftig in Bezug auf die Potentiale im Festkörper.

Eine feste Lösung von Cr^{3+} in CeO_2 konnte hergestellt werden und zeigte auch erhöhte OSC.⁹⁵ Diese basiert neben dem $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ Redoxpaar auch auf dem $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ Paar. Daher kann immer auch ein Teil hochgiftigem Cr(VI) gefunden werden.^{95, 96} Somit sind $\text{Ce}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$ Strukturen zwar möglich, aber nicht für die Anwendung in der Katalyse geeignet. Ein anderes mögliches Dotierungselement ist Cobalt, welches ebenfalls feste Lösungen mit Ceroxid ausbildet,^{97, 98} und dabei Cobalt in zwei Oxidationsstufen vorliegt, Co^{3+} und Co^{2+} . Dies deutet darauf hin, dass es innerhalb des Oxidgitters leicht zwischen den Oxidationsstufen wechseln kann,

und so katalytisch aktiv sein könnte. Dies wurde nach unserer Kenntnis für die NH_3 -SCR von NO_x noch nicht untersucht. Hauptsächlich finden sich Untersuchungen zu Mn-^{79, 98-100} und Fe-Dotierungen^{59, 68, 101}. Beide Metalle sind im Oxidationszustand von +3 gut im Ceroxidgitter löslich,¹⁷ unterscheiden sich aber in ihrem Redoxverhalten. Ein Anhaltspunkt dafür ist die temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H_2 -TPR). Im direkten Vergleich zeigt ein Cer-Manganoxid-System niedrigere Reduktionstemperaturen als eisenhaltige Systeme.^{98, 99} Für feste Lösungen aus Cer- und Eisenoxid konnten unterschiedliche Löslichkeiten der Ionen im CeO_2 -Gitter gefunden werden. Abhängig von der Synthesemethode liegen diese zwischen 0,15 und 0,3 mol.-%.^{17, 102-104} Durch Einbringen von Fe^{3+} konnte die Menge an katalytisch verfügbaren Sauerstoffspezies deutlich erhöht werden, unter anderem dadurch, dass Fe^{3+} einfach zu Fe^{2+} reduziert werden kann.¹⁰⁴ Die festen Lösungen aus Fe^{3+} -Ionen auf Cer-Gitterplätzen sind thermodynamisch nicht stabil, weshalb sich die feste Lösung bei thermischer Alterung bei 800°C entmischt und die einzelnen Oxide gebildet werden.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Ceroxid tolerant gegenüber vielen Dotierungskationen ist und so unterschiedlichste Fremdelemente eingebracht werden können. Es kann zwischen redoxaktiven und nicht-redoxaktiven Dotierungselementen unterschieden werden. Redoxaktive Systeme können die OSC durch eine höhere Sauerstoffmobilität und gleichzeitiges Einbringen eines zweiten Redoxpaares erhöhen, welches wiederum mehr Sauerstoffstellen erzeugen kann. Nicht-redoxaktive Dotierungselemente sind häufig Selten-Erd-Metalle, welche vor allem die Sauerstoffmobilität im Ceroxidgitter beeinflussen. Eine Studie von Gupta et al.⁷⁵ zeigt, dass die OSC durch die Dotierung mit Fe^{3+} von 230 auf $675 \mu\text{mol/g}$ steigt, während die Dotierung mit Y^{3+} nur einen Anstieg auf $350 \mu\text{mol/g}$ hervorruft. Maßgebliche Kenngrößen für die Auswahl des Dotierungselements sind dessen effektiver Ionenradius, welcher die Löslichkeit im Gitter begrenzt, und dessen Redoxpotential, welches sich maßgeblich auf die OSC auswirkt. Dabei kann das Redoxpotential, welches in wässriger Lösung bestimmt wird, nur als Richtwert angesehen werden, da im katalytischen System die umgebende Matrix das Redoxpotential maßgeblich beeinflusst. Durch eine energieintensive Synthesemethode wie die Hydrothermalsynthese können thermodynamisch instabile feste Lösungen erzeugt werden, welche sich bei thermischer Alterung entmischen und die einzelnen Oxide ausbilden.

2.4 OPERANDO UND IN SITU SPEKTROSKOPIE ZUR MECHANISMUSAUFKLÄRUNG

Zur Aufklärung eines katalytischen Mechanismus ist es nötig, die Struktur und Eigenschaften des Katalysators unter Reaktionsbedingungen beschreiben zu können. Für heterogene Katalysatoren kann sich der Zustand unter Reaktionsbedingungen stark von dem Zustand nach der Synthese unterscheiden, daher sind *in situ* Untersuchungen unersetzlich. *In situ* Spektroskopie bezeichnet Studien, in denen der Katalysator unter Arbeitsbedingungen, d.h. im katalytischen Reaktor untersucht wird.^{107, 108} Wird zusätzlich eine simultane Produktanalytik angeschlossen, so kann die Technik als *operando* bezeichnet werden.¹⁰⁹⁻¹¹¹

Generell können fast alle Spektroskopiemethoden unter *operando* Bedingungen durchgeführt werden, was jedoch die Entwicklung geeigneter Reaktionszellen voraussetzt. Die Methode muss passend zur experimentellen Fragestellung ausgewählt werden. Besonders verbreitet sind Spektroskopien im UV-vis Bereich, in denen d-d und LMCT Übergänge von Übergangsmetallen detektiert werden können;¹¹¹ Schwingungsspektroskopien wie DRIFTS (*engl.* Diffuse Reflectance Fourier-Transformed IR Spectroscopy) und Raman Untersuchungen, welche besonders effizient Adsorbate und Oberflächenstrukturen abbilden können;^{109, 112-114} EPR-Messungen, in denen paramagnetische Übergangsmetalle nachgewiesen werden können;^{115, 116} und Röntgenabsorptionsspektroskopie (*engl.* X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS)-Aufbauten, in denen die Koordinationsumgebung und die Oxidationsstufe von Metallen untersucht werden.¹¹¹

2.4.1 REAKTIONSMECHANISMUS DER NH₃-SCR VON NO_x

In der NH₃-SCR werden nicht nur dotierte Ceroxid-basierte Systeme eingesetzt, sondern auch Katalysatoren, welche mit einem aktiven Zentrum imprägniert wurden. Als besonders aktiv haben sich Vanadiumoxid-imprägnierte Ceroxide herausgestellt,^{52, 117} insbesondere konnten Systeme aus Vanadiumoxid-imprägnierten festen Lösungen als besonders aktiv in der NH₃-SCR beschrieben werden. Zur mechanistischen Betrachtung muss jedoch zwischen den dotierten und den Vanadium-imprägnierten Systemen unterschieden werden, da Vanadium das katalytische Verhalten grundsätzlich ändert.

Feste Lösungen von Ceroxiden mit Übergangsmetallen reagieren in der NH₃-SCR nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem beide Reaktanden, NO und

NH_3 , jeweils auf der Oberfläche des Katalysators adsorbieren und anschließend miteinander zum Produkt reagieren,^{8, 16, 118} schematisch dargestellt in Abbildung 2.4. Um diesen Reaktionsmechanismus genauer zu beschreiben, muss die Adsorption der einzelnen Edukte betrachtet werden.

Ammoniak adsorbiert bei niedrigerer Temperatur vorrangig an Brønsted- und Lewis-aziden Zentren des modifizierten Ceroxids.^{15, 79, 118, 119} Diese aziden Zentren werden hauptsächlich durch Dotierungselemente eingebracht und sind im unmodifizierten CeO_2 kaum vorhanden.¹¹⁹ Diese Adsorption kann mittels *in situ* IR-Spektroskopie verfolgt werden;¹²⁰ Für *operando*-Messungen bietet sich da die DRIFTS zur Untersuchung der Katalysatoroberfläche besonders an. An Brønsted-aziden Zentren adsorbierte NH_4^+ -Spezies weisen charakteristische Banden der asymmetrischen Streckschwingung im Bereich zwischen $1390\text{-}1484\text{ cm}^{-1}$ auf.¹²⁰ An Lewis-aziden Zentren adsorbiertes NH_3 hingegen kann anhand zweier Banden um 1250 und 1610 cm^{-1} identifiziert werden, welche jeweils der symmetrischen (δ_s) und asymmetrischen (δ_{as}) Deformationsschwingung zugeordnet werden.¹²⁰ DFT-Berechnungen von Joshi et al.¹¹⁹ zeigten, dass die sauren Zentren vom Ceroxid nur sehr schwach sind, und daher das Ammoniak nur schwach binden können. Die Quantifizierung der Azidität kann nicht über NH_3 -TPD erfolgen, da das Ammoniak auf einem Ceroxidträger von Gittersauerstoff zu NO_x oxidiert wird. Eine Möglichkeit die Säurestärke zu beschreiben ist die Adsorption geeigneter Sondenmoleküle wie Pyridin.¹²¹ Deren Bandenintensität in der IR-Spektroskopie lässt Rückschlüsse auf die Anzahl der Säurezentren zu.

Stickstoffmonoxid adsorbiert sowohl molekular, als auch unter Bildung von NO_y -Adsorbaten, darunter Stickoxide unterschiedlicher Oxidationszustände wie NO_2 , N_2O_4 , N_2O , N_3^- , NO^- , $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$, NO^{2-} , NO_2^- , NO_3^- .^{16, 118, 122} Die NO_y Adsorbate lassen

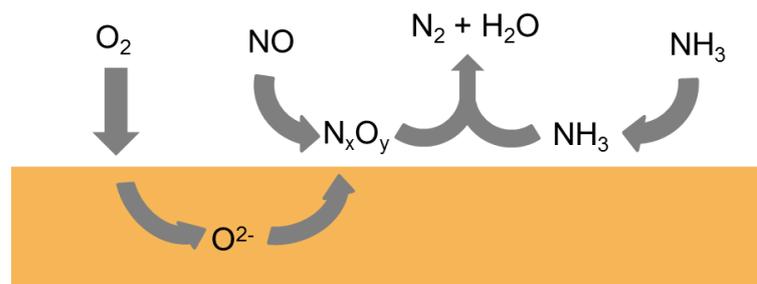


Abbildung 2.4: Schema des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus der NH_3 -SCR von NO auf nicht-imprägniertem Ceroxid.

sich anhand charakteristischer Banden IR-spektroskopisch identifizieren.¹²³ Wie Philipp et al.¹²² gezeigt haben, ist die Anwesenheit von Sauerstoff im Feed entscheidend für die Bildung der Adsorbate. Durch den verfügbaren Sauerstoff erfolgt eine Oxidation der Nitrite zu Nitraten. Ist kein Sauerstoff im Feed vorhanden, so stammt der Sauerstoff, welcher für die Bildung der NO_y Adsorbate nötig ist aus dem Ceroxidgitter,^{124, 125} dieser Prozess wird als Mars-van-Krevelen bezeichnet. DFT- Rechnungen von Yang et al.¹²⁶ legen nahe, dass die Adsorption von NO vorrangig an Sauerstofffehlstellen erfolgt. Experimentell konnte dies von Ferrizz et al.¹²⁷ gezeigt werden.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist eine entscheidende Besonderheit des Ceroxid-Systems die Möglichkeit zwischen Ce^{3+} und Ce^{4+} wechseln zu können und so Sauerstoff zu speichern oder abzugeben, ausgedrückt als Sauerstoffspeicherkapazität (engl. Oxygen Storage Capacity, OSC, s. Abschnitt 2.3.1). Dieser Sauerstoff ist essenziell für die katalytische Aktivität von CeO_2 -Systemen. Allgemein kann zwischen Oberflächen- und Volumen-Sauerstoffspezies im Ceroxid unterschieden werden: Auf der Oberfläche adsorbieren weniger ionische Spezies wie O_2^- oder OH-Gruppen, während der Gittersauerstoff aus O^{2-} -Ionen besteht. Die Oberflächensauerstoffspezies können mittels *in situ* Raman-Spektroskopie anhand einer Bande um 243 cm^{-1} identifiziert und quantifiziert werden.¹²⁸ In der Röntgen-photoelektronenspektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) kann zwischen den beiden Sauerstoffspezies aufgrund der unterschiedlichen

Bindungsenergie der Elektronen unterschieden werden.¹²⁹

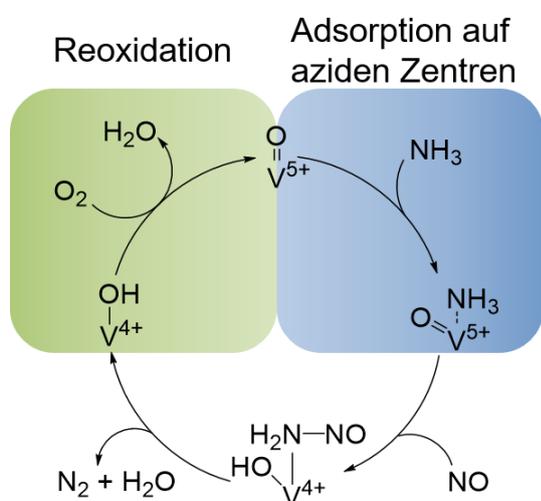


Abbildung 2.5: Eley-Rideal Reaktionsmechanismus von V-imprägnierten Katalysatoren.²³

Vanadium-Imprägnierte Katalysatoren reagieren nach einem Eley-Rideal-Mechanismus.^{23, 24, 26} Dabei fungiert Vanadium als aktives Zentrum, der Träger als Sauerstoffspeicher.¹³⁰ Dieser Zyklus ist bereits seit den 1990er Jahren in seinen Grundzügen bekannt, er wurde an den ersten kommerziellen Systemen, den VWT Katalysatoren, untersucht.^{10, 24} Es konnte gezeigt werden, dass Ammoniak an

Lewis- und Brønsted-aziden Zentren adsorbiert und anschließend mit NO aus der Gasphase zu den Produkten reagiert wobei V^{5+} zu V^{4+} reduziert wird. Anschließend wird das V^{4+} durch Sauerstoff aus dem Feedgas reoxidiert,²⁴ dargestellt in Abbildung 2.5. IR-spektroskopisch kann anhand der charakteristischen Banden unterschieden werden,¹²⁰ ob Ammoniak an Lewis- oder Brønsted-aziden Zentren adsorbiert vorliegt. Erste Untersuchungen legten nahe, dass eine hohe Aktivität mit einem intensiven Signal von an Brønsted-aziden Zentren adsorbiertem NH_4^+ korreliert.²⁴ Diese wurden jedoch von neueren Untersuchungen von Marberger et al.²³ widerlegt, in denen gezeigt wurde, dass an Lewis-aziden Zentren adsorbiertes NH_3 durch NO oxidiert wird und an Brønsted-aziden Zentren adsorbiertes Ammoniak als Reservoir fungiert. DFT-Berechnungen konnten zeigen, dass die Adsorption auf Lewis-sauren Zentren energetisch bevorzugt ist.¹³¹ Dennoch ist die Adsorption von Ammoniak nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion; dieser ist die Reoxidation der V^{4+} Zentren.^{23, 26}

2.4.2 EINFLUSS DER KATALYSATORSTRUKTUR AUF DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT

Die katalytische Aktivität von Ceroxid-basierten Systemen wird maßgeblich von aktiven Sauerstoffspezies beeinflusst. Für feste Lösungen zeigt sich dessen Oxidationsstärke in der Ausbildung der NO_y Adsorbate. Im Falle der V-imprägnierten Systeme ist die Reoxidation von V^{4+} durch verfügbaren Sauerstoff ausschlaggebend.^{23, 26} Eine mögliche Quelle für den verfügbaren Sauerstoff ist die OSC des Ceroxides, welche sich aus dem Ce^{4+}/Ce^{3+} Wechsel im System ergibt (vgl. Abschnitt 2.3.1). Das Ausmaß der OSC kann mittels Temperaturprogrammierter Reduktion durch Wasserstoff (H_2 -TPR) oder Thermogravimetrie (TG) quantifiziert werden.⁵⁶ Alternativ kann auch der Verbrauch eines reduktiven Gases in gepulsten Messungen untersucht werden.²¹ Dabei kann zwischen zwei unterschiedlichen Sauerstoffspezies unterschieden werden. In den H_2 -TPR findet zunächst bei etwa $500^\circ C$ eine erste Reduktion statt.^{11, 56} Diese wird der Reduktion von Oberflächensauerstoffspezies zugeordnet, welche leicht zugänglich an der Katalysatoroberfläche vorliegen. Bei einer höheren Reaktionstemperatur von etwa $800^\circ C$ erfolgt die tiefere Reduktion, der Volumen-Sauerstoff reagiert mit dem Wasserstoff.⁵⁶ So kann zwischen dem leicht zugänglichen Oberflächensauerstoff (dynamische OSC) und dem schwerer zu erreichenden Sauerstoff aus dem Volumen des Systems unterschieden werden (totale OSC).^{21, 132} Entscheidend für die OSC ist

die Verfügbarkeit von Sauerstoffionen auf der Katalysatoroberfläche. Diese wird von der Ionenleitfähigkeit des Ceroxidgitters beeinflusst, welche wiederum stark von der Dotierung abhängig ist. So konnte gezeigt werden, dass eine Dotierung eine höhere Leitfähigkeit bewirken kann, wodurch die dynamische OSC steigen kann.⁷⁵ Andererseits kann der Einbau von M^{3+} auch stationäre Sauerstoffstellen erzeugen, oder die Bildung von Ce^{3+} hindern, wodurch die totale OSC tendenziell sinken kann.²²

Neben dem verfügbaren Sauerstoff zur Reoxidation von V^{4+} ist auch die Koordination des Vanadium-Zentrums ausschlaggebend für dessen katalytische Aktivität. Diese wird vom Träger nur bedingt beeinflusst, daher können Vanadium-Strukturen auf unterschiedlichen Trägern wie TiO_2 ,^{23, 24, 133} Al_2O_3 ¹³⁴ oder CeO_2 ¹³⁵⁻¹³⁷ miteinander verglichen werden.¹³⁸ Das Verhalten von VO_x unter Reaktionsbedingungen kann mittels komplementären Spektroskopiemethoden unter *operando* oder *in situ* Bedingungen beschrieben werden.^{130, 139 140}

Vanadium wird häufig auf die entsprechenden Träger mittels Standard-Imprägnierung mit anschließender Kalzinierung aufgebracht.^{52, 141, 142} Die Struktur des Vanadiums wird maßgeblich durch die Kalzinierung und den Bedeckungsgrad bestimmt. Dabei spielt die freie Oberflächenenergie eine wichtige Rolle, die von V_2O_5 liegt etwa um den Faktor 10 niedriger als die von typischen Trägern wie Al_2O_3 (V_2O_5 : $8-9 \cdot 10^{-6} J cm^{-2}$ vs. Al_2O_3 : $68-70 \cdot 10^{-6} J cm^{-2}$).^{130, 139} Das bedeutet, dass eine Bedeckung der Oberfläche mit VO_x -Strukturen thermodynamisch günstig ist und erst bei sehr hohem Bedeckungsgrad V_2O_5 Kristallite ausgebildet werden. Die Grundlage dieser geringen freien Oberflächenenergie von Vanadiumoxid ist dessen vorrangige Ausbildung von terminalen $V=O$ -Doppelnbindungen anstelle von terminalen Hydroxiden.¹³⁰ Die Triebkraft für die Ausbildung dieser Bindungen ist so

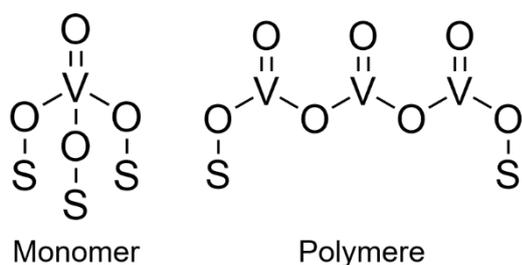


Abbildung 2.6: Struktur von monomeren und polymeren Vanadium-Spezies auf einem Trägermaterial.

stark, dass eine geringe Tammann-Temperatur von $370^\circ C$ die Migration von VO_x -Zentren auf der Trägeroberfläche ermöglicht.¹⁴⁰ Dadurch führt eine Kalzinierung der Systeme bei $400^\circ C$ zu einer Verteilung der VO_x -Zentren in Monolage. Dabei bilden sich nicht nur VO_4 -Monomere aus, die VO_x -Zentren

können abhängig vom Bedeckungsgrad und dem Träger selbst auch Polymere ausbilden,¹³⁸ dargestellt in Abbildung 2.6. Der Bedeckungsgrad wird als V Atome/nm² angegeben und beschreibt somit, die Anzahl V Atome je Quadratnanometer Trägeroberfläche. So können Wechselwirkungsphänomene an unterschiedlichen Trägern besser miteinander verglichen werden. Auf Ceroxid liegt bis zu einem Bedeckungsgrad von etwa $10 V/\text{nm}^2$ VO_x als Monolage vor.¹³⁶

Die Charakterisierung von VO_x -Zentren auf einem Träger muss unter Kombination mehrerer Spektroskopiemethoden erfolgen.¹³⁹ Die Schwingungsspektroskopie ist besonders interessant in Bezug auf die Koordination, während die EPR-Spektroskopie sehr gut V^{4+} Ionen quantifizieren kann. Diffuse Reflektions Spektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Bereich (UV/vis-DRS) hingegen ist nur möglich, wenn die LMCT-Bande (*engl.* Ligand-Metal-Charge-Transfer) des Vanadiums nicht mit Signalen vom Trägermaterial überlappt.¹³⁸ XAS kann die Oxidationsstufe, sowie die chemische Umgebung des V -Zentrums gut erfassen, vorausgesetzt, die Absorptionskanten der unterschiedlichen Elemente im System überschneiden sich nicht. Die Oberfläche des Katalysators, sowie dessen Oxidationsstufe, kann mittels XPS beschrieben werden.

VO_x -Zentren auf einem Träger können mit der Schwingungsspektroskopie abgebildet werden. Diese Zentren adsorbieren leicht Wasser und ändern damit ihre Koordination.¹⁴⁰ Um also die VO_x -Koordination in der Schwingungsspektroskopie möglichst nah an der Koordination unter Reaktionsbedingungen abbilden zu können, müssen die Proben in trockenem Sauerstoff vorbehandelt werden.^{130, 140, 143, 144} So kann zwischen den V -O-Strukturen unterschieden werden. VO_x -Zentren bilden drei verschiedene Bindungen aus, welche IR- und Raman-aktiv sind: *i*) Die $V=O$ -Doppelbindung, *ii*) die $V-O-S$ Bindung, welche die Struktur auf dem Träger verankert und *iii*) $V-O-V$ Brücken.^{136, 137, 139, 145} Von diesen wird insbesondere die $V-O-S$ Bindung als entscheidend für die katalytische Aktivität der VO_x -Zentren beschrieben.^{10, 130, 139} Die Banden der $V-O-S$ und $V-O-V$ Bindungen sind im IR kaum sichtbar und im Raman sehr breit, daher können diese nur schwer zur Charakterisierung der Zentren genutzt werden.¹³⁶ Die $V=O$ -Doppelbindung hingegen zeigt deutliche Raman- und IR-Banden. Dabei wird die Stärke der $V=O$ -Doppelbindung und damit dessen Bandenposition maßgeblich vom Träger, als auch von der Agglomerisierung der VO_x -Zentren beeinflusst.¹⁴⁴

Das EPR Signal von V^{4+} zeigt Hyperfeinstruktur, die aus der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin des Vanadium-Kerns resultiert. Es besteht daher aus acht einzelnen Signalen ($I_{V^{4+}} = 7/2$; $M = 2 \cdot 7/2 + 1 = 8$). Aufgrund einer verzerrt-oktaedrischen Geometrie spaltet das Signal wiederum auf in ein g_{\parallel} und ein g_{\perp} Signalset (vgl. Abschnitt 6.3).¹¹⁵ Die überlagernden Signale führen dazu, dass für eine detaillierte Auswertung der Signalposition und -aufspaltung eine Simulation herangezogen werden müsste. Dennoch kann die Signalintensität unter *operando* Bedingungen zur Quantifizierung des V^{4+} -Anteils genutzt werden. So kann die Reoxidation von V^{4+} zu V^{5+} , welche als geschwindigkeitsbestimmender Schritt diskutiert wird,^{23, 26} abgebildet werden.

Damit sind die zentralen Einflussfaktoren auf die katalytische Aktivität von modifizierten Ceroxiden die Sauerstoffverfügbarkeit, ausgedrückt durch die OSC, und die Struktur des Vanadiums. Die OSC kann mittels Dotierung des CeO_2 -Gitters beeinflusst werden. Dabei hat sich im Falle von dreiwertigen Metallionen gezeigt, dass ihr Einfluss auf Sauerstoffleitfähigkeit und -speicherkapazität stark vom entsprechenden Metall, dessen Ionenradius und Redoxaktivität abhängt. Das Dotierungsion kann auch die Struktur und Redoxaktivität der VO_x -Zentren beeinflussen. Diese Wechselwirkungen wurden bisher jedoch nur für wenige Dotierungselemente erforscht.²⁷

2.5 CEROXID-BASIERTE SYSTEME IN DER NH_3 -SCR VON NO_x

Katalytische Aktivitäten von ausgewählten Ceroxid-basierten Systemen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Der Umsatz ist auch von der Raumgeschwindigkeit (*engl.* Gas Hourly Space Velocity, GHSV) und der Konzentration der Edukte im Feed abhängig, daher sind diese Parameter mit aufgeführt. Da CeO_2 -Systeme mit und ohne Vanadium-Imprägnierung nach unterschiedlichen Mechanismen reagieren, wird zwischen diesen unterschieden. Originäres CeO_2 zeigt moderate Umsätze bei vergleichsweise hohen Temperaturen bei gleichzeitiger guter Selektivität.^{14, 118} Dotierung mit einem Fremdion nimmt Einfluss auf die Redoxeigenschaften des Systems, was wiederum die katalytische Aktivität beeinflusst. Feste Lösungen von Ceroxiden mit vierwertigen Ionen wie Zr^{4+} und Ti^{4+} wurden insbesondere untersucht. Am System $Ce_{0,7}Ti_{0,3}O_2$ etwa konnte ein 80%iger NO_x -Umsatz bei $200^\circ C$ erreicht werden, ohne sichtbare Bildung von N_2O .¹⁶ Obwohl viele verschiedene dreiwertige Ionen mit Ceroxid feste Lösungen bilden, konzentriert sich dessen Anwendung in der

NH₃-SCR jedoch hauptsächlich auf die Dotierungselemente Eisen und Mangan. Dabei kann beobachtet werden, dass die einfache Reduktion von Mn³⁺ zu Mn²⁺ zwar zu hohen Umsätzen, aber gleichzeitig sehr geringer N₂-Selektivität führt, da hier vermehrt N₂O gebildet wird.^{15, 17, 27, 146} Eisen in Ceroxid führt zu moderaten bis guten Umsätzen bei geringerer N₂O-Bildung im Vergleich zu Mn-haltigen Systemen.^{14, 17, 32} Die Dotierung mit Antimon führt zu guten Umsätzen bei guter N₂-Selektivität, allerdings erst bei höherer Reaktionstemperatur.³¹ Für andere beschriebene Dotierungselemente wie Cobalt oder Yttrium ist zwar die Bildung der festen Lösung beschrieben aber nicht deren Aktivität in der SCR von NO_x.

Tabelle 2.1: Literaturbekannte katalytische Aktivitäten von ausgewählten Ceroxid-basierten Systemen.

Katalysator	Feed	GHSV [h ⁻¹]	T [°C]	Umsatz [%]	N ₂ Selektivität	Lit.
CeO ₂	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 3% O ₂ /N ₂	20.000	275-325	> 50	100	14
MnO _x -CeO ₂	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 2% O ₂ /N ₂	120.000	140	80	80	15
5MnO _x -5CeO ₂	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /N ₂	64.000	150 - 200	> 95	65 - 40	146
5MnO _x -5CeO ₂	1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /Ar	12.000	100 - 400	65 - 50	50 - 25	17
Ce _{0,75} Fe _{0,25} O ₂	1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /Ar	12.000	300 - 400	80	70	17
Ce _{0,8} Fe _{0,2} O ₂	1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 3% O ₂ /He	45.000	250 - 325	> 70	< 80	32
3% Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 3% O ₂ /N ₂	20.000	250 - 350	> 90	100	14
Sb _{0,25} Ce _{0,75} O ₂	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /N ₂	159.000	300 - 350	> 90	> 90	31
Ce _{0,7} Ti _{0,3} O ₂	1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /He	70.000	200	80	100	16
V/CeO ₂	500 ppm NO, 500 ppm NH ₃ , 3% O ₂ /He	120.000	300 - 350	> 90	99	147
V/CeO ₂	1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /He	70.000	225 - 300	100	100	52
V/CeO ₂	1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /He	70.000	250 - 300	> 80	100	28

V/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂	1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /He	70.000	225 - 300	100	100	28
	1000 ppm NO, 1000 ppm NH ₃ , 5% O ₂ /He	70.000	200	100	100	16
4V-2Sb-CeO₂	800 ppm NO _x , 800 ppm NH ₃ , 3% O ₂ /N ₂	60.000	200 - 300	> 90		34

Vanadium bestimmt die katalytischen Eigenschaften des Systems, indem es selbst das aktive Zentrum für die Reaktion ist und damit den Reaktionsmechanismus verändert, siehe Abschnitt 2.4.1. Durch die Imprägnierung mit VO_x kann bereits mit undotiertem Ceroxid vollständiger NO_x-Umsatz bei 100% N₂-Selektivität erreicht werden.^{28, 52, 147} Diese hohen Aktivitäten sind jedoch nur bei hoher Reaktionstemperatur zu erreichen. Durch Modifizierung des Trägermaterials kann die light-off-Temperatur in einen niedrigeren Bereich verschoben werden, wie bereits für vierwertige Dotierungionen wie Ti⁴⁺ und Zr⁴⁺ bekannt.^{16, 28} Analog konnte für die Dotierung mit Sb³⁺ eine Senkung des aktiven Temperaturfensters beobachtet werden, ohne Bildung von N₂O.³⁴ Im Gegensatz dazu ist eine Interaktion von Vanadium-Zentren mit Eisenionen in festen Lösungen mit Ceroxid noch nicht publiziert, ebenso wie die mit anderen Dotierungselementen wie Bismut, Cobalt oder Yttrium.

EXPERIMENTELLER TEIL

3 KATALYSATORHERSTELLUNG

3.1 SYSTEME MIT HÖHEREM DOTIERUNGSGRAD (MISCHOXIDE)

Träger des Typs $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M = Fe, Y, Co; x=0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2$) wurden mittels Kofällung hergestellt. Entsprechende Mengen von 0,125 M $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ und 0,25 M Lösungen der Dotierungsmetall-Precursor ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O; Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O; Co(NO_3)_2 \cdot 9 H_2O$) wurden in einem Becherglas miteinander vermischt und über einen Tropftrichter in eine 1 M NaOH-Lösung getropft. Der pH-Wert wurde bei 13 eingestellt. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 6 h im Wasserbad bei 60 °C gerührt. Die Suspension wurde filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff über Nacht bei 100 °C getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte bei 550 °C über 5 h in einem Strom aus synthetischer Luft. Die Träger wurden benannt als $CeM-x$, wobei x für den mol.-% Anteil an Dotierungselement M steht.

3.2 IMPRÄGNIERUNG MIT VANADIUMOXID

Die Imprägnierung erfolgte mittels Standard-Flüssigimprägnierung. Dabei sollte der Träger mit 5 gew.-% V_2O_5 imprägniert werden. Unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren ergibt sich damit ein Bedeckungsgrad von etwa 2 V/nm². Hierfür wurde eine entsprechende Menge NH_4VO_3 in 11 ml einer 0,2 M wässrigen Oxalsäurelösung gegeben. 2 g des Trägers wurde langsam zu der Lösung gegeben, sodass eine Suspension erhalten wurde, welche über 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde das Wasser im Wasserbad bei 50 °C verdampft, sodass ein imprägnierter Katalysator erhalten wurde. Dieser wurde über Nacht bei 120 °C getrocknet und bei 400 °C über 5 h in synthetischer Luft kalziniert. Diese Proben wurden mit $VCeM-x$ bezeichnet, wobei x für den mol.-% Anteil an Dotierungselement M steht.

3.3 FESTE LÖSUNGEN MIT ANTIMON, BISMUT UND EISEN

Die Proben $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M=Sb, Bi, Fe; x=0; 0,01; 0,03; 0,05$) wurden analog zu den oben beschriebenen Proben dargestellt, hier wurde jedoch eine 1 M

Ammoniaklösung als Fällungsmittel eingesetzt. Der pH-Wert der Fällung wurde bei 10 eingestellt. Als Precursor wurden $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Für Sb wurde $\text{Sb}(\text{acetat})_3$ in 1 M L-Weinsäure gelöst. Die Imprägnierung dieser Proben mit V erfolgte wie oben beschrieben. Diese Proben wurden benannt als CeM-x bzw. VCeM-x. Dabei steht M für das Dotierungselement (Sb, Bi, Fe) und x für dessen mol.-% Anteil.

Eine physikalische Mischung aus Sb_2O_3 und CeO_2 mit einem Sb/(Sb+Ce)-Verhältnis von 0,07 wurde zu Vergleichszwecken hergestellt. Dafür wurden 0,057 g Sb_2O_3 und 0,943 g CeO_2 in 10 ml Ethanol suspendiert und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Wasserbad bei 50 °C verdampft. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 2 K/min bei 100 °C für 5 h in synthetischer Luft getrocknet.

4 KATALYTISCHE AUSPRÜFUNG

Die Katalysatoren und die Träger wurden in einem Festbettreaktor aus Quarz (Länge 200 mm, innerer Durchmesser 6 mm) auf deren katalytische Aktivität getestet. 100 mg Katalysatorpartikel (250–350 μm) wurde mit 500 mg $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verdünnt und in den Reaktor gefüllt. Der Gesamtfluss aller Reaktionsgase wurde auf 100 ml/min eingestellt. Somit ist eine GHSV von 70 000 h^{-1} gegeben. Die Probe wurde für 30 min bei 300 °C in 5% O_2/He vorbehandelt. Anschließend wurde auf den SCR-Feed, bestehend aus 1000 ppm NO, 1000 ppm NH_3 und 5% O_2 in Helium, umgeschaltet. Die Reaktionstemperatur wurde für eine Stunde gehalten, anschließend wurden die Reaktionstemperaturen 250, 225, 200, 175, 150 und 100 °C ebenso gemessen. Die Produktanalytik erfolgte mittels eines UV/vis-Multigas-Sensors (Limas 11HW, ABB), mit dem die Konzentrationen an NO, NO_2 und NH_3 ermittelt wurden. Die Konzentrationen von O_2 , N_2 und N_2O wurden mittels Gaschromatographie (HP6890), unter Verwendung einer 5 A Molsieb Säule für die Erfassung von O_2 und N_2 , sowie einer PoraPlot Q-Säule für N_2O , gemessen.

Die Umsätze von NO_x und NH_3 , sowie die N_2 -Selektivität, wurden über folgende Gleichungen ermittelt:

$$X(\text{NO}_x) = \frac{[\text{NO}_x]_{in} - [\text{NO}_x]_{out}}{[\text{NO}_x]_{in}} \cdot 100\% \quad 4.1$$

$$X(NH_3) = \frac{[NH_3]_{in} - [NH_3]_{out}}{[NH_3]_{in}} \cdot 100\% \quad 4.2$$

$$S(N_2) = \frac{[N_2]}{[N_2] + [NO_2]_{out} + [N_2O]} \cdot 100\% \quad 4.3$$

mit

$$[NO_x] = [NO] + [NO_2] + [N_2O] \quad 4.4$$

5 CHARAKTERISIERUNG

5.1 BESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE MIT DER BRUNAUER-EMMETT-TELLER-ISOTHERME (BET)

In der heterogenen Katalyse ist die spezifische Oberfläche eines Katalysators eine wichtige Größe. Eine Möglichkeit diese Oberfläche zu bestimmen ist die Adsorption von Stickstoff an seinem Siedepunkt (77 K) nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller. Dabei wird davon ausgegangen, dass Stickstoffmoleküle an der Probenoberfläche physisorbieren. Die Menge an physisorbiertem Stickstoff kann über Druck- oder Masseunterschiede bestimmt werden. Die Adsorptions-Isotherme kann linearisiert dargestellt werden:

$$\frac{p}{(p^0 - p)V} = \frac{1}{b_{BET}V_{mono}} + \frac{b_{BET} - 1}{b_{BET}V_{mono}} \cdot \frac{p}{p^0} \quad 5.1$$

Dabei ist p der Gleichgewichtsdruck, p^0 der Sättigungsdampfdruck, V_{mono} das Volumen einer adsorbierten N_2 -Monolage, und b_{BET} die Proportionalitätskonstante, welche von der Kondensations- und Adsorptionenthalpie abhängig ist. Wird nun p/p^0 gegen $p/(p^0-p)V$ aufgetragen, so kann aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt mit Kenntnis des Platzbedarfs eines N_2 Moleküls die spezifische Oberfläche einer Probe bestimmt werden.

Bei dieser Methode muss betont werden, dass von einigen vereinfachenden Annahmen ausgegangen wird. Die Feststoffoberfläche wird als energetisch homogen betrachtet, daher wird von gleichwertigen Adsorptionsstellen ausgegangen, welche voneinander unabhängig sind. Gleichzeitig wird von einem idealen Gas ausgegangen,

welches zufällig und unabhängig von bereits adsorbierten Molekülen die Adsorptionsplätze einnimmt. Aufgrund dieser Vereinfachungen ist die BET-Theorie nur in einem Bereich von $0,1 < p/p^0 < 0,3$ anzuwenden.¹⁴⁸

Experimentelle Vorgehensweise Die Proben wurden bei 200 °C ausgeheizt und anschließend auf 77 K heruntergekühlt. Danach wurde die Stickstoffadsorption mittels der Single-Point BET Methode in einem Micromeritics, ASAP 2010 Geräts (Micromeritics GmbH, Aachen) durchgeführt.

5.2 PULVER-RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE (XRD)

Durch Röntgendiffraktometrie (*engl.* X-Ray Diffraction, XRD) kann die kristalline Phasenzusammensetzung von einer Probe untersucht werden. Die Probe liegt als Pulver vor, daher ist die Orientierung der Probenkristalle statistisch verteilt. Röntgenstrahlung aus einer gängigen Röntgenröhre mit einer Cu oder Al-Anode, wird auf die Probe geleitet. Dabei wird die Röntgenstrahlung an den Netzebenenachsen gebeugt.¹⁴⁹ Ist die Bragg'sche Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \alpha \quad 5.2$$

erfüllt, so tritt konstruktive Interferenz auf und ein Reflex ist sichtbar.¹⁴⁸ Dabei ist d der Netzebenenabstand und α der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung. Aus dem Muster der Reflexe können die Kristallstruktur und die Miller-Indizes bestimmt werden. Weiterhin kann die Linienverbreiterung über die Scherrer-Gleichung ausgewertet und so die Kristallitgröße bestimmt werden.

Experimentelle Vorgehensweise Pulver-XRD Messungen wurden an einem θ/θ -Diffraktometer (X'Pert Pro, Panalytical, Almeo, Niederlande), ausgestattet mit einem X'Celerator RTMS Detektor, durchgeführt. Als Röntgenquelle wurde eine Cu K α -Röhre verwendet. Ausgewertet wurde die Messung mittels der WinXPOW (Stoe&Cie) Programmsuite, welche mit der Datenbank „Powder Diffraction File PDF2“ des International Centre of Diffraction Data (ICDD) arbeitet.

5.3 OPTISCHE EMISSIONSSPEKTROSKOPIE MITTELS INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasmas (ICP-OES) ist eine weit verbreitete Möglichkeit die elementare Zusammensetzung von

Proben zu bestimmen.¹⁵⁰ In einem Argonstrom wird mit Hilfe einer Hochfrequenz-Induktionsspule ein ringförmiges Plasma erzeugt. In diese Plasmafackel wird die Probe durch einen geringeren Ar-Strom als Aerosol eingebracht. Die Probe kann dabei als feines Pulver oder aber als Lösung vorliegen. An der Plasmaspitze kann mittels der Spektrallinien der Probenatome die Zusammensetzung bestimmt werden. Der große Vorteil dieser Methode im Vergleich zur Flammenionisation ist, dass die Probe eine längere Verweildauer im Plasma aufweist. Daher ist der Atomisierungsgrad höher, und es können so geringere Nachweisgrenzen erreicht werden. Weiterhin ist die Umgebung der Probe chemisch inert, wodurch die erzeugten Ionen länger stabil sind.

Experimentelle Vorgehensweise 10 mg der Probe wurde mit 8 ml Königswasser versetzt und bei 200 °C und 50 bar in einem mikrowellenunterstützten Probenvorbereitungssystem (Multiwave PRO, Anton Paar) aufgeschlossen. Die aufgeschlossene Lösung wurde auf 100 ml aufgefüllt und mittels ICP-OES (Varian 715-ES ICP-Emissionsspektrometer) vermessen. Die Messdatenauswertung erfolgte über die Varian 715-ES Software „ICP Expert“.

5.4 TEMPERATURPROGRAMMIERTE REDUKTION MIT WASSERSTOFF (H₂-TPR)

Eine essenzielle Eigenschaft eines Katalysators ist seine Reduzierbarkeit. Um diese zu beschreiben, kann die H₂-TPR angewandt werden. Dabei wird eine voroxidierte Probe in einem Strom aus verdünntem Wasserstoff kontrolliert aufgeheizt. Mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors wird die Konzentration an Wasserstoff am Auslass gemessen. So kann die Menge an verbrauchtem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur gemessen werden.

Experimentelle Vorgehensweise Die H₂-TPR wurde an einem Micromeritics Autochem II 2920 durchgeführt. In einem Quarz-U-Rohr wurden 30-200 mg der Probe eingebracht und in einem Gasfluss aus 5% O₂/He (20ml/min) voroxidiert. Die Reduktion erfolgte mit 5% H₂ (50 ml/min) bei einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 900 °C, wobei diese Temperatur für 1h gehalten wurde. Am Reaktorausgang wurde die Wasserstoffkonzentration an einem TCD-Detektor bestimmt.

