

Katalysierte Zersetzung von NO am Perowskit LaNiO_3

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie
und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von
Lebensmittelchemiker
THOMAS SCHRÖDER
aus Gifhorn

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta
Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn
Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 24.04.2006

*„Just because you can explain it doesn't mean
it's not still a miracle.“*

— TERENCE DAVID JOHN PRATCHETT

*„Experiments never go wrong. You just get a
different result to what you expected.“*

— THOMAS PRINGLE

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2001 bis März 2006 am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH).

Danken möchte ich den Herren Kureti und Bockhorn für das sehr interessante Thema und die stete Diskussionsbereitschaft sowie das in mich gesetzte Vertrauen.

Meinen Eltern möchte ich ganz besonders für die Unterstützung danken und dass sie mein Interesse an der Chemie und anderen Naturwissenschaften geweckt und stets gefördert haben.

Meinen Mitbewohnern Mitsch und Pierre möchte ich für die gute Zeit danken.

Mein Dank geht an Herrn Walz sowie an die Firmen v & F und MS₄ für die Beantwortung aller meiner Fragen zum Thema Massenspektrometrie.

Danken möchte ich den Herren Knuth, Lamport, Wierda, Odgaard, Miner, Wozniak und Jobs.

Sehr herzlich danken möchte ich Jimmy Eat World, Mucky Pup, New Found Glory, den Foo Fighters und Pond, außerdem den Herren Chao, Pratchett, Rollins und Braff.

Mein Dank geht an Herrn Apostolescu und Frau Honig für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Mein Dank geht an Herrn Menesklou vom Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe für die Bereitstellung des in-situ-XRD-Diffraktometers und Betreuung während der Messung.

Herrn Schott möchte ich für die Durchführung der H-TPR-Experimente danken.

Mein ganz besonderer Dank geht an die Herren Lercher und Jentys vom Lehrstuhl für Technische Chemie II der Technischen Universität München, an Herrn Lercher für das Angebot, XANES-Messungen durchführen zu können und an Herrn Jentys für die Durchführung der Messungen.

Schließlich möchte ich allen Kollegen sehr herzlich danken für die sehr gute langjährige Zusammenarbeit vor und während meiner Promotion.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IX
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	4
3 Theoretische Grundlagen	6
3.1 Verfahren zur katalysierten Abgasnachbehandlung	6
3.2 Stand der Technik zur katalysierten NO-Zersetzung	7
3.3 Methoden für die Synthese von Mischoxiden	9
3.4 Die Perowskit-Struktur	11
4 Verwendete Analysemethoden und Aufbau der Laborapparatur	12
4.1 Methoden zur Analyse von Festkörpern	12
4.1.1 Röntgendiffraktometrie	12
4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie	13
4.1.3 Röntgenabsorptions-Spektroskopie	13
4.1.4 In-situ-FTIR-Spektroskopie	14
4.1.5 Differenz-Kalorimetrie	14
4.1.6 Stickstoff-Physisorption	15
4.1.7 Temperaturprogrammierte Desorption	16
4.1.8 Temperaturprogrammierte Reduktion durch H ₂	17
4.2 Chemisch ionisierende Massenspektrometrie zur Analyse von Gasen . .	18
4.3 Aufbau der Laborapparatur	18
4.3.1 Kalibrierung	21
5 Experimentelle Ergebnisse	23
5.1 Synthese des LaNiO ₃ -Katalysators	23
5.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung des LaNiO ₃	25
5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie	26
5.2.2 Spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung	26
5.2.3 Temperaturprogrammierte Desorption	26
5.2.4 Bestimmung adsorbierter NO _x -Oberflächenspezies	30
5.3 NO-Spaltaktivität des LaNiO ₃	33
5.3.1 NO-Spaltaktivität des unbehandelten Katalysators	33
5.3.2 NO-Spaltaktivität des mit H ₂ vorbehandelten Katalysators	37
5.3.3 Zur Vergiftung der aktiven Zentren durch Sauerstoff	37
5.4 NO-Spaltaktivität von thermisch gealtertem LaNiO ₃	39

5.5	NO-Spaltaktivität von Ni/Al ₂ O ₃ als Vergleichskatalysator	41
5.6	Verhalten des LaNiO ₃ bei Reduktion durch H ₂	43
5.6.1	Untersuchungen zur Beständigkeit der reduzierten Proben gegen- über Luft	44
5.6.2	Reduktion durch H ₂	44
5.6.3	Reduktion mit anschließender Reoxidation durch NO	45
5.6.4	Reduktion mit anschließender Reoxidation durch O ₂	49
5.6.5	Temperaturprogrammierte Reduktion durch H ₂	50
5.6.6	Röntgenabsorptions-spektroskopische Untersuchungen	55
5.6.7	Quantifizierung freier Adsorptionsplätze	56
5.7	Simulierter Mager/Fett-Wechselbetrieb	58
5.7.1	Mager/Fett-Wechselbetrieb mit einfachem Modellabgas	59
5.7.2	Mager/Fett-Wechselbetrieb mit realistischerem Modellabgas	61
6	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	64
6.1	Synthese und Morphologie	64
6.2	FTIR-spektroskopische Untersuchungen	64
6.3	NO-Spaltaktivität	65
6.4	Thermodynamische Betrachtungen zur Bildung von N ₂ und N ₂ O	67
6.5	NO-Spaltaktivität von thermisch gealtertem LaNiO ₃	68
6.6	NO-Spaltaktivität eines Ni-Vergleichskatalysators	69
6.7	Verhalten des LaNiO ₃ nach Reduktion durch H ₂	69
6.8	Röntgenabsorptions-spektroskopische Untersuchungen	70
6.9	Temperaturprogrammierte Reduktion durch H ₂	71
6.10	Simulierter Mager/Fett-Wechselbetrieb	72
7	Ausblick	73
	Literaturverzeichnis	74
A	Anhang	81
A.1	Symbolverzeichnis	81
A.2	Abkürzungsverzeichnis	81
A.3	Abbildungen	82
A.4	Tabellen	85
A.5	Berechnung von Stoffmengen	86
A.6	Besonderheiten der CIMS-Messtechnik	87

Zusammenfassung

Zur Einhaltung künftiger Emissionsgrenzwerte ist nach dem heutigen Stand der Technik auch für Dieselfahrzeuge eine Abgasnachbehandlung zur Reduktion der umweltrelevanten Stickstoffoxide erforderlich. Zu diesem Zweck stellt die Spaltung der Stickstoffoxide an perowskitischen Materialien eine interessante Möglichkeit dar.

Da bislang nur wenig zum Mechanismus dieser Umsetzung bekannt ist, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit entsprechende Untersuchungen unter Verwendung des Perowskit-Modellkatalysators LaNiO_3 durchgeführt. Dieses Material ist bereits als sehr aktiver NO-Spaltkatalysator beschrieben worden.

Die Ergebnisse der mechanistischen Experimente legen den Schluss nahe, dass bei der NO-Spaltung am LaNiO_3 -Perowskit koordinativ durch O^{2-} -Anionen nicht abgesättigte Ni-Kationen (Sauerstoff-Fehlstellen) als katalytisch aktive Spezies fungieren. Allerdings verbleibt im Verlauf der NO-Spaltung entstehender Sauerstoff quantitativ an den aktiven Zentren, so dass die Dissoziation des NO durch Selbstvergiftung zum Erliegen kommt. Die auf diese Weise vergifteten Aktivzentren können jedoch durch thermische Behandlung wieder regeneriert werden. Noch effektiver erfolgt die Regeneration der katalytisch aktiven Zentren durch reduktive Behandlung mit H_2 . Ferner gelingt es durch Behandlung mit H_2 neue aktive Zentren zu schaffen.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass LaNiO_3 in der Lage ist, NO bereits bei Raumtemperatur zu spalten. Die höchste Spaltaktivität des unbehandelten Katalysators wird bei 150°C erreicht; an der eingesetzten LaNiO_3 -Menge von 6,1 mmol (entsprechend 1,5 g) wird eine Stoffmenge von rund 2,1 mmol NO umgesetzt, bevor die Autoinhibierung eintritt. Durch reduktive Vorbehandlung mit 4,3 mmol H_2 , die bei 450°C vorgenommen wird, wird bei 150°C immerhin eine NO-Stoffmenge von etwa 3,8 mmol NO, bei höheren Temperaturen, bis zu 4,3 mmol konvertiert. Allerdings ist die N_2 -Selektivität sowohl beim unbehandelten als auch beim vorreduzierten Katalysator unterhalb 250°C relativ gering; als Nebenprodukt wird das unerwünschte N_2O gebildet. Die N_2 -Selektivität liegt bei diesen Temperaturen zwischen 14% und 36%, erst ab etwa 450°C kommt es zur selektiven N_2 -Bildung.

Im Hinblick auf die Entstehung von N_2 und N_2O bei der NO-Dissoziation am Perowskit-Katalysator LaNiO_3 wird ein Mechanismus entwickelt, wonach NO über den Sauerstoff an den aktiven Ni-Zentren chemisorbiert. Als Folge daraus wird die NO-Bindung geschwächt und es kommt zur Spaltung des Moleküls unter Freisetzung von N_2 . Die Sauerstoff-Atome verbleiben irreversibel an den aktiven Zentren, was zur Vergiftung des Katalysators führt. Für die N_2O -Bildung wäre die Reaktion eines Stickstoff-Atoms mit einem adsorbierten NO-Molekül denkbar.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die reine NO-Dissoziation an LaNiO_3 von akademischem Interesse ist, für eine kontinuierliche Anwendung außerhalb des Labors jedoch aufgrund der Autoinhibierung durch Reaktionssauerstoff die Zugabe

eines Reduktionsmittels erforderlich ist. Dies kann im Diesel-Kraftfahrzeug beispielsweise durch einen sogenannten Mager/Fett-Wechselbetrieb realisiert werden, in dem potentielle Reduktionsmittel (H_2 , HC, CO) zyklisch zudosiert werden.

1 Einleitung

Die Belastung der Umwelt nimmt durch die stetig steigende Verbrennung fossiler Energieträger in Industrie, Verkehr und Haushalten ständig zu. Dabei wird die Umwelt in besonderem Maße durch Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC, engl. Hydrocarbons), flüchtige organische Verbindungen (VOC, engl. Volatile Organic Compounds), Schwefeldioxid (SO₂) sowie die Stickstoffoxide NO und NO₂, die nachfolgend vereinfacht als NO_x bezeichnet werden, belastet.