5.5 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)

Die Erfassung der Probenstruktur in atomarer Auflösung ist unersetzlich für die Charakterisierung von Feststoffen. Traditionelle optische Mikroskope sind durch die Wellenlänge von sichtbarem Licht begrenzt, kann daher kein Bild atomarer Strukturen liefern. Durch den Welle-Teilchen-Dualismus können Elektronen jedoch auch als elektromagnetische Welle beschrieben werden, deren Wellenlänge signifikant geringer ist als die von sichtbarem Licht. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) macht sich diese geringen Wellenlängen zunutze, indem es die Wechselwirkung der Elektronenwelle mit Materie untersucht.¹⁵¹ So können Auflösungen von bis zu 0,5 nm erreicht werden. Fokussiert wird der Elektronenstrahl durch Magnetfelder. Der Hauptteil dieses Elektronenstrahls durchdringt die Probe unverändert, wie in Abbildung 5.1 gezeigt. Ein kleinerer Anteil jedoch wird an den Probenatomen elastisch gestreut. Die Menge der elastisch gestreuten Elektronen ist dabei abhängig von der Dicke der Probe, gleichzeitig wird der Winkel der Beugung beeinflusst von der Ordnungszahl der Atome. Schwere Elemente beugen den Elektronenstrahl stärker als leichte. Die transmittierten und leicht gebeugten Elektronen erzeugen eine Hellfeldaufnahme (*engl.* Bright Field, BF), stärker gebeugte Elektronen werden in einer Dunkelfeldaufnahme (*engl.* Dark Field, DF) dargestellt. So können im Dunkelfeld insbesondere schwere Elemente dargestellt werden. Wird die Probe mit dem Elektronenstrahl abgetastet, sodass ein zusammenhängendes Bild über eine Fläche entsteht, so nennt man dies Rastertransmissionselektronenmikroskopie (*engl.* Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM).

Neben der Bildgebung kann die TEM auch die Zusammensetzung der Probe wiedergeben. Dafür wird die energie-dispersive Röntgenspektroskopie (*engl.* Energy

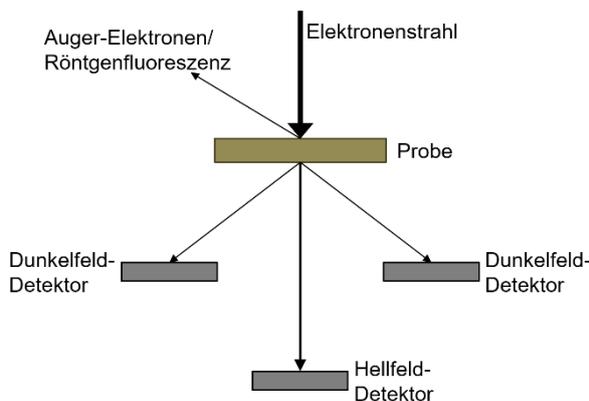


Abbildung 5.1: Ablenkung des Elektronenstrahls durch die Probe.

Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) genutzt. Durch die Anregung mit Elektronen werden am Probenatom kern-nahe Elektronen herausgeschlagen, was in einem instabilen Zustand resultiert. Elektronen aus höheren Schalen relaxieren unter Emission von Röntgenstrahlung elementspezifischer

Energie. Wird beispielsweise ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen und durch ein Elektron aus der höheren L-Schale relaxiert an dessen Position, wird ein Röntgenquant K_{α} emittiert. Dieser kann an einem Detektor erfasst werden und ist charakteristisch für das jeweilige emittierende Element.

Experimentelle Vorgehensweise STEM Messungen erfolgten an einem JEOL ARM 200F Gerät, ausgestattet mit einem JED2300 energiedispersiven Röntgendetektor (JEOL) und einem Enfinium Electron Energy Loss Spectrometer (Gatan) zur Elementaranalyse. Die Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung auf einem Carbonfilm aufgetragen, welcher durch ein Cu-Netz (mesh 300) stabilisiert wurde.

5.6 RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*engl.* X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ist eine oberflächensensitive Charakterisierungsmethode für Feststoffe. Die Methode ermöglicht es, Aussagen über die Oberflächenzusammensetzung und den Oxidationszustand der Probenelemente zu treffen und macht sich den photoelektrischen Effekt zunutze. Die Probe emittiert bei Bestrahlung mit Röntgenphotonen der Energie $h\nu$ Kern-nahe Elektronen, dessen kinetische Energie (E_k) detektiert wird. Dies ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Mit Kenntnis der Anregungsenergie ($h\nu$) und der Arbeitsfunktion ϕ kann die Bindungsenergie der Elektronen (E_B) aufgetragen werden:

$$E_B = h\nu - E_k - \phi \quad 5.3$$

Durch den Zusammenhang kann die Bindungsenergie der Rumpfelektronen bestimmt werden, welche charakteristisch für das Element sowie dessen Oxidationszustand, ist. Durch die Spin-Bahn-Kopplung spaltet das Signal von p-Orbitalen oder höheren Orbitalen in Dubletts auf. Für p-Orbitale ergeben sich so zwei detektierte Energieniveaus, welche mit $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$ bezeichnet werden. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Signale sind festgelegt als $p_{1/2} : p_{3/2} = 1:2$; $d_{3/2} : d_{5/2} = 2:3$; $f_{5/2} : f_{7/2} = 3:4$. Des Weiteren kann ein XPS-Signal durch Spin-Spin-Interaktion oder Shake-up-Effekte aufspalten. Hier soll insbesondere auf die außergewöhnliche Situation in Ceroxid hingewiesen werden. Die Ce 4f-Orbitale und das O 2p Valenzband liegen energetisch dicht beieinander. Durch das

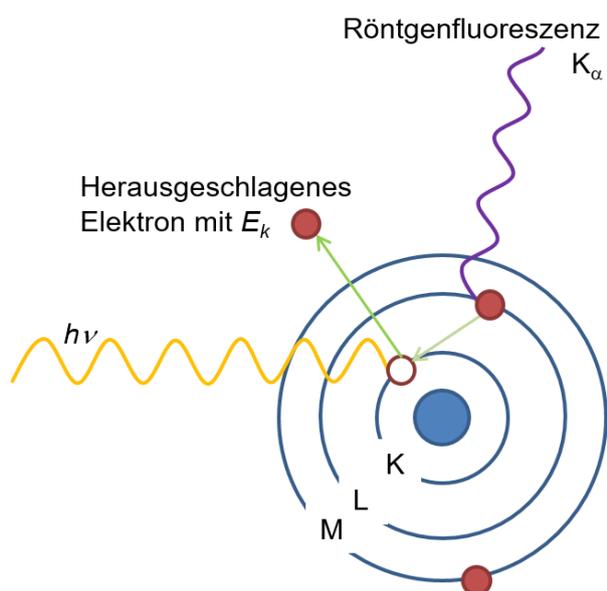


Abbildung 5.2: Prinzip des Herausschlagens eines Kernelektrons mittels Röntgenstrahlung.

Herausschlagen eines Elektrons aus dem Ce 3d Orbital hybridisieren die Ce 4f Orbitale mit den O 2p Orbitalen.¹⁵² Dadurch ergeben sich für Ce⁴⁺ drei unterschiedliche elektronische Zustände, und für Ce³⁺ zwei, welche jeweils ein Dublett im XP-Spektrum hervorrufen.¹⁵³ Für Ce⁴⁺ sind dies v/u (Ce 3d⁹ 4f² O 2p⁴), v''/u'' (Ce 3d⁹ 4f¹ O 2p⁵) und v'''/u''' (Ce 3d⁹ 4f⁰ O 2p⁶); Ce³⁺ spaltet auf in v^0/u^0 (Ce 3d⁹ 4f² O 2p⁵) und v^1/u^1 (Ce 3d⁹ 4f¹ O 2p⁶).

Die Signalintensität ist proportional zur Menge der erfassten Atome des entsprechenden Elements. So kann die Konzentration eines Elements auf der Probenoberfläche mit dem Wirkungsquerschnitt nach Scofield bestimmt werden:¹⁵⁴

$$c_A = \frac{\frac{I_A}{SF_A}}{\sum_X \frac{I_X}{SF_X}} \quad 5.4$$

Dabei ist I die gemessene Signalintensität, welche über einen Korrekturfaktor SF_A normiert wird. Diese Normierung ist notwendig, da verschiedene Elemente unterschiedlich leicht ionisiert werden. Außerdem enthält der Korrekturfaktor operative Größen wie die Transmissionsfunktion des Spektrometers, aber vor allem dem Ionisierungsquerschnitt des untersuchten Elements.

Experimentelle Vorgehensweise XPS Messungen wurden unter Hochvakuum mit einem Gammatdata-Sciencia SES 2002 Analysator durchgeführt. Als Röntgenquelle wurde eine monochromatische Al K_α Röntgenröhre (1486 eV; Anodenspannung 14,5 eV bei 30,5 mA) verwendet, die Pass-Energie wurde auf 200 eV gesetzt, da so eine Auflösung von 0,5 eV erreicht werden konnte. Aufladungseffekte wurde durch eine Electron gun kompensiert. Die Spektren wurden auf den C 1s Peak bei 284,5 eV normiert.

5.7 RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Raman- und Infrarot-Spektroskopie sind komplementäre Messmethoden. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie (siehe 6.1 DRIFTS), beruht die Raman-Spektroskopie auf Streuungsphänomen. Für die Anregung wird ein monochromatischer Laser genutzt. Dabei wird das Laserlicht elastisch und inelastisch gestreut. Für diese Schwingungsspektroskopie interessant sind die inelastischen Streuungen. Durch die Photonen werden die Probenmoleküle angeregt, allerdings nur in ein virtuelles Niveau, welches unterhalb eines elektronischen Übergangs liegt, dargestellt in Abbildung 5.3. Anschließend fällt das Molekül unter Emittieren eines Photons wieder in einen stabilen Zustand zurück. Ist die Energie des emittierten Photons gleich der des absorbierten, so liegt eine elastische Streuung vor, welche als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Fällt das Molekül jedoch auf einen angeregten Schwingungszustand zurück, so ist die Energie des emittierten Photons geringer als die des aufgenommenen. Diese inelastische Streuung resultiert in Stokes-Linien. Absorbiert ein bereits angeregtes Molekül ein Photon und fällt anschließend auf den Grundzustand zurück, so emittiert es ein Photon höherer Energie. Dadurch entstehen Anti-Stokes-Linien. Da allerdings bei Raumtemperatur die Besetzungswahrscheinlichkeit für das angeregte Niveau vergleichsweise gering ist, sind die Anti-Stokes-Linien schwach. Die Energiedifferenz zwischen den anregenden Photonen und den emittierten ist die Raman-Verschiebung, welche im Spektrum die

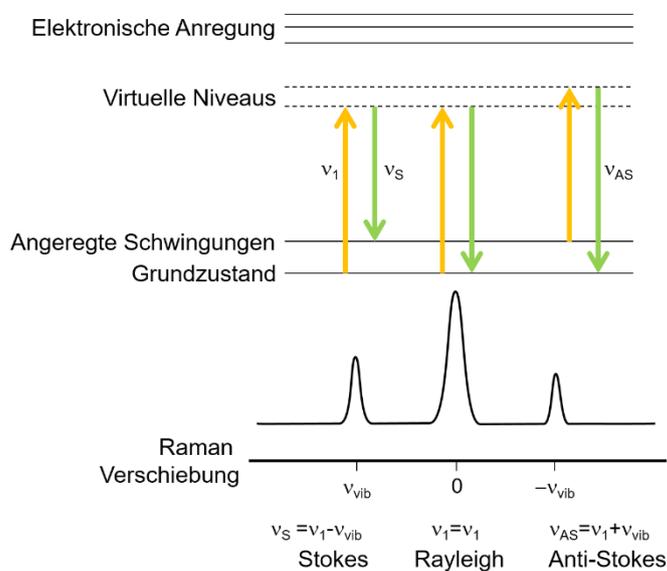


Abbildung 5.3: Absorption von Laserstrahlung in der Raman-Spektroskopie.

x-Achse darstellt. Eine Schwingung kann nur Raman-aktiv sein, wenn sich die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls während ihrer Bewegung ändert.

Experimentelle

Vorgehensweise Die Raman-Spektren wurden an einem Renishaw inVia Raman-Mikroskop aufgenommen. Der genutzte Laser war ein He-Ne Laser mit der Wellenlänge

von 633 nm und einer Energie von 0,17 mW. Für *in situ* Raman Aufnahmen wurde die granulierten Probe (250–350 µm) in eine Linkam Zelle eingebracht. Die Probe wurde in einem Heliumstrom (30 ml/min) mit einer Heizrate von 10 K/min auf 300 °C geheizt. Anschließend wurde auf 20% O₂/He (30 ml/min) gewechselt und für eine Stunde gehalten, ein Spektrum aufgenommen und wieder auf Raumtemperatur gekühlt. Bei Raumtemperatur wurde ein abschließendes Spektrum vermessen.

6 SPEKTROSKOPISCHE OPERANDO TECHNIKEN

Als *operando* wird eine Technik bezeichnet, wenn ein Katalysator unter Reaktionsbedingungen spektroskopisch untersucht wird, wobei simultan die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgt. Eine einfache Möglichkeit, die Reaktionsprodukte der NH₃-SCR zu überwachen, ist die Massenspektrometrie. An den Auslass der Reaktionskammern der EPR-, der XANES- und der DRIFTS-Zellen wurden Quadrupol Massenspektrometer angeschlossen. In deren Ionisationskammern wurden die Produktmoleküle durch Elektronenstoßionisation ionisiert und in einem Quadrupol zum SEV-Detektor (SEV: Sekundärelektronenvervielfacher) geleitet. Durch die Verwendung eines inerten Standards (Neon; $m/z = 20$) konnten die Messungen quantifiziert werden. Auf diese Weise wurden die Anteile von He ($m/z=2$), NH₃ ($m/z=17$), H₂O ($m/z=18$), Ne ($m/z=20$), N₂ ($m/z=28$), NO ($m/z=30$), N₂O ($m/z=44$) und NO₂ ($m/z=46$) im Produktgas bestimmt.

6.1 DIFFUSE FOURIER-TRANSFORMIERTE REFLEKTION-IR-SPEKTROSKOPIE (DRIFTS)

Eine weitere Form der Schwingungsspektroskopie ist die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie), welche komplementär zur Raman-Spektroskopie (siehe Abschnitt 5.7) ist. Im Gegensatz zu dieser ist die IR-Spektroskopie jedoch eine Absorptionsspektroskopie. IR-Strahlung ($12\ 500\text{--}10\ \text{cm}^{-1}$) wird von Probenmolekülen absorbiert. Dabei wird das Probenmolekül in einen angeregten Zustand angehoben. Die Auswahlregeln für diesen Übergang begrenzen dies auf Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment des Moleküls ändert. Für die *in situ*-spektroskopische Charakterisierung von Feststoffen bietet sich die DRIFT-Spektroskopie (*engl.* Diffuse-Reflectance Fourier-transformed IR-Spectroscopy) an.

Diffuse Reflektion bedeutet, dass der IR-Strahl über ein Spiegelsystem, welches als Praying Mantis (*engl. für Gottesanbeterin*) bezeichnet wird und in Abbildung 6.1 dargestellt ist, auf die Probenoberfläche geleitet wird, dort zum Teil von der Probenoberfläche absorbiert, und zum anderen Teil reflektiert wird. Der reflektierte Teil wird wiederum über ein Spiegelsystem zum Detektor geführt. Da durch die Schwächung der Strahlung durch Absorption und Reflexion vergleichsweise geringe Intensitäten den Detektor erreichen, muss mit einem empfindlichen Quecksilber-Cadmium-Tellurid Halbleiterdetektor (*engl. Mercury-Cadmium-Telluride, MCT*), welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, gearbeitet werden. Die Probe selbst befindet sich in einer speziellen heizbaren Reaktionszelle, in der die Katalysatorpartikel mit Reaktionsgas in Kontakt kommen, vergleichbar mit einem katalytischen Reaktor (vgl. Abbildung 6.1). Die verwendeten Kalziumfluorid-Fenster sind für IR-Strahlung mit einer Wellenzahl über 1000 cm^{-1} durchlässig. IR-Strahlung geringerer Wellenzahlen wird von dem Fenstermaterial abgeschirmt, somit ist der verfügbare Spektralbereich begrenzt. Trotz konstantem Spülen mit trockener und CO_2 -armer Druckluft sind Reste von Wasser und CO_2 im Strahlengang nicht zu vermeiden. Um diese Banden im Probenspektrum möglichst gering zu halten wird in regelmäßigen Abständen ein Kaliumbromid-Hintergrundspektrum gemessen. KBr bietet sich als Standard an, da es IR-Strahlung nicht absorbiert, aber diffus reflektiert. So können technisch-experimentell bedingte

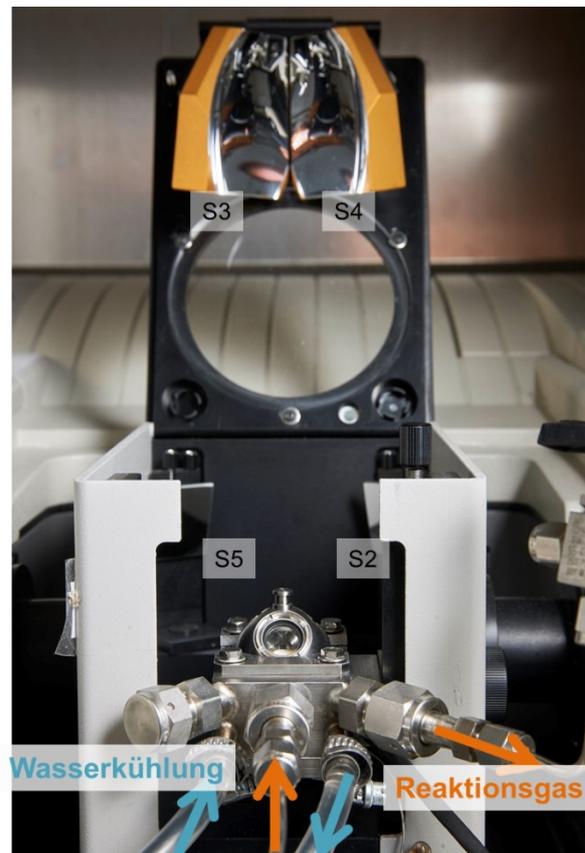
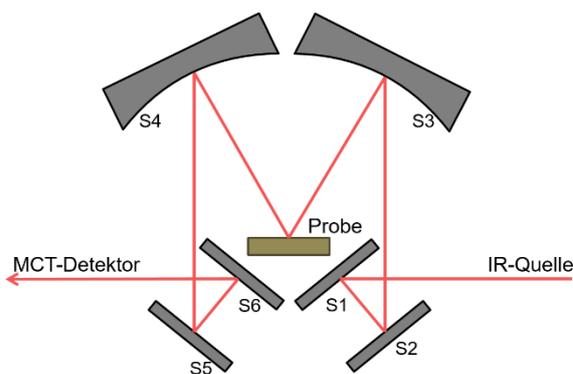


Abbildung 6.1: Praying Mantis Spiegelsystem zur Messung von diffuser Reflexion als Schema und Foto mit der Reaktionszelle.

Banden aus den Reaktionsspektren entfernt werden. Um diese Hintergründe aufzunehmen, wird der Probenhalter mit KBr-Partikeln gefüllt und unter He-Spülung für eine Stunde bei 600°C ausgeheizt. Anschließend wird in absteigender Reihenfolge jede für die Reaktion geplante Temperaturstufe eingestellt und ein eigenes entsprechendes Backgroundspektrum aufgenommen. Die erhaltenen Spektren werden gegen ihre Absorbanz ($\log \frac{1}{R}$, wobei R die Reflektanz ist) aufgetragen.

Experimentelle Vorgehensweise Für die DRIFTS wurde ein Nicolet 6700 FTIR Spektrometer mit einem MCT Detektor, welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, und eine Praying Mantis Reflektionseinheit genutzt. Letztere war mit einer Hochtemperatur-Reaktionszelle (Harrick), welche über einen Temperatursensor (Eurotherm) angesteuert wurde, ausgestattet. Die Reaktionsgase wurden über ein Gasdosierungssystem mit Masseflussreglern (Bronkhorst) gemischt und durch die Zelle geleitet. Der Gesamtfluss an Reaktionsgasen betrug 30 ml/min. Die Reaktionszelle wurde mit Katalysatorpartikeln (250-350 µm) gefüllt, und die Probe anschließend für eine Stunde bei 400°C in synthetischer Luft voroxidiert. Die Reaktionstemperatur von 200°C wurde eingestellt, auf einen Heliumstrom umgestellt und ein Grundspektrum aufgenommen. Die *operando* Messungen erfolgten als Transientenuntersuchungen, d.h. dass reduktive und oxidative Reaktionsfeeds nacheinander auf die Probe geleitet wurden. Der reduktive Feed bestand aus 1000 ppm NH₃/He und wurde für 45 min durch die Zelle geleitet. Dabei wurden automatisch in 5 min Abständen Spektren aufgenommen. Anschließend wurde die Probe für 20 min mit He gespült und wiederum ein Spektrum aufgenommen. Der oxidative Feed bestand aus 1000 ppm NO und 2% O₂ in He. Die Probe wurde diesem ebenfalls für 45 min ausgesetzt. In 5 min Abständen wurden automatisch Spektren aufgenommen. Als letztes wurde die Probe wieder für 20 min mit He gespült und ein abschließendes Spektrum genommen. Das Experiment wurde sowohl in umgedrehter Reihenfolge als auch mit vollem SCR-Feed (1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO und 2% O₂ in He) durchgeführt. Der Auslass der Reaktionszelle war mit einem MS verbunden, um die Bildung der Reaktionsprodukte zu verfolgen. Für die Auswertung wurden Differenzspektren genutzt; vom Reaktionsspektrum wurde das Grundspektrum, welches nach oxidativer Vorbehandlung aufgenommen wurde,

abgezogen, um so ausschließlich die unter Reaktion gebildeten Intermediate abzubilden.

6.2 RÖNTGENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE (XAS)

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie (*engl.* X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS) wird die Absorption von harter Röntgenstrahlung aus einem Synchrotron an einer Probe untersucht. Dabei können insbesondere Informationen über die chemische Umgebung, sowie über Kristallstrukturen gewonnen werden.

Bei der Röntgenabsorption wird ein kernnahes Elektron durch ein Röntgenphoton in das Leitungsband angehoben. Für diesen Prozess muss die Energie des einfallenden Photons mindestens dem Übergang entsprechen. Daher ist als Quelle für die harte Röntgenstrahlung ein Synchrotron notwendig. Dort wird durch die Bremsstrahlung von sich schnell bewegenden Elektronen ein kontinuierliches Spektrum an Strahlung emittiert. Um aus diesem einen monochromatischen Strahl herauszufiltern werden kristalline Monochromatoren als Optik genutzt. Nach der Bragg'schen Gleichung (vgl. Abschnitt 5.2) kann so durch Ändern des Einfallswinkels auf den Kristall eine bestimmte Wellenlänge herausgefiltert werden.

Die Absorption von Photonen der Einfallintensität I_0 kann durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben werden. Es ergibt sich für die gemessene Intensität $I_t(t)$:

$$I_t(t) = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad 6.1$$

Hier ist t die Schichtdicke der Probe, $\mu(E)$ ist der energieabhängige Absorptionskoeffizient und d die Dichte der Probe. Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ ist proportional zu dZ^4/mE^3 , und somit direkt proportional zur Dichte und Ordnungszahl Z , sowie antiproportional zur atomaren Masse m und Photonenenergie E . Die Absorption sinkt also mit steigender Photonenenergie. Erreicht E jedoch eine Mindestenergie, um ein Kernelektron in eine Valenzschale anzuregen, so zeigt sich im Absorptionsspektrum eine scharfe Kante. Der Bereich um diese Absorptionskante wird für XANES (*engl.* X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) genutzt. Hier können detaillierte Informationen über chemische Bindungen erhalten werden. Wird die Photonenenergie weiter erhöht, so werden Elektronen aus dem Atom herausgeschlagen und verbreiten sich im Kristallgitter als Welle. Diese wird von

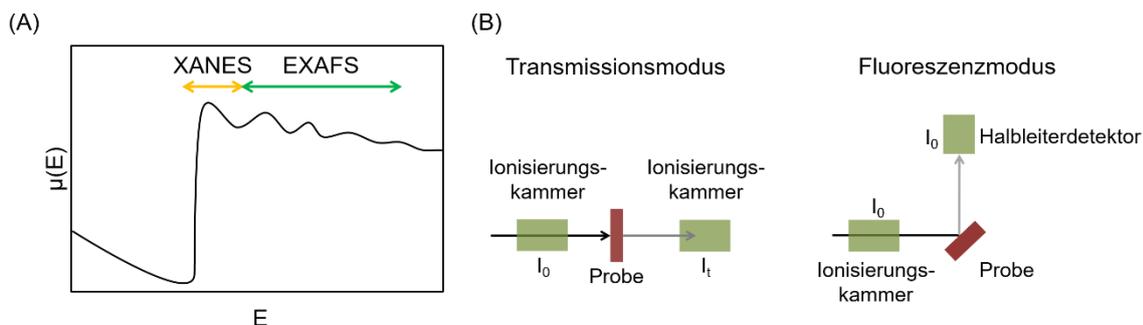


Abbildung 6.2: Spektrenbereiche in XANES und EXAFS (A) und Aufbau in Transmissions- und Fluoreszenzmodus (B). Abbildung nach [155].

umliegenden Atomen reflektiert und tritt so mit sich selbst in Interferenz. Dadurch ergibt sich eine Feinstruktur im Absorptionsspektrum, welche für die EXAFS (engl. Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ausgewertet wird. Ein schematisches Spektrum ist in Abbildung 6.2A dargestellt. Dabei können Informationen über die Koordinationsumgebung, Zwischengitter-Distanzen oder Strukturdefekte gewonnen werden. Die Computersimulation beider Spektroskopiearten ist sehr aufwendig und fehlerbehaftet. Daher wird häufig der Vergleich mit Standard-Substanzen herangezogen, um die erhaltenen Probespektren auszuwerten.

Die Messung der Strahlungsintensität nach der Probe I_t kann direkt oder indirekt, im Transmissions- oder Fluoreszenzmodus, wie in Abbildung 6.2B gezeigt,¹⁵⁵ erfolgen. Bei direkter Messung in Transmission von I_0 und I_t wird die Probe zwischen zwei Ionisierungskammern eingespannt, in denen die Intensität des Synchrotronstrahls gemessen wird. Dadurch kann relativ einfach die Absorption der Probe bestimmt werden. Allerdings ist diese Möglichkeit nur anzuwenden, wenn die Probe stark genug adsorbiert, sehr homogen ist und eine konstante Dicke aufweist. In unserer Anwendung sollte die Messung unter Reaktionsbedingungen unter Gasfluss stattfinden, daher war die Transmissionsmethode nicht möglich. Eine weitere Option ist die Messung im Fluoreszenzmodus. Dabei steht die Probe im 45° Winkel zum einfallenden Strahl. Der Strahl wird an der Probe abgelenkt und fällt auf den Halbleiterdetektor. I_0 wird mittels einer Ionisationskammer gemessen. Der Halbleiterdetektor misst die Zerfallsprodukte des Röntgenstrahls, insbesondere die Röntgenfluoreszenz. Da auf diese Weise nur geringe Fluoreszenzintensitäten zu finden sind und diese auch vom reflektierten Strahl zu trennen sind, verlängert sich die Messzeit eines Spektrums stark. Durch diese Methode sind auch inhomogene oder weniger stark adsorbierende Proben für die XAS zugänglich.

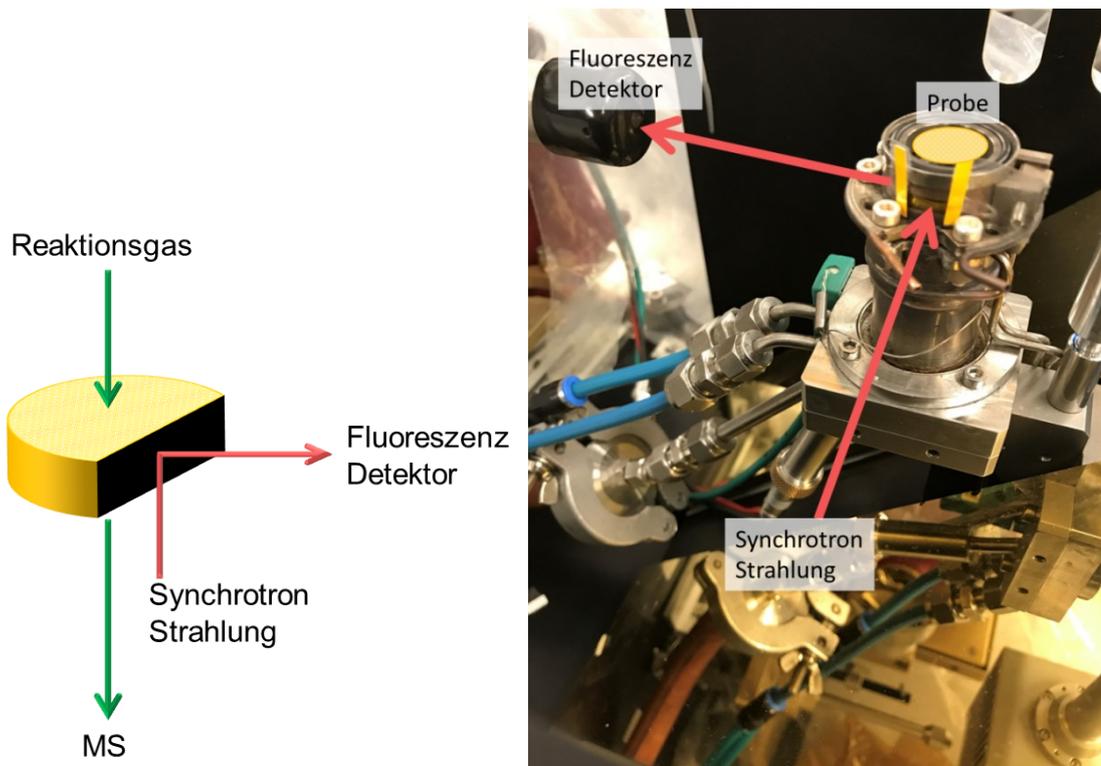


Abbildung 6.3: Aufbau von *operando* XAS Messungen.

In Kombination mit einer speziellen Reaktionszelle mit Kapton-Fenstern, sowie dem Anschluss zu einer Gasversorgung, sind *operando* XAS Messungen möglich.^{156, 157} In Abbildung 6.3 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. Analog zur DRIFTS-Reaktionszelle konnten die Probenpartikel mit Reaktionsgas beschickt werden, während über ein Kapton-Fenster die Synchrotronstrahlung ein- und austreten und mit einem Fluoreszenzdetektor gemessen werden konnte. Die Produktanalytik wurde mit einem an den Auslass angeschlossenes MS sichergestellt.

Experimentelle Vorgehensweise XAS Messungen wurden an der Beamline BM23 am European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) durchgeführt.¹⁵⁸ Dort wurden die V- (5465 eV), Fe- (7112 eV) und Ce-Kanten (5723 eV) vermessen. Der white-beam wurde mittels eines Si (111) Doppelkristalls, welcher mit Flüssigstickstoff gekühlt wurde, monochromatisiert. Die Unterdrückung der Oberschwingungen wurde mittels zwei Siliziumspiegeln mit 3,5 mrad gewährleistet. Die Messungen erfolgten im Fluoreszenzmodus, dabei wurde ein Vortex Einfachkanal-SSD-Detektor eingesetzt. Die Referenzproben wurden als selbsttragende Pellets in optimierter Dicken in Transmission mittels einer Ionisierungskammer aufgenommen. Die Proben wurden in der dort entwickelten, heizbaren Zelle¹⁵⁶ als Partikel (160–200 μm) platziert. Die Zelle war an ein

Gasflusssystem mit Masseflussreglern (Bronkhorst) angeschlossen. Der Gasfluss wurde bei 30 ml/min eingestellt. Die Probe wurde für 1 h bei 300°C in 5% O₂/He vorbehandelt. Anschließend wurde auf 200°C abgekühlt. Nacheinander wurden 1) reduktiver (1000 ppm NH₃/He), 2) oxidativer (1000 ppm NO, 2% O₂/He) und 3) voller SCR-Feed (1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO, 2% O₂/He) eingestellt. Zwischen den Feeds wurde bei 300°C für 1h in 5% O₂/He ausgeheizt. Die XAS Messungen erfolgten während der Exposition mit dem Reaktionsfeed.

6.3 ELEKTRONENSPIN RESONANZ (EPR)

Die Elektronenspinresonanz (*engl.* Electron Paramagnetic Resonance, EPR) ist eine empfindliche Messmethode, um paramagnetische Systeme zu beschreiben.

Elektronen sind sich bewegende elektrische Ladungen, daher erzeugen sie ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}_J$, welches sich aus Beiträgen des Bahndrehimpulses und des Spindrehimpulses zusammensetzt. In einer geschlossenen Schale, oder einer Bindung kompensieren sich die Dipolmomente. Ungepaarte Elektronen jedoch resultieren in einem messbaren Dipolmoment. Daher sind nur paramagnetische Substanzen für die EPR Spektroskopie messbar. Der Elektronenspin kann nur die Quantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ annehmen. In einem homogenen, äußeren Magnetfeld B_0 richten sich die Elektronenspinvektoren parallel oder antiparallel der

Magnetfeldlinien aus, sodass die Energieniveaus durch

$$E_B = g \mu_B B_0 m_s \quad 6.2$$

beschrieben werden können. Dies ist in Abbildung 6.4 dargestellt.¹⁵⁹ Dabei ist g der g -Faktor, welcher von der Spin-Bahn-Kopplung abhängt, und μ_B das Bohr'sche Magneton. Diese Aufspaltung der Energieniveaus im äußeren Magnetfeld wird der Zeemann Effekt genannt. Der Übergang von $E(m_s = +\frac{1}{2})$ zu $E(m_s = -\frac{1}{2})$ kann durch eine konstante

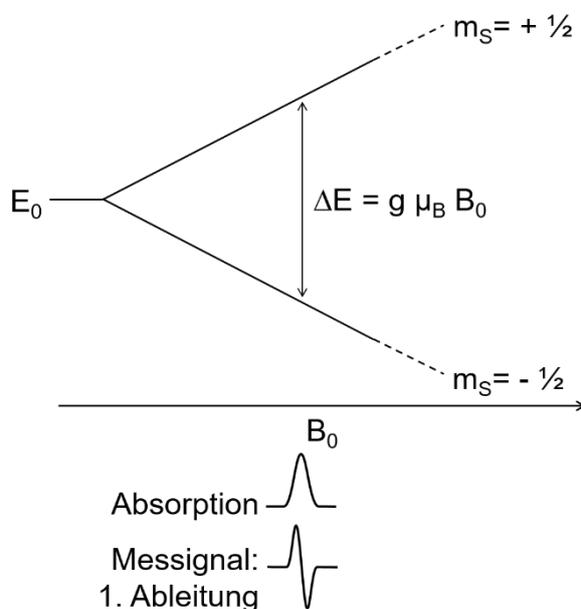


Abbildung 6.4: Aufspaltung von Energieniveaus im äußeren Magnetfeld nach [159].

Mikrowelle der Energie $\Delta E = h\nu$ angeregt werden, wenn die entsprechende Magnetfeldstärke erreicht wurde. Aufgrund des experimentellen Aufbaus wird nicht die direkte Absorption der Mikrowelle gemessen, sondern dessen erste Ableitung. Da sowohl der Übergang $m_S = -1/2 \rightarrow m_S = +1/2$, als auch der umgekehrte Übergang möglich ist und daher Mikrowellenstrahlung absorbiert, als auch emittiert wird, ist die Besetzungszahldifferenz zwischen $m_S = +1/2$ und $m_S = -1/2$ entscheidend für die Nettoabsorption. Die Verteilung auf die Besetzungszustände ist durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$n_+ = n_- \cdot e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad 6.3$$

Dabei sind n_+ und n_- die Besetzungszahlen der beiden Energieniveaus, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die Empfindlichkeit von EPR-Messungen steigt also signifikant bei sinkender Temperatur.

Ein EPR Signal kann weiter aufspalten, wenn der Atomkern selbst einen Kernspin ($\vec{I} \neq 0$) besitzt. Dieser erzeugt ebenfalls ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_I$. Im homogenen Magnetfeld B_0 kann \vec{I} $2I+1$ Orientierungen annehmen. Die Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge begrenzen die möglichen Übergänge zwischen den Energieniveaus allerdings auf Fälle, in denen der Kerndrehimpuls erhalten bleibt und sich der Elektronenspin um 1 ändert, also $\Delta m_S = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$. Daher entspricht die Anzahl der möglichen Kernspinorientierungen ($2I+1$) auch der Anzahl der Signale. Die Kopplungskonstante A ist konstant. Diese

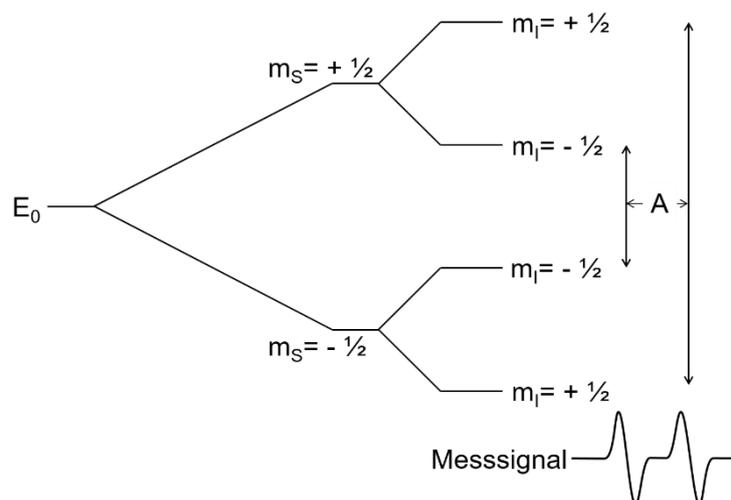


Abbildung 6.5: Aufspaltung des Messsignales durch die Kopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin im äußeren Magnetfeld.

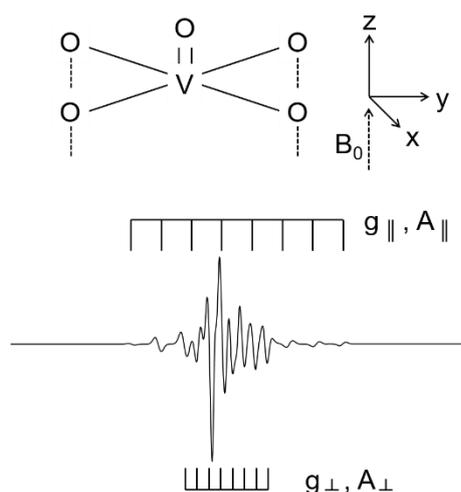


Abbildung 6.6: Aufspaltung des EPR Signals von V^{4+} in anisotroper chemischer Umgebung.

Aufspaltung ist schematisch dargestellt in Abbildung 6.5 und wird Hyperfeinstruktur genannt.

Durch anisotrope Verteilung von Elektronendichte um das Koordinationszentrum spaltet das EPR-Signal auf.¹¹⁵ In diesem Fall spaltet sich der g -Faktor auf in einen Tensor, mit den Beiträgen g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} . Im Falle eines verzerrten Oktaeders ist $g_{xx} = g_{yy}$ und wird zusammengefasst als $g_{xx} + g_{yy} = g_{\perp}$, während $g_{zz} = g_{\parallel}$. Jedes Signalset hat ebenso eine eigene Kopplungskonstante A_{\perp} , bzw. A_{\parallel} . Der Spezialfall Vanadium ist in Abbildung

6.6 dargestellt. Vanadium ist EPR-aktiv, wenn es als V^{4+} vorliegt, da dann ein ungepaartes Elektron vorliegt. Aufgrund des Kernspins von $I = 7/2$ ergibt sich eine Hyperfeinaufspaltung in acht Linien. Da Vanadium häufig im axial verzerrten Oktaeder vorliegt, teilt sich das Signal weiter auf in zwei Beiträge mit g_{\parallel} und g_{\perp} . Somit besteht ein EPR-Signal eines koordinierten V^{4+} -Zentrums aus 16 Linien, welche sich gegenseitig überlagern. Eine detaillierte Auswertung der Hyperfeinstruktur ist daher nur möglich, wenn die Spektren mathematisch simuliert werden.

Experimentelle Vorgehensweise EPR Messungen wurden *ex situ*, *in situ* und unter *operando* Bedingungen vorgenommen.

Operando EPR Messungen erfolgten an einem ELEXSYS-500-12/12 X-Band cw-Spektrometer (Bruker). Die Mikrowellenleistung betrug 6,3 mW mit einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 5 G. Katalysatorpartikel (100 mg; 250-350 μm) wurden in einen eigens konstruierten Propfenströmungsreaktor aus Quarz eingebracht. Dieser war mit einem Gasdosierungssystem mit Masseflussreglern (Bronkhorst) verbunden. Der Reaktorauslass war an ein Massenspektrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum GmbH) angeschlossen. Der Gasfluss wurde bei 50 ml/min konstant gehalten. Die Probe wurde bei 300 °C für eine Stunde in synthetischer Luft ausgeheizt. Anschließend wurde sie wieder auf Raumtemperatur gekühlt und ein Grundspektrum aufgenommen. Die Probe wurde wieder auf 200 °C aufgeheizt und für 45 min einem

Reaktionsgasfluss aus 1000 ppm NH₃/He ausgesetzt. Dabei wurde alle 10 min ein Spektrum aufgenommen. In diesem Reaktionsgasfluss wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur gekühlt, um ein Spektrum zu messen. Diese Vorgehensweise wurde wiederholt mit Reaktionsgasflüssen aus 1000 ppm NO, 5% O₂/He und vollem SCR-Feed (1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 5% O₂/He). Zwischen den unterschiedlichen Reaktionsgasen wurde die Probe nicht wieder in synthetischer Luft oxidiert.

Ex situ EPR Messungen erfolgten an einem X-Band cw-Spektrometer (Bruker EMX) mit einer ER 4119HS-WI High-Sensitivity Cavity. Die Mikrowellenenergie lag bei 6,9 mW bei einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 5 G. Das Spektrometer war angeschlossen an eine Temperatursteuereinheit mit einem Stickstoffkryostat und einem Temperaturregler (Bruker), welcher mittels flüssigen Stickstoffs einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 100 K ermöglichte.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

7 MISCHOXIDE VON CER MIT EISEN, YTTRIUM UND COBALT

7.1 KATALYTISCHE AUSPRÜFUNG

Eisen-, Cobalt- und Yttrium-dotiertes Ceroxid ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ M = Fe, Co, Y) wurde mittels Kofällung durch Natronlauge hergestellt. Der maximale Dotierungsgrad richtete sich hier nach der literaturbekannten Löslichkeit im Ceroxidgitter, welche von der Synthesemethode abhängt. Für Fe- und Co-Dotierung liegt diese Grenze zwischen $x = 0,2-0,3$.^{32, 98, 160, 161} Ceroxid mit Y-Dotierung kann bei energiereichen Synthesemethoden, wie etwa einer Festphasenreaktion ähnliche Löslichkeiten ausbilden,^{30, 77} bei Kofällung kann jedoch von einer niedrigeren Löslichkeit ausgegangen werden, sie liegt bei etwa $x = 0,1$.^{75, 77} wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. So liegt dieser für die CeFe, und für die CeCo-Systeme bei $x = 0,05; 0,1$ und $0,2$, während im CeY-System niedrigere Dotierungsgrade ($x = 0,01; 0,05; 0,1$) angewandt wurden.⁷⁷ Alle Systeme wurden auf ihre katalytische Aktivität getestet. Nach Voroxidation mit 5% O_2/He für 30 min wurden die Proben unter absteigender Temperatur gemessen, wobei die GHSV $70\,000\text{ h}^{-1}$ betrug.

Die NO_x und NH_3 Umsätze der CeY-Systeme sind in Abbildung 7.1 gezeigt. Bereits die Probe CeY-01 zeigt einen Rückgang der katalytischen Aktivität im Vergleich zu undotiertem CeO_2 , sowohl in Bezug auf den NO_x -Umsatz als auch im NH_3 -Umsatz. Höhere Y-Dotierung senkt die katalytische Aktivität weiter. Die imprägnierten Proben

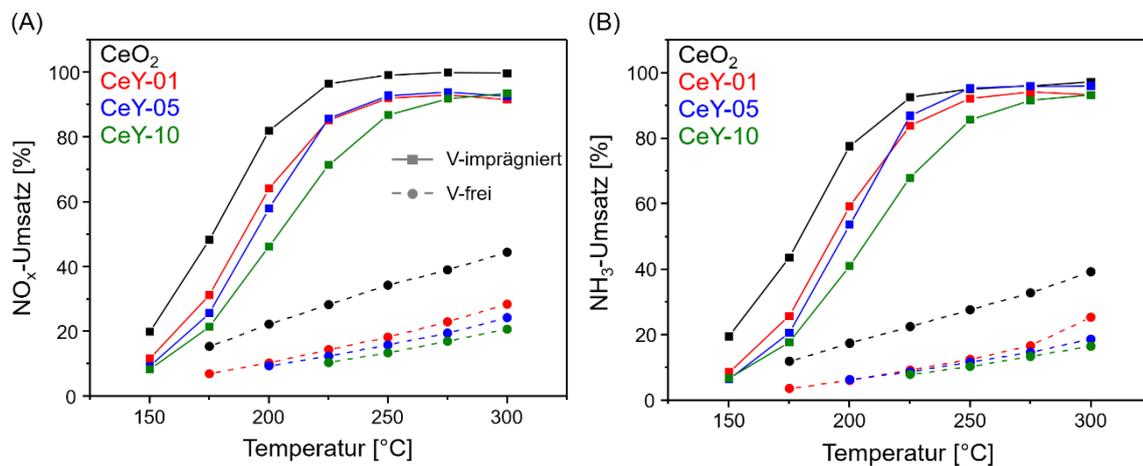


Abbildung 7.1: NO_x - (A) und NH_3 -Umsatz (B) von Yttrium-dotiertem CeO_2 mit und ohne V-Imprägnierung (GHSV = $70\,000\text{ h}^{-1}$; 1000 ppm NH_3 , 1000 ppm NO , $5\%\text{ O}_2/\text{He}$).

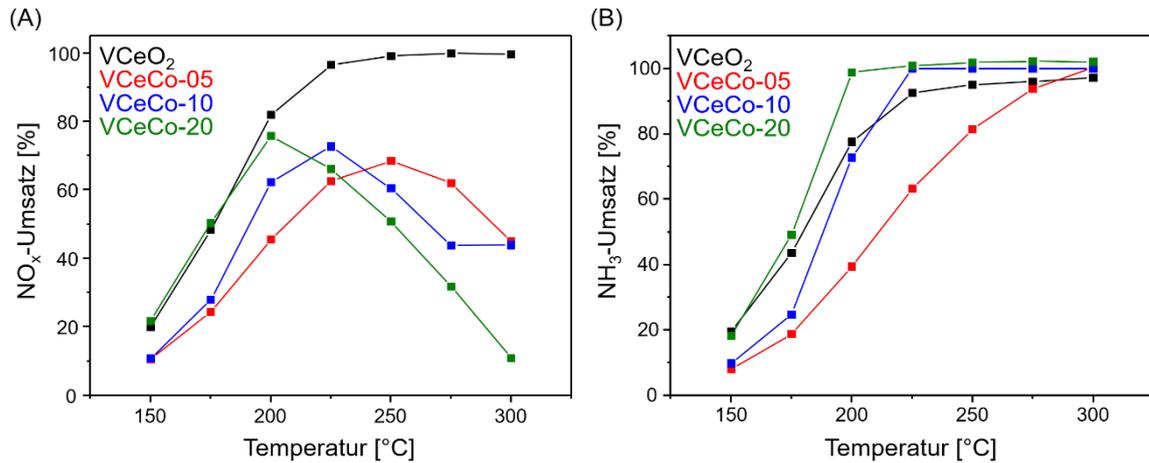


Abbildung 7.2: NO_x- (A) und NH₃-Umsatz (B) von Cobalt-dotiertem CeO₂ mit V-Imprägrierung (GHSV = 70 000 h⁻¹; 1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO, 5% O₂/He).

VCeY verhalten sich entsprechend, in keiner Probe konnte ein erhöhter Umsatz von NO_x oder NH₃ beobachtet werden. Für die Probe CeY-01 wurde bei 300 °C eine N₂O Konzentration von 15 ppm detektiert, dargestellt in der Abbildung A in Anhang A. Der Einbau von Y fördert also auch die Bildung von unerwünschtem N₂O.

Aus technischen Gründen wurden nur die V-imprägnierten VCeCo-Systeme getestet, deren Aktivitäten in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Mit allen Proben wird ein vollständiger NH₃-Umsatz erreicht, bei VCeCo-20 bereits bei einer Reaktionstemperatur von 175 °C. Der NO_x-Umsatz durchläuft ein Maximum, welches sich mit steigendem Co-Gehalt zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Mit VCeCo-20 wird 70% NO_x-Umsatz bei 200 °C erreicht, bei weiter steigender Temperatur sinkt dieser wieder. Gleichzeitig wurde die Bildung von signifikanten Mengen N₂O beobachtet, siehe Abbildung B in Anhang A. Bei 300 °C wurde 110 ppm N₂O an der Probe VCeCo-20 nachgewiesen werden. Dies legt nahe, dass in diesen Systemen Cobalt selbst als aktives Zentrum agiert und die Oxidation von NH₃ zu N₂O, NO und NO₂ bevorzugt abläuft.

Die gemessenen NO_x- und NH₃-Umsätze der CeFe-Systeme sind in Abbildung 7.3¹⁶² dargestellt. Die VO_x-freien Träger zeigen moderate NO_x-Umsätze, wobei Eisen die Aktivität signifikant erhöht, sodass CeFe-20 etwa 85% NO_x-Umsatz bei 275 °C zeigt. Ab einer Reaktionstemperatur von 250 °C flacht der NO_x-Umsatzanstieg jedoch bei den Fe-haltigen Trägern ab, während der NH₃-Umsatz konstant steigt. Bei 300 °C wurde die Bildung von 25 ppm N₂O durch CeFe-20 beobachtet (vgl. Abbildung C in Anhang A), welches durch die Oxidation von Ammoniak entsteht.

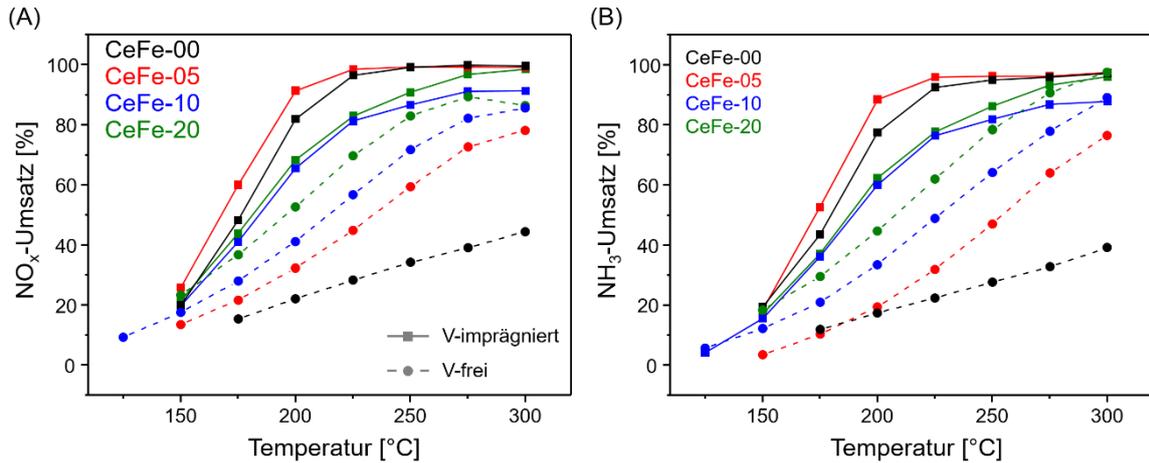


Abbildung 7.3: NO_x - (A) und NH_3 -Umsatz (B) von Eisen-dotiertem CeO_2 mit und ohne V-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h^{-1} ; 1000 ppm NH_3 , 1000 ppm NO , 5% O_2/He). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

Durch die Imprägnierung mit Vanadium wird die Aktivität aller VCeFe-Katalysatoren erhohert. Mit VCeO_2 wird ein vollständiger NO_x -Umsatz bei 250 °C erreicht, wobei keine Bildung von N_2O beobachtet wurde. Allerdings erhohert der Einbau von Eisen nicht die Aktivität von VCeFe-10 und VCeFe-20, sondern verringert den NO_x -Umsatz messbar.

Die Beständigkeit der Proben gegen Wasser im Reaktionsfeed wurde bei 275 °C mit 8% Wasser über die Reaktionszeit getestet, die Ergebnisse sind in Abbildung 7.4 dargestellt. An den V-freien Systemen CeO_2 und CeFe-20 wird ein Rückgang des NO_x -Umsatzes durch Wasser im Feed festgestellt. Im Fall von nicht-dotiertem CeO_2 sinkt der NO_x -Umsatz von 30% auf 10%, im Fall von CeFe-20 von 85% auf 30%.

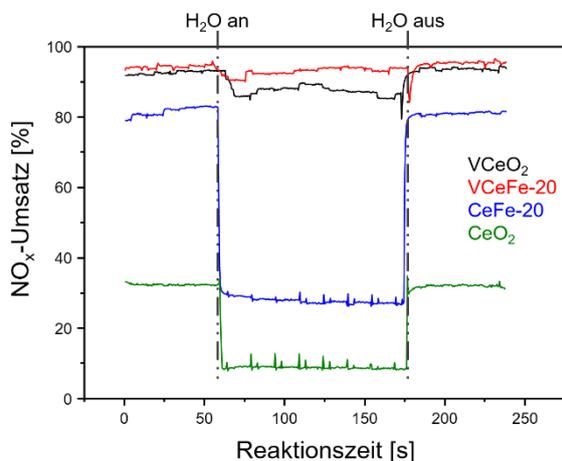


Abbildung 7.4: Beständigkeit von CeO_2 und CeFe-20 mit und ohne V-Imprägnierung gegenüber 8% Wasser im Reaktionsfeed (GHSV = 70 000 h^{-1} , 1000 ppm NH_3 , 1000 ppm NO , 5% O_2/He) bei 275 °C. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

Dagegen wurde an den V-imprägnierten Katalysatoren nur im Fall von VCeO_2 ein geringer Rückgang des NO_x -Umsatzes gefunden, während an VCeFe-20 kaum ein Effekt sichtbar ist. Auf den Trägern CeO_2 und CeFe-20 ist es wahrscheinlich, dass der Rückgang an NO_x -Umsatz durch Wasser, welches aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche besetzt, erfolgt. Da diese Systeme meist nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus reagieren (vgl. Abschnitt 2.4.1), ist es möglich, dass die Adsorption von H_2O

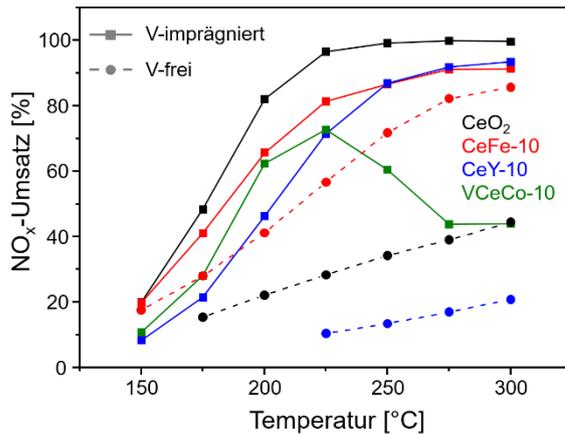


Abbildung 7.5: NO_x-Umsatz von Fe-, Y- und Co-dotiertem Ceroxid mit und ohne V-Imprägnierung mit 10 mol.-% Dotierungsgrad.

mit der Adsorption von NH₃ an sauren Zentren konkurrieren könnte.¹⁶³ Dieser Effekt ist bekannt für ähnliche Cer-Mangan-Systeme.^{100, 164} Wasser im Reaktionsgas hat eine deutliche geringere Auswirkung auf den NO_x-Umsatz, da hier ein anderer katalytischer Mechanismus abläuft (vgl. Abschnitt 2.4.1). Bei 200°C Reaktionstemperatur bindet Vanadium als aktives Zentrum das Wasser nicht

stark genug, als dass es die Adsorption von NH₃ unterbinden würde. Gleichzeitig ist zu beachten, dass die Adsorption von NH₃ an sauren Zentren wird nicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen.²³

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die Yttrium- und Cobalt-Dotierung von CeO₂ ungünstig auf die katalytische Aktivität auswirkt, dargestellt in Abbildung 7.5. Daher wurden diese Systeme nicht weiter untersucht. Die Eisendotierung führt zu hohen Umsätzen der jeweiligen Träger, wirkt sich jedoch negativ auf die Aktivität der V-haltigen Systeme aus, was auf eine Interaktion der redoxaktiven Metalle V und Fe hindeutet. Daher wird im Folgenden auf die Cer-Eisen-Systeme und die vermutete Interaktion der Redoxpaare Fe³⁺/Fe²⁺ und V⁵⁺/V⁴⁺ eingegangen.

7.2 CHARAKTERISIERUNG DER CER-EISEN-SYSTEME

Die mit Fe dotierten Ceroxide, sowie die V-imprägnierten Träger wurden umfangreich charakterisiert (ICP-OES, BET, XRD, XPS, Raman, TEM, H₂-TPR, EPR) und mechanistische Untersuchungen (XAS, DRIFTS, EPR) durchgeführt. Die Elementarzusammensetzung, BET-Oberflächen, Gitterparameter und Kristallitgrößen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Das aus der ICP-OES ermittelte Fe/(Fe+Ce)-Verhältnis stimmt sehr gut mit der theoretischen Zusammensetzung der CeFe-Proben überein, ebenso stimmt der gefundene V-Gehalt in Gew.-% mit dem beabsichtigten Gehalt überein. Die Messung der spezifischen Oberfläche S_{BET} zeigt, dass ein steigender Eisengehalt die S_{BET} erhöht. Dies deckt sich mit der gleichzeitig abnehmenden Kristallitgröße. Ein

Ausreißer in diesem Trend ist die Probe CeFe-05. Die geringere S_{BET} und hohe Kristallitgröße spricht für eine besonders gute Kristallisation in der Synthese.

Tabelle 7.1: Elementarzusammensetzung aus ICP-OES, Spezifische Oberfläche aus BET-Daten und Kristallgitterparameter, sowie Kristallitgröße aus XRD-Messungen der Träger und Katalysatoren.

	ICP		BET		XRD
	Fe/(Fe+Ce)	V-Gehalt [Gew.-%]	Spezifische Oberfläche S_{BET} [m ² /g]	Gitterparameter a [Å]	Kristallitgröße [nm]
CeO ₂	–	–	107,2	5,412	6,07
CeFe-05	0,048	–	94,7	5,401	6,82
CeFe-10	0,105	–	128,2	5,392	4,86
CeFe-20	0,199	–	135,1	5,396	4,05
VCeO ₂	–	–	103,8	5,413	6,18
VCeFe-05	0,048	2,5	89,3	5,401	6,98
VCeFe-10	0,107	2,4	107,2	5,397	4,64
VCeFe-20	0,197	2,4	121,1	5,393	4,14

7.2.1 VOLUMENSTRUKTUR

In den Röntgendiffraktogrammen, (vgl. Abbildung 7.6) sind für alle Proben ausschließlich die für CeO₂ bekannten Reflexe (ICDD 00-034-034) zu erkennen. Reflexe von Eisen- oder Vanadiumoxid sind nicht zu beobachten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass keine Kristallite ausreichender Größe vorliegen. Mit steigendem Eisengehalt verbreitern sich die Reflexe, was auf die sinkende Kristallitgröße zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 7.1). Gleichzeitig zeigt sich eine Verschiebung der Reflexe zu größeren 2 Theta-Werten, was durch ein Schrumpfen der Elementarzelle bedingt ist. Dies kann anhand der Veränderung der Gitterkonstante a verdeutlicht werden, dargestellt in Tabelle 7.1. Da Fe³⁺-Ionen in oktaedrischer Koordination deutlich kleiner sind als Ce⁴⁺-Ionen ($d_{Fe^{3+}} = 79$ pm vs. $d_{Ce^{4+}} = 101$ pm)⁸⁴, schrumpft die Elementarzelle, wenn Ce⁴⁺ durch Fe³⁺ ersetzt wird. In reinem CeO₂ liegt die bestimmte Gitterkonstante mit $a = 5,412$ Å im Bereich literaturbekannter Werte.^{59, 102} Für die Proben CeFe-05 und CeFe-10 sinkt dieser Wert auf 5,401 bzw. 5,392 Å. Bei weiterem Einbau von Eisen in das System (CeFe-20), findet keine weitere Kontraktion der Zelle statt. Es ist davon auszugehen, dass in den Proben CeFe-05 und CeFe-10 Eisenionen auf Cer-Gitterplätzen eingebaut

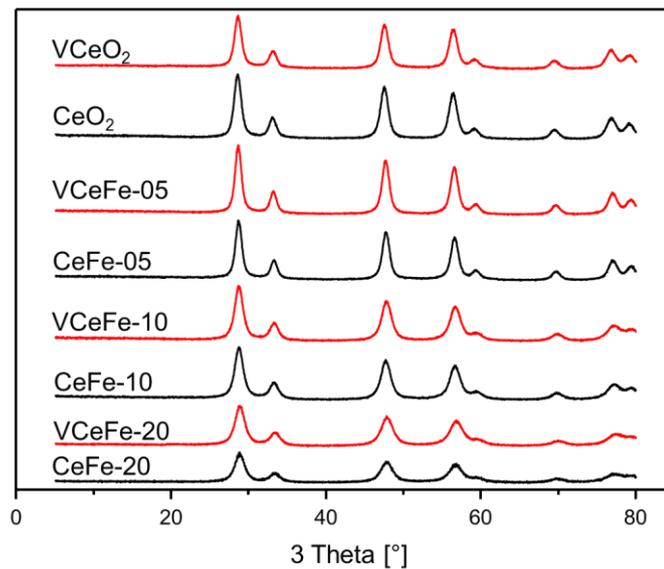


Abbildung 7.6: Pulver-XRD der Eisen-dotierten Ceroxide mit (rot) und ohne (schwarz) Vanadium-Imprägnierung. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

werden. In CeFe-20 hingegen scheint die Löslichkeit überschritten zu sein, so dass kein weiterer Austausch stattfindet.

Die Raman-Spektroskopie erfasst charakteristische Gitterschwingungen. Raman-Spektren der V-freien Träger wurden ohne weitere Vorbehandlung der Proben aufgenommen und sind in Abbildung 7.7A dargestellt. Die von Ceroxid angenommene Fluoritstruktur erzeugt eine Hauptschwingung deren Bande bei einer Raman-Verschiebung von 461 cm^{-1} auftritt.^{128, 165, 166} Diese entspricht der F_{2g} -Schwingung der Ce–O Bindung im CeO₂-Gitter, wobei Ce und O 4- bzw. 8-fach koordiniert vorliegen. Gleichzeitig treten durch Schwingungen von an der Oberfläche befindlichen Ce–O-Bindungen Banden bei 264 und 402 cm^{-1} auf. Diese sind jedoch schlecht aufgelöst, da die Proben ohne Vorbehandlung vermessen wurden und sich daher adsorbiertes Wasser störend auswirkt. Bei 591 cm^{-1} ist ein weiteres Signal sichtbar, welches die Sauerstofffehlstellen im Ceroxidgitter beschreibt. Die Bande entspricht der Schwingung eines O²⁻ in direkter Nachbarschaft zu einem M³⁺-Ion,^{128, 167} also Ce³⁺ oder Fe³⁺. Da immer zwei M³⁺ eine Sauerstofffehlstelle erzeugen, kann diese Bande als Anhaltspunkt für die Fehlstellen gesehen werden. In Abbildung 7.7A sind die Spektren der Cer-Eisen-Systeme auf die F_{2g} -Bande normiert. Insbesondere fällt auf, dass durch den Einbau von Fe³⁺ die Intensität der Sauerstoffdefektbande bei 591 cm^{-1} zunimmt, während sich gleichzeitig die Hauptbande bei 461 cm^{-1} verbreitert, sichtbar beim Vergleich der Spektren von CeO₂ mit CeFe-10. Diese

Verbreiterung kann ebenfalls auf eine Verzerrung der Elementarzelle zurückgeführt werden.¹⁶⁶ Beim höchsten Eisengehalt von $x = 0,2$ in der Probe CeFe-20 erscheinen eindeutige Signale einer Hämatit-Struktur bei 225, 246, 290, 410 und 609 cm^{-1} .¹⁶⁸ Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Löslichkeit von Fe^{3+} in Ceroxid überschritten ist, und sich daraufhin Fe_2O_3 -Kristallite bilden, welche unterhalb der Nachweisgrenze für XRD liegen, aber mittels Raman-Spektroskopie eindeutig nachweisbar sind.

Vanadium-imprägnierte Proben wurden vor der Messung für eine Stunde in einem 5% O_2/He -Strom bei 300 °C ausgeheizt, wodurch an den V-Zentren koordiniertes adsorbiertes Wasser entfernt wird. In Abbildung 7.7B sind exemplarisch die Spektren von VCeO_2 und VCeFe-20 gezeigt. Die VO_x -Spezies verursachen Banden bei 708, 857 und 930 cm^{-1} , welche V-O-M Bindungen ($M = \text{Ce}, \text{Fe}$) zugeordnet werden können,^{136, 137, 145} sowie die charakteristische V=O-Schwingung im Bereich um 1020 cm^{-1} . Sie setzt sich hier aus zwei Beiträgen, einem bei 1018 cm^{-1} und einem bei 1028 cm^{-1} , zusammen. Die Aufspaltung dieser Schwingung hat zwei mögliche Ursachen: *i*) unterschiedliche Verankerung der VO_x -Struktur an Ce- bzw. Fe-Zentren des Trägers und *ii*) unterschiedlicher Oligomerisierungsgrad der VO_x -Strukturen. Durch Wechselwirkung der VO_x -Spezies mit dem Träger kann die V=O-Bindung beeinflusst werden, und damit die Position des Signals.¹⁴⁴ Gleichzeitig hat die Größe der

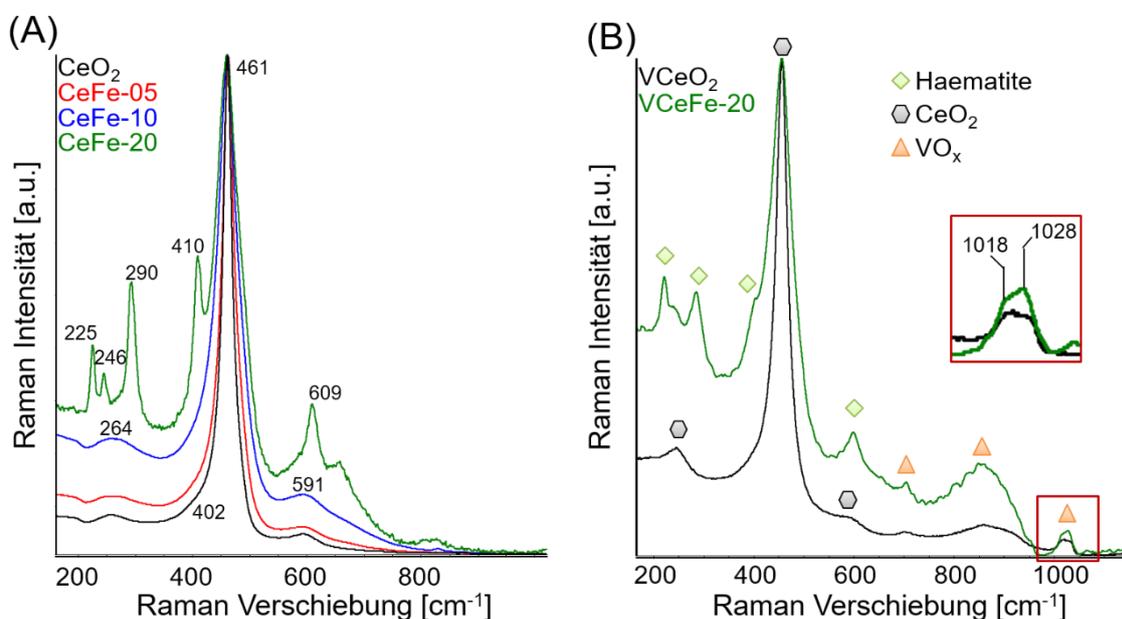


Abbildung 7.7: Raman-Spektren von Cer-Eisen-Trägern (A) und in 5% O_2/He -ausgeheizte Messungen (1 h bei 300 °C) von Vanadium-imprägnierten Katalysatoren (B). ($\lambda = 633 \text{ nm}$) Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

VO_x -Strukturen einen entscheidenden Einfluss auf die Stärke der $\text{V}=\text{O}$ -Bindung und damit auf die Position der entsprechenden Schwingung im Raman-Spektrum. Es ist bekannt, dass eine Agglomerisierung der VO_x -Zentren zu einer Blauverschiebung des Signals führen kann.^{136, 137} Hier kann zwischen den beiden Effekten nicht unterschieden werden, die V-Zentren können an der Grenzfläche zwischen Ce- und Fe-Strukturen verankert sein, andererseits ist es auch möglich, dass die Fe-Dotierung die Agglomerisierung der VO_x -Strukturen fördert.

7.2.2 OBERFLÄCHENZUSAMMENSETZUNG

In der Katalyse ist nur die Katalysatoroberfläche den Edukten ausgesetzt, daher ist es essenziell auch die besonderen Eigenschaften an der Katalysatoroberfläche zu charakterisieren. Mittels XPS kann die elementare Zusammensetzung, sowie auch die Oxidationszustände der Elemente bestimmt werden.

Der Bereich des O 1s Signals und des V 2p Signals liegen dicht beieinander, sodass sie mit einem gemeinsamen Background gefittet werden müssen, sie sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Das O 1s Signal im XPS besteht, wie für Ceroxid typisch, aus zwei Signalen bei 530,7 eV und 529,5 eV. Die dazugehörigen Spezies werden mit O_α bzw. O_β bezeichnet.^{79, 129} O_β liegt bei 529,5 eV, zu diesen Spezies werden Gitter O^{2-} -Ionen gezählt. O_α liegt bei 530,7 eV und wird durch weniger ionische Spezies

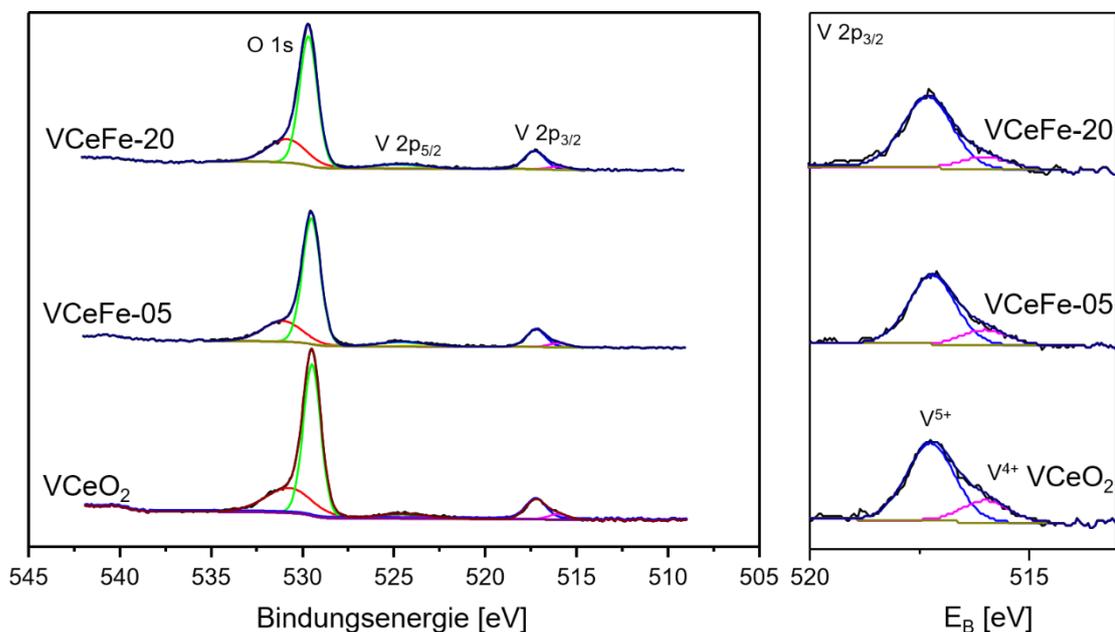


Abbildung 7.8: O 1s und V 2p XPS Spektrenregion von VCeFe-Katalysatoren, vergrößerte Darstellung des V 2p_{3/2}-Bereichs.

erzeugt, darunter fallen Oberflächenspezies wie Hydroxylgruppen oder adsorbiertes O_2^- . In Tabelle 7.2 ist das O_β/O_α -Verhältnis aufgeführt. Ein kleinerer Wert deutet auf mehr O_α -Spezies hin. Für die V-freien Träger ist keine Korrelation zwischen Fe-Gehalt und dem Verhältnis der Sauerstoffspezies zu finden. In den imprägnierten Katalysatoren hingegen sinkt das O_β/O_α -Verhältnis mit steigendem Fe-Gehalt. Dies legt nahe, dass mehr reaktiver Oberflächensauerstoff vorliegt, welcher sowohl durch die Imprägnierung mit Vanadiumoxid als auch durch dessen Zusammenspiel mit der Eisen-Dotierung eingebracht wird.

Das V $2p_{5/2}$ Signal liegt bei 524,7 eV, während der $2p_{3/2}$ Peak bei 516,0 eV liegt. Die Spin-Orbit-Kupplung liegt damit bei $\Delta_{V205} = 7,4$ eV. Dieser wird zur Unterscheidung zwischen den Oxidationszuständen vom Vanadium verwendet. Das V^{5+}/V^{4+} -Verhältnis ist in Tabelle 7.2 aufgeführt. In allen Proben dominiert das V^{5+} -Signal; das Verhältnis verschiebt sich mit steigendem Fe-Gehalt weiter zugunsten von V^{5+} . Dies deutet darauf hin, dass ein Kontakt zwischen Fe^{3+} und V^{4+} eher zu einer Reduktion von Fe^{3+} unter Oxidation von V^{4+} führen könnte. Unter Reaktionsbedingungen wurde dies EPR-spektroskopisch untersucht, wie in Abschnitt 7.3.2 beschrieben.

Der XPS-Bereich für Ce 3d liegt zwischen 880 und 920 eV und ist für die Vanadium-haltigen Katalysatoren in Abbildung 7.9 dargestellt; die Spektren der Träger sind im Anhang B zu finden. Wie im Abschnitt 5.6 beschrieben, spaltet das

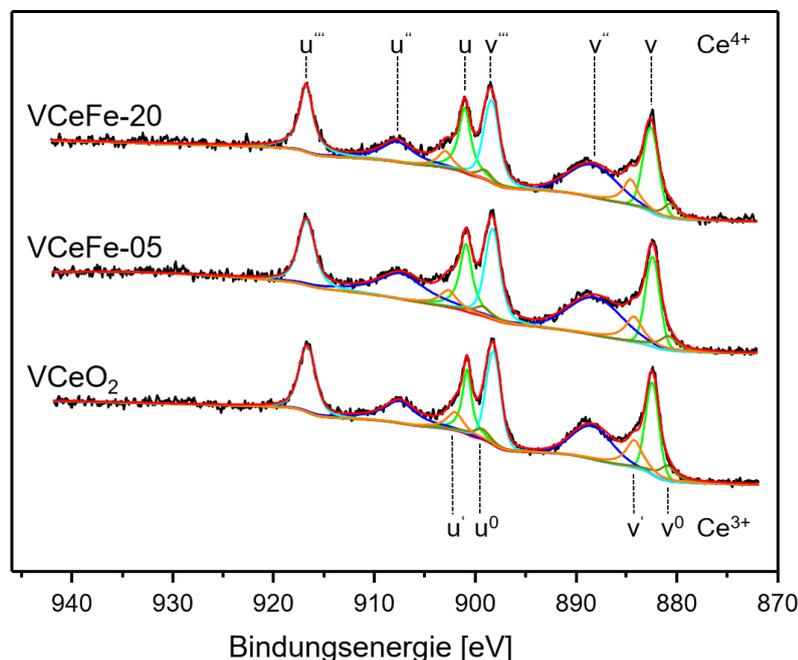


Abbildung 7.9: Cer 3d XPS Spektren von Vanadium-imprägnierten VCeFe-Katalysatoren.

Tabelle 7.2: Intensitätsverhältnisse aus der XPS auf Trägern und Katalysatoren.

	Fe/(Ce+Fe)	V ⁵⁺ /V ⁴⁺	O _β /O _α
CeO ₂	–	–	3,4
CeFe-05	0,049	–	2,9
CeFe-20	0,170	–	3,2
VCeO ₂	–	3,5	2,9
VCeFe-05	0,064	4,4	2,8
VCeFe-20	0,177	5,6	2,5

Cer-Signal in fünf Dubletts auf. Ce⁴⁺ ruft die Signale u/v, u^{"/v} und u^{"/v} hervor, wobei Ce³⁺ die Dubletts u^{0/v} und u^{0/v} verursacht.^{153, 169} Die hier gezeigte Spektrenentfaltung kann nur unter Berücksichtigung der Beiträge von Ce⁴⁺ und Ce³⁺ erhalten werden. Daher ist davon auszugehen, dass in dem hergestellten Ceroxid und den Cer-Eisen-Mischoxiden beide Oxidationsstufen von Cer vorzufinden sind. Das Ce³⁺/Ce⁴⁺-Verhältnis kann dennoch nicht als zuverlässig angesehen werden, da die Simulation nicht ausreichend genau ist und Reduktionseffekte durch das Ultrahochvakuum und den Röntgenstrahl das Verhältnis verfälschen können.¹⁷⁰

Die elementare Zusammensetzung an der Oberfläche lässt sich über die Flächen der entsprechenden Peaks mittels eines Korrekturfaktors, wie in Abschnitt 5.6 beschrieben, bestimmen. So kann die Oberflächen- mit der Volumen-Zusammensetzung, erhalten aus der ICP-OES (vgl. Tabelle 7.1), verglichen werden. Die Verhältnisse der korrigierten Intensitäten der Proben CeFe-05 und CeFe-20 mit und ohne Vanadium-imprägnierung sind in Tabelle 7.2 aufgeführt. Für Eisen musste das Fe 3p Signal anstelle des üblichen Fe 2p Signals zur Quantifizierung genutzt werden, da bei Nutzung einer Al K α – Röntgenquelle die Fe 2p Region von einem Cer-Augerpeak gestört wird. Da der Fe 3p Peak sehr breit und in diesem Bereich das Signal/Rausch-Verhältnis ungünstig ist, ist die Bestimmung des Fe³⁺/Fe²⁺-Verhältnisses nicht möglich. Es zeigt sich, dass das Fe/(Ce+Fe) Verhältnis von CeFe-05 auf der Oberfläche bei 0,049 liegt und damit sehr dicht am Volumen-Verhältnis aus der ICP-OES (vgl. Tabelle 7.1) liegt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in der Probe CeFe-05 die Eisenzentren dispers im Ceroxid verteilt sind. Bei der Probe CeFe-20 hingegen liegt das Oberflächenverhältnis niedriger als im Volumen (0,170 vs. 0,199). Daher liegt die Vermutung nahe, dass Eisenoxidagglomerate vorliegen können, was durch Raman Daten belegt wurde.

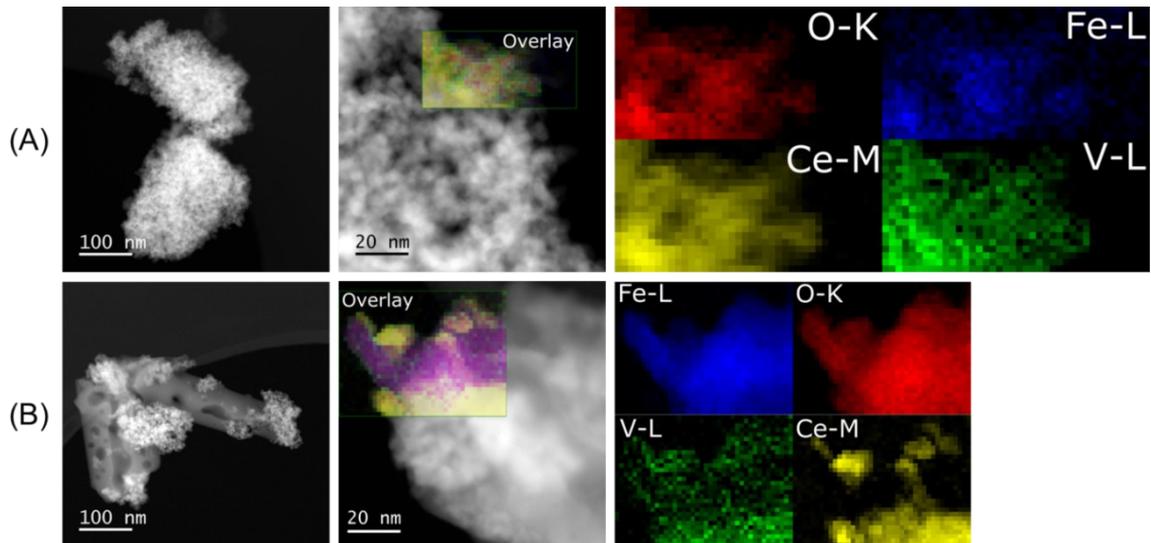


Abbildung 7.10: STEM und EELS Bilder von VCeFe-05 (A) und VCeFe-20 (B). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

Durch die Imprägnierung mit Vanadiumoxid steigt der $\text{Fe}/(\text{Ce}+\text{Fe})$ -Wert für beide Proben an; für VCeFe-05 signifikant von 0,049 zu 0,064, während für VCeFe-20 ein geringerer Anstieg von 0,170 auf 0,177 beobachtet wurde. Dieser Anstieg durch Imprägnierung impliziert, dass VO_x -Strukturen vorrangig auf Ceroxid verankert sind.

Exemplarisch wurden die beiden Proben VCeFe-05 und VCeFe-20 auch mittels STEM und EELS untersucht. Die Anwendung von EDXS war nicht möglich, da die Röntgenabsorptionskanten von Ce und V zu dicht beieinander liegen.

Die erhaltenen STEM und EELS Bilder von VCeFe-05 und VCeFe-20 sind in Abbildung 7.10 gezeigt. Über das EELS-Mapping konnte die Zuordnung der Elemente erfolgen. In VCeFe-05 liegen Cer und Eisen gleichmäßig verteilt vor, was für eine homogene feste Lösung spricht. Sie bildet eine blumenkohlartige Struktur aus, in der kleine Kristallite zu größeren Agglomeraten zusammenkommen. Die Vanadium-Zentren sind dispers auf der Oberfläche verteilt, es sind keine Agglomerate sichtbar. Aufgrund der feinen Verteilung der Eisenionen im Ceroxid, kann hier nicht unterschieden werden, auf welchem Metall das V-Zentrum verankert ist. Es konnte jedoch mit XPS gezeigt werden, dass V vorrangig Cer bedeckt. Im Falle von VCeFe-20 zeigt das EELS-Mapping eine feste Lösung aus Eisen in Ceroxid, wobei zusätzliches Eisen als separates Eisenoxid Kristallite ausbildet, welche auch im Raman sichtbar waren. Die Vanadium-Zentren befinden sich eher auf Ceroxid, denn auf Eisenoxidstrukturen, was auch die XPS-Messungen zeigten.

7.2.3 REDUZIERBARKEIT

Bei Redoxprozessen spielt die Reduzierbarkeit der Katalysatoren eine wichtige Rolle. Diese kann mittels H_2 -TPR bestimmt werden. Da die Reduzierbarkeit von Metallzentren von deren chemischer Umgebung im Festkörper beeinflusst wird, kann das Standardpotential eines Redoxvorgangs nur als Richtmaß gesehen werden. Der Verbrauch an Wasserstoff bei steigender Temperatur zeigt an, wie reaktiv die entsprechenden Zentren in der Katalysatormatrix sind. In den hier vorliegenden Katalysatoren liegen drei reduzierbare Metallionen vor: Fe^{3+} , Ce^{4+} und V^{5+} . Um die aufgenommenen Kurven der Mischoxide angemessen interpretieren zu können, wurden auch undotiertes Eisen- und Ceroxid als Referenzen vermessen, sie sind gemeinsam mit den TPR-Profilen der Cer-Eisen-Systeme in Abbildung 7.11 gezeigt.