NO und NO₂ können natürlichen wie anthropogenen Ursprungs sein. In Tabelle 1.1 sind die wichtigsten Quellen wiedergegeben [1]. Hieraus wird ersichtlich, dass der höchste Anteil von NO_x aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe stammt. In der Bundesrepublik Deutschland ist der größte anthropogene NO_x-Verursacher das Kraftfahrzeug mit einem Anteil von 40 % [2].

Tabelle 1.1: Quellen der Stickstoffoxide NO und NO₂ in der Troposphäre [1].

Quellen	Globale Flüsse in N [10 ⁶ t/a]
<i>Natürliche Quellen</i>	
Transport aus der Atmosphäre	0,5-1,5
Elektrische Entladungen aus der Troposphäre	2-8
Natürliche Böden	5-15
Photooxidation von NH ₃ in der Troposphäre	1-5
<i>Anthropogene Quellen</i>	
Verbrennung fossiler Brennstoffe	13-27
Verbrennung von Biomasse	4-10
Einsatz von Düngemitteln	1-3
Gülle	1-3

Der Ausstoß von NO aus Verbrennungsmotoren lässt sich in drei Arten untergliedern, nämlich thermisches NO, Brennstoff- oder Fuel-NO sowie promptes NO. Die hohe Temperatur, die in Verbrennungsmotoren herrscht, ist ausreichend, um reaktionsträgen Stickstoff (N₂) mit Sauerstoff (O₂) zum metastabilen Stickstoffmonoxid (NO) reagieren zu lassen (Gleichung 1.1) [3, 4]. Aufgrund der hohen Temperaturen

spricht man in diesem Zusammenhang von thermischem NO.



Brennstoff- bzw. Fuel-NO wird das während der Verbrennung aus im Brennstoff gebundenem Stickstoff entstandene NO genannt. Schließlich kann statt der Umsetzung zu N_2 die Reaktion der Kohlenwasserstoffe (CH_n) mit N_2 wieder zur Bildung von NO führen. Diesen Anteil an entstandenem NO bezeichnet man als „promptes“ NO.

NO reagiert in Luft sehr schnell zu NO_2 weiter (Gleichung 1.2, siehe auch Abbildung A.1) [4].



Die Stickstoffoxide NO und NO_2 sind neben SO_2 und HCl maßgeblich für die Bildung des „Sauren Regens“ verantwortlich. Dabei ist die Acidität des Sauren Regens auf die Reaktion von NO_2 mit Hydroxylradikalen zu Salpetersäure (HNO_3) zurückzuführen (Gleichung 1.3) [5].



NO_x spielt weiterhin eine wichtige Rolle bei der Zerstörung des stratosphärischen Ozons. Die hat als Folge die Bildung von „Ozonlöchern“ (Gleichung 1.4) [5]. Das fehlende Ozon kann somit seine Schutzwirkung, gefährliche UV-Strahlung zu absorbieren, nicht mehr erfüllen, was zum Beispiel das Plankton in den Polarmeeren schädigen oder beim Menschen zu einer Zunahme von Hautkrebserkrankungen führen kann.



Andererseits ist NO_x auch für die Entstehung von bodennahem Ozon als wichtigem Bestandteil photochemischen Smogs verantwortlich. Dabei zerfällt NO_2 bei Einwirkung von Sonnenlicht, dessen Wellenlänge unterhalb 410 nm liegt, zu NO und reaktivem Sauerstoff (O), der rasch mit O_2 zu Ozon (O_3) reagiert (Gleichung 1.5) [5].



2 Aufgabenstellung

Aufgrund der in Kapitel 1 beschriebenen Umweltrelevanz der Stickstoffoxide ist es erforderlich, die NO_x -Emission erheblich zu mindern. Da ein großer Anteil von NO_x von Dieselmotoren emittiert wird, werden die Emissionsgrenzwerte hierfür durch den Gesetzgeber ständig verschärft. Nach dem heutigen Stand der Technik reichen die motorischen Maßnahmen nicht aus, um zukünftige NO_x -Grenzwerte zu erfüllen. Daher ist der Einsatz von Technologien der katalysierten Abgasnachbehandlung notwendig.

Die bei Ottomotoren gängige Drei-Wege-Katalysator-Technik, mit der NO_x -Umsätze bis 90% erzielt werden, lässt sich dabei nicht auf Dieselmotoren übertragen, da diese Technik mit Luftzahlen λ (Definition in Gleichung 2.1) im engen Bereich um eins ($\lambda = 0,998-1,002$) betrieben wird. Dieselabgas weist jedoch deutlich höhere Sauerstoffgehalte (3 Vol.-% bis 20 Vol.-%, $\lambda > 1$) auf. Desweiteren sind im Dieselabgas zu wenig reduzierende Komponenten vorhanden [7]. Somit ist für die NO_x -Minderung an Dieselabgas eine alternative Technologie erforderlich.

$$\lambda = \frac{\text{zur Verfügung stehende O}_2\text{-Menge im Verbrennungsraum}}{\text{stöchiometrisch benötigte O}_2\text{-Menge im Verbrennungsraum}} \quad (2.1)$$

Stickstoffmonoxid NO ist eine stark endotherme Verbindung ($\Delta_f H^\ominus = 90 \text{ kJ/mol}$) und bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck *metastabil*, d. h. nach Lage des Reaktionsgleichgewichtes müsste es eigentlich in Stickstoff und Sauerstoff zerfallen. Die Geschwindigkeit des NO -Zerfalls ist jedoch so gering, dass diese kaum messbar ist (Gleichung 2.2) [4, 8].



Aus diesem Grund ist es naheliegend, den Zerfall des NO durch Verwendung eines Katalysators zu beschleunigen. Der Vorteil eines solchen Verfahrens ist, dass kein Reduktionsmittel benötigt wird, um NO zu reduzieren.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Perowskite (LaMO_3 , $M = \text{Fe, Ni, Co, } \dots$) eine erhebliche NO -Spaltaktivität besitzen, wobei insbesondere LaNiO_3 eine hohe katalytische Wirksamkeit aufweist, dies wird ausführlich in Kapitel 3 behandelt. Allerdings existieren keine detaillierten Untersuchungen zum Mechanismus der NO -Dissoziation an perowskitischen Katalysatoren. Aus diesem Grund verfolgt die vorliegende Arbeit das Ziel, einen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der NO -Zersetzung an Perowskit-Katalysatoren in Diesel-Abgas zu leisten. Hierzu wird der Modell-Katalysator LaNiO_3

eingesetzt, da er über eine vergleichsweise hohe Aktivität verfügt. Im Rahmen dieser Zielsetzung sind folgende Schwerpunkte zu bearbeiten.

- Untersuchung verschiedener Methoden zur LaNiO_3 -Synthese hinsichtlich der optimalen Oberfläche nach BET, da mit Vergrößerung der Oberfläche in der Regel auch die Aktivität eines Katalysators erhöht werden kann.
- Aufbau einer Versuchsanlage zur Durchführung der katalytischen Experimente.
- Mechanistische Untersuchungen zur Aktivität und Selektivität des LaNiO_3 bei der NO-Zersetzung in Diesel-Modellabgas. Hierzu werden insbesondere Gasphasenanalysen durchgeführt, die das Aufstellen von Massenbilanzen ermöglichen.
- Umfassende Charakterisierung der Morphologie und der aktiven Zentren mit Hilfe physikalisch-chemischer Analysemethoden (XRD, BET, N_2 -Physisorption, REM, XANES).

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Verfahren zur katalysierten Abgasnachbehandlung

Der Ausstoß an NO_x kann beim Kraftfahrzeug grundsätzlich mit Hilfe eines Abgasnachbehandlungssystems gemindert werden. Allerdings ist die Übertragung der beim Ottomotor bewährten Technik des Drei-Wege-Katalysators auf die Verhältnisse des Diesel- und mager betriebenen Ottomotor aus Gründen der prinzipiell unterschiedlichen Abgaszusammensetzungen nicht möglich. Durch den hohen Gehalt an Sauerstoff gelingt es zwar mittels Pt-basierten DOC-Systemen (Diesel Oxidation Catalyst) relativ leicht, unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohlenmonoxid (CO) katalytisch zu oxidieren, die reduktive Entfernung von NO_x lässt sich dagegen kaum durchführen. Derzeit werden in der Automobilindustrie zwei alternative Verfahren zur Stickstoffoxid-Minderung im sauerstoffreichen Motorabgas favorisiert, nämlich die SCR- (Selective Catalytic Reduction) und die NSK-Technologie (NO_x -Speicher-Katalysator). Trotz intensiver Forschungsarbeiten gelang es im Pkw-Bereich bislang nicht, ein allseits befriedigendes Verfahren bis zum Serieneinsatz zu entwickeln, da die genannten Methoden mit deutlichen Nachteilen behaftet sind.

Bei der SCR-Variante, die bereits seit den 1970er Jahren aus dem Kraftwerkbereich bekannt ist, und im Nfz/Lkw-Bereich bereits kommerziell verfügbar ist, werden die Stickstoffoxide an einem $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -Katalysatorsystem mit Hilfe von Ammoniak, der „on board“ aus NH_3 -abspaltenden Agenzien wie z.B. Harnstoff und Ammoniumcarbamat generiert wird, selektiv zu Stickstoff und Wasser reduziert [9, 10]. Das Reduktionsmittel, das derzeit favorisiert wird, ist Harnstoff und kann in fester oder in Form einer wässrigen Lösung (bekannt unter dem Markennamen „ADBLUE“) mitgeführt werden. Nachfolgend sind die möglichen Reaktionsgleichungen (3.1 bis 3.4) der SCR-Umsetzung aufgeführt, die zum erwünschten Produkt Stickstoff führen [11].



Unter anderem wegen des Platzbedarfs des benötigten Reduktionsmittel tanks wird diese Methode jedoch gerade für Personenkraftwagen als wenig fahrzeugtauglich eingestuft. Zudem ist die Katalysator-Komponente Vanadium toxisch, weswegen

in aktuellen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten versucht wird, Vanadium-freie Systeme etwa auf Fe-Basis zur Verfügung zu stellen.