Pures Ceroxid zeigt zwei Signale, beide mit geringer Intensität. Das erste liegt bei $500^\circ C$ und zeigt die Reduktion von Oberflächen-Cer-Spezies. Cer im Volumen wird erst bei höheren Temperaturen reduziert, hier bei $700-800^\circ C$, sichtbar im zweiten Signal.¹¹ Die erste Oxidation wird dabei meist als dynamische OSC, die zweite als totale OSC bezeichnet (vgl. Abschnitt 2.4.2).⁵⁶ Im Vergleich dazu liegen die Reduktionspeaks von reinem Fe_2O_3 bei niedrigeren Temperaturen. Isolierte Fe^{3+} -Spezies werden bei etwa $350^\circ C$ zu Fe^{2+} reduziert. Eine zweite, stärkere Reduktion erfolgt bei $600^\circ C$, dieser entspricht der Reduktion von Fe^{2+} zu

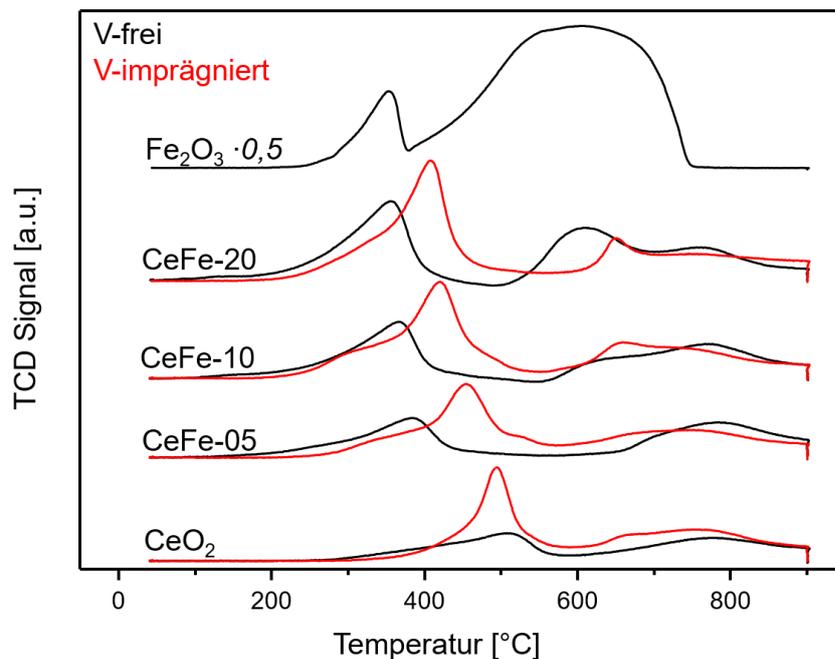


Abbildung 7.11: H_2 -TPR Profile der Träger und V-imprägnierten Träger, sowie Fe_2O_3 zum Vergleich. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

metallischem Fe^0 .¹⁷¹ Der Einbau von Eisen führt in erster Linie zur Erhöhung des H_2 -Verbrauchs, insbesondere beim ersten Reaktionspeak, welcher die dynamische OSC abbildet, und damit den in der Reaktion verfügbaren Sauerstoff. Gleichzeitig verschiebt das Eisen diesen Peak zu niedrigeren Temperaturen, so dass in der Probe CeFe-05 der erste Reduktionspeak bei 390°C auftritt. Es kann davon ausgegangen werden, dass hier die Reduktion von Fe^{3+} beobachtet wird, welche mit der Reduktion von Ce^{4+} an der Oberfläche zusammenfällt. Im Vergleich zum reinen Fe_2O_3 liegt die Reduktion von isolierten Fe^{3+} -Zentren bei einer höheren Temperatur. Eine Reduktion von Fe^{2+} zu metallischem Fe^0 kann nicht beobachtet werden, dafür die Reduktion von Volumen- Ce^{3+} , welche durch das Einbringen von Eisen nicht beeinflusst wird. Im Vergleich dazu zeigt CeFe-10 einen ersten Reduktionspeak bei 370°C , auch hier kann wieder davon ausgegangen werden, dass diesem hauptsächlich eine Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} zugrunde liegt. Die niedrigere Reduktionstemperatur legt nahe, dass die Eisenzentren leichter zugänglich sind, die höhere Intensität des Peaks zeigt deren höhere Konzentration. In dieser Probe erfolgt die Reduktion von Fe^{2+} zu metallischem Fe^0 bei 630°C .¹⁷¹ CeFe-20 verhält sich wie eine hochdisperse Mischung aus Eisenoxid auf Ceroxid. Der erste Reduktionspeak von Fe^{3+} zu Fe^{2+} ist ausgeprägt und befindet sich bei 355°C , des Weiteren zeigt sich die Bildung von metallischem Fe^0 bei 630°C , sowie die Reduktion von Volumen- Ce^{4+} bei 780°C .

Vanadium auf den Trägern führt zu einem weiteren, dominierenden Reduktionspeak, welcher auf Ceroxid bei 500°C auftritt und sich durch das Einbringen von Eisen in das System zu 400°C in VCeFe-20 verschiebt. Er wird der Reduktion von V^{5+} zu V^{4+} zugeschrieben.¹⁷² Auffällig ist, dass die Reduktion von V^{5+} bei einer höheren Temperatur als die von Fe^{3+} erfolgt.

7.2.4 STRUKTUR DER VORLIEGENDEN KATALYSATOREN

Fasst man die Ergebnisse der Charakterisierungsstudien zusammen, so konnte die Bildung fester Lösungen von Eisenionen in der Ceroxid-Struktur für CeFe-05 und CeFe-10 nachgewiesen werden. Die Löslichkeitsgrenze ist bei CeFe-20 überschritten, hier konnten mittels Raman-Spektroskopie und STEM eindeutig Hämatit-Kristallite identifiziert werden. Da mittels XPS Cer sowohl in der Oxidationsstufe +4, als auch +3 nachgewiesen werden konnten, kann darauf geschlossen werden, dass die Sauerstoffmobilität durch den $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -Wechsel gegeben ist. Auf diesen Cer-Zentren befinden sich die Vanadium-Spezies, was sowohl mit XPS als auch

mittels EELS gezeigt werden konnte. Es liegen offenbar zwei unterschiedliche VO_x -Zentren vor, da die $\text{V}=\text{O}$ -Bande im Raman-Spektrum zwei Komponenten aufweist. Es konnte außerdem mit Hilfe der H_2 -TPR gezeigt werden, dass die Fe^{3+} -Zentren bei niedrigeren Temperaturen als die V^{5+} -Spezies reduziert werden.

7.3 MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN MITTELS *IN SITU* UND *OPERANDO* SPEKTROSKOPISCHER METHODEN

Operando und *in situ* spektroskopische Methoden ermöglichen die Identifikation von Intermediaten oder metastabilen Zuständen, und können so als Werkzeug zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen angesehen werden. Hier wurden mittels *in situ* Röntgenabsorption Veränderungen der Koordinationsumgebung untersucht. Mittels *operando* EPR konnten Veränderungen der Oxidationszustände des Eisens beobachtet werden. Die unterschiedlichen Oberflächenspezies und Adsorbate konnten in der *operando* DRIFTS genauer betrachtet werden.

7.3.1 UNTERSUCHUNG DER KOORDINATIONSUMGEBUNG UND VALENZ (*IN SITU* XAS)

Während der Reaktion erfolgen am aktiven Zentrum Änderungen der chemischen Umgebung. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, siehe Abschnitt 6.2) ist empfindlich gegenüber diesen Änderungen, und kann diese unter entsprechenden Umständen sichtbar machen. Hier wurde *in situ* XAS angewandt, wobei die Probe in Fluoreszenz vermessen wurde. Aufgrund der geringen Signalintensität verlängerten sich die Aufnahmezeiten eines Spektrums auf etwa drei Stunden, sodass die Spektren im zeitlichen Mittel nur den Gleichgewichtszustand abbilden können. Die Probe befand sich in einem speziell angefertigten Reaktor, in dem Probenpartikel geheizt und einem Eduktstrom ausgesetzt werden konnten.^{156, 157} Die Katalysatoren VCeFe-05 und VCeFe-20 wurden zunächst für eine Stunde in 5% O_2/He voroxidiert, vermessen und dann nacheinander in reduktivem Feed (1000 ppm NH_3/He), oxidativem Feed (1000 ppm $\text{NO}/2\% \text{O}_2/\text{He}$) und vollem SCR Feed aus 1000 ppm NH_3 , 1000 ppm NO und 2% O_2 in He ausgesetzt. Zwischen den jeweiligen Reaktionsfeeds wurde die Probe wiederum in 5% O_2 oxidiert, um den Ursprungszustand wiederherzustellen. Das Experiment wurde jeweils zweimal durchgeführt, sodass die Ce L_3 - und V K-Kante gemeinsam, und anschließend in einem zweiten Experiment die Fe K-Kante aufgenommen werden konnten.

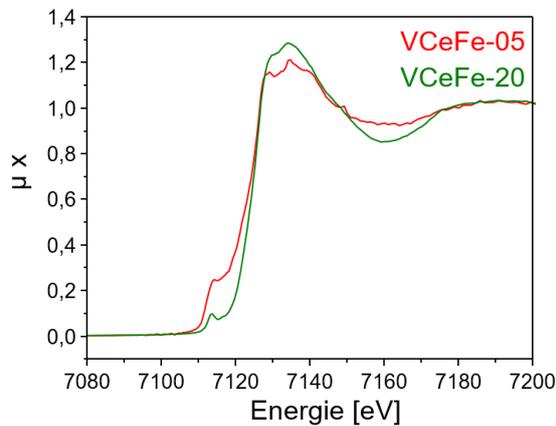


Abbildung 7.12: Fe K-Kante XANES von VCeFe-05 und VCeFe-20 nach Ausheizen in 5% O₂/He (1h bei 200 °C). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

In Abbildung 7.12 ist der XANES Bereich der Eisen K-Kante der beiden Katalysatoren VCeFe-05 und VCeFe-20 gezeigt. Die Absorptionskante bei 7125 eV ist charakteristisch für Fe³⁺-Spezies.^{102, 173, 174} Gleichzeitig tritt ein intensiver Vor-Peak bei 7113 eV auf. Dieser entsteht, wenn eigentlich spin-verbotene Übergänge durch Vermischung von Orbitalen bei niedriger Koordinationssymmetrie möglich werden. Hier ermöglicht eine verzerrte oktaedrische Geometrie den Übergang eines 1s Elektrons in ein 3d/4p-Mischorbital.^{102, 173, 174} In beiden Proben, VCeFe-05 und VCeFe-20, ist dieser Vor-Peak sichtbar, bei VCeFe-05 jedoch deutlich stärker ausgeprägt. Dies spricht dafür, dass in diesem Fall die Koordinationsgeometrie der Eisenionen stärker verzerrt ist.¹⁷³ Aus der Charakterisierung ist bekannt, dass CeFe-05 eine feste Lösung bildet, in der Fe³⁺-Ionen die Ce⁴⁺-Plätze im Kristallgitter einnehmen, in denen ein Fe³⁺ von acht O²⁻-Ionen umgeben ist. Daraus resultiert, aufgrund des geringeren Ionenradius von Fe³⁺ sowie durch die Bildung von Sauerstofffehlstellen zwangsläufig eine verzerrte Geometrie, sodass die geringe Symmetrie den Elektronenübergang ermöglicht und der Vor-Peak intensiver wird.⁸⁰ Im Gegensatz dazu wurden in CeFe-20

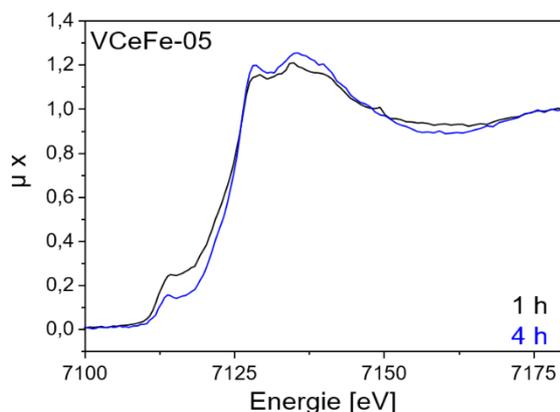


Abbildung 7.13: XANES der Fe K-Kante von VCeFe-05 nach 1 h und nach 4 h bei 200 °C. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

Eisenoxidkristallite gefunden. In diesen ist davon auszugehen, dass hier eine oktaedrische Koordination vorliegt, weshalb der Vor-Peak weniger intensiv auftritt. Nach Voroxidation in O₂ und anschließender Reduktion in NH₃/He bei 200 °C (nach ca. 4 h), nimmt die Intensität des Vor-Peaks sichtlich ab, während die Position der Absorptionskante konstant bleibt,

dargestellt in Abbildung 7.13. Der Effekt ist irreversibel, der Ausgangszustand kann nicht durch Reoxidation wiederhergestellt werden. Damit scheint dieser Effekt nicht durch eine reversible Reduktion der Fe^{3+} -Zentren zu Fe^{2+} hervorgerufen zu werden, sondern durch eine Änderung der chemischen Umgebung. Wahrscheinlich ist, dass der Vor-Peak abnimmt, da die Koordinationssymmetrie an den Fe-Zentren zunimmt. Es ist möglich, dass dies aufgrund von Alterung abläuft. Feste Lösungen von Ceroxid sind bekannt dafür, dass sie keinen thermodynamisch stabilen Zustand darstellen.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ Bei thermischer Alterung kann eine Entmischung der Oxide stattfinden. Um dies zu testen, kann das EPR-Signal der Eisenzentren zu Hilfe genommen werden, dessen temperaturabhängige Intensität durch Spin-Kopplung beeinflusst werden kann.

Die Probe VCeFe-05 wurde bei 200 °C für 12 h in synthetischer Luft gealtert. Die frische und die gealterte Probe wurden im EPR bei Raumtemperatur und bei 100 K vermessen, die resultierenden Spektren sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren sind identisch. Sie zeigen zwei Signale, eines bei $g = 4,3$ und eines bei $g = 2,0$. Das erste stammt von isolierten Fe^{3+} -Zentren in verzerrter oktaedrischer Umgebung, während das dominante Signal bei $g = 2,0$ charakteristisch ist für Fe-Agglomerate oder Ionenpaare, in denen die oktaedrische Koordinationssymmetrie höher ist.⁶⁸ Bei 100 K zeigt sich ein Unterschied zwischen

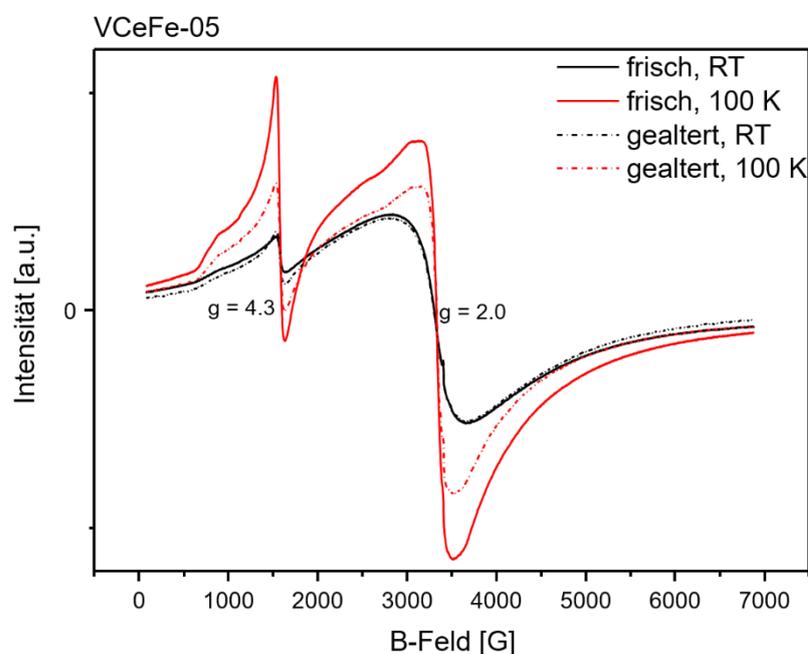


Abbildung 7.14: EPR-Spektren von frischem VCeFe-05 und 12 h in synthetischer Luft bei 200 °C gealtertem VCeFe-05, aufgenommen bei Raumtemperatur und 100 K.

der frischen und der gealterten Probe. Während in beiden Proben die Signalintensität insgesamt durch Kühlen aufgrund der Verschiebung der Besetzungswahrscheinlichkeit ansteigt (vgl. Abschnitt 6.3), ist dieser Effekt stärker für die frische Probe, geringer für die gealterte. Dies legt nahe, dass Eisenzentren durch die Alterung in Spin-Kopplung treten. Dieser Effekt tritt auf, wenn Fe^{3+} -Zentren in direkter Nachbarschaft zueinander vorliegen. Er bewirkt, dass die Signalintensität bei niedriger Messtemperatur weniger stark zunimmt. Das Experiment hier zeigt, dass die thermische Alterung zu einem Wandern des Eisens im Ceroxidgitter führt, und so eine Entmischung der festen Lösung und damit die Ausbildung von antiferromagnetischen FeO_x -Agglomeraten mit Fe in oktaedrischer Koordination bereits bei längerer Exposition mit synthetischer Luft bei 200°C stattfindet. Somit kann die irreversible Änderung der Fe-Kante im XANES auf genau diesen Alterungseffekt zurückgeführt werden.

Neben der Eisenkante wurden auch die Cer L_3 -Kante und die Vanadium K-Kante mittels XANES vermessen. Abbildung 7.15 zeigt das Cer-XANES, welches charakteristisch für Ceroxide ist^{102, 175, 176} und sich bei beiden Proben über die Reaktionszeit nicht ändert. Das Spektrum besteht aus drei Beiträgen, welche als A, B, C und D bezeichnet werden.¹⁷⁵ A und B werden Übergängen von Kernelektronen aus dem 2p Orbital in das 5d Niveau zugeschrieben. Dabei ist A der einfache Übergang vom 2p Elektron in die 5d-Schale. B hingegen zeigt die Absorption der Röntgenstrahlung durch zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse: Ein Kernelektron aus der 2p-Schale wird in den 5d Übergang promoviert, während gleichzeitig ein

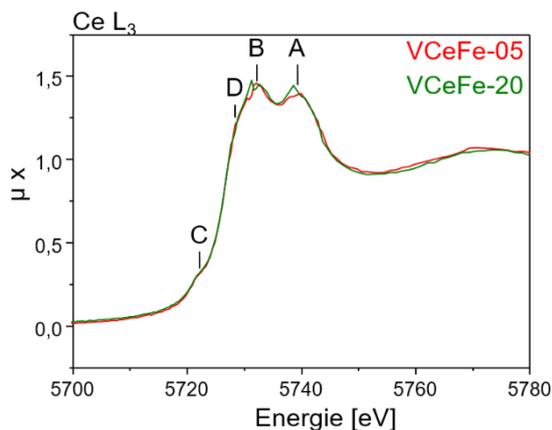


Abbildung 7.15: XANES der Ce L_3 -Kante von VCeFe-05 und VCeFe-20 nach Voroxidation in synthetischer Luft (1 h; 300°C). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

Valenzelektron in das 4f Niveau angehoben wird. C zeigt einen Spin-verbotenen Übergang vom 2p Orbital in das 4f an. Dieser ist, wie die Vor-Peaks vom Fe und V, durch verzerrte Symmetrien ermöglicht. Das Signal D hingegen wird Ce^{3+} zugeschrieben, wie es auch im XPS gefunden wurde (siehe Abschnitt 7.2.2).

VCeFe-05 und VCeFe-20 zeigen das gleiche Spektrum der Vanadium

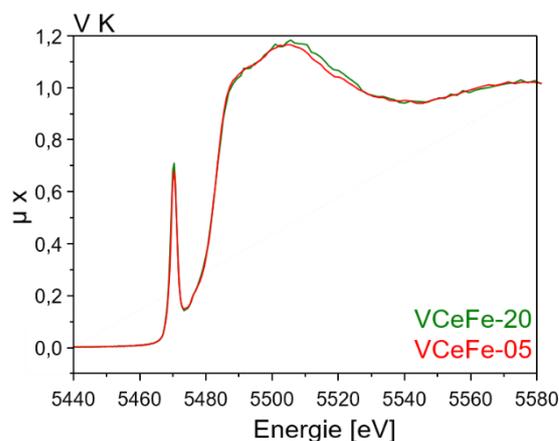


Abbildung 7.16: XANES der V K-Kanten von VCeFe-05 und VCeFe-20 nach Voroxidation in synthetischer Luft (1 h; 300°C).. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

K-Kante, siehe Abbildung 7.16. Dieses ändert sich auch nicht bei Variation des Reaktionsfeeds, was wiederum Alterungseffekte ausschließt. Die V K-Kante zeigt einen intensiven Vor-Peak. Analog zur Eisen K-Kante ist der Übergang, welcher diesen hervorruft, Spin-verboten und nur möglich, wenn die Koordinationssymmetrie niedrig ist. Daher ist davon auszugehen, dass das Vanadium in einer tetraedrischen Koordination vorliegt.¹⁷⁷ Da sich das

Spektrum, wie beschrieben, während der Exposition mit dem Reaktionsfeed nicht ändert, ist davon auszugehen, dass sich die Koordinationsgeometrie, sowie der Oxidationszustand +5, des V-Zentrums nicht ändert. Das bedeutet aber nicht, dass keine Intermediate am V-Zentrum vorliegen, oder kein V^{5+}/V^{4+} -Wechsel stattfinden kann, da hier nur der Gleichgewichtszustand abgebildet wird. Kurzlebige Zustände, in denen die Koordination oder die Oxidationszahl beeinflusst wird, sind möglich, bilden sich jedoch nicht im zeitlichen Mittel ab.

Auf Basis der XANES Daten, sowie in Kombination mit den bereits diskutierten Daten aus der Charakterisierung, kann davon ausgegangen werden, dass eine Ceroxid-Struktur vorliegt, welche mit Eisenionen dotiert wurde. Diese Mischung ist jedoch nicht thermodynamisch stabil. Die feste Lösung entmischt sich teilweise und bildet ein Mischoxid. Gleichzeitig liegt das Vanadium dispers verteilt vor, wie bereits mittels Raman-Spektroskopie gezeigt wurde. Die Vanadium-Zentren sind pentavalent und tetraedrisch koordiniert, im Gleichgewichtszustand kann keine Änderung dieser Koordination sowie des Oxidationszustandes beobachtet werden. Dennoch ist es möglich, dass während der Reaktion diese Geometrie und Valenz von den Adsorbaten beeinflusst wird, dies jedoch im Mittel nicht sichtbar ist.

7.3.2 DIE OXIDATIONSZUSTÄNDE VON EISEN UND VANADIUM (OPERANDO EPR)

Die Aktivität der Ceroxid-basierten Katalysatoren wird von mehreren Faktoren bestimmt: *i*) der Sauerstoffmobilität, *ii*) dem V^{5+}/V^{4+} -Wechsel sowie *iii*) der gegenseitigen Beeinflussung der Redoxeneigenschaften von Ce^{4+}/Ce^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} und

V^{5+}/V^{4+} . Ein gutes Instrument, um Änderungen im Oxidationszustand von Übergangsmetallen zu untersuchen, ist die EPR Spektroskopie. Allerdings können nur die paramagnetischen Spezies Fe^{3+} , V^{4+} und Ce^{3+} detektiert werden. Ce^{3+} zeigt sehr schnelle Relaxationszeiten, kann also nur bei sehr tiefen Temperaturen erfasst werden.¹⁷⁸ Deshalb sind Signale dieser Spezies unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten. Fe^{3+} hingegen erzeugt zwei Signale, ein Signal bei $g = 2,0$ und eines bei $g = 4,3$.⁶⁸ Das kleinere bei $g = 4,3$ wird isolierten, in verzerrter Koordinationsumgebung vorliegenden Eisenzentren zugeschrieben. Das dominante Signal bei $g = 2,0$ hingegen wird durch Eisenagglomerate oder Cluster hervorgerufen. Die dritte EPR-aktive Spezies ist V^{4+} . Aufgrund des Kernspins von Vanadium ($I = 7/2$) ist ein achtfach aufgespaltenes Multiplett ($2I+1$), welches in einem verzerrten Oktaeder wiederum in einen g_{\parallel} und g_{\perp} -Teil aufspaltet, charakteristisch für diese Spezies. Ist ein V^{4+} -Zentrum jedoch tetraedrisch koordiniert, oder tritt in magnetische Wechselwirkung mit benachbarten Fe^{3+} -Zentren, so ist es in der EPR Spektroskopie inaktiv, da die Relaxationszeit von V^{4+} in diesem Fall zu kurz ist, um diese Spezies bei Reaktionstemperatur oder auch Raumtemperatur EPR-spektroskopisch zu erfassen.

In Abbildung 7.17 sind die *operando* EPR Spektren der Träger CeFe-05 und CeFe-20, sowie der entsprechenden V-imprägnierten Katalysatoren gezeigt. Die dazugehörigen Signale im Massenspektrometer sind im Anhang C dargestellt. Die Proben wurden zunächst in Sauerstoff voroxidiert und anschließend nacheinander in reduktivem (1000 ppm NH_3/He), oxidativem (1000 ppm NO , 5% O_2/He) und vollem SCR-Feed (1000 ppm NO , 1000 ppm NH_3 , 5% O_2/He) behandelt. Die Spektren zeigen nur die Fe^{3+} Signale bei $g = 2,0$ und $g = 4,3$. Das isolierten Fe^{3+} -Zentren zugeschriebene Signal bei $g = 4,3$ ist in der Probe CeFe-05 deutlich stärker als in CeFe-20. Das ist, angesichts der Tatsache, dass in CeFe-20 auch Eisenoxidkristallite gefunden wurden, zu erwarten. Von diesen geht das starke Signal bei $g = 2,0$ aus, während weniger isolierte Fe^{3+} -Spezies im Ceroxid gelöst sind. V^{4+} konnte nicht nachgewiesen werden; auch nicht im reduktiven Feed. Dies spricht für eine tetraedrische Koordination, wie schon durch den intensiven Vor-Peak in der XANES impliziert (vgl. Abschnitt 7.3.1).

Beide Proben zeigen eine Abnahme der Signalintensität der Fe^{3+} -Spezies im NH_3 -Feed. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Fe^{3+} -Zentren in Ammoniak zu EPR-unsichtbarem Fe^{2+} reduziert wurden. Daher ist die Abnahme des Signals als

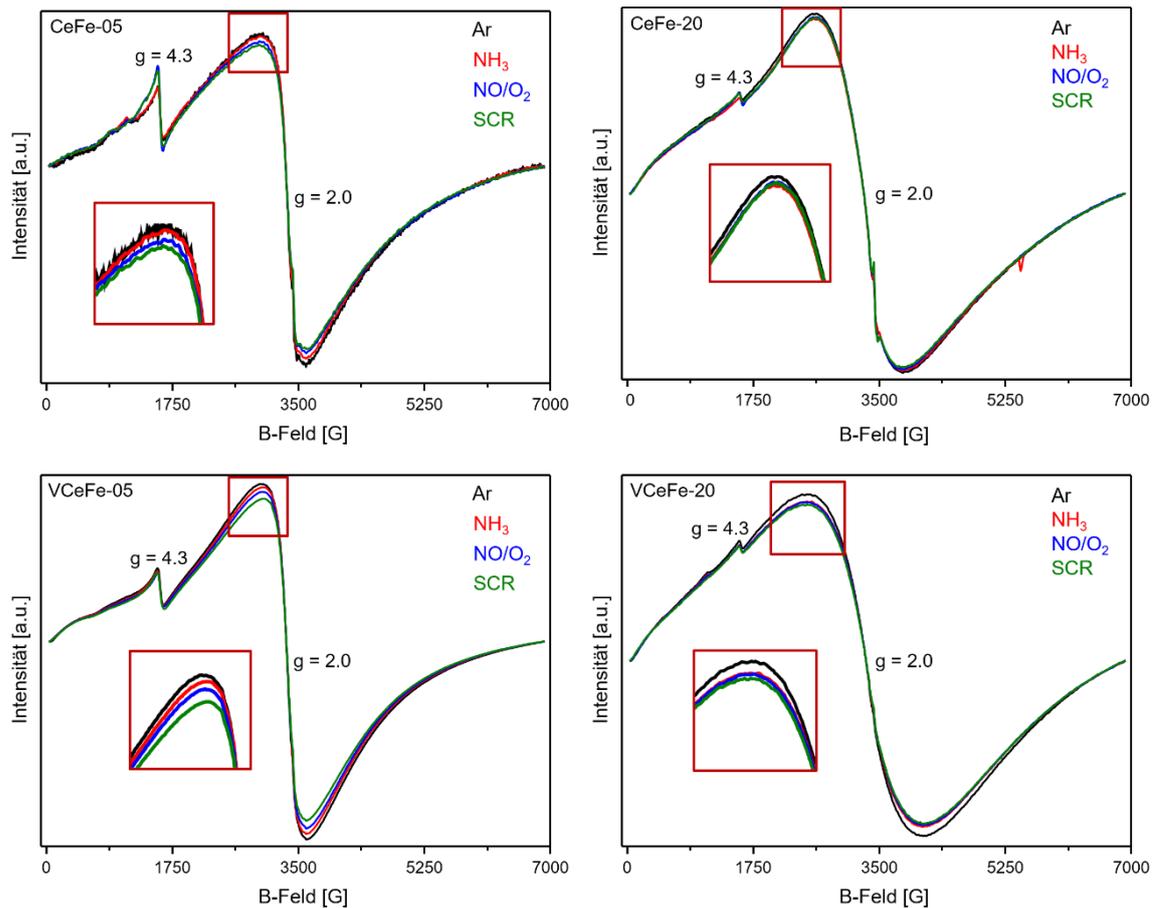


Abbildung 7.17: Operando EPR Spektren von CeFe-05 und CeFe-20 mit und ohne V-Imprägnierung in reduktivem (1000 ppm NH_3/He), oxidativem (1000 ppm NO , 5% O_2/He) und vollständigem SCR-Feed (1000 ppm NH_3 , 1000 ppm NO , 5% O_2/He). Behandelt für jeweils 45 min bei 175 °C, gemessen bei Raumtemperatur. Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

Maß für die Reduzierbarkeit der Eisenzentren zu sehen. Es zeigt sich, dass die prozentuale Abnahme der Fe^{3+} -Signalintensität durch die Imprägnierung mit Vanadium deutlich zunimmt. In CeFe-05 verringert sich die integrierte Signalfäche um 3% in VCeFe-05 hingegen um 16%. Ebenso geschieht dies bei CeFe-20. Die Signalfäche verringert sich in CeFe-20 um 2%, in VCeFe-20 um 5%. Der prozentuale Anteil an reduziertem Fe^{3+} liegt in CeFe-20 niedriger als bei CeFe-05, da das Eisen in CeFe-20 in Agglomeraten vorliegt, wodurch prozentual weniger Eisenzentren an der Katalysatoroberfläche zugänglich sind, gezeigt durch die XPS-Messungen in Abschnitt 7.2.2. Die verstärkte Reduktion von Fe^{3+} in Vanadium-imprägnierten Katalysatoren deutet auf einen synergetischen Effekt der Metallionen hin. Im katalytischen Zyklus fungiert V^{5+} als Adsorptionszentrum, sowie durch den Wechsel zwischen V^{5+} und V^{4+} als Redoxpartner der Reaktanden, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Durch direkten Kontakt zwischen V^{5+} und Fe^{3+} wird die Reduktion zu V^{4+} gestört und eher eine Reduktion der Eisenspezies zu Fe^{2+} präferiert. Dies entspricht der H_2 -TPR, in der

gezeigt werden konnte, dass die Fe^{3+} Reduktion bei einer niedrigeren Temperatur erfolgt als die Reduktion von V^{5+} -Spezies.

7.3.3 OBERFLÄCHENEFFEKTE (*OPERANDO* DRIFTS)

Die Katalyse findet an der Oberfläche der Ceroxide statt, daher ist neben der Charakterisierung der Oberfläche auch die Identifikation der Adsorbate, und damit auch der Intermediate, hilfreich für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Die *operando* DRIFTS ist dafür gut geeignet, da methodisch bedingt eher Prozesse an der Oberfläche detektiert werden. Volumeneffekte werden weniger prominent abgebildet. Die Produktbildung kann mittels Massenspektrometrie beobachtet werden.

Für mechanistische Untersuchungen sind Transientenuntersuchungen von Vorteil, da die Reaktivität voradsorbierter Spezies untersucht werden kann. Dabei wurde die oxidativ vorbehandelte Probe bei 200°C zunächst einem reduktiven Feed aus 1000 ppm NH_3 in He und anschließend 1000 ppm NO und 2% O_2 in He ausgesetzt. In einem weiteren Experiment erfolgte zunächst die Dosierung von NO/O_2 und nachfolgend von NH_3 . Im dritten Experiment wurde der Katalysator dann dem vollen SCR-Feed aus 1000 ppm NH_3 , 1000 ppm NO und 2% O_2 in He für 45 min ausgesetzt.

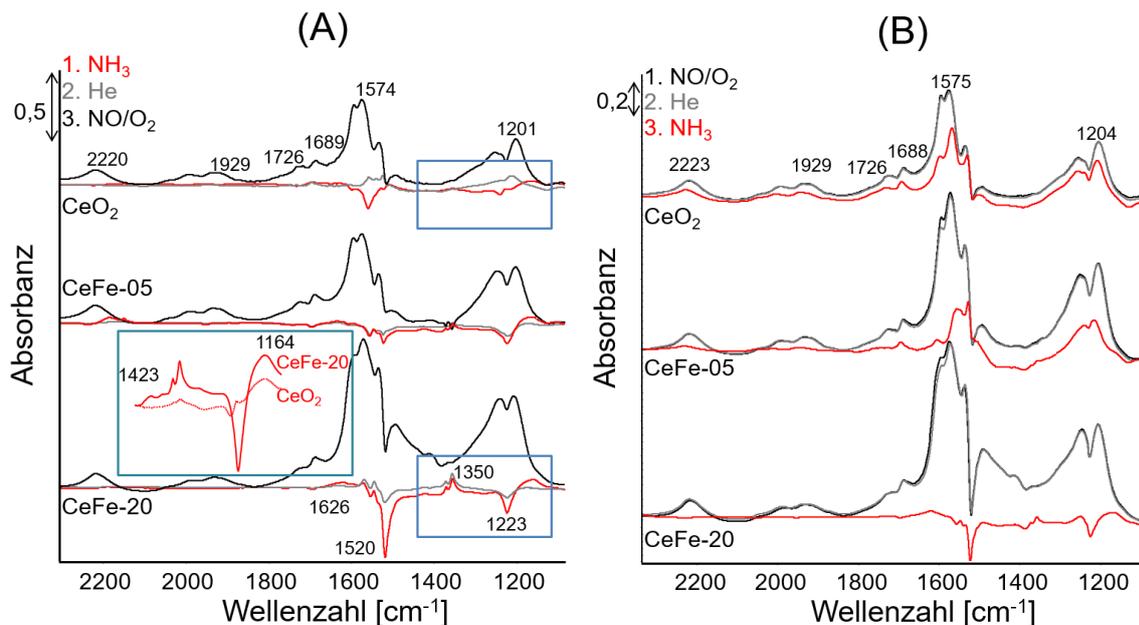


Abbildung 7.18: *Operando* DRIFTS Subtraktionsspektren der voroxidierten CeFe Träger in erst reduktivem Feed (1000 ppm NH_3/He), He Spülung und anschließend oxidativem Feed (1000 ppm NO , 2% O_2/He) (A) und inverser Expositionsreihenfolge (B). Grafik mit freundlicher Genehmigung reproduziert aus [162].

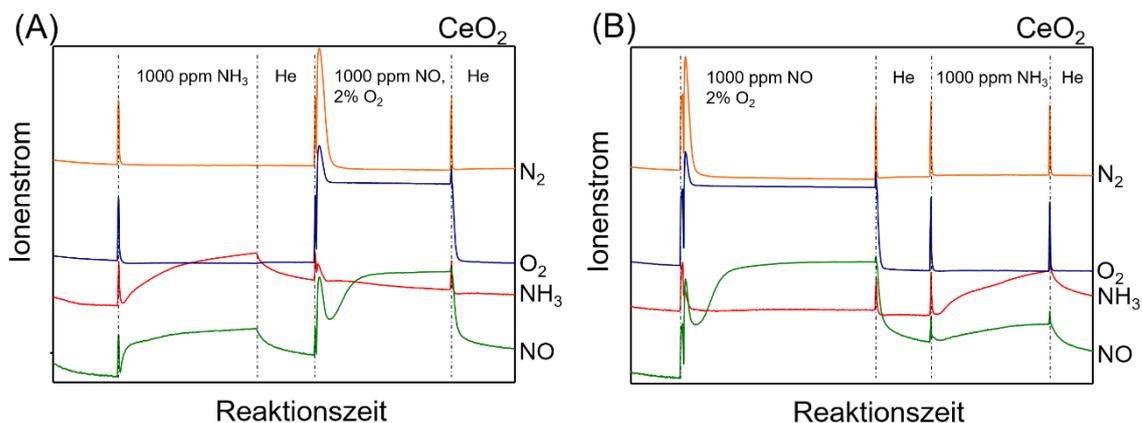


Abbildung 7.19: Massenspektren der operando DRIFTS Versuche von CeO_2 in erst reduktivem und anschließend oxidativem Feed (A) und inverser Expositionsreihenfolge (B).

Auf den Trägern CeO_2 , CeFe-05 und CeFe-20 führte die Dosierung von NH_3 zu den in Abbildung 7.18A gezeigten Subtraktionsspektren. Auffällig sind die negativen Banden bei 1520 und 1223 cm^{-1} . Sie entstehen durch die Reduktion von durch die Präparation noch enthaltenen Carbonaten zu Formiaten.^{179, 180} Die eindeutige Zuordnung erfolgt über entstehende Banden um 1350 cm^{-1} , welche der $\nu_s(\text{COO}^-)$ -Schwingung der Formiate entsprechen. Die dazugehörige ν_{as} Schwingung liegt um $1570\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$. Die Entstehung von Carbonaten während der Präparation ist typisch für eher basische Oxide. Zeitgleich entstehen Banden um 1162 und 1626 cm^{-1} . Diese können der Adsorption von NH_3 an Lewis-aziden Zentren zugeordnet werden,¹²⁰ sie können durch Spülen mit He leicht entfernt werden. Diese Adsorption von Ammoniak kann auch anhand der entsprechenden Massenspektren verfolgt werden, dargestellt in Abbildung 7.19A. Die Spur zum m/z -Verhältnis von 16, welches NH_3 zugeordnet wird, steigt langsam und nicht sprunghaft zu einem Gleichgewichtszustand an. Dies spricht für eine Adsorption, in der das Adsorbens langsam gesättigt wird, bis die maximale Konzentration von Ammoniak zum Massenspektrometer gelangt. Gleichzeitig steigt die Spur bei $m/z = 30$, welche NO repräsentiert. Dies impliziert eine partielle Oxidation des NH_3 . Das Eisen in CeFe-05 und CeFe-20 verstärkt Bildung von Carbonaten und deren Reduktion, aber gleichzeitig auch die Adsorption von NH_3 an sauren Zentren. Auf CeFe-20 konnte außerdem eine sehr schwache Bande bei 1423 cm^{-1} beobachtet werden, dargestellt im Einschub von Abbildung 7.18A. Sie entspricht der Adsorption von NH_3 an Brønsted-aziden Zentren.¹²⁰

Anschließende kombinierte Adsorption von NO/O_2 führt zur Bildung unterschiedlicher adsorbierter Stickoxide NO_y auf allen Trägern, CeO_2 , CeFe-05 und CeFe-20 (siehe Abbildung 7.18A). Den größten Anteil dieser NO_y -Adsorbate haben Nitrite und Nitrate mit breiten Banden um 1574 und 1201 cm^{-1} .^{1,23} Gleichzeitig entstehen M-NO ($1995\text{-}1929\text{ cm}^{-1}$), N_2O_4 (1726 und 1689 cm^{-1}) und NO^+ -Spezies (2220 cm^{-1}), welche alle stabil sind gegenüber Spülen mit He. Die NO_y -Spezies sind auf allen Trägern dieselben, dennoch führt das Eisen in den Trägern CeFe-05 und insbesondere bei CeFe-20 zu höheren Bandenintensitäten der entsprechenden Adsorbate. Die negativen Banden der reduzierten Carbonate sind nicht mehr sichtbar, gleichzeitig nimmt das Formiat-typische Signal bei 1350 cm^{-1} auf CeFe-20 ab. Das legt nahe, dass die Carbonate nur Spectator-Spezies sind und nicht direkt in die Reaktion eingreifen.

Wurde die voroxidierte Probe zuerst mit dem oxidativen Feed beschickt, so entstanden die gleichen NO_y -Adsorbate (siehe Abbildung 7.18B), wie sie oben beschrieben wurden. Hier ist der Einfluss von Eisen in CeFe-05 stärker sichtbar als im vorhergehenden Experiment; die Intensität der Nitratbanden ist deutlich stärker als auf CeO_2 . Mittels der Massenspur von NO kann dessen Adsorption verfolgt werden, sie ist in Abbildung 7.19B dargestellt. Reduktion der NO_y -Adsorbate mittels Ammoniak führt nach 45 min zu den in Abbildung 7.18B in Rot dargestellten Spektren. Auf CeO_2 nimmt die Intensität

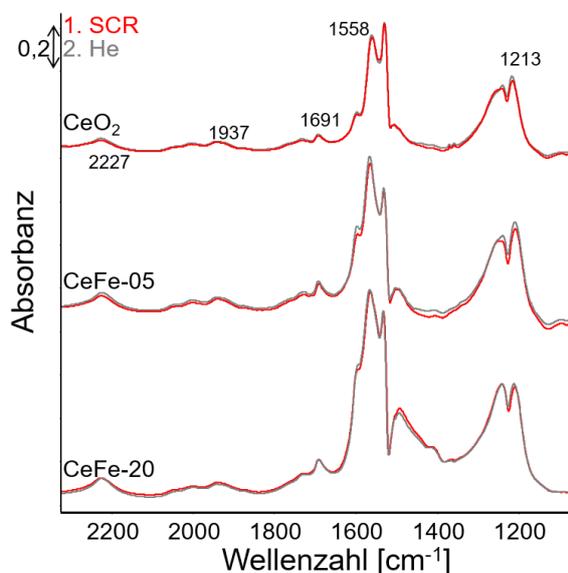


Abbildung 7.20: Operando DRIFTS Subtraktionsspektren von CeFe Trägern in vollem SCR-Feed (1000 ppm NH_3 , 1000 NO , 2% O_2/He) und He Spülung.

der für NO_y -Spezies typischen Banden leicht ab, während auf CeFe-05 dessen Intensität deutlich stärker abnimmt und auf CeFe-20 keine adsorbierten NO_y -Intermediate mehr sichtbar sind.

Der vollständige SCR-Feed führt auf allen Proben zur Bildung der bereits diskutierten NO_y -Adsorbate, dargestellt in Abbildung 7.20. Deren Bildung wird durch das Eisen in den Proben CeFe-05 und CeFe-20 verstärkt. Die NO_y -Adsorbate sind stabil adsorbiert, da sich die Bandenintensität durch Spülen

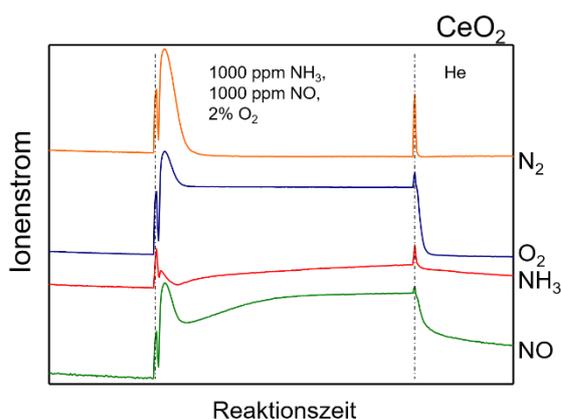


Abbildung 7.21: Massenspektren der *operando* DRIFTS Versuche von CeO_2 unter SCR-Feed.

mit He nicht ändert. Im MS kann die Adsorption von NO und NH_3 unter Reaktionsbedingungen verfolgt werden (vgl. Abbildung 7.21).

Vanadium-haltige Katalysatoren zeigen bei dem gleichen Experiment ein anderes Verhalten, da deren Eigenschaften vom Vanadium bestimmt werden. Die Adsorption von Ammoniak ist in Abbildung 7.22 dargestellt und

führt zu Banden bei 1193 und 1595 cm^{-1} , welche auf Lewis-aziden Zentren adsorbiertes Ammoniak entspricht,¹²⁰ und einer Bande bei 1419 cm^{-1} , die von Ammoniak adsorbiert an Brønsted-aziden Zentren resultiert.¹²⁰

Gleichzeitig entsteht eine negative Bande um 2050 cm^{-1} , welche zu den Obertönen der $\text{V}=\text{O}$ -Bande gehört. Die originale Bande nimmt über die Reaktionszeit ab, bildet also eine negative Bande im Subtraktionsspektrum aus. Bei Betrachtung der Originalbanden, dargestellt im Einschub in Abbildung 7.22, zeigt sich, dass durch den

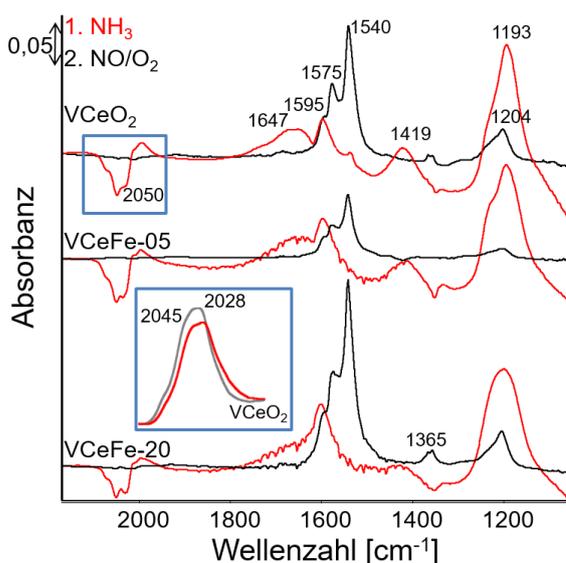


Abbildung 7.22: *Operando* DRIFTS Subtraktionsspektren der voroxidierten VCeFe Katalysatoren in erst reduktivem Feed ($1000\text{ ppm NH}_3/\text{He}$) und anschließend oxidativem Feed ($1000\text{ ppm NO}, 2\% \text{ O}_2/\text{He}$). $\text{V}=\text{O}$ -Originalbande von VCeO_2 nach Voroxidation (grau) und NH_3 -Feed (rot) im Einschub.

NH_3 -Feed die Bandenintensität abnimmt, während sich die Bandenposition zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschiebt. Die Abnahme der Bandenintensität und Rotverschiebung wird prinzipiell auf einen kombinierten Effekt von Besetzung der $\text{V}=\text{O}$ -Zentren und der partiellen Reduktion von $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ zurückgeführt, in diesem Fall kann jedoch die Reduktion von V^{5+} zu V^{4+} auf Basis der XANES-Messungen ausgeschlossen werden. Gleichzeitig zeigt sich, dass die $\text{V}=\text{O}$ -Bande aus mindestens zwei Beiträgen besteht, bei 2045 und 2028 cm^{-1} . Analog zu der

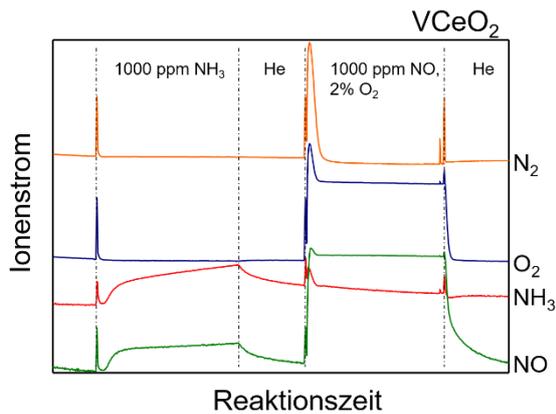


Abbildung 7.23: Massenspuren der *operando* DRIFTS Versuche von VCeO₂ in erst reduktivem und anschließend oxidativem Feed.

Aufspaltung der V=O-Bande in der Raman-Spektroskopie, kann hier davon ausgegangen werden, dass diese Aufspaltung auf die Existenz unterschiedlicher VO_x-Spezies zurückzuführen ist, die entweder einen verschiedenen Oligomerisierungsgrad aufweisen oder unterschiedlich stark mit dem Träger in Wechselwirkung treten.

Anschließende Oxidation durch kombinierten Feed aus NO/O₂ führt zu den schwarz dargestellten Spektren in Abbildung 7.22. Die in Bezug auf die Träger erwähnten Formiat-Spezies bleiben hier bestehen, und werden als inaktiv angesehen. Das adsorbierte Ammoniak wird durch NO/O₂ verbraucht, es bilden sich Banden um 1595-1540 cm⁻¹ aus, welche charakteristisch für Nitrato-Spezies sind. Im Gegensatz zu den Nitraten auf den V-freien Trägern, ist die Konzentration der Adsorbate wesentlich geringer. Eine Adsorption von NO kann anhand der Massenspur nicht verfolgt werden, siehe Abbildung 7.23. Damit kann diese Adsorption als nicht relevant für den Reaktionsmechanismus angesehen werden.

Die inverse Expositionsreihenfolge ist in Abbildung 7.24A dargestellt. Im NO/O₂-Feed bilden sich die beschriebenen Nitrato-Adsorbate, deren Intensität auf VCeFe-20 besonders hoch ist, während auf VCeFe-05 deutlich weniger Nitrate entstehen. Ihre Stabilität gegen Spülen mit He ist gering, sie können leicht entfernt werden. Trotz Bildung dieser Nitrates, kann die Adsorption von NO auch hier nicht im MS verfolgt werden, dargestellt in Abbildung 7.25A. Anschließendes Reduzieren durch NH₃ führt zur Adsorption desselben an Lewis- und Brønsted-aziden Zentren, erkennbar an den oben beschriebenen Banden bei 1595 und 1193 cm⁻¹, bzw. 1419 cm⁻¹ und der negativen V=O-Oberschwingung um 2050 cm⁻¹.

Adsorption des vollen SCR-Feeds führt zu den in Abbildung 7.24B dargestellten Spektren. Die Formiate führen zu den Banden bei 1358 und 1531 cm⁻¹. Zusätzlich entsteht auf VCeO₂ eine Bande bei 1450 cm⁻¹, welche von an Brønsted-aziden Zentren adsorbiertes NH₃ herrührt. Bemerkenswert ist die Bande bei 1612 cm⁻¹, welche durch Spülen mit He leicht entfernt werden kann. Sie kann adsorbiertem NO₂

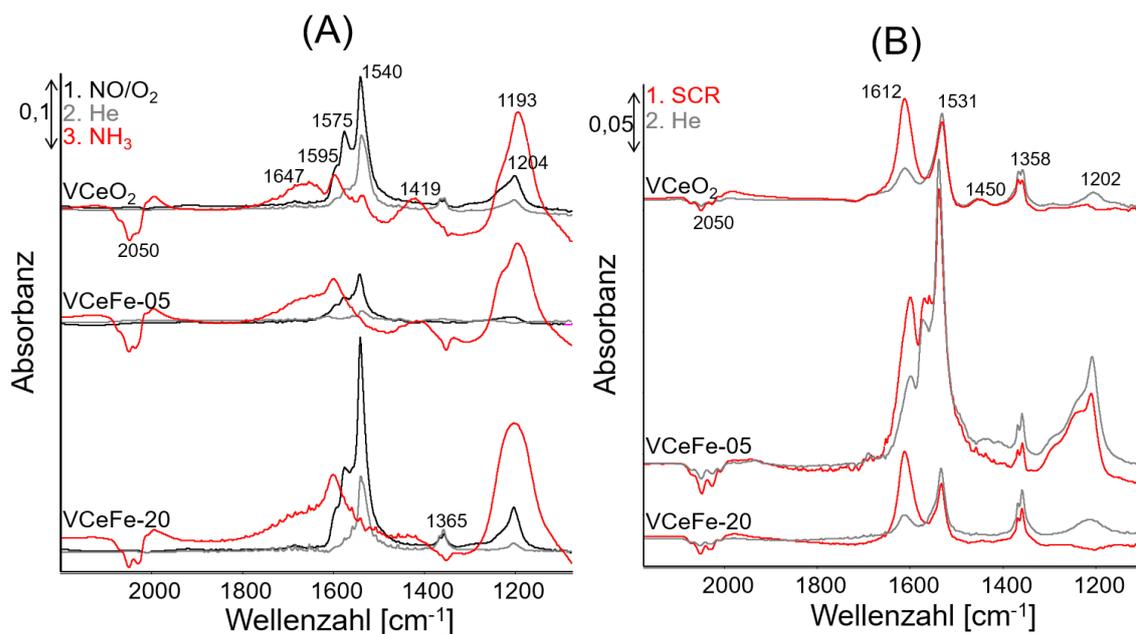


Abbildung 7.24: DRIFT Subtraktionsspektren von VCeFe Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen. Der reduktive NH₃-Feed bestand aus 1000 ppm NH₃/He für 45 min, der oxidative NO/O₂-Feed aus 1000 ppm NO, 2% O₂/He für 45 min und der volle SCR-Feed aus der Kombination aus beiden gleichzeitig für 45 min.

zugeordnet werden.¹²³ Die Banden um 1531 und 1202 cm^{-1} auf VCeFe-05 können zusätzlichen Nitraten zugeschrieben werden. Auf den beiden anderen untersuchten Proben VCeO₂ und VCeFe-20 entsteht durch Spülen mit He eine schwache Bande bei 1202 cm^{-1} , bedingt durch die Reaktion von NO₂ zum Nitrat. N₂-Bildung kann im MS nur in geringem Maße beobachtet werden (vgl. Abbildung 7.25B). Gleichzeitig fällt auf, dass nach Einleiten des vollen SCR-Feds, das Ammoniak adsorbiert wird, sichtbar an dessen graduellem Konzentrationsanstieg. Die Konzentration an NO nimmt langsam über die Zeit ab und bis es einen Gleichgewichtszustand erreicht. Unter Reaktionsbedingungen kann daher davon ausgegangen werden, dass die Adsorption von NO vernachlässigbar ist.

Transientenuntersuchungen der Cer-Eisen-Träger zeigten, dass Ammoniak sowohl auf Lewis-aziden Zentren, als auch auf Brønsted-aziden Zentren adsorbiert wird, während im Falle des reinen CeO₂ nur auf Lewis-aziden Zentren adsorbiertes Ammoniak gefunden werden konnte. Dieses Ammoniak kann mit NO zu N₂ reagieren. Kombinierte Adsorption von NO und O₂ führt zu NO_y-Spezies, welche durch NH₃ reduziert werden. Dieses Verhalten entspricht einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, welcher für diese Systeme allgemein akzeptiert ist.¹⁶ Eisen führt in diesem System zu einer höheren Intensität der NO_y-Spezies und beschleunigt dessen

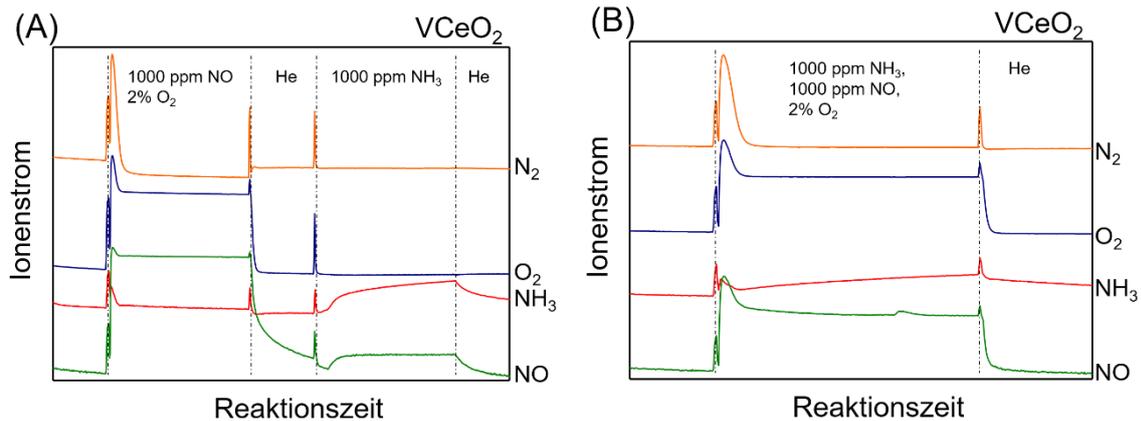


Abbildung 7.25: Massenspektren der *operando* DRIFTS Versuche von VCeO₂ unter erst oxidativem und anschließendem reduktivem Feed (A) sowie vollem SCR-Feed (B).

Reduktion durch NH₃. Dies kann die bessere katalytische Aktivität der eisenhaltigen Systeme erklären. Adsorbierte Carbonate fungieren als Spectator-Spezies und beeinflussen die katalytische Aktivität nicht.

V-imprägnierte Systeme zeigen eine Adsorption von NH₃ auf Lewis- und Brønsted-aziden Zentren. Die Intensität der entsprechenden Adsorptionsbanden korreliert jedoch nicht mit der katalytischen Aktivität. Es ist daher davon auszugehen, dass, in Übereinstimmung mit bestehender Literatur,²³ die Adsorption von NH₃ an sauren Zentren nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der NH₃-SCR von NO ist. Kombinierte Adsorption von NO und O₂ führt zu schwachen Signalen von Nitraten. Die Adsorption von NO kann jedoch nicht im MS verfolgt werden. Daher ist davon auszugehen, dass diese Adsorption eine Nebenreaktion ist und die beobachteten Nitrate keine Intermediate dieser Reaktion sind. In vollem SCR-Feed wird adsorbiertes NO₂ als Intermediat gefunden, welches allgemein als Zwischenprodukt dieser Reaktion angesehen wird.²⁶ Aufgrund dieser Messungen kann ein Eley-Rideal-Mechanismus bestätigt werden,^{23, 24} in dem nur das Ammoniak auf der Oberfläche adsorbiert wird und NO aus der Gasphase reagiert.

7.4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Ceroxid wurde mit Cobalt, Yttrium und Eisen mittels Kofällung dotiert. Die katalytische Austestung ergab, dass Cobalt als aktives Zentrum agiert und primär Ammoniak oxidiert. Yttrium hatte einen negativen Effekt auf die katalytische Aktivität der Träger, sowie der V-imprägnierten Systeme. Eisen konnte den NO_x-Umsatz des Cer-Eisen-Systems signifikant erhöhen, während Eisenzentren im Zusammenhang mit

V-Imprägnierung die Aktivität senkten. Um diese Interaktion erklären zu können wurden die Cer-Eisen-Systeme genauer charakterisiert.

Eine gründliche Charakterisierung ergab, dass bis zu einem Fe-Gehalt von 10 mol.-% von einer festen Lösung ausgegangen werden kann, in der Fe³⁺-Ionen die Gitterplätze von Ce⁴⁺ einnehmen (Raman und XRD). So wurden auch verstärkt Sauerstofffehlstellen mit steigendem Fe-Anteil festgestellt, was potenziell zu höherer Sauerstoffmobilität im Gitter führt (Raman). Diese Annahme wird weiter verstärkt durch die Zunahme der dynamischen Sauerstoffspeicherkapazität mit dem Fe-Gehalt (H₂-TPR). Ein Nachteil der festen Lösungen ist deren thermodynamische Instabilität. Thermische Alterung führte zur Migration der Fe-Zentren unter Ausbildung von FeO_x-Agglomeraten (XANES, EPR). Ein Eisengehalt von > 10 mol.-% führte zu Hämatit-Kristalliten, welche im Raman gefunden werden konnten, deren Größe jedoch unterhalb der Nachweisgrenze des XRD lag. Vanadium liegt dispers auf dem Träger verteilt vor, V₂O₅ oder CeVO₄-Kristallite konnten im XRD und Raman nicht gefunden werden. Die V=O-Bande im Raman spaltet in mehrere Beiträge auf, was nahelegt, dass unterschiedlich große Oligomere gleichzeitig vorliegen, wobei Monomere nicht ausgeschlossen werden können. Primär ankert die VO_x-Struktur auf Cer (XPS und TEM/EDX), wobei V-O-Fe-Bindungen an der Grenzfläche wahrscheinlich sind. Dennoch ist davon auszugehen, dass Fe-Dotierung zu einer Agglomerisierung der VO_x-Strukturen führt, wodurch weniger V-O-M-Bindungen (M = Ce; Fe) vorhanden sind, welche als besonders katalytisch aktiv beschrieben werden.¹³⁵

Für das V-freie System konnte ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nachgewiesen werden (DRIFTS), wie er aus der Literatur bekannt ist.¹⁶ Der positive Einfluss des Eisens auf die katalytische Aktivität scheint indirekt zu sein, da die beobachteten Intermediate auf CeO₂ und CeFe-xx die gleichen sind. Ein möglicher Einflussfaktor ist der Fe³⁺/Fe²⁺ Redoxzyklus, welcher im EPR beobachtet wurde. Durch diesen ist es möglich, dass Fe zur Sauerstoffmobilität und OSC beiträgt und so die Bildung der NO_y Intermediate und deren Reduktion durch NH₃ beschleunigt (DRIFTS).

Die katalytischen Eigenschaften der V-haltigen Proben werden von den VO_x-Strukturen bestimmt. Katalysatoren dieses Typs reagieren nach einem Eley-Rideal-Mechanismus, was hier bestätigt werden konnte (DRIFTS). Ammoniak adsorbiert auf der Katalysatoroberfläche an Lewis- und Brønsted-aziden Zentren und

kann im zweiten Reaktionsschritt mit NO zum Produkt reagieren. Eine kombinierte Adsorption von NO und Sauerstoff auf den VCeFe-Systemen führte zur Ausbildung von geringen Mengen von adsorbierten Nitraten (DRIFTS). Es ist allerdings davon auszugehen, dass diese auf freier Trägeroberfläche entstehen. Diese liegt vor, da weniger als 10 V/nm^2 an Vanadium-Atomen auf die Träger aufgebracht wurden und so keine vollständige Bedeckung des CeFe-Systems mit VO_x gegeben ist. Die katalytische Bedeutung dieser Nitrate auf der CeFe-Oberfläche ist jedoch vernachlässigbar, da die katalytischen Eigenschaften von den Vanadium-Zentren bestimmt werden.

Unter Reaktionsbedingungen konnte Vanadium nur in seinem höchsten Oxidationszustand +5 gefunden werden (EPR, XANES). Dies bedeutet, dass im Mittel V als V^{5+} vorliegt und der $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ Wechsel nicht detektierbar ist. Gleichzeitig fördert Vanadium die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} (EPR). Ein möglicher Desaktivierungsmechanismus des VCeFe-Systems ist daher, dass Fe^{3+} statt V^{5+} reduziert wird, und damit der katalytisch wichtige $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ -Zyklus gestört wird. Diese Annahme wird durch H_2 -TPR unterstützt, die zeigt, dass die Reduktion von $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ bei niedrigerer Temperatur abläuft als die von $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$.

Zusammenfassend ist der Effekt des Eisens auf den CeO_2 -Träger als unterstützend zu bezeichnen. Eisen fördert die Bildung von Sauerstofffehlstellen und so die Bildung von NO_y Intermediaten und dessen Reduktion durch NH_3 . In den $\text{V/Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ Systemen fördert Fe die Agglomerisierung der VO_x -Zentren und hindert gleichzeitig die Reduktion von V^{5+} durch präferierte Reduktion von Fe^{3+} und senkt so die katalytische Aktivität.

8 FESTE LÖSUNGEN VON CEROXIDEN MIT EISEN, ANTIMON UND BISMUT

In einer festen Lösung wird im Ceroxidgitter Ce^{4+} durch M^{3+} ersetzt, hier durch Fe^{3+} , Sb^{3+} und Bi^{3+} , so wurde ein System des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ erhalten, indem der Einfluss der Dotierungselemente auf das Redoxverhalten des Gesamtsystems untersucht werden sollte. Um die Bildung einer festen Lösung zu garantieren wurde der Dotierungsgrad dieser Systeme auf unter 5 mol.-% verringert, sowie die Fällung mit Ammoniak statt NaOH durchgeführt. Wie bereits im Abschnitt 2.3.2 beschrieben, unterscheiden sich die Ionenradien von Eisen und Antimon nur marginal (78 pm vs. 76 pm),⁸⁴ während sich deren Redoxverhalten fundamental unterscheidet. Bismut wurde ausgewählt, da das Bi^{3+} -Ion ähnlich groß ist wie das Ce^{3+} (117 pm vs. 114 pm) und damit diese Stelle im Gitter einfach besetzen können sollte, gleichzeitig ist Bi^{3+} unter den Reaktionsbedingungen nicht redoxaktiv. Die Dotierungsmengen liegen bei 1, 2 und 5 mol.-% und liegen so deutlich unter den vorher untersuchten.

8.1 KATALYTISCHE AUSPRÜFUNG

Eisendotierte Ceroxide des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ mit $x = 0,01$; 0,02 und 0,05 wurden mit und ohne Vanadium-Imprägnierung auf ihre katalytische Aktivität in der NH_3 -SCR von NO_x untersucht, die resultierenden NO_x - und NH_3 -Umsatzkurven sind in Abbildung 8.1 aufgetragen. Analog zu den im vorherigen Kapitel vorgestellten Ergebnissen zeigt auch hier Eisen einen positiven Effekt auf die Aktivität der einfachen Träger. Sowohl

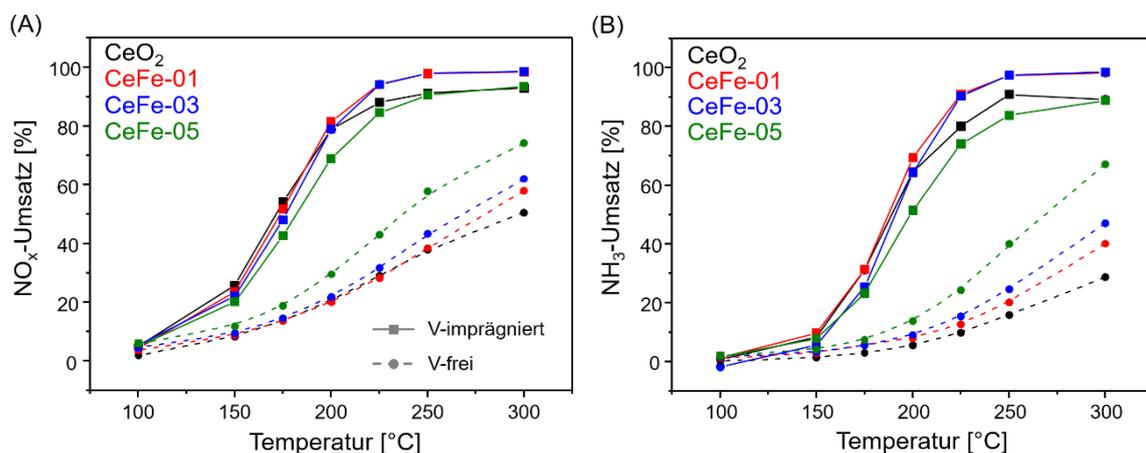


Abbildung 8.1: NO_x (A) und NH_3 -Umsatz (B) von Eisen-dotiertem CeO_2 mit und ohne Vanadium-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h^{-1} ; 1000 ppm NH_3 , 1000 ppm NO , 5% O_2/He).

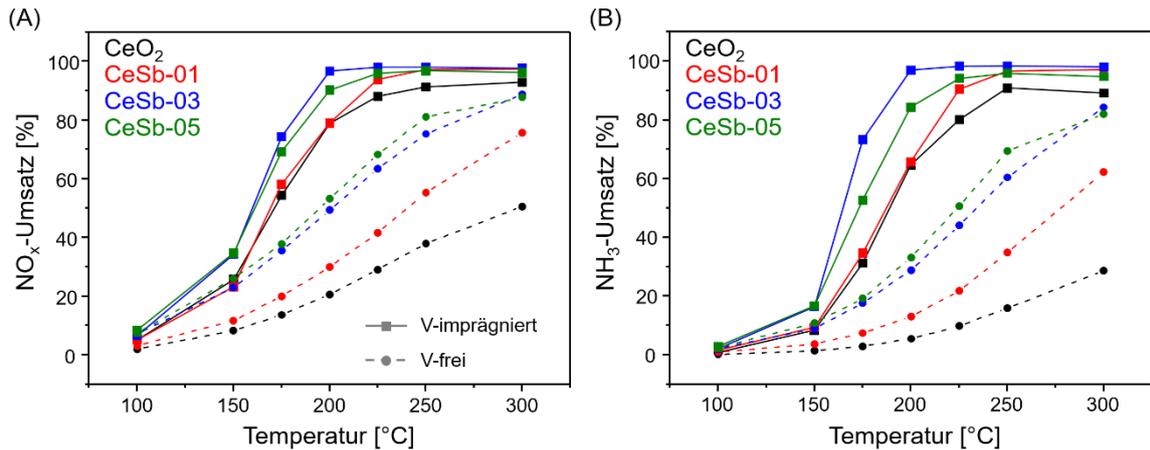


Abbildung 8.2: NO_x- (A) und NH₃-Umsatz (B) von Antimon-dotiertem CeO₂ mit und ohne Vanadium-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h⁻¹; 1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO, 5% O₂/He).

der NO_x-, als auch der NH₃-Umsatz steigen mit zunehmendem Fe-Gehalt. Gleichzeitig fördert das Eisen jedoch die Bildung von N₂O, im Fall von CeFe-05 liegt die Menge N₂O bei 18 ppm bei 300 °C, siehe Abbildung A in Anhang D. Wird die Probe mit Vanadium imprägniert, so bestimmt dieses die katalytische Aktivität der VCeFe-Systeme, indem Umsatz und Selektivität deutlich steigen. Somit verhalten sich die Proben analog zu den mit Natronlauge gefällten, welche im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurden. Dabei führt ein geringer Anteil an Eisen zu leicht erhöhtem NO_x- und NH₃-Umsatz bei 225 °C, während die Probe VCeFe-05 einen deutlich verringerten Umsatz im Vergleich zu VCeO₂ zeigt.

Antimon im Ceroxid erhöht sowohl den NH₃- als auch den NO_x-Umsatz deutlich, siehe Abbildung 8.2. Bei 300 °C wird an den Systemen CeSb-03 und CeSb-05 über 80% NO_x-Umsatz erreicht. Allerdings wird an CeSb-05 auch 44 ppm N₂O bei 300 °C

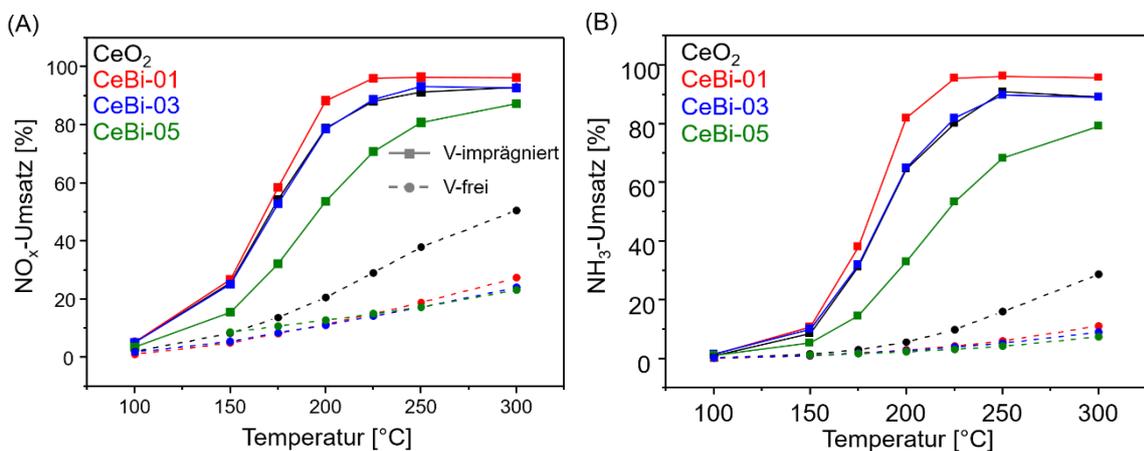


Abbildung 8.3: NO_x- (A) und NH₃-Umsatz (B) von Bismut-dotiertem CeO₂ mit und ohne Vanadium-Imprägnierung (GHSV = 70 000 h⁻¹; 1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO, 5% O₂/He).

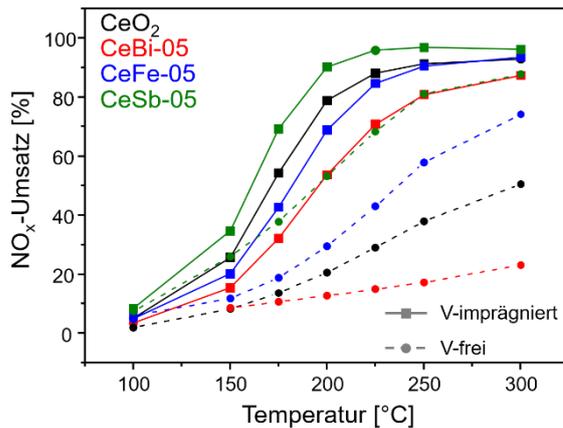


Abbildung 8.4: NO_x-Umsätze der CeM-05 und VCeM-05 Proben (M = Fe, Sb, Bi) im Vergleich.

gebildet (vgl. Abbildung B in Anhang D). Auch hier führt eine Vanadium-Imprägnierung zu höheren Umsätzen und unterdrückt die Bildung von N₂O, da hier vornehmlich Vanadium als aktives Zentrum agiert. Am aktivsten ist die Probe VCeSb-03 mit nahezu vollständigem NO_x-Umsatz bei 200 °C. Wird der Sb-Gehalt weiter erhöht, wie in VCeSb-05, sinkt der Umsatz wieder, auf

90% bei 200 °C.

Die katalytische Aktivität der Cer-Bismut-Proben ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Durch die Dotierung mit Bi³⁺ nimmt der Umsatz von NO_x und NH₃ an den CeBi-Trägern ab. N₂O konnte nicht gefunden werden. Bismut selbst ist kein aktives Zentrum, welches mit Vanadium konkurrieren würde, weshalb die Aktivität der VCeBi-Systeme vom Vanadium bestimmt wird. Die geringe Dotierung in der Probe VCeBi-01 führt zu leicht erhöhten Umsätzen, so wie es auch in der VCeFe-Probenreihe gefunden wurde. Eine höhere Dotierung wie bei VCeBi-03 und VCeBi-05 bewirkt eine geringere katalytische Aktivität.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sowohl Eisen- als auch Antimon-Dotierung eine Erhöhung der katalytischen Aktivität der CeM-Träger bewirken, während die Dotierung mit Bismut zu deutlich geringeren Umsätzen führt. Dies ist exemplarisch für die CeM-05 Systeme in Abbildung 8.4 gezeigt. Insbesondere die Antimon-Dotierung bewirkt eine deutliche Erhöhung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu unmodifiziertem CeO₂, wobei jedoch auch die unerwünschte Nebenreaktion zu N₂O abläuft. Die Aktivität der V-imprägnierten Proben wurde in allen Proben vom Vanadium dominiert. Während VCeFe und VCeBi bei sehr geringen Dotierungsmengen eine erhöhte Aktivität zeigten, ist dieser positive Effekt auf den NO_x-Umsatz bei VCeSb bei allen Dotierungsmengen zu beobachten.

8.2 CHARAKTERISIERUNG

8.2.1 EIGENSCHAFTEN DER VOLUMENPHASE

Um einen ersten Eindruck der Proben zu gewinnen wurden zunächst grundlegende Eigenschaften wie deren Zusammensetzung, Volumenstruktur und spezifische Oberfläche bestimmt. Dafür wurde ICP-OES, Raman-Spektroskopie, XRD und BET-Oberflächenmessung genutzt.

Tabelle 8.1: $M/(M+Ce)$ -Verhältnis aus ICP-OES, BET-Oberfläche und Gitterparameter a aus XRD der CeM-Träger.

Probe	$M/(M+Ce) \cdot 100$	BET-Oberfläche [m ² /g]	Gitterparameter a [Å]
CeO ₂	—	65,9	5,413 ^a
CeFe-01	0,87	97,3	5,401
CeFe-03	2,61	97,5	5,406
CeFe-05	4,35	106,9	5,400
CeBi-01	0,89	68,1	5,416
CeBi-03	2,67	72,1	5,415
CeBi-05	4,58	68,1	5,416
CeSb-01	1,14	87,61	5,412
CeSb-03	4,18	109,9	5,413
CeSb-05	6,37	114,1	5,413

^a NaOH-gefällte Probe

Die elementare Zusammensetzung der Volumenphase der jeweiligen Träger wurde mittels ICP-OES bestimmt und ist in Tabelle 8.1 angegeben. Der Wert $M/(M+Ce) \cdot 100$ entspricht dem Gehalt an Dotierungselement in Molprozent (mol.-%). Für die CeFe- und die CeBi-Probenreihen zeigt sich, dass die ermittelten Werte mit den erwarteten Werten hinreichend übereinstimmen. Die Abweichungen ergeben sich aus der Synthese und liegen innerhalb der erwarteten Fehlertoleranz. Für die CeSb-Probenreihe zeigt sich eine größere Abweichung. Die Probe CeSb-03 enthält 4,13 mol.-% Sb, während CeSb-05 6,37 mol.-% Antimon beinhaltet. Dies sind größere Abweichungen, welche auf einen systemischen Fehler in der Synthesemethode hinweisen. Für die Probenreihen CeFe und CeBi wurden die Nitrate $M(NO_3)_3$ als Quellen für das Dotierungselement genutzt, welche leicht in Wasser löslich sind. Da jedoch $Sb(NO_3)_3$ instabil ist, musste $Sb(\text{acetat})_3$ als Sb-Quelle genutzt werden, welches nur durch Komplexierung mit L-Weinsäure in Lösung gebracht werden konnte. Wird die Metallsalzlösung in die ammoniakalische Lösung getropft, ist davon

auszugehen, dass das Antimon als $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ausfällt, sodass das Tartrat frei wird und Ce^{4+} komplexiert. Daher ist die Fällung von Cer nicht mehr quantitativ, was wiederum das $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Ce})$ -Verhältnis verschiebt, wie hier beobachtet.

Die spezifische Oberfläche wurde mittels N_2 -Adsorption unter Verwendung der Brunauer-Emmett-Teller-Adsorptionsisobare bestimmt, siehe Abschnitt 5.1, und ist in Tabelle 8.1 für die untersuchten Proben angegeben. Die Dotierung führt unabhängig vom Dotierungselement zu höheren spezifischen Oberflächen, wobei dieser Effekt bei Sb- und Fe-Dotierung deutlich stärker ausgeprägt ist als bei Bi-Dotierung. Die leicht höhere katalytische Aktivität der mit nur 1 mol.-% Dotierungsion versetzten Proben VCeFe-01 und VCeBi-01 im Vergleich zum undotierten VCeO_2 könnte also auf die höhere Katalysatoroberfläche zurückzuführen sein.

In den Röntgendiffraktogrammen, welche in der Abbildung in Anhang E abgebildet sind, zeigen die Proben die Reflexe einer Fluoritstruktur, wie sie von einem Ceroxid-System erwartet werden (ICDD 00-034-0394). In keiner Probe konnten Reflexe von anderen Phasen als CeO_2 ermittelt werden. Der Gitterparameter a der Elementarzelle ist in Tabelle 8.1 aufgeführt. Im Vergleich zu undotiertem CeO_2 , zeigen die VCeFe-Proben eine Kontraktion der Elementarzelle, während VCeBi-Proben eine leichte Aufweitung zeigen. In den VCeSb-Proben hingegen scheint der Gitterparameter weniger auf den Einbau von kleinerem Sb^{3+} zu reagieren. Da hier

jedoch keine Sb_2O_3 -Reflexe gefunden wurden, wird zunächst von einer festen Lösung ausgegangen.

In Abbildung 8.5 sind die ex situ Raman Spektren der Fe-dotierten Träger abgebildet. Dabei dominiert die F_{2g} -Bande bei 463 cm^{-1} , auf die alle Spektren normiert wurden. Diese Bande entspricht der Ce-O-Schwingung im CeO_2 -System, in dem Ce^{4+} eine flächenzentrierte kubische Elementarzelle ausbildet und O^{2-} alle Tetraederlücken ausfüllt. Damit ist

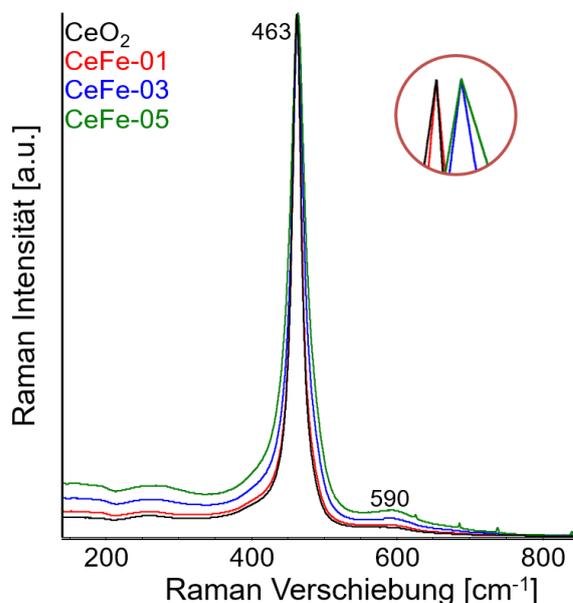


Abbildung 8.5: Raman-Spektren der Eisen-dotierten Ceroxide ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

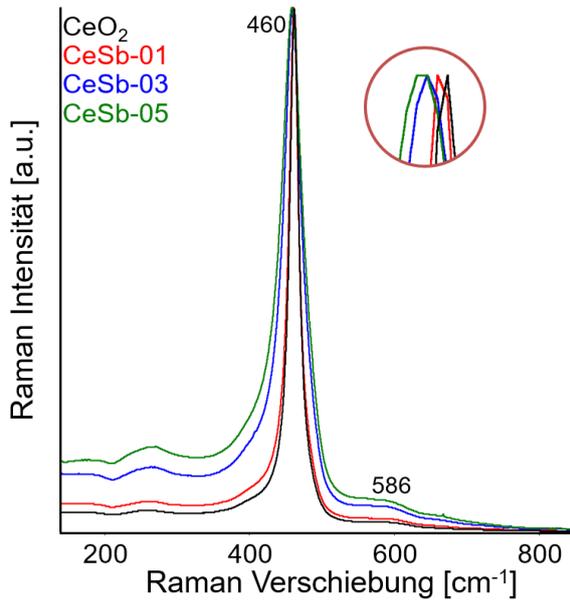


Abbildung 8.6: Raman-Spektren der Antimon-dotierten Ceroxide ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

zeigt die CeFe-Probenreihe keine kontinuierliche Verschiebung der Bande mit steigendem Fe-Gehalt. Zusätzlich zur Hauptbande ist eine Bande bei 590 cm^{-1} zu beobachten. Sie entspricht der Schwingung von Sauerstoff in direkter Umgebung zu M^{3+} ,^{128, 165, 182} und wird so den Sauerstofffehlstellen zugeordnet. Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Bandenintensität zu. Damit liegt die Interpretation nahe, dass durch den Einbau von Fe^{3+} Sauerstofffehlstellen zur Ladungskompensation entstehen. Es ist vom Einbau der Eisenionen in das Kristallsystem auszugehen. Andere Kristallite, wie Fe_2O_3 konnte nicht gefunden werden.