Eine Alternative zur SCR-Technologie stellt das HC-SCR-Verfahren dar. Bei diesem Prozess kommen Kohlenwasserstoffe (HC) als Reduktionsmittel zum Einsatz. Statt der aufwendigen Bevorratung eines zusätzlich mitgeführten Reduktionsmittels wird der Kraftstoff als Reduktionsmittel verwendet. Als katalytisch aktive Komponente wird in der Regel Platin verwendet. In Laboruntersuchungen unter realitätsnahen Bedingungen lassen sich mit diesem Verfahren im Temperaturbereich zwischen 200°C und 300°C NO_x-Umsätze bis zu 75% realisieren. Als ungünstig erweist sich bei dieser Technologie die hohe N₂O-Selektivität [12, 13, 14, 6]

Bei der NSK-Technologie wird im mageren Betriebszustand (Luftzahl $\lambda > 1$) das hauptsächlich emittierte NO an einem Edelmetall-Katalysator (in der Regel Platin) zu NO₂ oxidiert, das von den Speicherkomponenten Ba(OH)₂ bzw. BaCO₃ in Form von Nitrit und vor allem Nitrat gebunden wird [15, 16, 17]. Sobald die NO_x-Speicherkapazität erschöpft ist, erfolgt eine Regenerationsphase, welche durch kurzzeitiges Anfetten des Kraftstoff/Luft-Gemisches ($\lambda \leq 1$) erreicht wird. Unter diesen Bedingungen wird das NO₂ wieder desorbiert und mit den nun im Überschuss vorhandenen Reduktionsmitteln H₂, CO und HC am Katalysator im Wesentlichen zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Danach wird wieder auf eine magere Betriebsart umgeschaltet. Erhebliche Probleme bereitet allerdings die unzureichende chemische Beständigkeit der Speicherkomponenten, die mit dem im Abgas in Spuren vorkommenden SO_x zu Sulfat abreagieren und dadurch weitgehend irreversibel deaktiviert werden.

Eine relativ neue Variante der Stickstoffoxid-Minderung im Abgas von Dieselmotoren ist die simultane Entfernung von NO_x und Ruß. Dabei werden die beiden Schadstoffe an einem Katalysator nahezu selektiv zu Stickstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Als bislang aktivster Katalysator hat sich der mit Fe₂O₃ modifizierte β -Zeolith herausgestellt [18, 19, 20]. Eine endgültige Potentialabschätzung ist bei dieser Technologie derzeit noch nicht möglich, da sie sich noch im Entwicklungsstadium befindet.

3.2 Stand der Technik zur katalysierten NO-Zersetzung

Eine Alternative zu den in Abschnitt 3.1 aufgeführten DeNO_x-Verfahren, die stets den Einsatz eines Reduktionsmittels erfordern, stellt die Zersetzung des Stickstoffmonoxids in die lufteigenen Komponenten Stickstoff und Sauerstoff dar. Die Dissoziation des NO ist unterhalb 1000°C thermodynamisch begünstigt und daher für die Entfernung der Stickstoffoxide aus dem Abgas von Diesel- und mager betriebenen Ottomotoren prinzipiell geeignet. Ein entscheidender Vorteil der NO-Dissoziation ist vor allem der Verzicht auf ein zusätzlich mitzuführendes Reduktionsmittel. Als aktive Katalysatormaterialien haben sich hauptsächlich Edelmetalle, Zeolithe und Perowskite herausgestellt.

Die Edelmetalle Rhodium, Platin und Palladium weisen in reduziertem Zustand eine bemerkenswerte NO-Spaltaktivität auf [21, 22, 23, 24]. In Anwesenheit von Sauerstoff kommt es allerdings zu einer schnellen Deaktivierung des Katalysators, da der entstehende Sauerstoff eine sehr starke Bindung zur Aktivkomponente ausbildet und

infolgedessen nur in geringem Maß die Katalysatoroberfläche verlässt. Die Freisetzung des gebildeten Sauerstoffs kann zwar prinzipiell durch den Einsatz von Promotoren beschleunigt werden, wobei sich hier Oxide der Seltenen Erden (Tb, Pr) als geeignet erwiesen haben. Allerdings kann eine merkliche Desorption des Sauerstoffs auch hier nur oberhalb 500°C erfolgen. Ein technisch interessantes Konzept wurde von Nakatsuji vorgestellt, das die zyklische Reduktion des Katalysators nach erfolgter Selbstvergiftung durch motorinduzierte Abgasanfeuchtung favorisiert [25, 26]. Bemerkenswert ist hierbei vor allem, dass das reduzierte Rhodium kurzzeitig in der Lage ist, selbst bei hohen Sauerstoff-Gehalten (9 Vol.-%) eine erhebliche NO_x-Konversion zu erzielen.

Das für die NO-Dissoziation aktivste zeolithische System ist der Cu-ZSM5-Katalysator, dessen Aktivität durch die Modifizierung mit Co-Kationen (Mn, Ca) sogar noch wesentlich erhöht werden kann [27, 28, 29, 30]. Nachteilig ist jedoch, dass der Katalysator in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser in drastischer Weise deaktiviert wird. Zudem ist die ZSM5-Struktur aufgrund der mangelnden hydrothermalen Beständigkeit im Abgas von Kraftfahrzeugen nicht stabil.

Im Gegensatz zum ZSM5-Zeolith sind die Perowskite nicht nur thermisch, sondern auch hydrothermal stabil. Die Fähigkeit der Perowskite, NO zu spalten, ist bereits seit Mitte der 1970er Jahre bekannt [31, 32, 33]. Die Entwicklung dieser Substanzklasse im Hinblick auf eine wirkungsvolle NO-Dissoziation wurde allerdings erst in den letzten rund 15 Jahren wesentlich intensiviert. Daran gemessen ist der Kenntnisstand über den mechanistischen Ablauf der Spaltreaktion recht gering. Eine Modellierung der NO-Zersetzungsreaktion wurde bislang nur von Teraoka et al. am Beispiel der Katalysatoren La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃ und La_{0,4}Sr_{0,6}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O₃ vorgenommen [34]. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass dieses Modell ausschließlich auf globalkinetischen Daten und nicht auf den Ergebnissen detaillierter mechanistischer Experimente basiert. Nach Teraoka fungieren zwei benachbarte Sauerstoff-Fehlstellen als aktive Zentren für die Adsorption von zwei NO-Molekülen. Die bei der NO-Spaltung gebildeten N-Atome kombinieren dann zu molekularem Stickstoff. Während dieser die Katalysatoroberfläche schnell verlässt, erfolgt die Desorption des Sauerstoffs relativ langsam, so dass es zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts zwischen adsorbiertem und gasförmigem O₂ kommt. Infolgedessen nimmt der NO-Umsatz bei Erhöhung des O₂-Gehalts von 0 Vol.-% auf rund 5,5 Vol.-% um ca. 50 % ab; der NO-Partialdruck besitzt hingegen keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Spaltreaktion. Der Einfluss weiterer Abgaskomponenten auf die Geschwindigkeit der NO-Dissoziation wird bei den Experimenten von Teraoka allerdings nicht berücksichtigt. Kirchnerova et al. zeigen, dass die NO-Spaltaktivität verschiedener Perowskit-Katalysatoren (z.B. La_{0,87}Sr_{0,13}Mn_{0,2}Ni_{0,8}O_{3-δ}) in Anwesenheit von CO₂ bzw. H₂O merklich verringert wird [35].

Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen der Katalysatoraktivität und dem Sorptionsverhalten gegenüber O₂ wurden von Yokoi und Uchida an den Perowskiten LaMO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) durchgeführt [36]. Die Autoren zeigen, dass die NO-Spaltaktivität in der Reihenfolge LaNiO₃ > LaCoO₃ > LaFeO₃ > LaMnO₃ > LaCrO₃ abnimmt. Diese Aktivitätsfolge korreliert mit der Desorptionstemperatur für O₂, wobei der beste Katalysator die geringste Temperatur für die Sauerstoff-Desorption aufweist. MO-Berechnungen stützen diese Ergebnisse und ergeben, dass die Bindung

von Sauerstoff, der an einer Fehlstelle adsorbiert ist, beim aktivsten Katalysator am geringsten ausfällt. Die Ergebnisse der Aktivitätsuntersuchungen von Yokoi und Uchida stehen jedoch teilweise in Widerspruch zu den Resultaten von Voorhoeve et al. die im Gegensatz zur japanischen Gruppe von einer vollständigen Autoinhibierung der NO-Spaltreaktion ausgehen [31]. Dagegen berichten Yokoi und Uchida von der Einstellung eines stationären Zustands. (1 Vol.-% NO in He, W/F = 3 gs/cm³). Haneda et al. zeigen, dass im Fall des Spinells Co₃O₄ die Bindungsstärke zwischen dem Übergangsmetallkation und adsorbiertem Sauerstoff durch den Zusatz geringer Mengen an Kalium (K/Co-Molverhältnis = 0,02) deutlich verringert wird [37]. Dies führt zu einer schnelleren Sauerstoff-Desorption und somit zur Erhöhung der NO-Spaltaktivität.

Die Perowskit-Katalysatoren, die bislang die höchste NO-Spaltaktivität aufweisen, sind LaNiO₃, La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃ und La_{0,4}Sr_{0,6}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O₃. Am reinen Katalysator LaNiO₃ wird bei 600°C eine NO-Konversion von 13 % erzielt, während bei dieser Temperatur der Umsatz am La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃-Perowskit immerhin rund 25 % beträgt (1 Vol.-% NO in He, W/F = 3 gs/cm³). Eine deutliche Erhöhung der katalytischen Aktivität wird durch den Einsatz von relativ oberflächenreichen Perowskiten erhalten, da hierdurch eine größere Anzahl an aktiven Zentren bereitgestellt wird. So erfolgt bei Verwendung des Katalysators La_{0,4}Sr_{0,6}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O₃, der eine spezifische Oberfläche von ca. 15 m²/g aufweist, selbst bei Erhöhung der NO-Konzentration auf 2 Vol.-% NO (He Balance, W/F = 3 gs/cm³) bereits bei 650°C ein NO-Umsatz von 45 %. Bei 500°C beläuft sich der Umsatz auf 16 % [38, 39, 40, 41].

3.3 Methoden für die Synthese von Mischoxiden

Zur Synthese von Mischoxiden findet man in der Literatur eine große Anzahl von Methoden. Eine Auswahl gängiger Verfahren ist nachfolgend zusammengestellt.

Keramik-Methode Bei der Keramik-Methode werden die Oxide der einzelnen Komponenten gründlich miteinander gemörsert und anschließend kalziniert. Hierzu müssen relativ hohe Temperaturen von üblicherweise über 1000°C realisiert werden, was zu niedrigen BET-Oberflächen führt [42, 43].

Copräzipitation Bei der Copräzipitation werden vorzugsweise die gut löslichen Nitrate der einzelnen Komponenten in Wasser gelöst und anschließend mit Lauge als Hydroxide gemeinsam ausgefällt. Der Niederschlag wird gefiltert, gewaschen, getrocknet, gemörsert und anschließend kalziniert [44, 45].

Polyacrylamid-Methode Bei der Polyacrylamid-Methode werden die Nitrate der einzelnen Komponenten in Wasser gelöst und anschließend mit einer Mischung aus Acrylamid und N,N'-Methylenbisacrylamid versehen. Diese Lösung wird mit Azo-Bis-Isobutylnitril und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamid versehen, welche eine Kettenreaktion starten, bei der sich galertartiges Polyacrylamid (PAA) durch Polymerisation bildet. Die Ionen der einzelnen Komponenten werden dabei homogen fixiert, wodurch im Vergleich zu beispielsweise der Keramik-Methode bei

geringeren Kalzinierungstemperaturen Produkte mit höherer Reinheit entstehen, die zudem größere BET-Oberflächen aufweisen. Die galertartige Masse wird getrocknet, der Rückstand gemörsert und anschließend kalziniert [46].

Polyvinylalkohol-Methode Bei der Polyvinylalkohol-Methode werden die Nitrate der einzelnen Komponenten in Wasser gelöst und mit einer Polyvinylalkohol-Lösung (PVA) versetzt. Die galertige Masse wird eingedampft, getrocknet, gemörsert und anschließend kalziniert. Die Ionen der einzelnen Komponenten sind dabei homogen in der galertartigen Masse fixiert, außerdem werden durch den Einsatz von Nitraten die Alkoholfunktionen des PVA teilweise nitriert, welche sich beim Erhitzen zersetzen und dabei verpuffen. Durch die Verpuffungsreaktion entstehen bei recht niedrigen Temperaturen Produkte mit höheren BET-Oberflächen [47, 18].

Pechini-Prozess Beim Pechini-Prozess werden die Nitrate der einzelnen Komponenten in Wasser gelöst und mit Zitronensäure sowie Ethylenglykol versetzt. Beim Einkochen der Lösung bildet sich durch Polymerisation eine zähe Masse, in der die Ionen der einzelnen Komponenten homogen fixiert werden. Die Masse wird getrocknet, gemörsert und anschließend kalziniert [48, 49, 50].

Gefriertrocknung Bei der Gefriertrocknung werden in der Regel die Acetate oder Nitrate der einzelnen Komponenten in Wasser gelöst. Diese Lösung wird in flüssigen Stickstoff gesprüht, wodurch sie schockgefroren wird und dadurch ihre Homogenität behält. Die Eiskristalle werden danach in eine Gefriertrocknungsanlage überführt, in der durch das angelegte Vakuum das Eis direkt in Wasserdampf sublimiert wird. Der getrocknete Rückstand wird anschließend kalziniert. Durch die Homogenität des Rückstandes und dadurch, dass die Ionen sehr nah aneinander liegen, können sehr reine Produkte bei niedrigen Kalzinierungstemperaturen erhalten werden [51, 38].

Hydrothermalsynthese Bei der Hydrothermalsynthese werden die einzelnen Komponenten unter stark alkalischen Bedingungen als Hydroxide ausgefällt und in einem Autoklaven bei hohen Drücken umgesetzt. Die dabei verwendeten Temperaturen liegen üblicherweise unterhalb 250°C, wodurch die erhaltenen Produkte hohe BET-Oberflächen im Bereich von 50 m²/g bis 100 m²/g aufweisen [52, 53, 54, 55].

Aktivkohle-Route Bei der Aktivkohle-Route wird Aktivkohle, die über eine hohe spezifische Oberfläche verfügt, mit einer konzentrierten Lösung der Nitrate mittels Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuß behandelt. Der Ansatz wird kalziniert, bis sich die Aktivkohle völlig zersetzt hat. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Aktivkohle, an der die Metallionen adsorbiert sind, wird die Bildung kleiner Partikel ermöglicht, wodurch die spezifische Oberfläche der Oxide Werte von 50 m²/g bis 200 m²/g erreichen kann [56].

3.4 Die Perowskit-Struktur

Perowskit ist ein Mineral mit der chemischen Formel CaTiO_3 und wurde nach dem russischen Mineralogen Perowski benannt. Die rhombische Perowskit-Struktur besteht aus einer kubisch dichtest gepackten Kugelpackung von Calcium- und Sauerstoffatomen, ein Viertel der entstehenden Oktaederlücken werden von den Titanatomen besetzt. CaTiO_3 ist somit Namensgeber für Verbindungen mit derselben Struktur, des sogenannten Perowskit-Typs, mit der allgemeinen Formel ABO_3 . Im Perowskit-Typ kristallisieren beispielsweise Oxide (A = Ca, Sr, Ba; B = Ti, Zr, Hf, Sn, Ce, Tc z. B. CaTiO_3 und BaCeO_3), Fluoride (KBF_3 , B = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), Chloride und Bromide (CsBCl_3 und CsBBr_3 , B = Cd, Hg), sowie Sulfide (ATiS_3 , A = Sr, Ba). Eine besonders für die katalytische Anwendung interessante Eigenschaft der Perowskit-Struktur ist, dass sie ungewöhnliche oder sonst seltene Oxidationsstufen wie Ni^{3+} oder Pt^{4+} stabilisiert. Eine Darstellung der Perowskit-Struktur ist in Abbildung 3.1 zu finden [4].

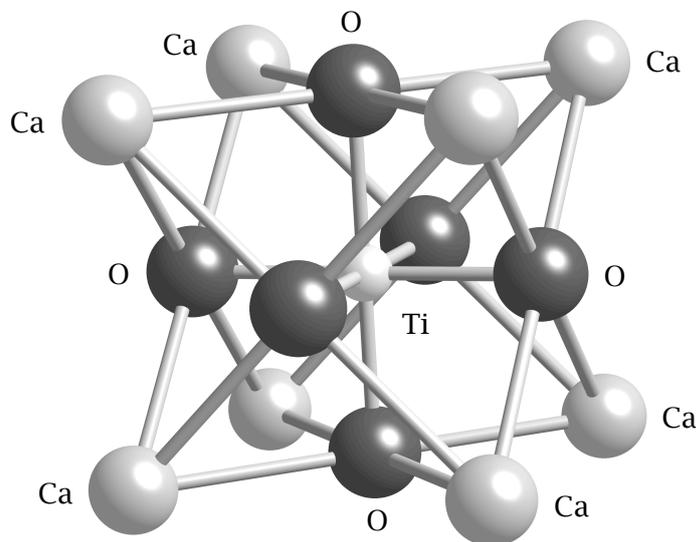


Abbildung 3.1: Die Kristallstruktur des Minerals Perowskit (CaTiO_3). Diese rhombische Kristallstruktur wird daher auch als Perowskit-Typ bezeichnet.

4 Verwendete Analysemethoden und Aufbau der Laborapparatur

4.1 Methoden zur Analyse von Festkörpern

Die Beschaffenheit pulverförmiger Katalysatoren hinsichtlich ihrer Struktur, Oberfläche und Porosität ist ein wichtiges Charakteristikum, das das Aktivitäts- bzw. Selektivitätsverhalten erheblich beeinflussen kann. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Verfahren werden in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben.

4.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die Charakterisierung des synthetisierten LaNiO_3 -Perowskits erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie. Das Prinzip dieser Messmethode beruht auf der Eigenschaft von Kristallen, Röntgenstrahlung an den Gitterebenen zu beugen. Die verwendete Röntgenstrahlung muss dazu eine Wellenlänge aufweisen, die in der Größenordnung der interatomaren Abstände (ca. 1 \AA bzw. $0,1 \text{ nm}$) liegt. Eine positive Interferenz der gebeugten Strahlung erfolgt, wenn die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 4.1) erfüllt ist. Das Beugungsmuster von Röntgenstrahlung ist für jeden Kristall charakteristisch, daher ist mittels des erhaltenen Diffraktogramms die jeweilige Kristallstruktur zu identifizieren [57, 58, 59].

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad (4.1)$$

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlen [nm]

d_{hkl} = Abstand der Gitterebenen [nm]

Θ = Beugungswinkel [°]

Für die Mehrheit der Messungen wird ein Pulverdiffraktometer D501 der Firma SIEMENS eingesetzt. Für weitere Untersuchungen wird ein Pulverdiffraktometer D5000 ebenfalls der Firma SIEMENS am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe eingesetzt, das in Unterschied zu diesem unter kontrollierter Atmosphäre und kontrollierter Temperatur (in-situ-Bedingungen) das Diffraktogramm einer Probe aufnehmen kann. Das Messprinzip beider Geräte beruht auf dem Zählrohrinterferenz-Goniometer-Verfahren. Hierbei wird die am Kristall gebeugte Strahlung als Funktion des Reflexionswinkels mittels eines Zählrohrs registriert und Lage und Intensität

der Reflexe ermittelt. Folgende Messbedingungen werden dabei verwendet. Röntgenstrahlung: Cu-K_α-Linie mit $\lambda = 0,154$ nm, Schrittweite (2 Θ -Modus): 0,02°, Messzeit pro Schritt: 4 s, Rotationsfrequenz: 2 Hz.

4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) lässt sich die Topographie von Festkörpern abbilden [60]. Bei der REM-Methode wird die zu untersuchende Oberfläche eines Objektes mit einem stark gebündelten Elektronenstrahl zeilenförmig abgerastert. Dabei werden Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes des Objekts genutzt, wobei eine hohe Tiefenschärfe bei der bildlichen Darstellung erreicht wird. Hierzu muss das Objekt allerdings vakuumbeständig und seine Oberfläche elektrisch leitend sein. Nichtleitende Materialien, wie z. B. LaNiO₃, können erst nach Aufbringen eines elektrisch leitenden Überzugs – etwa durch Bedampfen mit Platin – untersucht werden.

Die Aufnahmen werden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe mit einem Mikroskop vom Typ LEO GEMINI der Firma LEO (Oberkochen) durchgeführt, an dem sich Bilder mit einer Auflösungsgrenze von rund 1 nm und mit einer bis zu hunderttausendfachen Vergrößerung erzeugen lassen.