Die Spektren der Sb-dotierten Proben sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Die Hauptbande liegt bei 460 cm^{-1} und zeigt eine kontinuierliche Verbreiterung, sowie Rotverschiebung mit steigendem Dotierungsgrad. Wie mittels XRD gezeigt, hat die Dotierung mit Sb keinen sichtbaren Einfluss auf den Gitterparameter a . Daher lässt sich die Bandenverschiebung auf die Bildung von Sauerstofffehlstellen im Gitter zurückführen.¹⁸¹ Gleichzeitig steigt auch die Intensität der mit den Sauerstofffehlstellen assoziierte Bande bei 586 cm^{-1} mit steigendem Sb-Gehalt. Diese Fehlstellen müssten durch den Einbau der Sb^{3+} -Ionen entstehen, da auch hier keine separaten SbO_x -Phasen gefunden werden können. So gehen wir davon aus, dass eine feste Lösung vorliegt.

jedes Ce^{4+} von acht O^{2-} -Ionen umgeben und jedes O^{2-} von vier Ce^{4+} .¹²⁸ Mit steigendem Dotierungsgehalt verbreitert sich die Bande und zeigt eine Blauverschiebung. Die Verschiebung des F_{2g} -Signals wird durch zwei gegenläufige Faktoren bestimmt: *i*) Die Kontraktion des Kristallgitters führt zu einer Blauverschiebung der Bandenposition,¹⁶⁶ während *ii*) die Bildung von Sauerstofffehlstellen zu einer Rotverschiebung beiträgt.¹⁸¹ Da diese zwei Effekte gegenläufig sind,

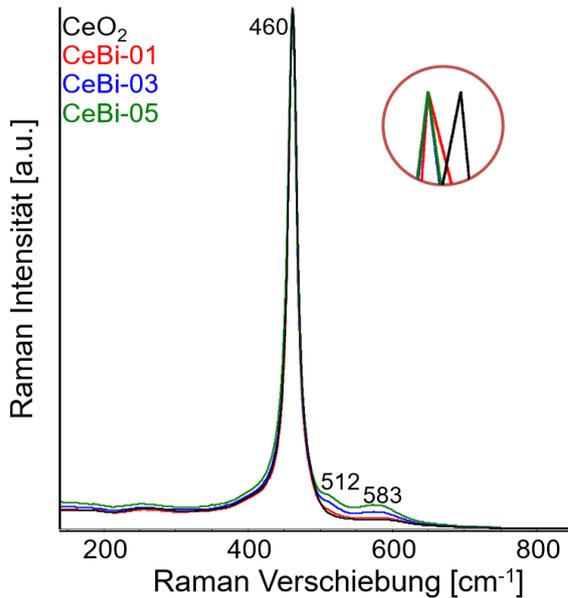


Abbildung 8.7: Raman-Spektren der Bismut-dotierten Cerioxide ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

Bei den CeBi-Proben verschiebt sich das Hauptsignal bei 460 cm^{-1} mit steigendem Dotierungsgrad kaum (vgl. Abbildung 8.7), obwohl der Gitterparameter a zunimmt und gleichzeitig Sauerstofffehlstellen entstehen, wie aus dem Anstieg der Signalintensität bei 583 cm^{-1} sichtbar ist. Ebenso verbreitert sich die Hauptbande mit zunehmendem Bi-Gehalt nicht. Zusätzlich zu den genannten Signalen ist hier ein weiterer Beitrag bei 512 cm^{-1} sichtbar, welcher mit dem Sauerstofffehlstellen-

signal zunimmt. Dieses Signal kann bisher jedoch nicht zugeordnet werden, es entspricht auch keinen Bi_2O_3 -typischen Banden. Diese können hier generell nicht gefunden werden.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass in den Fe-, Sb-, und Bi-dotierten Systemen feste Lösungen vorliegen. Der Einbau aller Dotierungselemente führte zur Bildung von Sauerstofffehlstellen. In den CeFe- und CeBi-Reihen liegt der tatsächliche Dotierungsgrad nah an dem theoretischen, während für die CeSb-Reihe ein höherer tatsächlicher Sb-Anteil gefunden wurde, was durch den Einsatz eines Komplexbildners während der Synthese begründet werden kann.

8.2.2 EIGENSCHAFTEN DER KATALYSATOROBERFLÄCHE

Die katalytisch aktiven Strukturen auf der Oberfläche wurden mittels *in situ* Raman- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Wie bereits in Abschnitt 5.6 vorgestellt, wurde auch hier die XPS zur Erfassung der Oberflächenzusammensetzung eingesetzt. Der Ce 3d-Bereich dieser Spektren ist in Abbildung 8.8 dargestellt, während der O 1s-, V 2p- und Sb 3d-Bereich in Abbildung 8.9 gezeigt werden. Exemplarisch wurden CeSb-05 und VCeSb-05 untersucht.

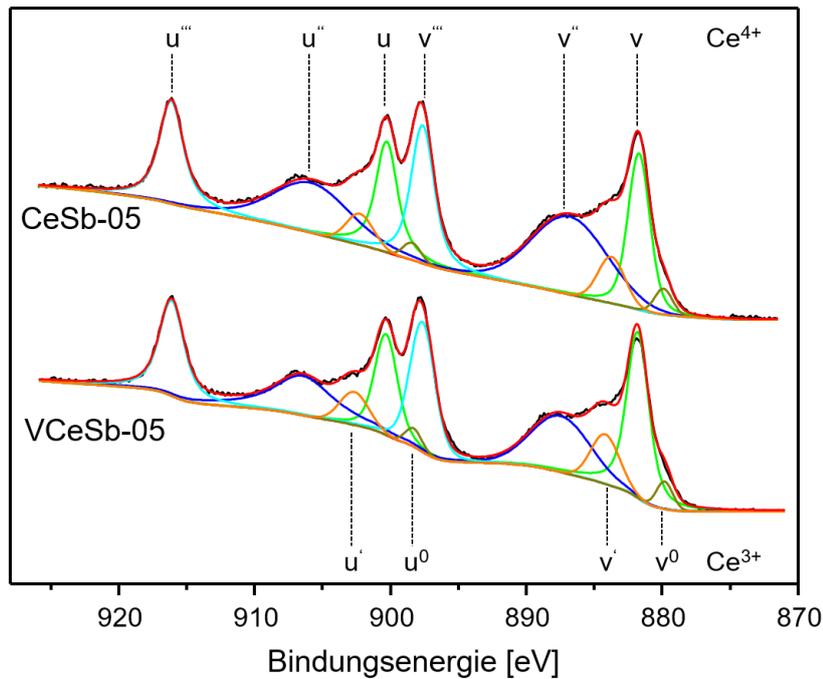


Abbildung 8.8: Ce 3d Bereich des XP Spektrums und Spektrenentfaltung der Proben CeSb-05 und VCeSb-05.

Das Ce 3d-Signal spaltet in fünf Dubletts auf, wie bereits in Abschnitt 5.6 ausgeführt. Ce^{4+} führt zu den Signalpaaren v/u , v''/u'' und v'''/u''' , während Ce^{3+} die Signalpaare v^0/u^0 und v'/u' hervorruft.¹⁵³ Die Spektrenentfaltung der Proben CeSb-05 und VCeSb-05 ist in Abbildung 8.8 dargestellt. Dabei ist ein zufriedenstellendes Ergebnis nur möglich, wenn ein signifikanter Teil Ce^{3+} angenommen wird. Allerdings ist eine Quantifizierung aufgrund der starken Überlagerung der Signale nicht möglich.

Der Bereich der Elemente O, Sb und V wird gemeinsam in Abbildung 8.9 dargestellt. Da diese Signale dicht beieinander liegen, müssen sie mit einem gemeinsamen Background gefittet werden. Ein breites Signal um 543,5 eV entstand durch Aufladungseffekte, welche durch die Verwendung einer Electron gun nicht ausgeglichen werden konnten.

Antimon erzeugt ein Dublett mit den Signalen bei 529,96 und 539,36 eV.^{183, 184} Die Spin-Bahn-Kopplung von $\Delta = 9,36$ eV, sowie die Peakposition zeigt, dass es sich hier um Sb^{3+} handelt.¹⁸⁵

Der Sauerstoff spaltet in zwei O 1s Signale auf welche als O_β bei 529,2 eV und O_α bei 530,66 eV bezeichnet werden.^{129, 186} O_β beschreibt den Gittersauerstoff, während O_α weniger ionischen Spezies wie adsorbierten Sauerstoff, oder -OH-Gruppen zugerechnet wird. Das Intensitätsverhältnis von $\text{O}_\beta/\text{O}_\alpha$ kann daher ein Maß für aktive

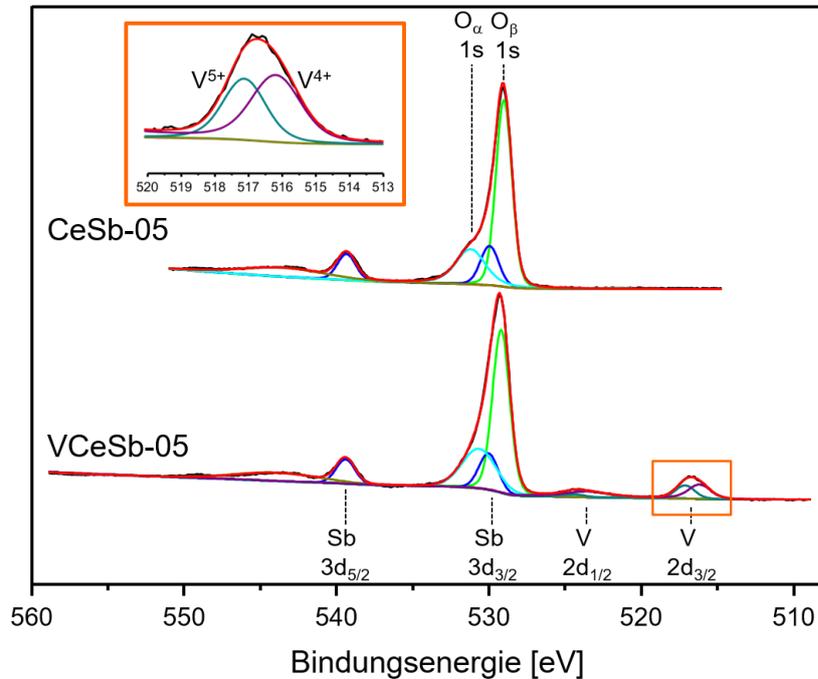


Abbildung 8.9: O 1s, V 2p und Sb 3d Bereich des XP Spektrums und Spektrentrennung von CeSb-05 und VCeSb-05.

Sauerstoffspezies behandelt werden. Für die Probe CeSb-05 liegt dieses Verhältnis bei 2,36, während es für CeO₂ bei 3,0 bestimmt wurde (vgl. Tabelle 7.2). Für VCeSb-05 liegt dieser Wert bei 1,76. Dotierung mit Sb, sowie Imprägnierung mit VO_x führen also zu einer Erhöhung des verfügbaren Oberflächensauerstoffs.

Vanadium führt zur Ausbildung von zwei Dubletts, da Vanadium als V⁴⁺ und V⁵⁺ vorliegt.¹⁸⁷ V⁵⁺ führt zum Dublett bei 517,13 und 524,48 eV, während die Signale von V⁴⁺ bei 516,19 und 523,54 eV liegen. Die Ermittlung des Verhältnisses der beiden Oxidationsstufen erfolgt über das V 2p_{3/2} Signal um 524 eV, da dieses isoliert liegt. Das V⁵⁺/V⁴⁺-Verhältnis ist mit 0,8 stark in Richtung V⁴⁺ verschoben, insbesondere im Vergleich mit den in Kapitel 7.2.2 beschriebenen VCeFe-Systemen. Bei der Interpretation dieses Wertes muss jedoch beachtet werden, dass beide Messungen an unterschiedlichen Geräten und unter verschiedenen Messbedingungen durchgeführt wurden, damit sie die Vergleichbarkeit zwischen den Messungen dieses Kapitels mit denen im vorhergehenden Kapitel nur eingeschränkt möglich. Das starke V⁴⁺-Signal der Proben könnte auch durch Autoreduktion im Ultrahochvakuum im Röntgenstrahl erzeugt worden sein.

Aus den erhaltenen Spektren kann ein Sb/(Sb+Ce)-Verhältnis errechnet werden. Für CeSb-05 liegt es bei 0,0568. Damit ist der Oberflächengehalt an Sb geringer als der

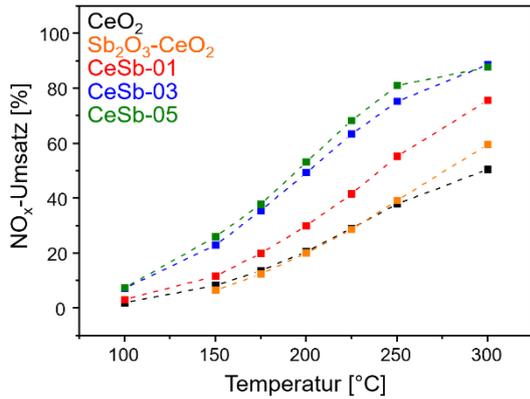


Abbildung 8.10: NO_x-Umsatz einer physikalischen Sb₂O₃-CeO₂ Mischung im Vergleich mit den Ce_{1-x}Sb_xO_{2-δ} Systemen (GHSV = 70 000 h⁻¹; 1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO, 5% O₂/He).

Gehalt im Volumen, ermittelt aus der ICP-OES (0,0637, vgl. Tabelle 8.1). Dies legt nahe, dass agglomerierte Antimonstrukturen und keine statistisch verteilten isolierten Antimonzentren auf der Katalysatoroberfläche vorliegen könnten. Durch die Beschichtung mit Vanadium steigt das Sb/(Sb+Ce)-Verhältnis auf 0,0753. Dies zeigt, dass Vanadium vorrangig auf Cer ankert und dadurch dieses

Element stärker bedeckt als das Antimon.

Um zu untersuchen, ob Antimonoxid selbst eine aktive Struktur auf Ceroxid ist, oder ob die Interaktion zwischen Ceroxid und der Antimondotierung die höhere katalytische Aktivität erklärt, wurde eine physikalische Mischung von Ceroxid mit Sb₂O₃ hergestellt und dessen katalytische Aktivität vermessen. Die erhaltene Aktivität im Vergleich mit den festen Lösungen aus Cer und Antimon sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Die physikalische Mischung Sb₂O₃-CeO₂ zeigt kaum höhere Umsätze als

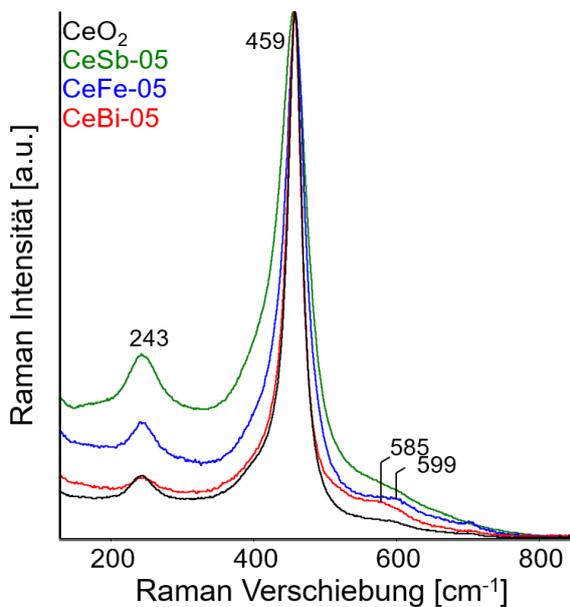


Abbildung 8.11: *In situ* Raman von dotiertem Ceroxid bei 300°C nach 1 h Behandlung in 5% O₂/He ($\lambda = 633$ nm).

unbehandeltes CeO₂; deshalb muss davon ausgegangen werden, dass der erhöhten Aktivität eine Interaktion zwischen Cer- und Antimon zugrunde liegt.

Für *in situ* Raman Messungen wurden die Träger des Typs CeM-05, sowie reines CeO₂ für 1 h bei 300°C in synthetischer Luft oxidiert. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Nach dem Ausheizen zeigen die Träger neben den bereits diskutierten Signalen bei 459 cm⁻¹ für die F_{2g} Bande und bei

Tabelle 8.2: Intensitätsverhältnis der Ce-O Bande zur F_{2g} -Bande im Raman in Abhängigkeit zum Dotierungselement.

	I_{243}/I_{459}
CeO ₂	0,044
CeBi-05	0,028
CeFe-05	0,060
CeSb-05	0,110

Intensitätsverhältnis von diesem Signal zu der dominanten Bande bei 459 cm⁻¹ genutzt werden. Dieses ist in Tabelle 8.2 für die Proben mit 5 mol.-% Dotierungsgrad zusammengefasst. Fe- und Sb-Dotierung führen zur Ausbildung von Sauerstofffehlstellen, sichtbar an der erhöhten Intensität der Bande bei 590 cm⁻¹, bei gleichzeitigem intensivem Ce-O Signal um 243 cm⁻¹. In Bi-dotierten Proben bilden sich ähnlich gut Sauerstofffehlstellen aus, wobei das Ce-O-Signal weniger intensiv ist als in undotiertem CeO₂. Die Ce-O-Strukturen sind Oberflächenstrukturen, welche unter *in situ* Bedingungen erzeugt werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Strukturen den verfügbaren Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche abbilden. Die Bandenintensität korreliert mit der erhöhten katalytischen Aktivität der Proben CeFe-05 und CeSb-05 und bildet auch die geringere katalytische Aktivität der

590 cm⁻¹ für die Sauerstofffehlstellen, ein zusätzliches Signal bei 243 cm⁻¹. Dieses zusätzliche Signal wird Ce-O-Schwingungen an der Oberfläche zugeordnet,¹²⁸ und kann damit als Indikator für aktive Oberflächensauerstoffspezies betrachtet werden. Um deren Anteil zu quantifizieren, kann das

Probe CeBi-05 ab.

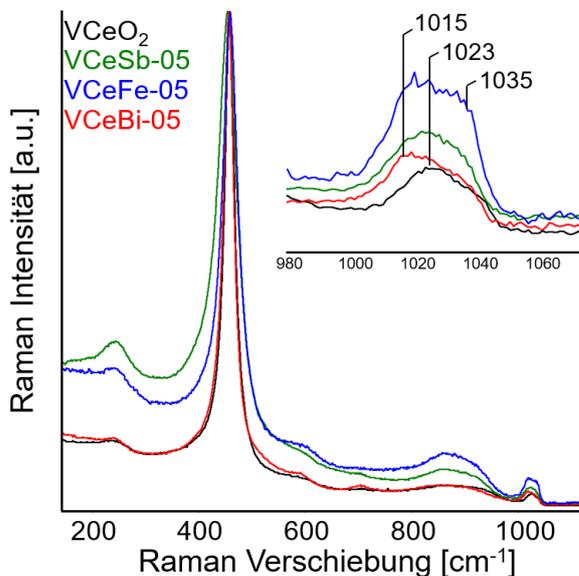


Abbildung 8.12: *In situ* Raman von V-impregnierten festen Lösungen bei 300 °C nach 1 h Behandlung in 5% O₂/He ($\lambda = 633$ nm).

Von den Vanadium-impregnierten Proben wurden exemplarisch VCeO₂, VCeBi-05, VCeFe-05 und VCeSb-05 mittels *in situ* Raman untersucht, deren Spektren sind in Abbildung 8.12 dargestellt. Durch die Oxidation in Sauerstoff werden adsorbiertes Wasser oder andere labile Adsorbate entfernt, sodass die Schwingungen der VO_x-Zentren sichtbar werden. Generell sind in den Spektren keine Signale von Cernadat (VCeO₄) oder V₂O₅

Kristalliten enthalten. Damit kann davon ausgegangen werden, dass Vanadium dispers auf der Trägeroberfläche verteilt vorliegt. Die Banden von Interesse liegen im Bereich zwischen 700 und 1000 cm^{-1} , wobei zwei Bereiche unterschieden werden können: *i*) zwischen 960 und 1050 cm^{-1} liegen die V=O-Schwingungsmodi der VO_x -Strukturen und *ii*) Schwingungen im Bereich 700-960 cm^{-1} entsprechen V-O-M-Bindungen.^{136, 137, 188} Dabei ist M entweder ein weiteres V-Zentrum, Cer oder das Dotierungsmetall aus dem Träger. Die Banden dieser verbrückenden Strukturen sind breit und damit schlecht aufgelöst, sie sollen hier nicht weiter interpretiert werden. Die V=O-Bande, hingegen, kann genauer untersucht werden. Der Bereich dieser Banden um 1000–1050 cm^{-1} ist in der Vergrößerung in Abbildung 8.12 eingefügt. In den vorliegenden Proben besteht diese Bande aus mehreren Beiträgen, welche der V=O-Schwingung entsprechen. Die Lage der V=O-Bande wird durch zwei Effekte maßgeblich beeinflusst: *i*) Agglomerisierung der VO_x -Zentren führt zu einer Blauverschiebung^{136, 137} und *ii*) der Träger auf dem die VO_x -Struktur verankert ist, kann Einfluss auf die Stärke der V=O-Bindung nehmen und damit Bandenverschiebung bewirken.¹⁴⁴ Auf undotiertem VCeO_2 liegt die V=O-Bande zwischen 1023 und 1038 cm^{-1} . Da hier keine anderen Metallzentren vorhanden sind, ist diese Aufspaltung auf unterschiedlich große Agglomerate zurückzuführen, wobei VO_4 -Monomere nicht ausgeschlossen werden können. Im Vergleich zur Probe VCeO_2 verschiebt sich das V=O-Signal der dotierten Proben VCeBi-05 zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies kann mit einem geringeren Oligomerisierungsgrad der Zentren, oder dessen Wechselwirkung mit dem Träger, zusammenhängen. Für VCeSb-05 verschiebt sich das V=O-Signal nur leicht im Vergleich zu VCeO_2 .

8.3 MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN MITTELS *OPERANDO* UND *IN SITU*

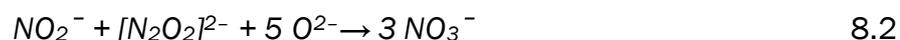
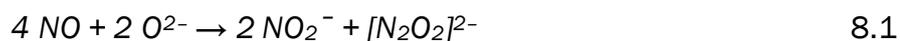
SPEKTROSKOPISCHER METHODEN

Die dotierten Träger und V-imprägnierten Systeme werden getrennt voneinander betrachtet, da sie sich fundamental in ihrem katalytischen Mechanismus unterscheiden (vgl. Abschnitt 2.4.1). Zur Aufklärung der Oberflächenintermediate wurde *operando* DRIFTS eingesetzt, die Bildung von V^{4+} konnte mittels *in situ* EPR verfolgt werden.

8.3.1 DOTIERTE CEROXID-TRÄGER

An den dotierten Trägern wurden nur *operando* DRIFTS durchgeführt, auf eine Untersuchung der CeFe-Proben durch *operando* EPR wurde in Hinblick auf Kapitel 7.3.2 verzichtet. Die anderen Proben CeBi und CeSb enthalten keine EPR-aktiven Spezies, weshalb auch dort keine EPR-Messungen notwendig waren. Mittels *operando* DRIFTS wurde die Adsorption von NO unter Ausschluss von Sauerstoff, sowie Transientenuntersuchungen durchgeführt.

NO-Adsorption wurde mittels DRIFTS verfolgt. NO adsorbiert auf der Oberfläche von Ceroxiden unter Bildung von NO_y-Adsorbaten,¹¹⁸ dessen Bildung ein potentiell geschwindigkeitsbestimmender Schritt im katalytischen Zyklus darstellt. Sie entstehen durch Oxidation des NO an der Katalysatoroberfläche unter Aufnahme des Gittersauerstoffs, wenn im Reaktionsfeed kein zusätzlicher Sauerstoff vorliegt. Dies ist möglich, da Ceroxid und seine festen Lösungen als Sauerstoffspeicher fungieren können. Die Bildung der NO_y-Adsorbate kann daher als Maß für die Oxidationsfähigkeit der festen Lösung angesehen werden. Die Reaktion kann mittels DRIFTS verfolgt werden. Sie verläuft in zwei Teilschritten: *i*) zunächst erfolgt eine Disproportionierung des Stickstoffmonoxides zu Nitrit und Hyponitrit und *ii*) anschließend erfolgt eine oxidative thermische Zersetzung zum Nitrat:^{124, 189}



In Abbildung 8.13 ist die Adsorption von NO unter Ausschluss von gasförmigem Sauerstoff auf Ceroxid über die Reaktionszeit aufgetragen. Unmittelbar nach Einleiten des NO entstehen zwei Banden bei 1156 und 1111 cm⁻¹. Erstere wurde in älteren Arbeiten adsorbierten Nitrosyl Anionen (NO⁻) zugeschrieben,¹²⁵ neuere Arbeiten ordnen diese jedoch, basierend auf Experimenten mit isotopenmarkiertem NO, symmetrischen Nitriten zu.^{124, 189} Diese entstehen durch Disproportionierung des NO, das Reduktionsprodukt dabei sind metastabile Hyponitrite ([N₂O₂]²⁻), zu erkennen an der Bande um 1111 cm⁻¹. Über die Reaktionszeit werden diese beiden Intermediate zu Nitraten oxidiert, welche über die Banden bei 1204 und 1566 cm⁻¹ identifiziert werden können.^{123, 124} Andere Stickoxide wie NO⁺ oder N₂O₄ sind zwar vorhanden, sichtbar an ihren charakteristischen Banden bei 2220 bzw. 1690 cm⁻¹,¹²³ deren Anteil ist jedoch gering.

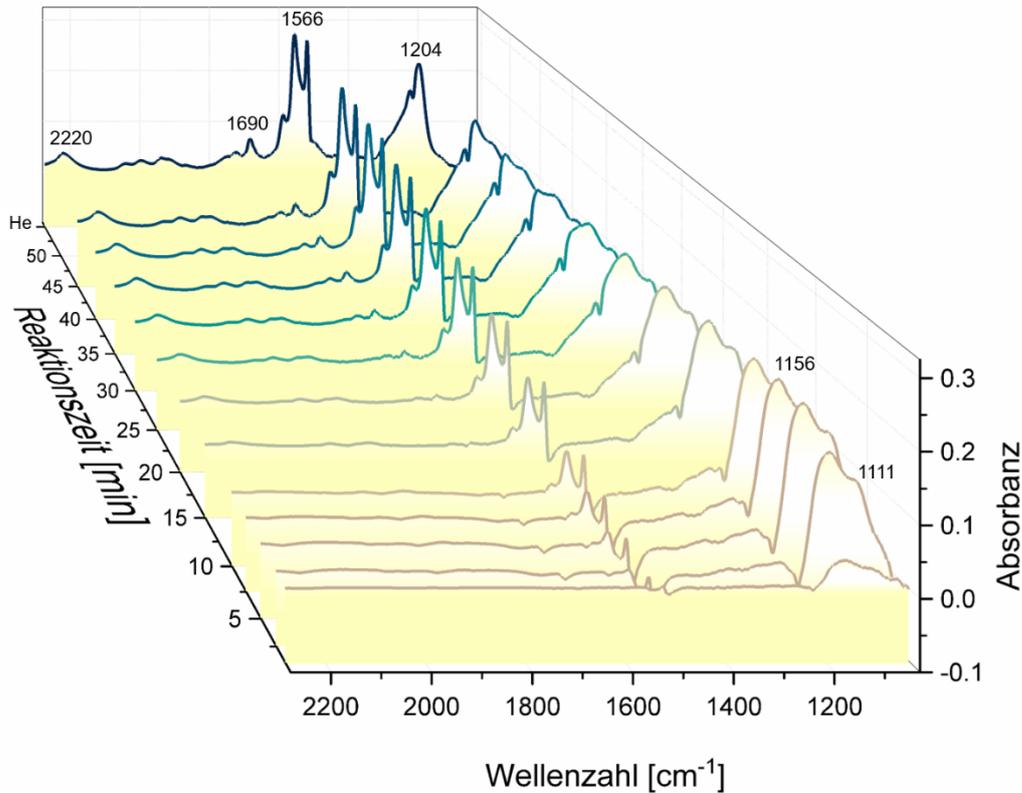


Abbildung 8.13: Zeitabhängige DRIFTS Messungen der NO Adsorption unter Ausschluss von Sauerstoff auf CeO₂ (1000 ppm NO/He, 200 °C).

Der Einfluss der Dotierungselemente auf den ersten Teilschritt, die Disproportionierung, kann über die NO₂⁻-Bande bei 1160 cm⁻¹ verfolgt werden. Die Intensität dieser Bande über die Reaktionszeit ist in Abbildung 8.14 aufgetragen. Alle Dotierungselemente, Sb, Bi und insbesondere Fe, begünstigen die Adsorption, sichtbar an der höheren Intensität der Bande. Das Maximum ist bei allen Proben nach etwa 7,5 min Reaktionszeit erreicht, wonach die Bandenintensität abnimmt, da die Intermediate zu Nitraten oxidiert werden. Hier zeigt sich, dass Fe- und

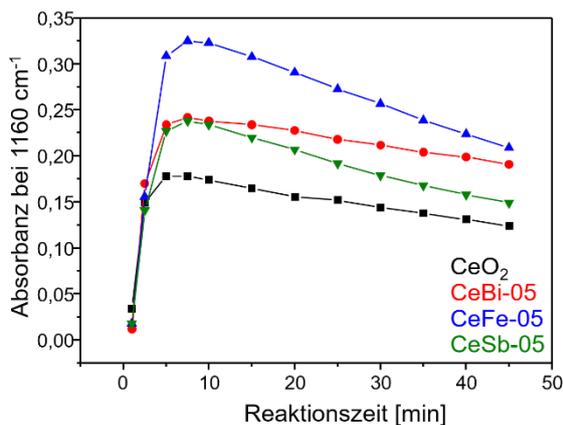


Abbildung 8.14: Verlauf der Intensität der Bande bei 1160 cm⁻¹.

Sb-Dotierung den Abbau des NO₂⁻ und Hyponitrites begünstigen, während CeBi-05 nur eine geringe Abnahme der Bande zeigt.

Die Bildung der Nitrates kann in der DRIFTS beobachtet werden indem die Nitrat-typischen Banden um 1566 und 1209 cm⁻¹ verfolgt werden, gezeigt in Abbildung 8.15. Nach 45 min im

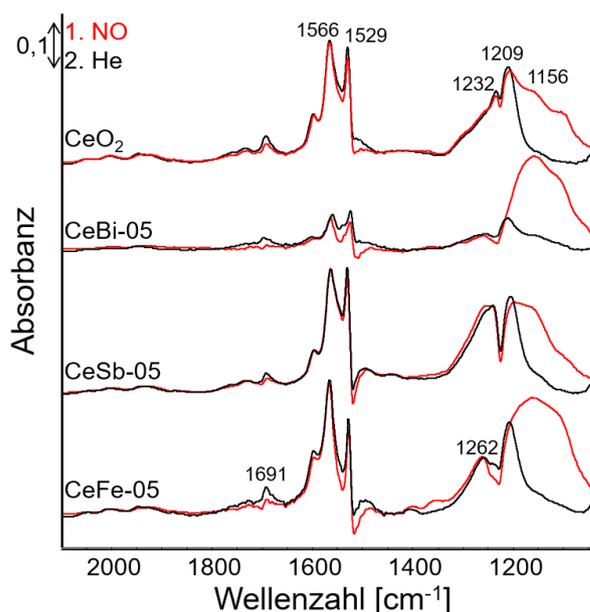


Abbildung 8.15: Operando DRIFT-Spektren der modifizierten Ceroxid-Träger nach 45 min NO-Adsorption (1000 ppm NO/He, 200 °C) und anschließendes Spülen mit He bei 200 °C.

NO-Feed können neben diesen Banden noch die Hyponitrit- und Nitrit-Banden um 1111 und 1156 cm^{-1} gefunden werden, welche nach dem Spülen mit He verschwinden, d.h. diese Spezies sind nur schwach adsorbiert. Zusätzlich kann eine weitere Bande um 1691 cm^{-1} identifiziert werden, welche N_2O_4 zugeordnet wird¹²³ und auch bei der kombinierten Adsorption von NO und O_2 auftrat (vgl. Abbildung 8.16A). Deren Intensität ist bei der O_2 -freien Adsorption deutlich geringer als im Versuch mit zusätzlichem Sauerstoff, was zeigt, dass hier die

Bildung der Nitrate durch den verfügbaren Sauerstoff begrenzt wird. Andere NO_y -Adsorbate wie NO^+ können hier nicht nachgewiesen werden, es werden vorrangig Nitrate gebildet. Die Nitratbanden sind breit, was für eine Aufspaltung aufgrund unterschiedlicher Koordinationen spricht. Hier kann von zweizählig und verbrückend koordiniertem NO_3^- ausgegangen werden.¹²³ Die Bildung der Nitrate wird stark vom Dotierungselement beeinflusst und korreliert mit den verfügbaren Sauerstoffspezies, welche bereits mittels *in situ* Raman und XPS beschreiben werden konnten. CeBi-05 als Probe mit dem geringsten Anteil an verfügbaren Sauerstoffspezies, bildet kaum Nitratbanden aus, während die Proben CeFe-05 und CeSb-05, welche mehr verfügbaren Oberflächensauerstoff aufweisen, stärkere Nitratbanden ausbilden als undotiertes CeO_2 .

Transientenuntersuchungen in der operando DRIFTS können Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche abbilden. Dabei kann die Reaktivität von voradsorbierten Spezies mit dem Reaktionspartner verfolgt werden, indem zunächst NO und O_2 adsorbiert und anschließend die entstandenen Adsorbate durch Ammoniak reduziert werden. Die inverse Reaktionsreihenfolge wurde ebenfalls durchgeführt, wird hier allerdings nicht besprochen, da vorhandene adsorbierte Spezies auf der Oberfläche der festen Lösungen zu intensiven Negativbanden in den Subtraktionsspektren führen und so eine Analyse der NH_3 -Adsorption nicht möglich ist (vgl. Anhang F).

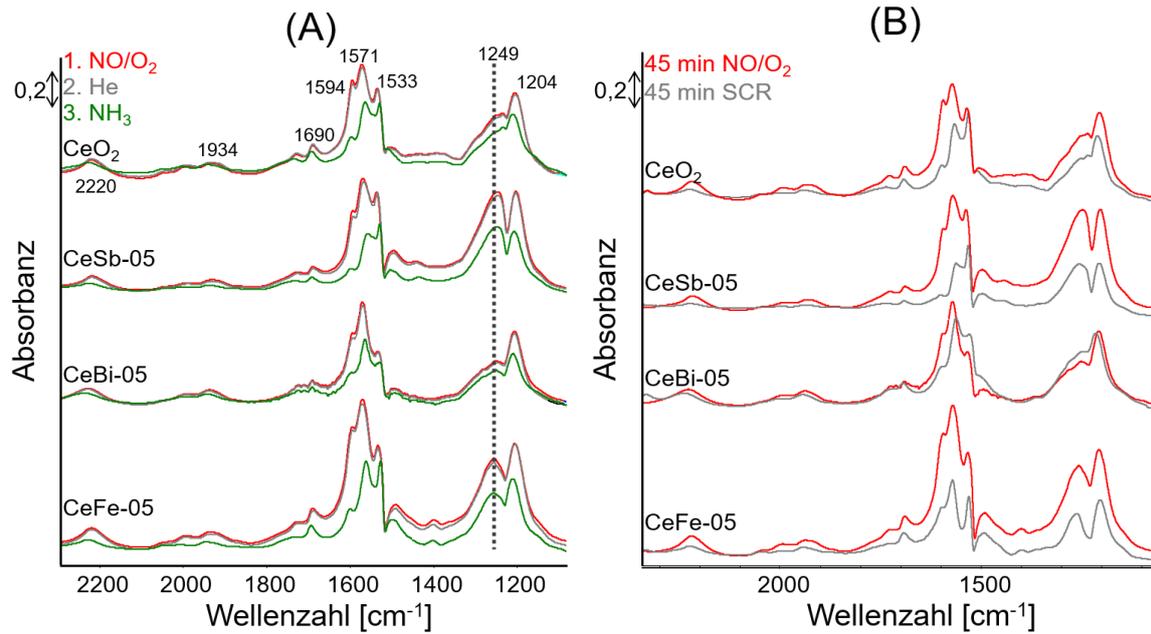


Abbildung 8.16: Operando DRIFTS Spektren der CeM Träger (M = Fe, Bi, Sb) und CeO₂ bei 200 °C in 1000 ppm NO, 2% O₂/He, anschließendem Spülen mit He und nachfolgend 1000 ppm NH₃/He (A), sowie in vollständigem SCR-Feed (1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO, 2% O₂/He) im Vergleich mit kombinierter Adsorption von NO und O₂ (B).

Die kombinierte Adsorption von NO und O₂ auf den CeM-05-Proben führt zu intensiven Banden von adsorbierten Stickoxiden unterschiedlicher Oxidationsstufen, die Subtraktionsspektren sind in Abbildung 8.16A dargestellt. Intensive Banden um 1571 und 1204 cm⁻¹ können adsorbierten Nitraten unterschiedlicher Koordination, insbesondere einzähnig koordinierender und chelatisierender Nitrate, zugeordnet werden.^{123, 190, 191} Gleichzeitig können andere Stickoxide anhand ihrer charakteristischen Banden identifiziert werden: um 1690 cm⁻¹ liegen N₂O₄-Spezies, um 1934 cm⁻¹ M-NO Banden und bei 2220 cm⁻¹ können NO⁺ Ionen nachgewiesen werden.¹²³ Die adsorbierten Stickoxide können als NO_y zusammengefasst werden. Sie entsprechen denen der Adsorption von NO unter Sauerstoffausschluss, jedoch führt O₂ im Feed zu deutlich intensiveren Banden, welche stabil gegen Spülen mit He sind. Die Adsorption von NO im kombinierten NO/O₂-Feed kann auch in den Massespuren verfolgt werden (vgl. Abbildung 8.17A). Die adsorbierten Spezies können in einem zweiten Reaktionsschritt durch NH₃ reduziert werden. Dadurch nehmen deren Bandenintensitäten in der DRIFTS kontinuierlich ab (vgl. Abbildung 8.16A). Nach 45 min Reaktionszeit sind jedoch bei allen Proben noch restliche NO_y-Adsorbate vorhanden.

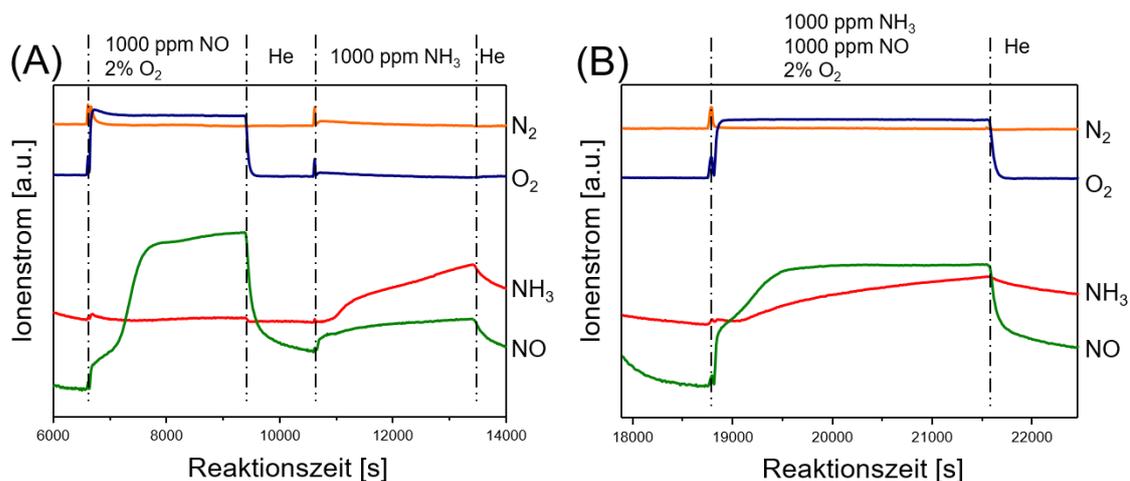


Abbildung 8.17: Beispielhafte Massenspektren der *operando* DRIFTS Versuche von CeO_2 in erst oxidativem und anschließend reduktivem Feed (A) und in vollem SCR-Feed (B).

Der Einfluss der Dotierungsmetalle zeigt sich in der unterschiedlichen Intensität der Banden der NO_y -Adsorbate nach NO/O_2 -Behandlung und deren Reduktion mit NH_3 . Durch Bi-Dotierung ist die Bildung von NO_y gehindert, während insbesondere Fe dessen Bildung begünstigt. Anschließende Reduktion mit NH_3 führt zur Reduktion der NO_y -Adsorbate. Auf keiner Probe können die Adsorbate innerhalb von 45 min komplett reduziert werden. Der stärkere Effekt wird bei Dotierung mit Fe und Sb beobachtet, während Bi-Dotierung den Prozess eher hindert.

Die Reduktion der Nitrats kann an der Intensitätsabnahme der Bande um 1249 cm^{-1} verfolgt werden, dieser Verlauf der Bande ist in Abbildung 8.18 aufgetragen. Die Bande um 1249 cm^{-1} wurde gewählt, da sie den adsorbierten Nitraten entspricht, welche als wichtiges Intermediat fungieren. Sie ist wenig überlagert durch andere Banden und zeigt in allen Proben eine kontinuierliche Intensitätsabnahme. Es zeigt

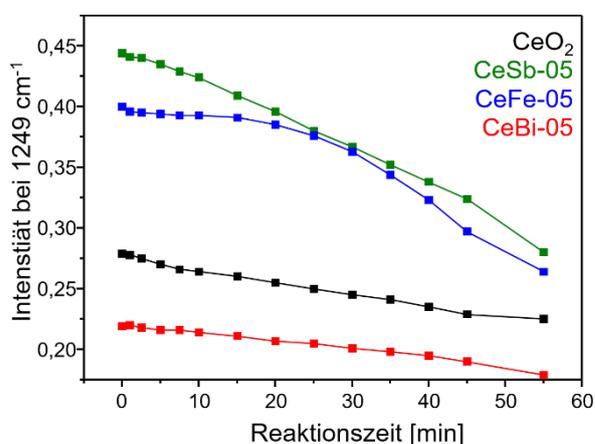


Abbildung 8.18: Intensitätsabnahme in der DRIFTS der Bande bei 1249 cm^{-1} der adsorbierten Nitrats auf den CeM-05 Proben bei NH_3 -Behandlung.

sich für CeO_2 , CeSb-05 und CeBi-05 ein linearer Verlauf der Kurve, während CeFe-05 einen nichtlinearen Verlauf zeigt. Dies impliziert, dass auf CeO_2 , CeSb-05 und CeBi-05 ein ähnliches aktives Zentrum vorliegt. Im Falle von CeFe-05 liegt jedoch die Vermutung nahe, dass ein weiteres aktives Zentrum Form der Fe-Zentren vorliegt, sodass der $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Wechsel

an der Reaktion beteiligt ist. Weiterhin zeigt sich, dass die Intensitätsabnahme durch Sb-Dotierung verstärkt, durch Bi-Dotierung allerdings kaum beeinflusst wird.