4.1.3 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Das Messprinzip der XANES-Spektroskopie (X-Ray Absorption Near Edge Structure) besteht darin, dass Röntgenstrahlung ein Elektron auf einer der inneren Schalen eines Atoms anregt und dieses aufgrund des Photoelektrischen Effektes als Photoelektron freie Orbitale höherer Schalen besetzt [8, 61]. Die Absorption von Röntgenstrahlung steigt bei Erreichen der dafür benötigten Energie sprunghaft an, daher spricht man hier von der Absorptionskante, welche für jedes Element spezifisch ist. Die absolute Lage der Absorptionskante und Höhe des Absorptionsmaximums sowie Oszillationen des Signals erlauben Aussagen über freie Orbitale, Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufe des untersuchten Atoms. Gewissermaßen wird am untersuchten Atom die Elektronendichte gemessen: je höher die Oxidationsstufe des Atoms bzw. je geringer die Elektronendichte, desto mehr Röntgenstrahlung wird absorbiert. Dies liegt daran, dass höher oxidierte Ionen die verbliebenen Elektronen stärker an sich binden und somit mehr Energie benötigt wird, damit Elektronen der inneren Schale die freien Orbitale besetzen können.

Um XANES-Experimente durchführen zu können, wird Röntgenstrahlung hoher Intensität mit kontinuierlichem Spektrum benötigt. In der Praxis bedeutet dies zumeist die Verwendung von Synchrotronstrahlung. Die Messungen werden am DORIS-III-Speicherring am HASYLAB, DESY, Hamburg an der Beamline X1 durchgeführt. Der DORIS-III-Speicherring wird mit Positronen betrieben, die auf eine Energie von 4 GeV bis 5 GeV beschleunigt werden und dabei die für die Messungen benötigte Synchrotronstrahlung erzeugen. Als Detektor werden drei Ionisationskammern, die mit Argon gefüllt sind, verwendet. Durch die Röntgenstrahlung werden Argon-Atome ionisiert, und der

elektrische Strom gemessen, der bei Anlegen einer elektrischen Spannung durch die Ionen übertragen wird. Im Versuchsaufbau werden drei hintereinander geschaltete Ionisationskammern verwendet. Die Reaktionskammer befindet sich zwischen der ersten und der zweiten Ionisationskammer, während sich die Vergleichssubstanz zur Kalibration (für die Untersuchung von Ni in Form einer Ni-Folie) zwischen der zweiten und der dritten Ionisationskammer befindet.

Die Probe wird in einer Reaktionskammer untersucht, die Messungen bei kontrollierter Temperatur und in kontrollierter Atmosphäre (in-situ Analyse) erlaubt. Dazu wird die Probe als Pressling in eine Mess-Sonde aus Edelstahl eingebracht, die dann in die Reaktionskammer eingebaut wird. Die Reaktionskammer aus Edelstahl wird im Transmissionmodus betrieben. Das verwendete Fenstermaterial besteht aus Kapton. Die XANES-Experimente werden an der Ni K-Kante (8333 eV) durchgeführt [62, 63].

4.1.4 In-situ-FTIR-Spektroskopie

Das Messprinzip der Fourier-transformierten Infrarot-Spektroskopie (FTIR) beruht auf der Eigenschaft von Molekülen, elektromagnetische Strahlung im infraroten Bereich ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) des elektromagnetischen Spektrums zu absorbieren. Durch die Absorption von IR-Strahlung werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt, mittels derer Rückschlüsse auf die Struktur von Molekülen und deren Bindungsverhältnissen gezogen werden können [8, 64].

Die Spektren werden mit einem FTIR-Spektrometer des Typs GALAXY 5020 der Firma ATI MATTSON (Madison, USA) aufgenommen, das über einen DTGS-Detektor verfügt.

Zur Durchführung der Messungen wird eine am Institut entworfene und gebaute Transmissionszelle verwendet, die Messungen bei kontrollierter Temperatur und in kontrollierter Atmosphäre erlaubt. Das Fenstermaterial der Zelle besteht aus KBr. Die Probe wird auf einer KBr-Scheibe aufgetragen, die anschließend in die Transmissionszelle eingebaut wird.

Für weitergehende Messungen wird das DRIFTS-Verfahren eingesetzt (Diffuse Reflectance Infra-red Fourier-Transformation Spectroscopy). Bei diesem Verfahren wird die an der Festkörperoberfläche diffus reflektierte Strahlung mit Hilfe von Spiegeln gesammelt und so auf den Detektor gelenkt. Somit ist die Untersuchung auf der Oberfläche adsorbierter Spezies möglich. Zur Durchführung der Messungen wird eine Probenkammer vom Typ P/N 19930 der Firma LOT ORIEL (Darmstadt) verwendet. Ebenso wie die Transmissionszelle erlaubt diese Probenkammer die Durchführung von Messungen bei kontrollierter Temperatur und in kontrollierter Atmosphäre. Das Fenstermaterial der Zelle besteht aus Zinkselenid.

4.1.5 Differenz-Kalorimetrie

Die Differenz-Kalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetry) ist ein Analyseverfahren, bei der die Differenz der Energiezufuhr zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Sub-

stanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen werden. Mit dieser Methode können endo- bzw. exothermische physikalische Umwandlungen, wie Phasenumwandlungen oder Kristallisation, sowie chemische Reaktionen erfaßt werden [65, 66].

Für die Messungen wird eine Thermowaage der Firma NETZSCH (Selb), Modell STA 409 verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird das Gerät vorwiegend dazu genutzt, die optimale Kalzinierungstemperatur der jeweiligen Darstellungsrouten zu bestimmen, um eine möglichst hohe Oberfläche des Katalysators zu erlangen. Die Messungen werden mit folgenden Parametern durchgeführt. Probenmasse: 15–25 mg, Aufheizrate: 100°C/h, Atmosphäre: synthetische Luft.

4.1.6 Stickstoff-Physisorption

Poröse Feststoffe besitzen eine innere Oberfläche, bezogen auf die Masse eines Stoffes spricht man von seiner spezifischen Oberfläche. Mittels der Stickstoff-Physisorption lässt sich die spezifische Oberfläche von Feststoffen bestimmen [8, 67, 68]. Die spezifische Oberfläche S_{BET} eines Stoffes wird durch Adsorption von Gasmolekülen berechnet, indem die Anzahl der adsorbierten Teilchen bei monomolekularer Bedeckung und ihrem bekannten Platzbedarf ins Verhältnis gesetzt werden.

$$S_{\text{BET}} = n_{\text{m}} S N_{\text{L}} \quad (4.2)$$

S_{BET} = spezifische Oberfläche nach BET [m^2/g]

n_{m} = spezifische Stoffmenge in der Monoschicht [mol/g]

S = Platzbedarf eines Adsorptiv-Moleküls [m^2]

N_{L} = Avogadro-Konstante

In der vorliegenden Arbeit wird die Bestimmung der inneren Oberfläche nach BRUNAUER, EMMET und TELLER (BET, DIN 66131) vorgenommen [8, 69]. Hierbei wird mit der BET-Gleichung 4.3 die spezifische Stoffmenge an Stickstoff, die zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht erforderlich ist, bestimmt, womit sich nach Gleichung 4.2 die spezifische Oberfläche bestimmen lässt.

$$\frac{p/p_0}{n_{\text{ads}}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_{\text{m}}C} + \frac{C - 1}{n_{\text{m}}C} \cdot p/p_0 \quad (4.3)$$

p = Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs [bar]

p_0 = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs [bar]

n_{ads} = adsorbierte, spezifische Stoffmenge [mol/g]

C = BET-Konstante $\propto \exp\left(\frac{H_1 - H_i}{RT}\right)$ [—]

H_1 = Adsorptionsenthalpie in der Monoschicht [J/mol]

H_i = Adsorptionsenthalpie in der Schicht i [J/mol]

Mit Hilfe des BJH-Modells (BJH: Barrett, Joyner und Halenda) kann aus der N₂-Desorptionsisotherme die Porenradienverteilung mesoporöser Feststoffe im Bereich von 2 nm bis 50 nm bestimmt werden. Der Berechnung werden zylindrische Poren sowie an den Porenwänden Physisorption bzw. im Poreninneren Kapillarkondensation zugrunde gelegt. Somit setzt sich der Porenradius r_p aus dem Radius der Kapillare r_k und der Dicke der physisorbierten Schicht t zusammen (Gleichung 4.4)

$$r_p = r_k + t \quad (4.4)$$

r_k = Kapillarradius [nm]

t = Dicke der physisorbierten Schicht [nm]

Bei einem vorgegebenen Sorptivdruck lässt sich der Radius der Kapillare mittels der Kelvin-Gleichung bestimmen (Gleichung 4.5).

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad (4.5)$$

γ = Oberflächenspannung von Stickstoff am Siedepunkt [N/m]

V_m = Molvolumen von flüssigem Stickstoff [m³/mol]

Die Ermittlung der Dicke der physisorbierten Adsorptivschicht erfolgt über die sogenannte de-Boer-Gleichung (Gleichung 4.6).

$$t = \frac{K}{\log(p/p_0) + 0,034} \quad (4.6)$$

K = Konstante [nm]

Die Messungen werden an einer Apparatur der Firma POROTEC (Frankfurt) des Typs SORPTOMATIC 1990 durchgeführt. Die Proben werden vor der Messung bei einer Temperatur von 350°C und einem Druck von $3 \cdot 10^{-14}$ mbar über einen Zeitraum von 12 Stunden ausgeheizt, um sorbierte Moleküle von der Oberfläche zu entfernen. Der relative Fehler, der bei diesem Messverfahren auftritt, wird aus je drei Messungen ermittelt und beträgt 3%. Im wesentlichen wird dieser durch Fehler bei der Einwaage des zu untersuchenden Stoffes verursacht.

4.1.7 Temperaturprogrammierte Desorption

Mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) kann sowohl die Anzahl als auch die Stärke aktiver Zentren von Sorbentien ermittelt werden [70].

Zur Entfernung unerwünschter sorbierter Spezies wie H₂O oder CO₂ werden 1,5 g des LaNiO₃-Katalysators vor der Durchführung der Messung bei 600°C in einem Ar-

Strom ausgeheizt und anschließend ebenfalls in einem Ar-Strom bis zur Beaufschlagungstemperatur abgekühlt. Zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens von Gasen an LaNiO_3 wird der Katalysator mit der jeweiligen Komponente in einem Ar-Strom bei einem Gesamtfluss von 1 l/min bis zur Sättigung bei der Beaufschlagungstemperatur beaufschlagt. Die Sättigung ist dann erreicht, wenn die Reaktoraustrittskonzentration die Reaktoreintrittskonzentration erreicht. Daraufhin wird zur Entfernung physisorbierter bzw. schwach sorbierter Spezies im Ar-Strom ca. 1 h gespült, bis die Spezies im Gasstrom nicht mehr nachweisbar ist. Die Durchführung der TPD erfolgt mit einer konstanten Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in einem Ar-Strom bei einem Gesamtfluss von 1 l/min. Die Konzentration der dabei freigesetzten adsorbierten Spezies wird dabei kontinuierlich mit Hilfe geeigneter Analysemethoden erfaßt (s. Abschnitt 4.2).

Das Auftreten verschiedener Desorptionssignale weist auf unterschiedliche Adsorptionszentren hin, wobei die Lage der Banden von der jeweiligen Aktivierungsenergie der Desorption abhängt. Durch Integration der Desorptionskurven sind die Gesamtmengen der Spezies erhältlich, die während der Adsorption gespeichert werden. In Abschnitt A.5 wird die Berechnung der Gasspezies besprochen. Bei der quantitativen Auswertung der TPD-Experimente können Fehler entstehen, wenn sich durch unvollständiges Spülen noch adsorbierte Spezies an der Oberfläche des Katalysators befinden. Messungenauigkeiten des CIMS-Gasanalytators (s. Abschnitt 4.2) und der Temperatursensoren ($\Delta T = \pm 1 \text{ K}$) sind außerdem zu berücksichtigen.

4.1.8 Temperaturprogrammierte Reduktion durch H_2

Die temperaturprogrammierte Reduktion mittels H_2 (H-TPR) kann zur Differenzierung aktiver Zentren eingesetzt werden. Dadurch können Hinweise zum Mechanismus einer chemischen Reaktion gewonnen werden [71].

Die Probe wird nach Ausheizen zur Entfernung adsorbierter Gasspezies in einem Reaktor von Raumtemperatur auf 1000°C mit einer konstanten Heizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt. Dabei wird die Probe kontinuierlich mit einer Gasmischung, bestehend aus 5 Vol.-% H_2 in Ar, behandelt. Der Gesamtfluss beträgt 100 ml/min. Die Detektion des H_2 -Verbrauches erfolgt mittels eines Wärmeleitdetektors. Bei der Reduktion entstehendes H_2O wird zuvor mit einer Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, ausgefroren. Anhand der Lage der H_2 -Verbrauchsmaxima und des H_2 -Gesamtverbrauches können aktive Zentren identifiziert werden.

Bei der quantitativen Auswertung der TPR-Experimente entstehen Fehler hauptsächlich durch die Einwaage, die durch die Linearität des Wärmeleitdetektors beschränkt ist. Die Linearität des H_2 -Signals ist nur zwischen einer Konzentration von 4,5 Vol.-% und 6 Vol.-% gewährleistet, d.h. der H_2 -Verbrauch darf in seinem Maximum nicht mehr als ca. 1 Vol.-% betragen, wodurch die Einwaage für LaNiO_3 auf ca. 100 mg beschränkt ist.

4.2 Chemisch ionisierende Massenspektrometrie zur Analyse von Gasen

Bei der Massenspektrometrie (MS) werden ionisierte Probenmoleküle in einem Trennfeld nach ihrer Masse getrennt und anschließend detektiert. Um die Probenmoleküle zu ionisieren, kommen verschiedene Techniken zum Einsatz. Bei der Elektronenstoß-Ionisation gängiger Massenspektrometer werden die Probenmoleküle ionisiert, indem sie mit Elektronen beschossen werden, die zuvor aus einer Glühkathode emittiert und anschließend in einem elektrischen Feld beschleunigt wurden. Bei der chemischen Ionisation (CIMS) werden die Probenmoleküle statt mit der energiereichen Elektronenstoß-Ionisation, bei der die Probenmoleküle größtenteils durch einen Energieüberschuß fragmentieren, auf schonende Weise mit sogenannten *Quellgasionen* ionisiert, wodurch die Probenmoleküle fast vollständig unfragmentiert bleiben. Die Quellgasionen werden zuvor ihrerseits durch Elektronenstoß-Ionisation ionisiert. Als Trennfeld kommt ein Quadrupol-System zum Einsatz, dessen Trennprinzip darin besteht, dass Ionen in einem elektrischen Feld abgelenkt werden. Zur Detektion wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet. Die Besonderheiten der CIMS-Messtechnik werden ausführlicher in Abschnitt A.6 besprochen. Die Untersuchungen werden an einem chemisch ionisierenden Massenspektrometer vom Typ AIRSENSE 500 der Firma v & F (Absam, Österreich) vorgenommen.

Mögliche Fehler ergeben sich durch Drift-Verhalten, welches mehrere Ursachen haben kann. Die Emittierung von Elektronen aus dem Filament und damit der Ionenausbeute verändert sich im Laufe der Zeit, z. B. durch Verdampfen oder Korrosion des Materials. Je nach Beanspruchung kann sich die Empfindlichkeit des Detektors verändern. Das Drift-Verhalten lässt sich durch regelmäßiges Überprüfen mit Kalibriergas sowie dadurch umgehen, dass das Gerät in ständigem Betrieb bleibt.

4.3 Aufbau der Laborapparatur

Zur Untersuchung des Verhaltens des LaNiO_3 -Katalysators bezüglich NO-Spaltaktivität, Produktselektivität und Sorptionsvermögen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (Konzentration der Reaktanten, Gasvolumenstrom, Temperatur) wird die in Abbildung 4.1 schematisch dargestellte Laborapparatur entwickelt. Die Laborapparatur gliedert sich in die vier Funktionseinheiten Gasdosierung, Reaktoreinheit, Gasanalytik und Anlagensteuerung. Im Folgenden werden die einzelnen Funktionseinheiten im Detail besprochen.

Mittels der Gasdosierung wird ein synthetisches Diesel-Modellabgas aufbereitet. Die einzelnen Gaskomponenten werden unabhängig voneinander mittels Massendurchflussregler der Firma MKS INSTRUMENTS (München) dosiert. Das gesamte Leitungssystem wird von außen mit elektrischen Heizbändern auf 150°C beheizt, um das Auskondensieren von Gaskomponenten (z. B. H_2O) zu verhindern. Das Leitungssystem ist desweiteren zu einem großen Teil in Edelstahlrohren mit einem Außendurchmesser von 3 mm ausgelegt, um möglichst geringe Verweilzeiten bei kleinen Flüssen

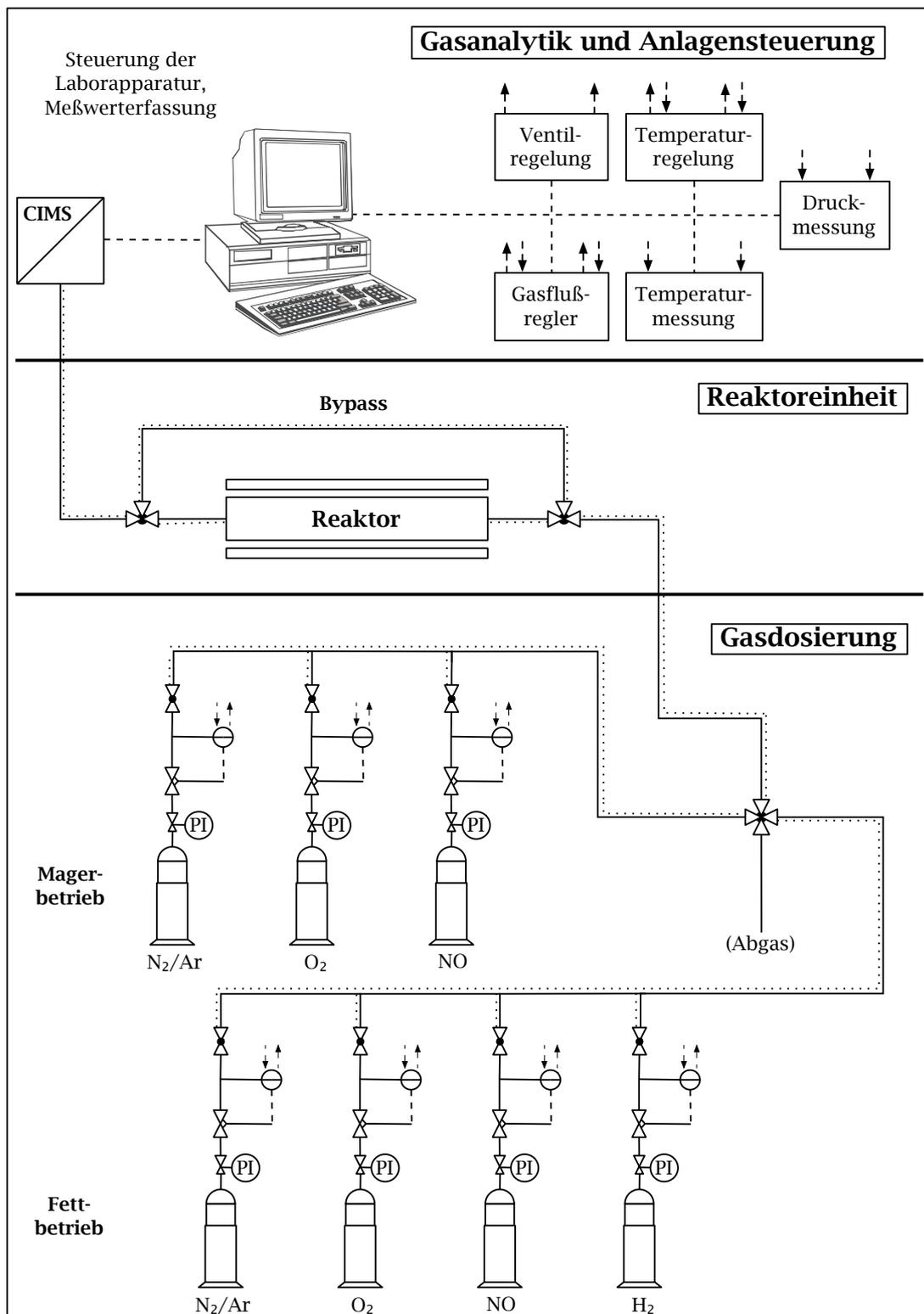


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten Laborapparatur

realisieren zu können. Das Modellabgas kann zur Messung der Konzentration der jeweiligen Gaskomponenten vor Eintritt in den Reaktor über eine Bypassleitung am Reaktor vorbei geleitet werden. Die Gaskomponenten werden auf diese Weise dem CIMS-Analysengerät direkt zugeführt.