In vollem SCR Feed werden sowohl NO also auch NH₃ adsorbiert, was in den Massespuren verfolgt werden kann (vgl. Abbildung 8.17B). Gleichzeitig kann in der DRIFTS nur die Bildung der NO_y-Spezies beobachtet werden, dargestellt in Abbildung 8.16B. Die Konzentration der NO_y-Spezies, gemessen an deren Bandenintensität, im SCR-Feed ist für die Proben CeO₂, CeSb-05 und CeFe-05 deutlich geringer als in kombinierter Adsorption von NO und O₂, während die Bandenintensität der NO_y-Adsorbate auf CeBi-05 in beiden Feeds etwa gleich groß ist. Im Gleichgewichtszustand kann somit davon ausgegangen werden, dass die Nitrate auf den katalytisch aktiven Proben mit Fe- und Sb-Dotierung schnell mit zur Verfügung stehendem Ammoniak abreagieren.

Schlussfolgerungen Für die Systeme des Typs Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Fe, Sb, Bi) wurde die Adsorption von NO mit und ohne Sauerstoff mittels DRIFTS verfolgt. Dabei konnte gezeigt werden, dass NO als NO_y-Spezies auf dem Träger adsorbiert. Diese Adsorbate konnten durch Ammoniak reduziert werden. Eine Adsorption von NH₃ allein konnte aufgrund von negativen Banden im Subtraktionsspektrum nicht verfolgt werden. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass NH₃ adsorbiert, da die Massespur des NH₃ allmählich ansteigt (vgl. Abbildung 8.17B). Im Zusammenhang mit den in Kapitel 7.3.3 dargestellten Ergebnissen und der Literatur¹⁶ muss also von einer Adsorption an sauren Zentren des Systems ausgegangen werden. Somit ergibt sich für die Systeme Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Fe, Sb, Bi) ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Der Einfluss der Dotierungselemente konnte in zwei Zwischenschritten der Reaktion nachgewiesen werden: *i*) der Bildung der NO_y-Adsorbate und *ii*) der Reduktion dieser Intermediate. Beide Schritte werden durch Fe- und Sb-Dotierung begünstigt, während Bi-Dotierung die Bildung von NO_y hindert und dessen Reduktion nur wenig beeinflusst.

8.3.2 VANADIUM-IMPRÄGNIERTE SYSTEME

DRIFTS ermöglicht die Beschreibung von Oberflächenintermediaten, insbesondere, da Vanadium die Oberflächenstruktur fundamental verändert. Es dominiert als aktives Zentrum katalytischen Eigenschaften des Systems, die Dotierungselemente haben einen indirekten Einfluss auf die katalytische Aktivität.

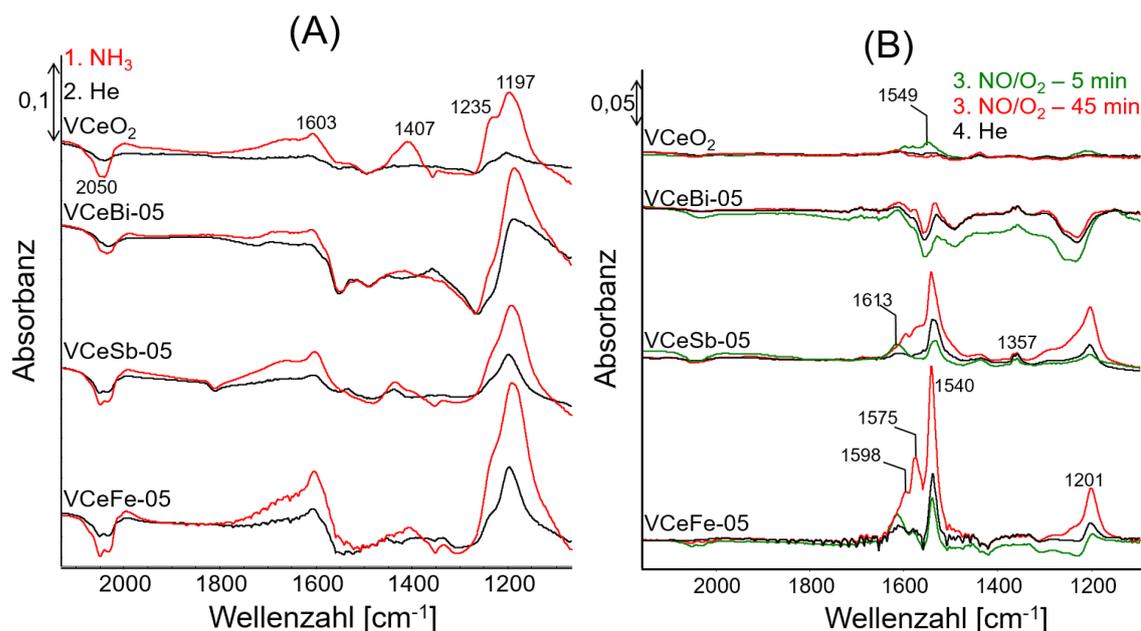


Abbildung 8.19: Operando DRIFTS Spektren der VCeM Proben (M = Fe, Bi, Sb) und VCeO₂ in 1000 ppm NH₃/He (A) und anschließend 1000 ppm NO, 2% O₂/He (B) bei 200 °C.

Imprägnierung mit Vanadium führt saure Zentren in das Katalysatorsystem ein, wie durch die Adsorption von NH₃ gezeigt werden kann. In Abbildung 8.19A sind die entsprechenden Adsorptionsspektren der V-haltigen Katalysatoren abgebildet. Das Ammoniak adsorbiert an Brønsted- und Lewis-sauren Zentren. Das durch Brønsted-azide Zentren gebildete NH₄⁺ kann anhand der Bande bei 1407 cm⁻¹ auf VCeO₂ identifiziert werden.¹²⁰ Auf Lewis-aziden Zentren adsorbiertes Ammoniak kann mittels der $\delta_s(\text{NH}_3)$ (1280-1150 cm⁻¹) und $\delta_{as}(\text{NH}_3)$ Frequenzen (~1610 cm⁻¹) des adsorbierten Ammoniaks verfolgt werden.¹²⁰ Durch die Dotierung mit Fe, Sb und Bi werden Lewis-azide Zentren generiert, wobei deren Stärke im Vergleich zu reinem

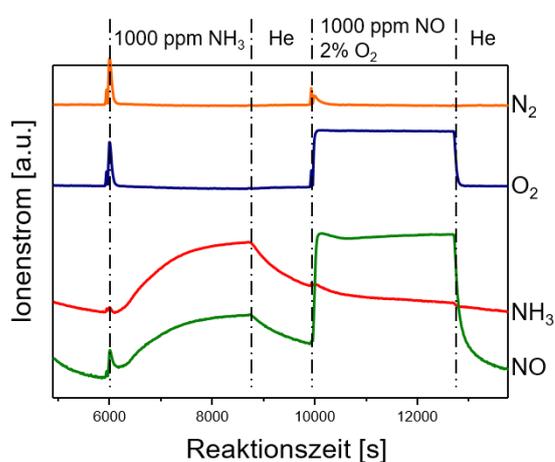


Abbildung 8.20: Massenspuren der operando DRIFTS-Versuche von VCeFe-05 in erst NH₃- und anschließendem NO/O₂-Feed.

VCeO₂ zunimmt, da das NH₃ auf diesen Zentren nicht vollständig durch He-Spülung entfernt werden kann. Gleichzeitig nimmt die Brønsted-Acidität durch Einführen der Dotierungselemente ab.

Zusätzlich zu den Banden des adsorbierten Ammoniaks findet sich in den Subtraktionsspektren ein negatives Signal bei 2050 cm⁻¹. Dies entspricht

der V=O-Oberschwingung und zeigt, dass diese V=O-Bindung in die Adsorption von NH_3 involviert ist. Die V=O-Strukturen werden durch das Ammoniak besetzt, weshalb die Intensität der Originalbande abnimmt und im Subtraktionsspektrum das negative Signal entsteht. Bei Betrachtung der Originalbanden (siehe Anhang G) fällt auf, dass die Bande, analog zu den Banden in den Raman-Spektren, aus mindestens zwei Beiträgen besteht. Der Grund für diese Aufspaltung ist nicht eindeutig und könnte auf verschiedene Effekte, wie bereits in Kapitel 8.2.2 anhand der Raman-Spektren erläutert, zurückgeführt werden. Insbesondere die Agglomeration der VO_x -Zentren und deren Wechselwirkung mit dem Träger sind hier zu nennen.

Anschließendes Adsorbieren von NO und O_2 , dargestellt in Abbildung 8.19B, führt zur Abreaktion des adsorbierten Ammoniaks unter Bildung von N_2 , sichtbar in dem leicht erhöhten N_2 -Signal der Massenspur nach Einleiten des NO/O_2 -Feeds in Abbildung 8.20. Gleichzeitig zeigt die MS Spur von NO auch nur eine geringe Adsorption. Auf VCeO_2 bilden sich nach 5 min Reaktionszeit schwache, diffuse Banden bei 1549 und 1207 cm^{-1} , welche im Laufe der Reaktion wieder verschwinden. Diese Banden können als Nitrate identifiziert werden,¹²³ welche als Intermediat der NH_3 -SCR von NO auftreten. Auf dem Katalysator VCeO_2 konnten keine weiteren Spezies gefunden werden.

Die Reaktion des adsorbierten Ammoniaks führt auf VCeBi-05 , VCeSb-05 und VCeFe-05 zur Bildung von Banden um 1613 cm^{-1} , welche adsorbiertem NO_2 zugeschrieben werden¹²³ (vgl. Abbildung 8.19B). Dieses ist bekannt als Intermediat der SCR von NO .⁴⁴ Nach vollständiger Reaktion des adsorbierten NH_3 bilden sich auf VCeSb-05 und VCeFe-05 Nitrate und Nitrite aus, zu erkennen an deren charakteristischen Banden bei $1598\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ und 1201 cm^{-1} , bzw. um 1357 cm^{-1} . Die Aufspaltung der Banden im Bereich $1598\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ liegt an der unterschiedlichen Koordination der NO_3^- -Spezies. Es kann hier davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich verbrückende und zweizählig koordinierende Nitrate vorliegen. Diese Nitrate sind instabil und können leicht durch He-Spülung entfernt werden.

Die umgekehrte Expositionsreihenfolge der Proben ist in Abbildung 8.21 dargestellt. Auf VCeO_2 bilden sich bei der Behandlung in NO/O_2 keine Adsorbate. Auf den dotierten Proben VCeFe-05 , VCeSb-05 und auch auf VCeBi-05 können dieselben Nitrate wie nach vorheriger Adsorption von NH_3 nachgewiesen werden (vgl. Abbildung

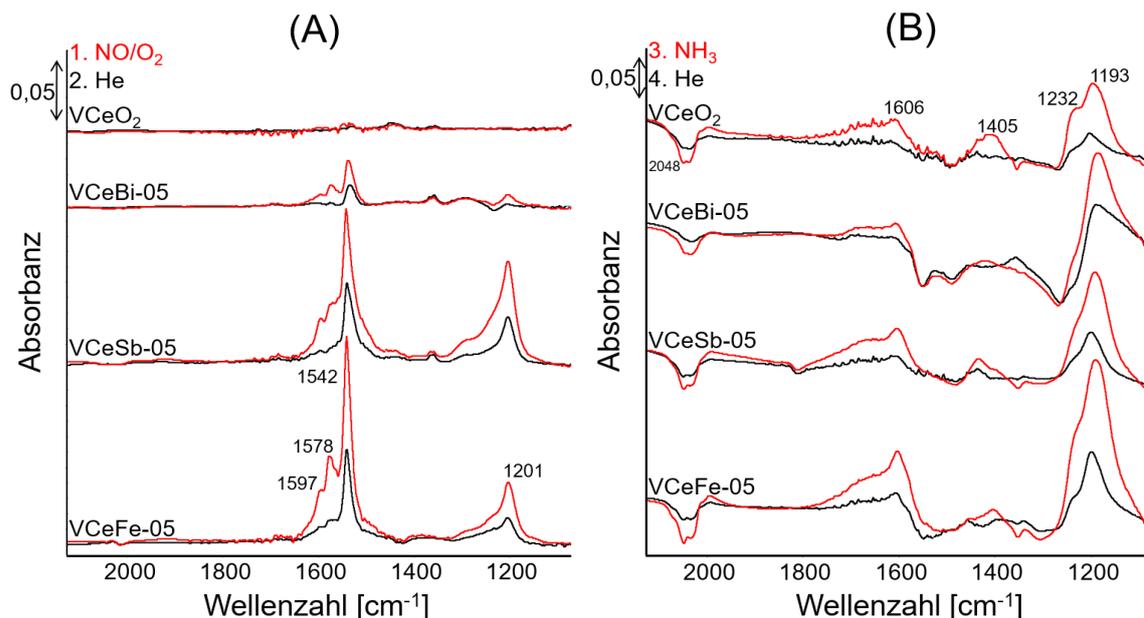


Abbildung 8.21: Operando DRIFTS Spektren der VCeM-Proben (M=Fe, Bi, Sb) und VCeO₂ in 1000 ppm NO, 2% O₂/He (A) und anschließend 1000 ppm NH₃/He (B) bei 200 °C.

8.19B). Gleichzeitig kann die Adsorption von NO hier im MS verfolgt werden (vgl. Abbildung 8.22). Durch Spülen mit He wird ein Großteil der adsorbierten Nitrats entfernt (vgl. Abbildung 8.21A). Anschließende Behandlung in NH₃ führt zum Verschwinden dieser Adsorbate, was dafürspricht, dass sie unter Bildung von N₂ abreagieren. Sobald die Nitrats komplett abreagiert sind, adsorbiert das Ammoniak auf den verfügbaren Brønsted- und Lewis-aziden Zentren (vgl. Abbildung 8.21B). Die erhaltenen Spektren sind analog zu denen nach der Adsorption von NH₃ auf dem unbehandelten Katalysator (vgl. Abbildung 8.19 A).

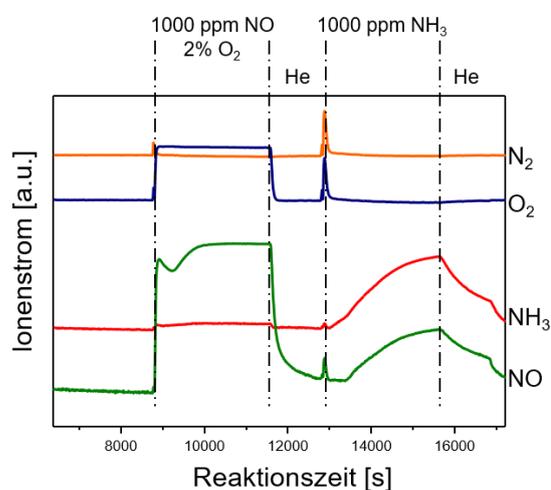


Abbildung 8.22: Massenspuren der operando DRIFTS Versuche von VCeFe-05 in erst NO/O₂- und anschließendem NH₃-Feed.

DRIFT-Spektren in vollem SCR-Feed sind in Abbildung 8.23, die dazugehörigen Massenspuren in Abbildung 8.24 gezeigt. Hauptmerkmal ist die Bande bei 1612 cm⁻¹. Diese wird durch adsorbiertes NO₂ hervorgerufen. Dies ist allgemein akzeptiert als ein Intermediat der SCR von NO⁴⁴ und kann leicht durch Spülen mit He entfernt werden. Die formale Oxidationszahl des Stickstoffs in NO₂ ist +4. Dies zeigt, dass das Ammoniak im Reaktionsfeed

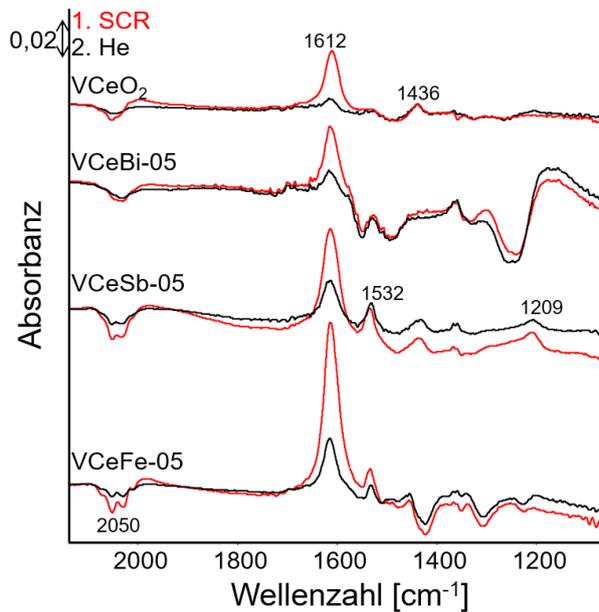


Abbildung 8.23: Operando DRIFTS der Adsorption des vollen SCR-Feeds (1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO, 2% O₂/He) bei 200 °C auf V-impregnierten Katalysatoren in operando DRIFTS.

VCeFe-05 sind diese Banden nur schwach ausgeprägt und von Negativbanden überlagert. Diese Negativbanden stammen von Oberflächenverunreinigungen, welche während der Präparation der Katalysatoren entstehen und die unter SCR-Bedingungen reduziert werden (vgl. Kapitel 7.3.3)

Für V-basierte Katalysatorsysteme wird meist von einem Eley-Rideal Mechanismus in der NH₃-SCR ausgegangen.^{23, 24} Auf dem System VCeO₂ kann dieser auch mittels DRIFTS bestätigt werden. Das Ammoniak adsorbiert auf Lewis- und Brønsted-aziden

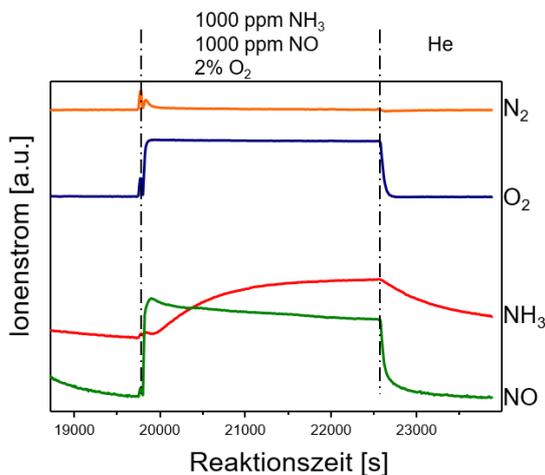


Abbildung 8.24: Massenspuren der operando DRIFTS Messungen der Probe VCeFe-05 in vollem SCR-Feed.

keine tiefere Oxidation zum Nitrat mit der formalen Oxidationsstufe +5, wie es in kombinierter Adsorption von NO und O₂ gefunden wurde, einget. Weiterhin ist hier die negative Bande bei 2050 cm⁻¹ sichtbar, was zeigt, dass die V=O-Spezies wahrscheinlich durch NH₃ besetzt werden. Auf der Probe VCeSb-05 entstehen zusätzlich Banden bei 1532 und 1209 cm⁻¹. Diese können Nitraten zugeordnet werden, sie entsprechen den Nitraten auf den V-freien Trägern nach NO/O₂- und SCR-Feed, vgl. Abbildung 8.16. Auf den Proben VCeBi-05 und

Zentren. Dieses auf aziden Zentren adsorbierte Ammoniak bildet mit gasförmigem NO ein Intermediat aus, welches Nitrit enthält (vgl. Abbildung 8.19B). Dieses kann ohne das voradsorbierte Ammoniak nicht gefunden werden.

Dotierung mit Fe, Sb und Bi verändert das Verhalten der Vanadium-haltigen Systeme, auch wenn deren Eigenschaften primär durch Vanadium

bestimmt werden. Ammoniak wird auf Lewis- und Brønsted-aziden Zentren adsorbiert. Durch die Dotierung mit Fe, Sb und Bi steigt die Menge des an Lewis-aziden Zentren adsorbierte NH_3 steigt, während die Menge des an Brønsted-aziden Zentren adsorbierten Ammoniaks abnimmt (vgl. Abbildung 8.19A). Gleichzeitig erhöht die Dotierung die Stabilität des auf den Säurezentren adsorbierten Ammoniaks, also die Stärke der Lewis- und Brønsted-aziden Zentren. Die erhöhte Azidität führt nicht zu einer steigenden katalytischen Aktivität. Auf Lewis-aziden Zentren adsorbiertes Ammoniak wird als Intermediat diskutiert, wobei die Bildung diese Intermediates wahrscheinlich nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern die Reoxidation von V^{4+} zu V^{23+} welche mittels EPR verfolgt werden kann.

Ein weiterer zentraler Unterschied der dotierten Systeme VCeM mit dem Vergleichssystem VCeO_2 , ist das Ausmaß der Nitratbildung in NO/O_2 , welche von NH_3 reduziert werden (vgl. Abbildung 8.21A). Die Einführung der Heteroatome führt zur Bildung von Nitraten unter NO/O_2 -Feed. Diese Nitrate können im Hinblick auf die Oberflächenzusammensetzung erklärt werden. Die Dotierung mit Fe und insbesondere mit Sb führt zu einer höheren spezifischen Oberfläche der Systeme (vgl. Tabelle 8.1), während gleichzeitig dieselbe Menge VO_x imprägniert wird. Mittels XPS konnte bereits gezeigt werden, dass VO_x primär Ce-Ionen bedeckt, sodass mit steigendem Dotierungsgrad größere Teile der festen Lösung des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ unimprägniert vorliegen. Die auf den VCeM-05 beobachteten Nitrate sind ähnlich wie die auf den Trägern beobachteten intensivsten Spezies, sodass davon ausgegangen werden kann, dass neben dem besprochenen Eley-Rideal-Mechanismus gleichzeitig ein Langmuir-Hinshelwood auf unimprägnierter Oberfläche der Systeme abläuft. Die Bandenintensität dieser Nitrate ist jedoch vergleichsweise gering. So kann dieser zweite Reaktionsweg nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus als Nebenreaktion und nicht katalytisch ausschlaggebend angesehen werden. Dies kann auch durch den Verlauf der Massespuren gezeigt werden. Bei einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus werden beide Edukte, NO und NH_3 , adsorbiert und reagieren in adsorbierter Form. Im Massenspektrometer steigt also die Konzentrationen beider Reaktanden langsam an, bis sie einen Gleichgewichtszustand erreichen. Dies wurde so für die Vanadium-freien Träger gefunden (vgl. Abbildung 8.17). Ein Eley-Ridel-Mechanismus zeigt zunächst nur die Adsorption eines Reaktionspartners, hier NH_3 , auch diese Adsorption kann im

Massenspektrometer verfolgt werden (vgl. Abbildung 8.24) NO kann nur mit adsorbiertem NH_3 reagieren, sodass die NO-Spur erst ein Maximum erreicht und zu einem Gleichgewicht hin abnimmt. VCeM Systeme zeigen letzteres Verhalten, daher scheint die Nebenreaktion vernachlässigbar zu sein.

EPR wurde durchgeführt, um den Einfluss der Dotierungselemente auf die Redoxeigenschaften der Vanadium-haltigen Katalysatoren zu untersuchen. So konnte der Anteil an V^{4+} unter Reaktionsfeed verfolgt werden. Dabei wurde die Probe bei 175°C einer Gasmischung für 45 min ausgesetzt und zeitabhängig Spektren genommen. Anschließend wurden die Proben im Feed auf Raumtemperatur gekühlt und wiederum vermessen. Die hier dargestellten Spektren sind die Aufnahmen bei Raumtemperatur, da nur bei Raumtemperatur die V^{4+} Banden gut sichtbar sind (vgl. Abschnitt 6.3).

In Abbildung 8.25A sind die Spektren des VCeO₂ Systems abgebildet. Es zeigt sich, dass dieser Katalysator nach oxidativer Vorbehandlung ein sechsfach aufgespaltenes Signal bei $g = 2,01$ mit einer Kopplungskonstante von $A = 96 \text{ G}$ aufweist. Ein solches Signal entspricht Mn^{2+} ¹⁹² und deutet auf eine Mangan-haltige Verunreinigung hin. Dieses Signal wird weiterhin überlagert von einem einzelnen Signal um $g = 1,97$. Dieses ist typisch für CeO₂-Systeme, wenn diese bei niedrigen Temperaturen vermessen werden. Der genaue Ursprung dieses Signals ist nicht geklärt. Eine mögliche Interpretation ist, dass es von ungepaarten Elektronen in Sauerstofffehlstellen, oder Ce^{3+} in niedriger Koordinationsgeometrie hervorgerufen wird.^{68, 193} Diese Sichtweise kann jedoch bezweifelt werden, da die Relaxationszeit von Ce^{3+} kurz ist, sodass es bei Raumtemperatur nicht detektiert werden kann. Bei Behandlung mit Ammoniak und vollem SCR-Feed wird ein achtfach aufgespaltenes Signal sichtbar. Dies ist charakteristisch für V^{4+} in verzerrter oktaedrischer Koordinationsumgebung. Die Signalintensität unter NH_3 - und vollen SCR-Feed ist die gleiche. Damit ist davon auszugehen, dass auch unter NH_3 -Feed keine tiefe Reduktion zu V^{3+} stattfindet. In oxidativem NO/O₂-Feed verringert sich die Intensität des Signals durch Reoxidation zu V^{5+} , sodass keine V^{4+} mehr detektiert werden kann.

Für die dotierten Proben soll hier exemplarisch die Probe VCeSb-01 gezeigt werden, siehe Abbildung 8.25B. Nach Voroxidation in O₂/He zeigt sich kein Mn^{2+} Signal wie es in der Probe VCeO₂ gefunden werden konnte. Damit scheint hier keinen Mangan-haltige Verunreinigung vorzuliegen. Ein Signal bei $g = 2,05$ deutet auf

radikalische $\cdot\text{O}$ -Ionen hin.¹⁹⁴ Neben diesem Signal findet sich auch das für CeO_2 -Systeme typische Signal um $g = 1,97$, welches bereits in Bezug auf die Probe VCeO_2 beschrieben wurde. Reduktion in Ammoniak führt zum charakteristischen V^{4+} -Signal, durch NO/O_2 wird V^{4+} zu V^{5+} reoxidiert, sodass kein V^{4+} aber wieder ein Sauerstofffehlstellensignal sichtbar ist. In vollem SCR Feed zeigt sich ein deutlich intensiveres V^{4+} -Signal als im Ammoniak-Feed. In NH_3 und im SCR-Feed kann davon ausgegangen werden, dass eine Reduktion von $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ stattfindet. Da die Signalintensität in NH_3 geringer ist als im SCR-Feed, wäre es möglich, dass das

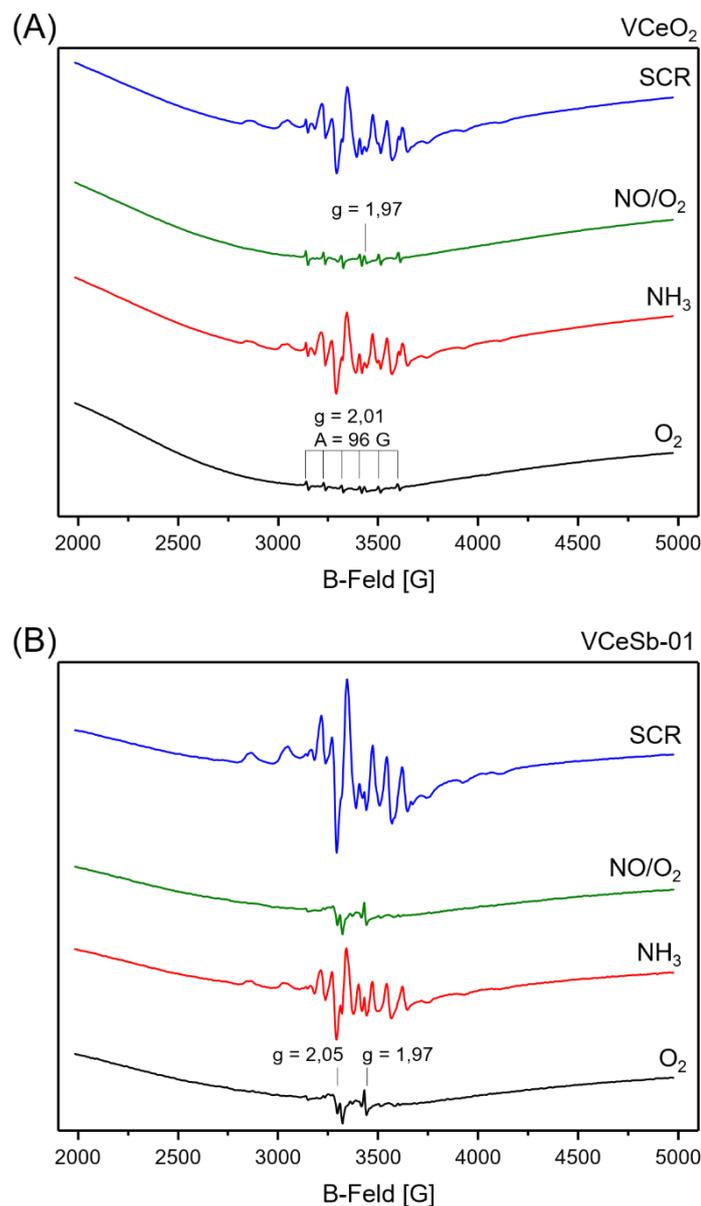


Abbildung 8.25: Operando EPR von VCeO_2 (A) und VCeSb-01 (B) in NH_3 (1000 ppm NH_3/He), kombiniertem NO/O_2 -Feed (1000 ppm NO , 5% O_2/He) und vollem SCR-Feed (1000 ppm NH_3 , 2000 ppm NO , 5% O_2/He), behandelt für 45 min bei 175°C , gemessen bei RT.

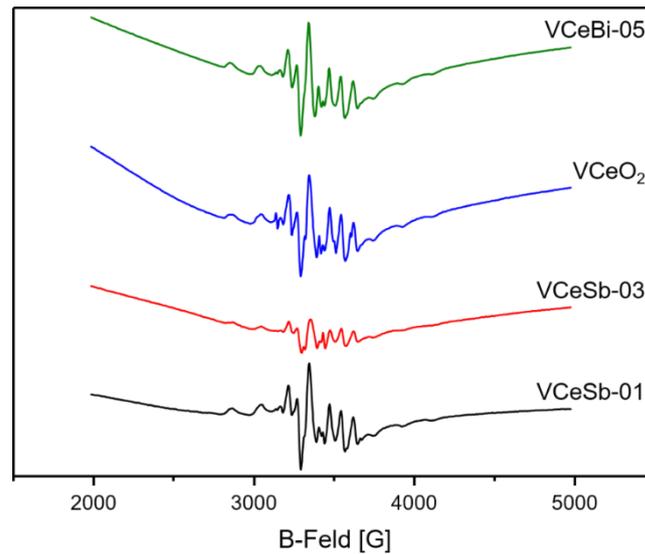


Abbildung 8.26: *Operando* EPR-Spektren der Vanadium-impregnierten Proben nach 45 min bei 175 °C in SCR-Feed (1000 ppm NH₃, 1000 ppm NO, 5% O₂/He), gemessen bei RT.

Vanadium zu V³⁺ weiterreduziert werden könnte, welches nicht EPR-aktiv ist.

In Abbildung 8.26 sind die EPR Spektren von undotiertem VCeO₂ und den dotierten Proben VCeBi-05, VCeSb-03 und VCeSb-01 nach Behandlung bei 175 °C für 45 min im kompletten SCR-Feed. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. In allen Proben kann das charakteristische V⁴⁺-Signal gefunden werden, sie unterscheiden sich jedoch in der Signalintensität. Im Fall von VCeO₂, VCeBi-05 und VCeSb-01 sind deren V⁴⁺-Signalintensitäten ähnlich, was für eine vergleichbare Reduzierbarkeit der Vanadium-Zentren spricht. Die aktivste Probe VCeSb-03 zeigt eine deutlich geringere V⁴⁺ Intensität. Diese geringere Intensität kann durch zwei unterschiedliche Effekte entstehen: *i*) es wird weniger V⁴⁺ im SCR-Feed gebildet, oder *ii*) die V⁴⁺-Spezies haben eine geringere Lebensdauer, werden also unter Reaktionsbedingungen schneller zu V⁵⁺ reoxidiert. Eine tiefe Reduktion zu V³⁺ kann im SCR-Feed ausgeschlossen werden. Da die Probe eine deutlich höhere Aktivität aufweist als die Vergleichsproben ist davon auszugehen, dass Annahme *ii*) zutrifft, und durch die höhere Sauerstoffverfügbarkeit die Vanadium-Zentren schneller wieder in ihren aktivsten V⁵⁺-Zustand überführt werden können.

8.4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Dotierte Ceroxide mit den Ionen Fe³⁺, Bi³⁺ und Sb³⁺ wurden mittels Kofällung durch NH₃ hergestellt. Katalytische Aktivitätstests zeigten einen positiven Effekt der Dotierungselemente Sb und Fe, sowie einen negativen Effekt des Bismuts in Bezug auf die Umsätze der CeM-Systeme (M = Sb, Fe, Bi). Allerdings zeigte insbesondere

das CeSb-System eine starke Bildung von N_2O . Vanadium-Imprägnierung führte zu einem generellen Anstieg der katalytischen Aktivität, jedoch konnte ein nachhaltiger positiver Effekt des Dotierungselements nur für die Sb-dotierten Proben gefunden werden.

Die Charakterisierung ergab, dass in allen Fällen eine feste Lösung erhalten wurde (XRD, Raman). In diesen festen Lösungen konnte gezeigt werden, dass erhöhte Mengen des Dotierungselements zu mehr Sauerstofffehlstellen führte (Raman). Dieser Zusammenhang war für alle Dotierungselemente gegeben. Auf den Fe- und Sb-dotierten Proben konnten oberflächenaktive Sauerstoffspezies identifiziert werden, während diese auf Bi-dotierten Systemen weniger stark vorhanden waren (Raman). Die Konzentration an Oberflächensauerstoff korreliert demnach nicht mit den Sauerstofffehlstellen im Gitter. Das Vanadium liegt dispers verteilt als unterschiedlich stark vernetzte Agglomerate auf der Oberfläche vor (Raman), und bedeckt vorrangig Cer-Ionen (XPS).

Für die festen Lösungen des Typs $Ce_{1-x}M_xO_{2-d}$ konnte ein Langmuir-Hinshelwood Mechanismus gefunden werden (DRIFTS). Dabei konnte gezeigt werden, dass die Bildung von NO_y Adsorbaten potenziell der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, welcher wahrscheinlich durch die aktiven Oberflächensauerstoffspezies begünstigt wird. So ist davon auszugehen, dass die katalytische Aktivität von modifiziertem Ceroxid zwar auf der Verfügbarkeit von Sauerstoff am aktiven Zentrum ausgeht, dieser jedoch nicht über Sauerstofffehlstellen aus dem Kristallgitter zur Verfügung gestellt wird, sondern eher auf Ce-O Oberflächenspezies beruht.

Die Vanadium-imprägnierten Systeme reagieren nach einem Eley-Rideal-Mechanismus, wobei für die Fe-, Sb- und Bi- dotierten Proben die Bildung von Nitraten aufgrund von exponierter, freier Trägeroberfläche festgestellt werden konnte (DRIFTS). Die höhere Aktivität der Sb-dotierten Probe konnte auf die verfügbaren Oberflächensauerstoffspezies, welche die Reoxidation von V^{4+} beschleunigen, zurückgeführt werden, während die niedrigere Aktivität der VCeBi-Proben auf die Abwesenheit derer beruht (EPR). Für die VCeFe-Proben wurde bereits im Abschnitt 7.3.3 eine Wechselwirkung zwischen den Redoxpaaren V^{4+}/V^{5+} und Fe^{3+}/Fe^{2+} beschrieben. Es kann also davon ausgegangen werden, dass diese Interaktion auch in den Proben mit niedrigerem Dotierungsgrad, welche in diesem Kapitel vorgestellt wurden, vorliegt und damit maßgeblich die katalytische Aktivität bestimmt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

In der vorliegenden Dissertation wurden Mischoxide von Ceroxid mit Eisen-, Cobalt- und Yttrium-Dotierung des Typs $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ mit $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,2$ mittels Kofällung hergestellt, charakterisiert und katalytisch getestet. Es zeigte sich am Beispiel des CeFe-Systems, dass die Löslichkeit der dreiwertigen Ionen im CeO_2 -Gitter begrenzt ist und bei Überschreiten dieser eine separate FeO_x -Phase ausgebildet wird. Mit den Dotierungselementen Sb^{3+} , Bi^{3+} und Fe^{3+} konnten mit $x = 0,01; 0,03; 0,05$ feste Lösungen erhalten werden. Die so erhaltenen Proben wurden mit VO_x imprägniert. Dabei zeigte sich, dass VO_x -Strukturen vorrangig Ce-Atome bedecken und zu einem geringeren Grad die Dotierungselemente Fe und Sb (XPS). Gleichzeitig liegt nahe, dass Fe-Dotierung die Agglomerisierung der VO_x -Zentren fördert (*in situ* Raman).

Der Einfluss der Dotierungselemente auf die katalytische Aktivität beruht auf zwei Einflussfaktoren: *i*) der Sauerstoffverfügbarkeit und *ii*) der Redoxaktivität des Dotierungselements.

In Vanadium-freien CeM-Systemen konnte gezeigt werden, dass Fe- und Sb-Dotierung den NO_x -Umsatz erhöhten, während Bi- und Y-Dotierung die katalytische Aktivität stark senken. Für die CeSb-, CeBi- und CeY-Systeme konnte ein Zusammenhang aus verfügbarem Sauerstoff und katalytischer Aktivität gefunden werden, in dem sich das CeSb-System als besonders aktiv herausstellte, die CeBi- und CeY-Systeme jedoch inaktiv waren. Der verfügbare Sauerstoff wurde anhand von Schwingungsbanden von Ce-O Bindungen an der Katalysatoroberfläche quantifiziert (*in situ* Raman). Für CeY-Systeme wird häufig eine erhöhte OSC und Sauerstoffleitfähigkeit angenommen, daher war für dieses System eine höhere katalytische Aktivität erwartet worden. Es ist jedoch anzunehmen, dass der aktive Oberflächensauerstoff nicht direkt mit der Sauerstoffspeicherkapazität oder der Sauerstoffleitfähigkeit zusammenhängt. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der verfügbare Sauerstoff die Reaktion durch eine verbesserte Oxidation von NO zu NO_y katalysiert (DRIFTS). Dies scheint für die untersuchten Systeme der entscheidende Mechanismus für die erhöhte katalytische Aktivität der CeFe- und CeSb-Systeme und die niedrige Aktivität von CeBi-Systemen zu sein. Die anschließende Reduktion durch NH_3 ist weniger stark von Dotierungselement beeinflusst (DRIFTS). Für das CeFe-System konnte gezeigt

werden, dass der $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Wechsel die katalytische Aktivität beeinflusst und damit den NO_x -Umsatz erhöht (*operando* EPR).

Für V-imprägnierte Systeme ist die Reoxidation von V^{4+} zu V^{5+} geschwindigkeitsbestimmend, der Einfluss des Dotierungselements auf diesen Schritt ist daher entscheidend. Y- und Bi-Dotierung hindern diesen durch deren geringe Sauerstoffverfügbarkeit, während Sb-Dotierung eine höhere Sauerstoffverfügbarkeit bewirkt und damit die katalytische Aktivität erhöht. An VCeCo-Systemen konnte eine verstärkte Oxidation von Ammoniak gefunden werden, wodurch die NO_x -Reduktion abnahm. Zwischen Fe und V konnte eine Interaktion gefunden werden (*operando* EPR, XANES), wodurch die Reoxidation von V^{4+} zu V^{5+} gehindert wurde und eher das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Redoxpaar ablief, was die katalytische Aktivität verminderte.

Damit konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität von Systemen des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ mit dreiwertigen Metallionen als Dotierungselement mit und ohne V-Imprägnierung vorrangig über den verfügbaren Oberflächensauerstoff bestimmt wird. Die Sauerstoffleitfähigkeit und -speicherkapazität sind eher nachrangig, es ist eher unwahrscheinlich, dass der für die Reaktion notwendige Sauerstoff aus dem Volumen des Katalysators bereitgestellt wird. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass redoxaktive Dotierungsionen zwar einen positiven Effekt auf die Aktivität des Trägers haben, jedoch in Wechselwirkung mit dem $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ -Redoxpaar treten können und so die katalytische Aktivität senken.