Massendurchflussregler benötigen je nach Größe von mehreren Sekunden bis zu einigen Minuten, um den eingestellten Massenfluss einzuregulieren. In der Regel dauert das Einregeln um so länger, je kleiner die Größe des Reglers ist. Gerade für dynamische Messungen, wie sie in der vorliegende Arbeit zu einem großen Teil durchgeführt werden, ist ein solches Verhalten problematisch, da Aussagen über die tatsächlich dosierten Stoffmengen zur Bildung von Stoffbilanzen erschwert werden. Daher wird ein Gasdosierungssystem mit zwei voneinander unabhängigen Gassträngen aufgebaut, die über ein Vier-Wege-Ventil abwechselnd der Reaktoreinheit zugeführt werden können. Auf diese Weise kann ein Gasgemisch auf dem zweiten Gasstrang zu allen Sollwerten einlaufen, während über den ersten Gasstrang der Katalysator beispielsweise mit Nullgas gespült oder konditioniert wird. Nach Beendigung der Einlaufphase kann dann durch computergesteuertes oder manuelles Umschalten des Ventils das Reaktionsgas nahezu gradientenfrei in die Reaktoreinheit eingebracht werden. Auf diese Weise kann auch ein Mager/Fett-Wechselbetrieb simuliert werden, s. Abschnitt 5.7.

Um Druckstöße zu vermeiden, wird die Abgasleitung auf derselben Temperatur gehalten wie die Reaktoreinheit, wodurch dieselbe Fluidität der Gase auf beiden Strängen eingestellt werden kann. Zusätzlich kann in die Abgasleitung dasselbe Katalysatormaterial wie in der Reaktoreinheit eingebracht werden und der Gegendruck von Analysengeräten durch ein Nadelventil erzeugt werden. Durch diese Maßnahmen können Druckstöße von über 150 mbar auf ca. 1 mbar reduziert werden.

Um ein zuverlässiges und effizientes Arbeiten zu gewährleisten, muss das Reaktorsystem folgende Anforderungen erfüllen.

- Der Reaktor wird für relativ geringe Katalystormengen und Gasflüsse ausgelegt, um Ressourcen zu sparen.
- Um genaue Aussagen zur Temperaturabhängigkeit von Reaktionen treffen zu können, ist eine möglichst homogene Temperatur-Verteilung am Katalysator zu realisieren. Daher wird eine ausreichende Vorheizstrecke benötigt.
- Da unter anderem auch Stickstoff, Sauerstoff und Wasser im ppm-Bereich gemessen werden sollen, ist Dichtigkeit gegenüber der Atmosphäre zu gewährleisten.
- Der Austrag an Katalysatormasse ist zu vermeiden, um der Verschmutzung bzw. Verstopfung des Leitungssystems und des CIMS-Analysengerätes vorzubeugen.
- Weiterhin soll das Granulat nicht beschädigt werden, daher ist ein möglichst schonendes Befüllen und Entleeren des Reaktors zu gewährleisten.

Diese Anforderungen werden erfüllt, indem das folgende Reaktorsystem entwickelt wird: der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr mit 9 mm Außendurchmesser und einer Länge von 800 mm. Der Reaktor wird an die Anlage über eine Kombination aus

mehreren zusammengeschweißten handelsüblichen Verbindungsstücken aus Edelstahl (SWAGELOK, PARKER) angeschlossen, eine Übersicht bietet Abbildung 4.2. Das Quarzrohr wird an beiden Enden in einer Rohrverschraubung befestigt, wobei die Rohrverschraubung um einige Millimeter aufgebohrt ist, um Platz für einen O-Ring im Inneren zu schaffen, auf dem das Rohr lagern kann. Dies gewährleistet eine höhere Stabilität und ein längere Lebenszeit des Quarzrohres. An die Rohrverschraubung sind ein 3 mm-Fitting für die Aufnahme eines Thermoelementes sowie ein Schnellkuppungsanschluß geschweißt. Das Schnellkuppungssystem, über das die Gasversorgung erfolgt, ermöglicht ein schnelles Ein- und Ausbauen des Reaktors bei hoher Dichtigkeit gegenüber der Atmosphäre.

Um Austrag von Katalysatormasse zu vermeiden, können die zu untersuchenden Materialien nicht pulverförmig eingesetzt werden. Daher ist der Einsatz von Granulaten erforderlich. Zur Herstellung werden die zu untersuchenden Materialien in einer Hydraulikpresse 5 min bei 10 t gepreßt und der Preßling anschließend mit Hilfe von Pulversieben zu Granulaten mit einer Korngröße von 150 µm bis 250 µm fraktioniert. Für 1,5 g LaNiO₃-Katalysatorgranulat ergibt sich somit im verwendeten Quarzrohrreaktor eine Bettlänge von 20 mm. Es werden zwei Typ-K-Thermoelemente vor und hinter dem Katalysator in ca. 1 cm Abstand platziert, sie befinden sich dabei mittig im Quarzrohrreaktor. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Standardgasfluss von 1 l/min entspricht die Eingangstemperatur über den gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800°C der Ausgangstemperatur.

Die zu untersuchenden Materialien werden über einen Trichter mit verlängertem Ausgangsrohr in den Reaktor eingefüllt, um das Zerschneiden des Granulats zu vermeiden. Zur Fixierung des Materials wird Quarzwolle vor und hinter der Schüttung eingebracht, was gleichzeitig den Austrag von Katalysatormasse unterbindet. Die Schüttung samt Fixierquarzwolle wird auf einfache wie schonende Weise mittels einer Druckluftpistole wieder aus dem Reaktor entfernt, das Granulat bleibt dabei erhalten.

4.3.1 Kalibrierung

Das CIMS-Analysengerät zur Untersuchung von Gasen wird mit handelsüblichen Prüfgasen (AIR LIQUIDE) kalibriert, z. B. 500 ppm NO in Ar oder 250 ppm N₂ in Ar. Eine Ausnahme bildet die Kalibrierung von H₂O, da dieses aufgrund der Kondensation von Wasserdampf bei Raumtemperatur nicht als kommerzielles Prüfgas angeboten wird. Die Kalibrierung von H₂O erfolgt dadurch, dass eine definierte Menge von H₂ in Ar mit einem Überschuß von O₂ über einen Pt/Al₂O₃-Oxidationskatalysator geleitet wird, wodurch H₂ vollständig zu H₂O oxidiert wird.

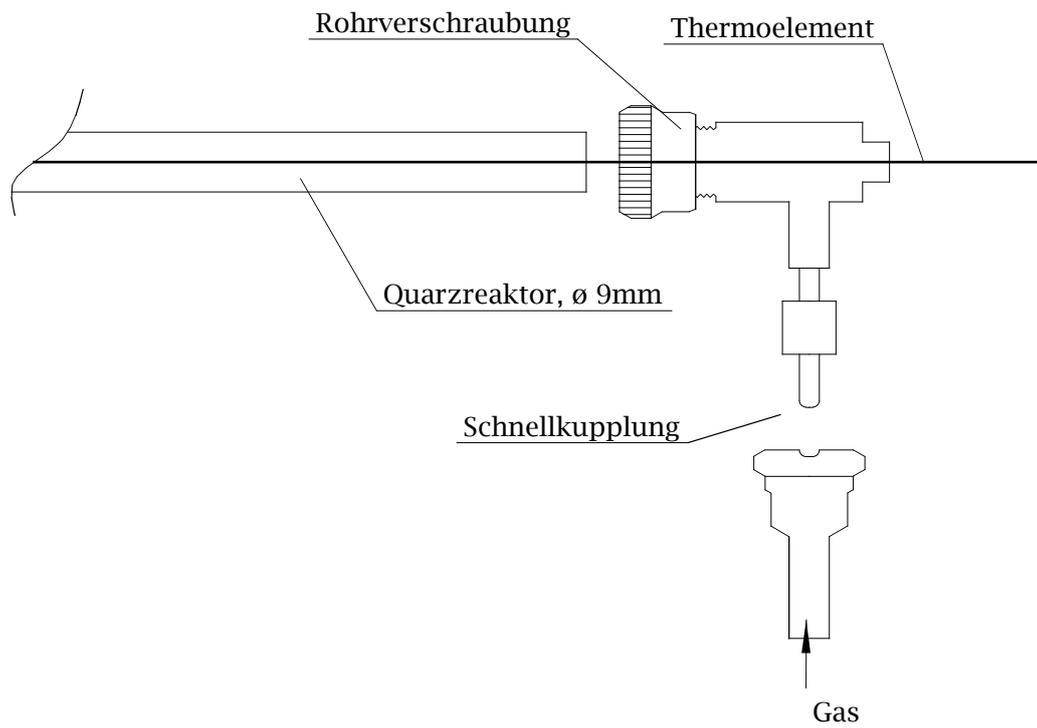


Abbildung 4.2: Ausschnitt der schematischen Darstellung des verwendeten Reaktors.

5 Experimentelle Ergebnisse

Zur besseren Unterscheidung der stets kontinuierlich aufgenommenen Messdaten sind einzelne Kurven in den nachfolgenden Abbildungen durch Symbole gekennzeichnet. Die Symbole wie $\text{—}\diamond\text{—}$ oder $\text{—}\bullet\text{—}$ dienen nicht zur Markierung der jeweiligen Messwerte, sondern ausschließlich zur Unterscheidung der entsprechenden Kurven.

5.1 Synthese des LaNiO_3 -Katalysators

Vorarbeiten zur Evaluierung verschiedener Synthesemethoden (s. Abschnitt 3.3 und Tabelle A.1) haben ergeben, dass insbesondere die PVA-Methode zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich der erzielbaren spezifischen Oberfläche des LaNiO_3 und der Praktikabilität der Präparation liefert.