Weiterführende Untersuchungen müssten insbesondere die Herkunft des katalytisch aktiven Sauerstoffs näher beleuchten. Dafür wären insbesondere isotoopenmarkierte Experimente hilfreich. Weiterhin konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die CeFe-Systeme durch thermische Alterung entmischt werden können (XANES, EPR). Dieser Effekt muss bei weiteren Untersuchungen für die anderen Systeme, insbesondere das CeSb-System, weiter beleuchtet werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf, (Zugriff: 22.08.2019).
2. G. Myhre, D. Shindell, F.-M. Breon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura und H. Zhang, in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Hrsg. T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex und P. M. Midgley, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2013.
3. Air quality in Europe - 2018 report, <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2018>, (Zugriff: 22.08.2019, DOI: 10.2800/777411).
4. Air pollutant data viewer (Gothenburg Protocol, LRTAP Convention), <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer-2>, (Zugriff: 22.08.2019).
5. Y. Bernard, U. Tietge, J. German und R. Muncrief, Determination of real-world emissions from passenger vehicles using remote sensing Data, https://www.trueinitiative.org/media/596931/true_remote_sensing_data.pdf, (Zugriff: 11.11.2019).
6. R. O'Driscoll, H. M. ApSimon, T. Oxley, N. Molden, M. E. J. Stettler und A. Thiagarajah, *Atmos. Environ.*, 2016, **145**, 81-91.
7. G. Triantafyllopoulos, D. Katsaounis, D. Karamitros, L. Ntziachristos und Z. Samaras, *Sci. Total. Environ.*, 2018, **618**, 1400-1407.
8. C. Tang, H. Zhang und L. Dong, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 1248-1264.
9. L. Han, S. Cai, M. Gao, J. Y. Hasegawa, P. Wang, J. Zhang, L. Shi und D. Zhang, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 10916-10976.
10. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis und F. Berti, *Appl. Catal., B*, 1998, **18**, 1-36.
11. A. Trovarelli, *Catal. Rev.*, 1996, **38**, 439-520.
12. A. Trovarelli, *Comments Inorg. Chem.*, 1999, **20**, 263-284.
13. Y. Ikuma, M. Kamiya und E. Shimada, *Key Eng. Mater.*, 2003, **253**, 225-242.
14. J. Han, J. Meeprasert, P. Maitarad, S. Nammuangruk, L. Shi und D. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 1523-1533.
15. S. Xiong, J. Weng, Y. Liao, B. Li, S. Zou, Y. Geng, X. Xiao, N. Huang und S. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 15299-15309.

16. T. H. Vuong, J. Radnik, J. Rabeah, U. Bentrup, M. Schneider, H. Atia, U. Armbruster, W. Grünert und A. Brückner, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1693-1705.
17. S. M. Mousavi, A. Niaei, M. J. Illán Gómez, D. Salari, P. Nakhostin Panahi und V. Abaladejo-Fuentes, *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **143**, 921-928.
18. A. Trovarelli, in *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Hrsg. A. Trovarelli, Imperial College Press, London, 2002, vol. 2, Kap. 2, pp. 15-50.
19. M. Yashima, in *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Hrsg. A. Trovarelli und P. Fornasiero, Imperial College Press, London, 2013, Kap. 1, pp. 1-46.
20. F. Zamar, A. Trovarelli, C. de Leitenburg und G. Dolcetti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, DOI: 10.1039/c39950000965, 965.
21. M. Boaro, F. Giordano, S. Recchia, V. D. Santo, M. Giona und A. Trovarelli, *Appl. Catal., B*, 2004, **52**, 225-237.
22. P. Li, X. Chen, Y. Li und J. W. Schwank, *Catal. Today*, 2019, **327**, 90-115.
23. A. Marberger, D. Ferri, M. Elsener und O. Krocher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 11989-11994.
24. N. Y. Topsoe, *Science*, 1994, **265**, 1217-1219.
25. N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic und H. Topsoe, *J. Catal.*, 1995, **151**, 241-252.
26. L. Arnarson, H. Falsig, S. B. Rasmussen, J. V. Lauritsen und P. G. Moses, *J. Catal.*, 2017, **346**, 188-197.
27. T. H. Vuong, S. Bartling, U. Bentrup, H. Lund, J. Rabeah, H. Atia, U. Armbruster und A. Brückner, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 6360-6374.
28. T. H. Vuong, J. Radnik, E. Kondratenko, M. Schneider, U. Armbruster und A. Brückner, *Appl. Catal., B*, 2016, **197**, 159-167.
29. K. J. Lee, Y. Kim, J. H. Lee, S. J. Cho, J. H. Kwak und H. R. Moon, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2874-2882.
30. M. Yashima und T. Takizawa, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2385-2392.
31. Z. Liu, H. Liu, H. Zeng und Q. Xu, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 8063-8071.
32. H. Wang, Z. Qu, H. Xie, N. Maeda, L. Miao und Z. Wang, *J. Catal.*, 2016, **338**, 56-67.
33. G. Qi, R. T. Yang und R. Chang, *Appl. Catal., B*, 2004, **51**, 93-106.
34. P. A. Kumar, Y. E. Jeong und H. P. Ha, *Catal. Today*, 2017, **293-294**, 61-72.
35. V. P. Aneja, P. A. Roelle, G. C. Murray, J. Southerland, J. W. Erisman, D. Fowler, W. A. H. Asman und N. Patni, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 1903-1911.
36. Annual European Union (EU) LRTAP Convention emission inventory report 1990-2017, <https://www.eea.europa.eu/publications/european-union-emissions-inventory-report-2017>, (Zugriff: 22.08.2019, DOI: doi:10.2800/78220).
37. Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe,

- <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001L0081&from=DE>, (Zugriff: 04.09.2019).
38. Umweltbundesamt, Emissionen ausgewählter Luftschadstoffe nach Quellkategorien, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/3_tab_emi-ausgew-luftschadst_2019.pdf, (Zugriff: 04.09.2019).
 39. VdA, Markt International, <https://www.vda.de/de/themen/automobilindustrie-und-maerkte/markt-international/entwicklung-der-globalen-maerkte.html>, (Zugriff: 04.09.2019).
 40. K. Skalska, J. S. Miller und S. Ledakowicz, *Sci Total Environ*, 2010, **408**, 3976-3989.
 41. M. A. Gomez-Garcia, V. Pitchon und A. Kiennemann, *Environ. Int.*, 2005, **31**, 445-467.
 42. P. Forzatti und E. Tronconi, in *Catalysis for Sustainable Energy Production*, Hrsg. P. Barbaro und C. Bianchini, Wiley-VCH, 2009.
 43. V. Pârvulescu, P. Grange und B. Delmon, *Catal. Today*, 1998, **46**, 233-316.
 44. G. Madia, M. Koebel, M. Elsener und A. Wokaun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 4008-4015.
 45. B. Guan, R. Zhan, H. Lin und Z. Huang, *Appl. Therm. Eng.*, 2014, **66**, 395-414.
 46. S. T. Choo, S. D. Yim, I.-S. Nam, S.-W. Ham und J.-B. Lee, *Appl. Catal., B*, 2003, **44**, 237-252.
 47. P. G. W. A. Kompio, A. Brückner, F. Hipler, G. Auer, E. Löffler und W. Grünert, *J. Catal.*, 2012, **286**, 237-247.
 48. B. Roduit, A. Wokaun und A. Baiker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 4577-4590.
 49. T. Boningari, R. Koirala und P. G. Smirniotis, *Appl. Catal., B*, 2012, **127**, 255-264.
 50. R. P. Vélez, U. Bentrup, W. Grünert und A. Brückner, *Top. Catal.*, 2017, **60**, 1641-1652.
 51. T. Montini, M. Melchionna, M. Monai und P. Fornasiero, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5987-6041.
 52. T. H. Vuong, J. Radnik, M. Schneider, H. Atia, U. Armbruster und A. Brückner, *Catal. Commun.*, 2016, **84**, 171-174.
 53. T. Boningari, R. Koirala und P. G. Smirniotis, *Appl. Catal., B*, 2013, **140-141**, 289-298.
 54. M. Yashima, S. Kobayashi und T. Yasui, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 211-215.
 55. F. A. Kroger, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1977, **7**, 449-475.
 56. H. Yao und Y. F. Y. Yao, *J. Catal.*, 1984, **86**, 254-265.
 57. L. Chen, Z. Si, X. Wu, D. Weng, R. Ran und J. Yu, *J. Rare Earths*, 2014, **32**, 907-917.
 58. L. Bourja, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, S. Villain, O. Crosnier, C. Favotto und J.-R. Gavarri, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 608-614.
 59. H. Bao, K. Qian, J. Fang und W. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **414**, 131-139.

60. S.-Y. Wang, N. Li, L.-F. Luo, W.-X. Huang, Z.-Y. Pu, Y.-J. Wang, G.-S. Hu, M.-F. Luo und J.-Q. Lu, *Appl. Catal., B*, 2014, **144**, 325-332.
61. W. C. Wang, S. Y. Chen, P. A. Glans, J. Guo, R. J. Chen, K. W. Fong, C. L. Chen, A. Gloter, C. L. Chang, T. S. Chan, J. M. Chen, J. F. Lee und C. L. Dong, *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**, 14701-14707.
62. L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, 1921, **5**, 17-26.
63. D.-J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**, 1415-1421.
64. M. Mogensen, N. M. Sammes und G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 2000, **129**, 63-94.
65. S. J. Hong und A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**, 433-439.
66. R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B*, 1969, **25**, 925-946.
67. L. Bourja, B. Bakiz, A. Benlhachemi, M. Ezahri, J. C. Valmalette, S. Villain und J. R. Gavarri, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2009, **2009**, 1-4.
68. I. Moog, C. Feral-Martin, M. Duttine, A. Wattiaux, C. Prestipino, S. Figueroa, J. Majimel und A. Demourgues, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 20402-20414.
69. A. Uzunoglu, H. Zhang, S. Andreescu und L. A. Stanciu, *J. Mater. Sci.*, 2015, **50**, 3750-3762.
70. M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana und M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**, 1067-1071.
71. F. Zhang, C.-H. Chen, J. C. Hanson, R. D. Robinson, I. P. Herman und S.-W. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 1028-1036.
72. M. Yashima, *Catal. Today*, 2015, **253**, 3-19.
73. Y. Sun, C. Li, I. Djerdj, O. Khalid, P. Cop, J. Sann, T. Weber, S. Werner, K. Turke, Y. Guo, B. M. Smarsly und H. Over, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 2163-2172.
74. H. F. Wang, H. Y. Li, X. Q. Gong, Y. L. Guo, G. Z. Lu und P. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 16521-16535.
75. A. Gupta, U. V. Waghmare und M. S. Hegde, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5184-5198.
76. J.-h. Myung, T. H. Shin, X. Huang, G. Carins und J. T. S. Irvine, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 12003-12008.
77. C. Artini, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13047-13062.
78. D. Jampaiah, K. M. Tur, S. J. Ippolito, Y. M. Sabri, J. Tardio, S. K. Bhargava und B. M. Reddy, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 12963.
79. Y. Peng, W. Yu, W. Su, X. Huang und J. Li, *Catal. Today*, 2015, **242**, 300-307.
80. L. Minervini, M. O. Zacate und R. W. Grimes, *Solid State Ionics*, 1999, **116**, 339-349.
81. M. Nakayama und M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 3241-3249.
82. F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1964, **333**, 248-255.
83. S. Dikmen und M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, 1998, **112**, 299-307.

84. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr A*, 1976, **32**, 751-767.
85. G. Li, Y. Mao, L. Li, S. Feng, M. Wang und X. Yao, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1259-1266.
86. K. Sardar, H. Y. Playford, R. J. Darton, E. R. Barney, A. C. Hannon, D. Tompsett, J. Fisher, R. J. Kashtiban, J. Sloan, S. Ramos, G. Cibin und R. I. Walton, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6191-6201.
87. Y. V. Frolova, D. I. Kochubey, V. V. Kriventsov, E. M. Moroz, S. Neofitides, V. A. Sadykov und D. A. Zyuzin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2005, **543**, 127-130.
88. M. Prekajski, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, B. Babić, J. Pantić, A. Kremenović und B. Matović, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 1983-1987.
89. M. Prekajski, V. Fruth, C. Andronescu, L. V. Trandafilović, J. Pantić, A. Kremenović und B. Matović, *J. Alloys Compd.*, 2013, **578**, 26-31.
90. Z. Miao, Y. Zhang, X. Pan, T. Wu, B. Zhang, J. Li, T. Yi, Z. Zhang und X. Yang, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 1314-1322.
91. K. Neuhaus, B. Gerke, O. Niehaus, S. Koops, T. Hopp, R. Pöttgen und H.-D. Wiemhöfer, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, **20**, 2295-2304.
92. T. Kolodiazhnyi, T. Charoonsuk, M. Spreitzer und N. Vittayakorn, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, **39**, 418-423.
93. C. I. Hiley, J. M. Fisher, R. J. Kashtiban, G. Cibin, D. Tompsett und R. I. Walton, *Dalton Trans*, 2018, **47**, 9693-9700.
94. A. K. Lucid, P. R. L. Keating, J. P. Allen und G. W. Watson, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 23430-23440.
95. P. Singh, M. S. Hegde und J. Gopalakrishnan, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 7268-7273.
96. P. Singh und M. S. Hegde, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 762-768.
97. X. Li, X. Li, X. Zeng und T. Zhu, *Appl. Catal., A*, 2019, **572**, 61-70.
98. P. Venkataswamy, D. Jampaiah, C. U. Aniz und B. M. Reddy, *J. Chem. Sci. (Berlin, Ger.)*, 2015, **127**, 1347-1360.
99. P. Venkataswamy, D. Jampaiah, K. N. Rao und B. M. Reddy, *Appl. Catal., A*, 2014, **488**, 1-10.
100. M. Casapu, O. Kröcher und M. Elsener, *Appl. Catal., B*, 2009, **88**, 413-419.
101. R. Brackmann, F. S. Toniolo, E. dos Santos Filho, O. C. Alves, Â. M. de Souza Gomes, C. B. Woyames und M. Schmal, *Top. Catal.*, 2018, **61**, 1694-1706.
102. I. Moog, C. Prestipino, S. Figueroa, J. Majimel und A. Demourgues, *J. Phys. Chem.*, 2014, **118**, 22746-22753.
103. Z. Zhang, D. Han, S. Wei und Y. Zhang, *J. Catal.*, 2010, **276**, 16-23.

104. V. V. Galvita, H. Poelman, V. Bliznuk, C. Detavernier und G. B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 8416-8426.
105. H. Li, K. Li, H. Wang, X. Zhu, Y. Wei, D. Yan, X. Cheng und K. Zhai, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **390**, 513-525.
106. Q. Shen, G. Lu, C. Du, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo und X. Gong, *Chem. Eng. J.*, 2013, **218**, 164-172.
107. J. F. Haw, *In-situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2010.
108. J. A. Rodriguez, J. C. Hanson und P. J. Chupas, *In-situ Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Wiley, Hoboken, NJ, 2013.
109. U. Bentrup, *Chem Soc Rev*, 2010, **39**, 4718-4730.
110. A. Brückner, *Chem. Comm.*, 2005, DOI: 10.1039/b418790c, 1761-1763.
111. S. J. Tinnemans, J. G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T. A. Nijhuis, A. M. Beale, D. E. Keller, A. M. J. van der Eerden und B. M. Weckhuysen, *Catal. Today*, 2006, **113**, 3-15.
112. F. C. Meunier, *Catal. Today*, 2010, **155**, 164-171.
113. I. E. Wachs, *Catal. Today*, 1996, **27**, 437-455.
114. B. M. Weckhuysen, J.-M. Jehng und I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7382-7387.
115. A. Brückner, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4673-4684.
116. A. Brückner, *Chem. Ing. Tech.*, 2014, **86**, 1871-1882.
117. Z. Lian, F. Liu und H. He, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 389-396.
118. L. Zhang, J. Pierce, V. L. Leung, D. Wang und W. S. Epling, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 8282-8289.
119. A. Joshi, A. Rammohan, Y. Jiang und S. Ogunwumi, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2009, **912**, 73-81.
120. A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, John Wiley & Sons, 2003.
121. C. A. Emeis, *J. Catal.*, 1993, **141**, 347-354.
122. S. Philipp, A. Drochner, J. Kunert, H. Vogel, J. Theis und E. S. Lox, *Top. Catal.*, 2004, **30/31**, 235-238.
123. K. I. Hadjiivanov, *Catal. Rev.*, 2000, **42**, 71-144.
124. M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, H. A. Aleksandrov, P. S. Petkov, G. N. Vayssilov und K. I. Hadjiivanov, *Mol. Catal.*, 2018, **451**, 114-124.
125. A. Martínez-Arias, J. Soria, J. C. Conesa, X. L. Seoane, A. Arcoya und R. Cataluña, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 1679-1687.
126. Z. Yang, T. K. Woo und K. Hermansson, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 4953-4960.
127. R. M. Ferrizz, T. Egami, G. S. Wong und J. M. Vohs, *Surf. Sci.*, 2001, **476**, 9-21.

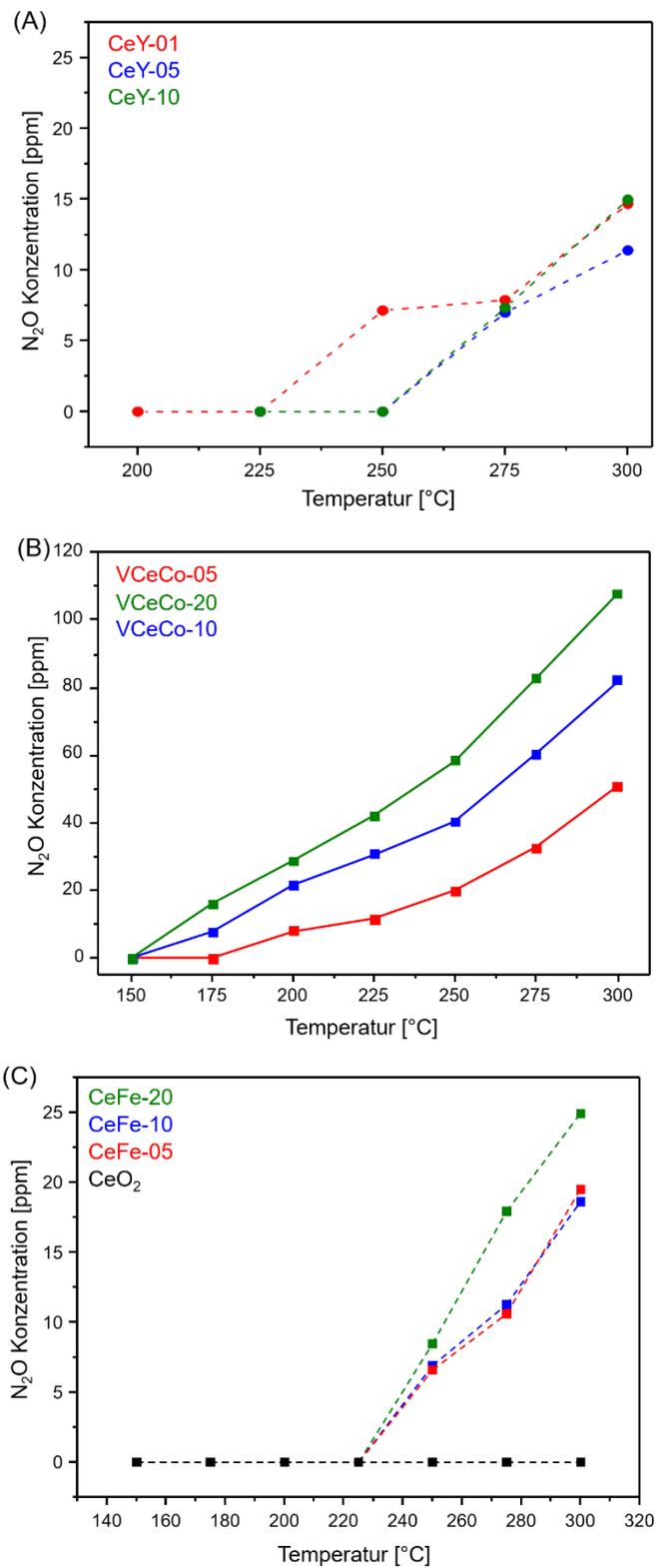
128. C. Schilling, A. Hofmann, C. Hess und M. V. Ganduglia-Pirovano, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 20834-20849.
129. A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion und O. Touret, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 1601-1609.
130. I. E. Wachs, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 11762-11769.
131. M. Gruber und K. Hermann, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 244701.
132. A. M. Efstathiou und S. Y. Christou, in *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Hrsg. A. Trovarelli und P. Fornasiero, Imperial College Press, London, 2. Ausg., 2013, Kap. 3, pp. 139-222.
133. N. Y. Topsoe, H. Topsoe und J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 1995, **151**, 226-240.
134. D. E. Keller, F. M. de Groot, D. C. Koningsberger und B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10223-10233.
135. M. V. Bosco, M. A. Bañares, M. V. Martínez-Huerta, A. L. Bonivardi und S. E. Collins, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **408**, 75-84.
136. Z. Wu, M. Li und S. H. Overbury, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 1653-1661.
137. Z. Wu, A. J. Rondinone, I. N. Ivanov und S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 25368-25378.
138. X. Gao und I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 1261-1268.
139. B. M. Weckhuysen und D. E. Keller, *Catal. Today*, 2003, **78**, 25-46.
140. J. Haber, T. Machej, E. M. Serwicka und I. E. Wachs, *Catal. Lett.*, 1995, **32**, 101-114.
141. A. Adamski, B. Gil und Z. Sojka, *Catal. Today*, 2008, **137**, 292-299.
142. T. C. da Silva, E. B. Pereira, R. P. dos Santos, B. Louis, J.-P. Tessonnier und M. M. Pereira, *Appl. Catal., A*, 2013, **462-463**, 46-55.
143. D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D. C. Koningsberger und B. M. Weckhuysen, *Vib. Spectrosc.*, 2007, **43**, 140-151.
144. I. E. Wachs, G. Deo, B. M. Weckhuysen, A. Andreini, M. A. Vuurman, M. d. Boer und M. D. Amiridis, *J. Catal.*, 1996, **161**, 211-221.
145. H. S. Kim und P. C. Stair, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 4346-4355.
146. Z. Liu, Y. Yi, S. Zhang, T. Zhu, J. Zhu und J. Wang, *Catal. Today*, 2013, **216**, 76-81.
147. Y. Peng, J. Li, X. Huang, X. Li, W. Su, X. Sun, D. Wang und J. Hao, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 4515-4520.
148. G. Ertl, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley VCH, Weinheim, 2. Ausg., 2008.
149. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Spektrum, Wiesbaden, 8. Ausg., 2015.
150. D. A. Skoog, S. R. Crouch, R. Nießner, B. Föllner und H.-J. Möhring, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, 2013.

151. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott und D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Nature, New York, 4. Ausg., 2018.
152. M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand und L. Hilaire, *Surf. Interface Anal.*, 1993, **20**, 508-512.
153. E. Bêche, P. Charvin, D. Peramau, S. Abanades und G. Flamant, *Surf. Interface Anal.*, 2008, **40**, 264-267.
154. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, **8**, 129-137.
155. C. S. Schnohr und M. C. Ridgway, in *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*, 2015, vol. 190, pp. 1-26.
156. G. Agostini, D. Meira, M. Monte, H. Vitoux, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez-Garcia, O. Mathon, F. Meunier, G. Berruyer, F. Perrin, S. Pasternak, T. Mairs, S. Pascarelli und B. Gorges, *J. Synchrotron. Rad.*, 2018, **25**, 1745-1752.
157. D. M. Meira, M. Monte, M. Fernandez-Garcia, F. Meunier, O. Mathon, S. Pascarelli und G. Agostini, *J. Synchrotron. Radiat.*, 2019, **26**, 801-810.
158. O. Mathon, A. Beteva, J. Borrel, D. Bugnazet, S. Gatla, R. Hino, I. Kantor, T. Mairs, M. Munoz, S. Pasternak, F. Perrin und S. Pascarelli, *J. Synchrotron. Rad.*, 2015, **22**, 1548-1554.
159. K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz: Grundlagen und Anwendung in der organischen Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
160. C. Liu, L. Luo und X. Lu, *Kinet. Catal.*, 2008, **49**, 676-681.
161. Y. Zuo, L. Li, X. Huang und G. Li, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 3368-3378.
162. S. Keller, G. Agostini, H. Antoni, C. R. Kreyenschulte, H. Atia, J. Rabeah, U. Bentrup und A. Brückner, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 2440-2451.
163. X. Du, X. Gao, L. Cui, Z. Zheng, P. Ji, Z. Luo und K.-f. Cen, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **270**, 370-376.
164. S. Xiong, Y. Liao, X. Xiao, H. Dang und S. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 4180-4187.
165. C. Schilling und C. Hess, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 2909-2917.
166. J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter und W. H. Weber, *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U.S.)*, 1994, **76**, 2435-2441.
167. Y. X. Xu, F. Wang, X. C. Liu, Y. Liu, M. F. Luo, B. T. Teng, M. H. Fan und X. N. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 18889-18894.
168. D. L. A. de Faria, S. Venancia Silva und M. T. De Oliveira, *J. Raman Spectrosc.*, 1998, **28**, 873-878.
169. E. Paparazzo, *J. Phys. Condens. Matter*, 2018, **30**, 343003.
170. L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma und J. Yao, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, 4931-4935.

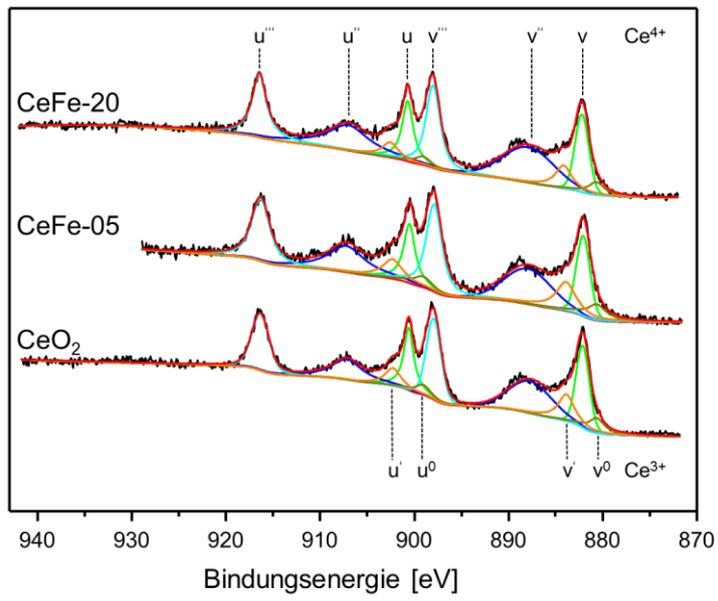
171. T. V. Voskoboinikov, H.-Y. Chen und W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal., B*, 1998, **19**, 279-287.
172. F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. De Beer und P. J. Gellings, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 2783-2791.
173. T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson und E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 6297-6314.
174. T. Yamamoto, *X-Ray Spectrom.*, 2008, **37**, 572-584.
175. G. Kaindl, G. Schmiester, E. V. Sampathkumaran und P. Wachter, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 10174-10177.
176. F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid und S.-W. Chan, *Surf. Sci.*, 2004, **563**, 74-82.
177. T. Tanaka, T. Yamamoto, Y. Kohno, T. Yoshida und S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**, 30.
178. L. K. Aminov, I. N. Kurkin, A. V. Lovchev, R. M. Rakhmatullin, A. A. Rodionov und S. L. Korableva, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, **240**, 122136.
179. G. N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. St Petkov, K. I. Hadjiivanov und K. M. Neyman, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 23435-23454.
180. C. Binet, M. Daturi und J.-C. Lavalley, *Catal. Today*, 1999, **50**, 207-225.
181. Y. Lee, G. He, A. J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos und I. P. Herman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12952-12955.
182. Z. Wu, M. Li, J. Howe, H. M. Meyer und S. H. Overbury, *Langmuir*, 2010, **26**, 16595-16606.
183. R. Izquierdo, E. Sacher und A. Yelon, *Appl. Surf. Sci.*, 1989, **40**, 175-177.
184. C. D. Wagner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1975, DOI: 10.1039/DC9756000291 291-300.
185. W. E. Morgan, W. J. Stec und J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 953-955.
186. Y. Lykhach, V. Johánek, H. A. Aleksandrov, S. M. Kozlov, M. Happel, T. Skála, P. S. Petkov, N. Tsud, G. N. Vayssilov, K. C. Prince, K. M. Neyman, V. Matolín und J. Libuda, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 12103-12113.
187. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson und R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 887-898.
188. M. Baron, H. Abbott, O. Bondarchuk, D. Stacchiola, A. Uhl, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano und J. Sauer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 8006-8009.
189. M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, G. N. Vayssilov und K. I. Hadjiivanov, *Catal. Today*, 2019, DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.014.

-
190. E. Ito, Y. J. Mergler, B. E. Nieuwenhuys, H. van Bekkum und C. M. van den Bleek, *Microporous Mater.*, 1995, **4**, 455-465.
 191. A. Givan und Loewenschuss, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 6135.
 192. H. He, X. Lin, S. Li, Z. Wu, J. Gao, J. Wu, W. Wen, D. Ye und M. Fu, *Appl. Catal., B*, 2018, **223**, 134-142.
 193. E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot und A. Aboukais, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 793-797.
 194. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, L. N. Salamanca, R. X. Valenzuela, J. C. Conesa und J. Soria, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4038-4046.

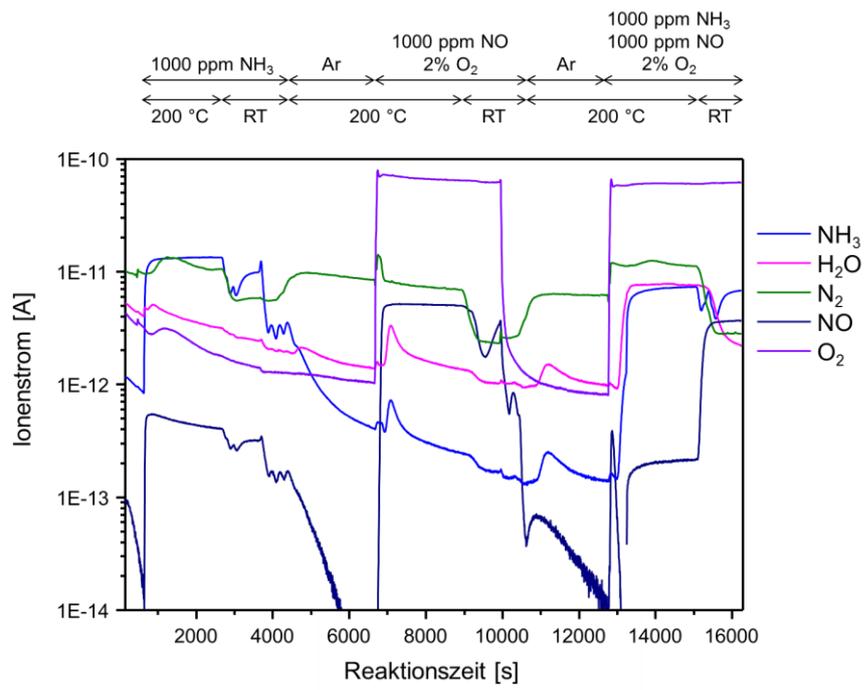
ANHANG



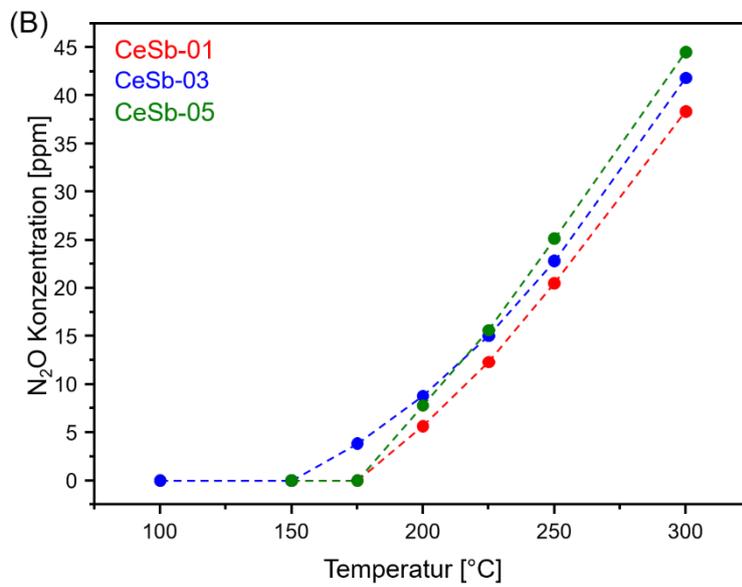
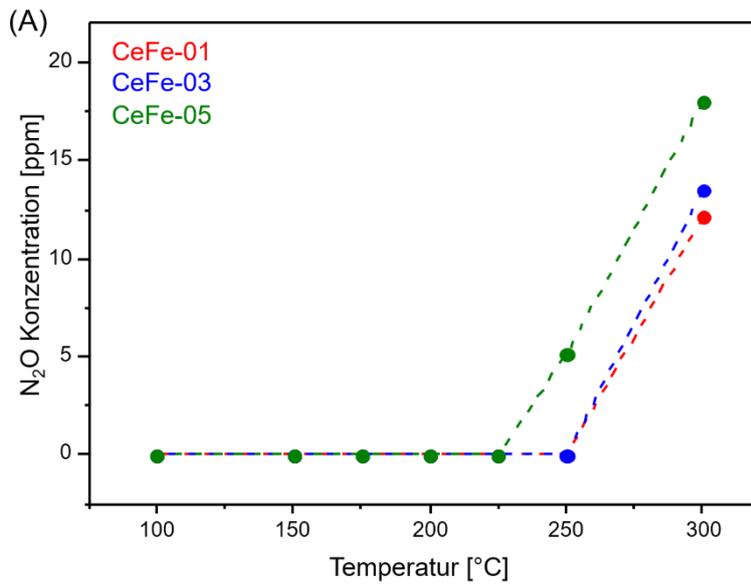
Anhang A: Gemessene N_2O Konzentrationen während der katalytischen Ausprüfung der Yttrium-, Cobalt- und Eisen-dotierten Cerioxide.



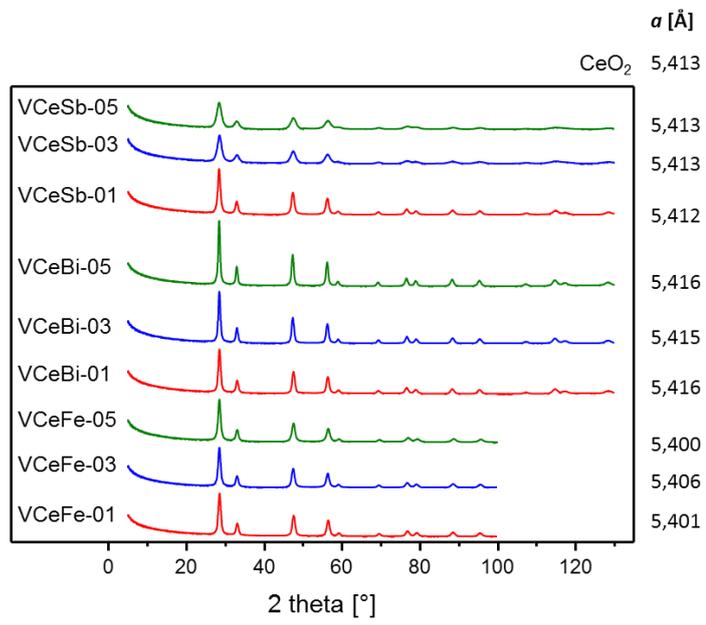
Anhang B: Ce 3d Bereich der XPS Spektren der CeFe-Systeme.



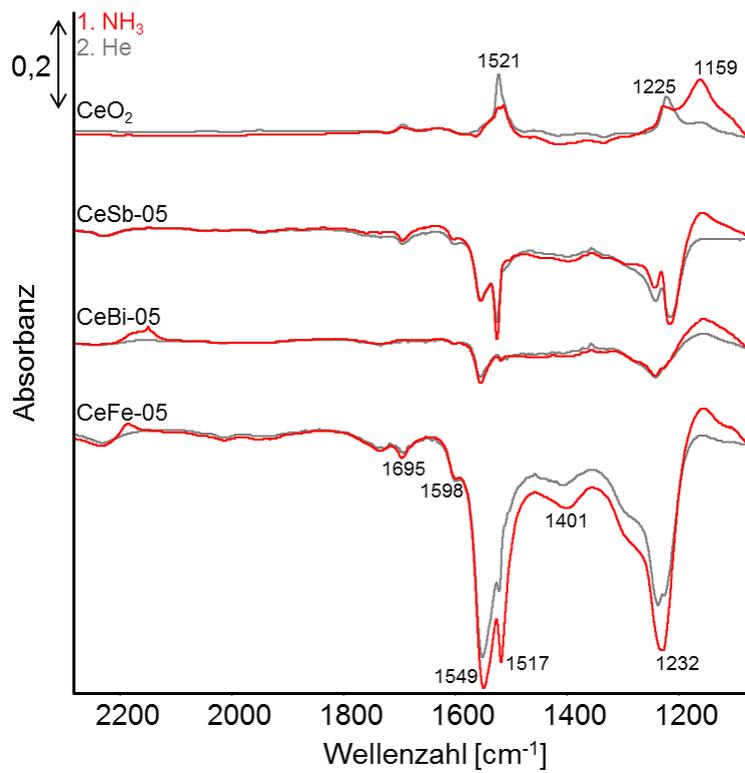
Anhang C: Massenspuren der *operando* EPR Versuche von VCeFe-05.



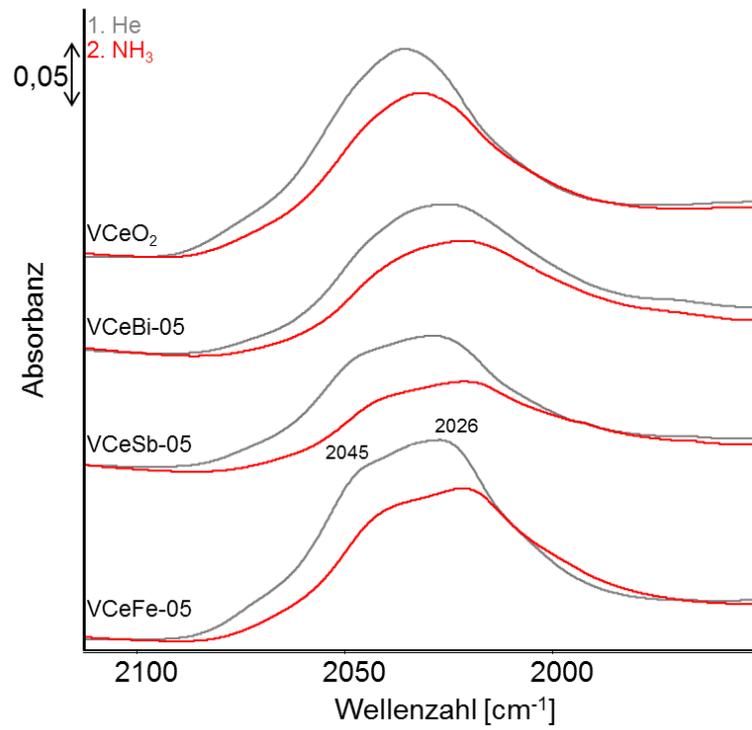
Anhang D: Gemessene N_2O Konzentrationen während der katalytischen Ausprüfung der Eisen- und Antimon-dotierten Träger.



Anhang E: Röntgendiffraktogramme der VCeM-Systeme mit Fe-, Bi- und Sb-Dotierung.



Anhang F: *operando* DRIFTS der CeM-05 Systeme nach 45 min in 1000 ppm NH₃ und anschließender He-Spülung.



Anhang G: V=O-Originalbanden in DRIFTS der CeM-05 Systeme nach 45 min in 1000 ppm NH₃ und anschließender He-Spülung.

WISSENSCHAFTLICHER LEBENSLAUF

PERSÖNLICHES

Name Sonja Keller
Geburtsdatum 21.10.1991
Geburtsort Hamburg

AUSBILDUNG

10/2016-heute Leibniz-Institut für Katalyse
Promotion
10/2014-09/2016 Universität Rostock
Master of Science
10/2010-09-2013 Universität Rostock
Bachelor of Science
08/2002-07/2010 Gymnasium Meiendorf, Hamburg
Abitur

FACHVORTRÄGE

10/2019 XI. International Conference on Mechanisms of Catalytic Reactions
Sotchi, Russland
Impact of V and M on Mechanism and Performance of V/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M=Fe, Bi, Sb) Catalysts in NH₃-SCR of NO_x Assessed by operando Spectroscopy

06/2018 Doktorandenseminar des Deutschen Arbeitskreises für Analytische
Spektroskopie
Geesthacht
Operando Infrared Spectroscopic Studies of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ over Modified Ceria

01/2018 Graduierten-Workshop des Departments Licht, Leben & Materie
Rostock
In-depth Characterisation of V/Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} Catalysts for the NH₃-SCR of NO_x

05/2017 1. RoHan Summerschool
Rostock
Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ using V/Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} type Catalysts

POSTER

- 07/2018 Ceria 2018
Barcelona, Spanien
Interplay Between Fe and V Increasing the Activity of V/Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} Catalysts during NH₃-SCR of NO_x
- 09/2017 Norddeutsches Doktorandenkolloquium
Kiel
Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ Using V/Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ}-type Catalysts

WISSENSCHAFTLICHE ARTIKEL

AUS DIESER ARBEIT HERVORGEGANGEN

Sonja Keller; Giovanni Agostini; Hendrik Antoni; Carsten Kreyenschulte; Hanan Atia; Jabor Rabeah; Ursula Bentrup; Angelika Brückner
The Effect of Iron and Vanadium in VO_y/Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} Catalysts in Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia
ChemCatChem, 2020, **12**, 2440-2451.

ANDERE PUBLIKATIONEN

Cristina Cerdá-Moreno, Antonio Chica, Sonja Keller, Christine Rautenberg, Ursula Bentrup
Ni-sepiolite and Ni-todorokite as efficient CO₂ methanation catalysts: Mechanistic insight by operando DRIFTS
Appl. Catal. B: Environmental, 2020, **264**, 118546.

Jawaher Mosrati, Hanan Atia, Reinhard Eckelt, Henrik Lund, Giovanni Agostini, Ursula Bentrup, Nils, Rockstroh, Sonja Keller, Udo Arbruster, Mourad Mhamdi
Nb-Modified Ce/Ti Oxide Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ at Low Temperature
Catalysts, 2018, **8**, 175

Indre Thiel, Moritz Horstmann, Philip Jungk, Sonja Keller, Fabian Fischer, Hans-Joachim Drexler, Detlef Heller, Marko Hapke
Insight into the Activation on In Situ Generated Chiral Rh^I Catalysts and Their Application in Cyclotrimerizations
Chem. - A European Journal, 2017, **23**, 17048-17057

Antje Meißner, Hans-Joachim Drexler, Sonja Keller, Carmen Selle, Virginie Ratovelomanana-Vidal, Detlef Heller
Synthesis and Characterization of Cationic Synphos-Rhodium Complexes
Eur. J. Inorg. Chem., 2014, **28**, 4863-4842