In der vorliegenden Arbeit wird eine modifizierte Variante der PVA-Methode nach Saha und Pramanik [47] verwendet. Hierzu wird zunächst PVA-Granulat (Merck, Polyvinylalkohol, $M = 145.000 \text{ g/mol}$) im Massenverhältnis von 1 zu 10 in destilliertem Wasser gelöst. Zur Beschleunigung des Lösevorganges wird die Mischung auf dem Magnetrührer auf $80\text{--}90^\circ\text{C}$ erhitzt und gerührt, bis ein klares und durchsichtiges Gel entsteht. Das Gel ist bei Raumtemperatur und unter ständigem Rühren ca. eine Woche haltbar, danach beginnt es, fest und somit unbrauchbar zu werden.

Für die LaNiO_3 -Synthese werden Nitrate verwendet. Die Metallsalze werden in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst und anschließend mit dem Gel unter Rühren versetzt. Das molare Verhältnis von PVA-Monomer zu Metallionen beträgt dabei $2,5 : 1$. Die Lösung wird nun bei 100°C unter Rühren eingengt. Ist der Großteil des Wassers verdampft, wird die Lösung sehr zäh und beginnt sich braun zu verfärben. Nun wird aus Schutz vor Verpuffungen die Temperatur der Heizplatte in $25\text{--}50^\circ\text{C}$ -Schritten auf ca. 250°C erhöht, bis sich die zähe Masse in ein braun-schwarzes Pulver verwandelt. Zur Vermeidung von Austrag bei eventuell auftretenden Verpuffungen wird ein Metallsieb (Maschenweite: ca. $100 \mu\text{m}$) über dem Becherglas arretiert.

Nach Abkühlen wird das entstandene Pulver gemörsert und kalziniert. Die Oberfläche von Mischoxiden und anderen Materialien sintert bei hohen Temperaturen, wodurch die innere Oberfläche und damit auch die katalytische Aktivität mit steigenden Temperaturen immer geringer wird. Um dem entgegenzuwirken, wird zur Bestimmung der idealen Kalziniertemperatur, also der Temperatur, bei der der Perowskit gebildet wird, mit noch nicht kalziniertem Material ein thermoanalytisches Experiment durchgeführt. Wie aus Abbildung 5.1 ersichtlich ist, nimmt ab ca. 670°C das DSC-Signal der Probe zu. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ab dieser Temperatur die Perowskit-Struktur gebildet wird.

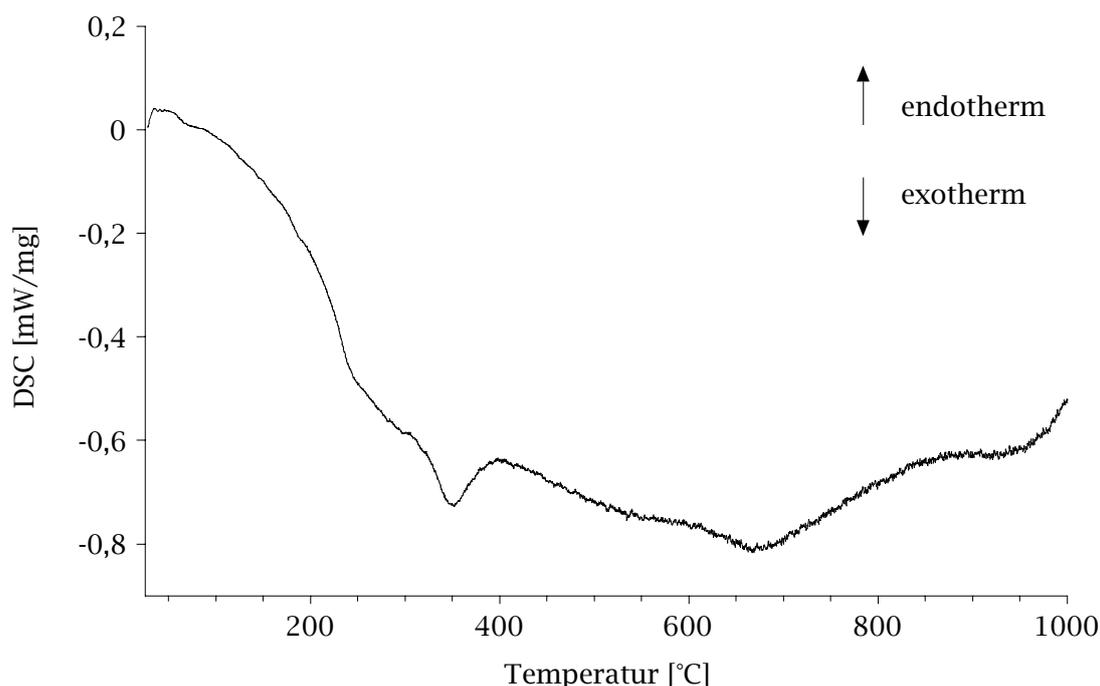


Abbildung 5.1: DSC-Signal unkalzinierten Materials des PVA-Ansatzes für LaNiO_3 .

Zum Kalzinieren wird die gemörserte Probe in eine Porzellanschale überführt und von Raumtemperatur auf 650°C mit einer Heizrate von $100^\circ\text{C}/\text{h}$ erhitzt. Die Probe wird anschließend 6 h bei 650°C kalziniert. Da das DSC-Signal im dynamischen Messmodus aufgenommen wurde, wird für das Kalzinieren eine etwas niedrigere Temperatur von 650°C gewählt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Probe erneut gemörsert. In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Parameter zur Synthese von LaNiO_3 nach der PVA-Methode zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der wichtigsten Parameter zur Synthese von LaNiO_3 nach der PVA-Methode

PVA-Monomer : Metall-Ionen	2,5 : 1
Trocknungstemperatur	250°C
Kalziniertemperatur	650°C
Heizrate	$100^\circ\text{C}/\text{h}$
Kalzinierdauer	6 h

Das Röntgendiffraktogramm des synthetisierten Materials (Abbildung 5.2) stimmt mit Eintrag Nr. 34-1181 des Powder Diffraction Files überein [72], so dass davon auszugehen ist, dass es sich um den Perowskit LaNiO_3 handelt. Aus dem Vergleich mit Daten aus der Literatur ergibt sich, dass das synthetisierte Material ein stöchiometrischer Perowskit ist [73, 74]. Die entsprechenden hkl-Daten des LaNiO_3 sind in Tabelle A.2 zu finden.

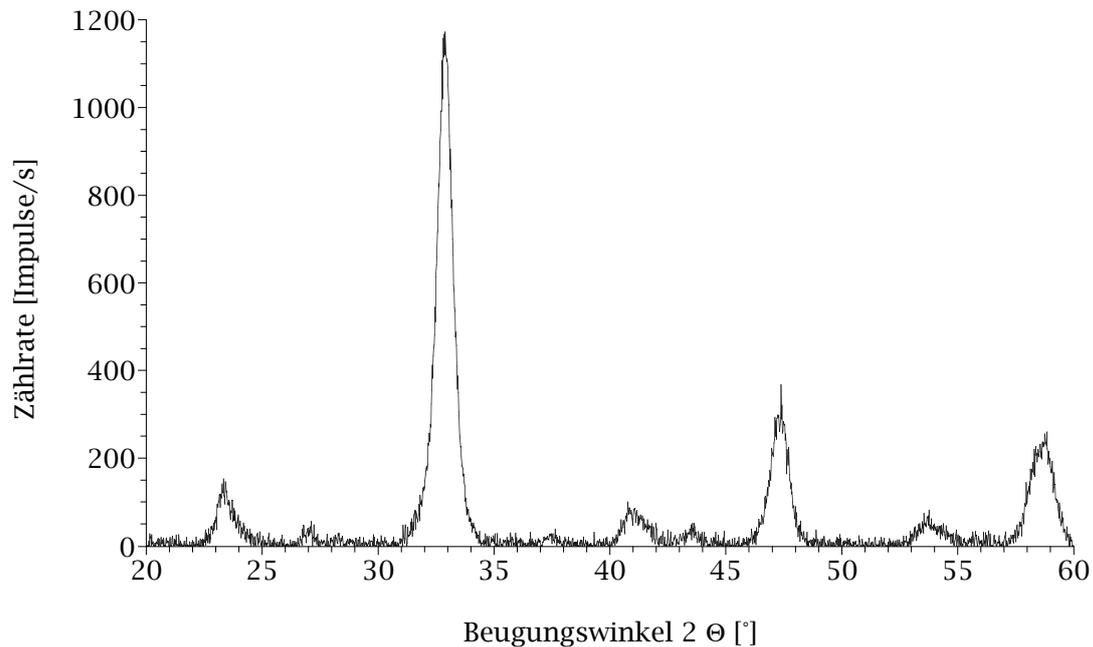


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramm von LaNiO_3 , das nach der PVA-Methode synthetisiert wurde [47, 18]. Eine Übersicht über die hkl-Daten von LaNiO_3 bietet Tabelle A.2.

In der vorliegenden Arbeit wird LaNiO_3 in einer Vielzahl von Syntheseansätzen präpariert, die alle nach der oben beschriebenen Methode vorgenommen werden. Um den Einfluss eines Präparationsansatzes auf die nachfolgend dokumentierten katalytischen Eigenschaften auszuschließen, werden in 15 Synthesen insgesamt 32 g LaNiO_3 -Perowskit hergestellt. Das Produkt eines jeden Ansatzes wird röntgendiffraktometrisch zur Verifizierung der Kristallstruktur untersucht. Anschließend werden die Ansätze miteinander vereinigt, gründlich gemischt und gemörsert und ein abschließendes Diffraktogramm aufgenommen, welches dem Diffraktogramm in Abbildung 5.2 entspricht.

5.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung des LaNiO_3

Zur Untersuchung der Topographie des LaNiO_3 -Katalysators wird die Rasterelektronenmikroskopie herangezogen. Zur eingehenden Oberflächencharakterisierung des LaNiO_3 -Katalysators werden die Stickstoff-Physisorption, die temperaturprogrammierte Desorption sowie die FTIR-Spektroskopie herangezogen.

Mit Hilfe der Stickstoff-Physisorption wird die spezifische Oberfläche sowie die Porenradialverteilung des LaNiO_3 bestimmt. Die temperaturprogrammierte Desorption erlaubt Aussagen über Art und Anzahl von Sorptionszentren. Adsorbierte Spezies werden mit Hilfe der in-situ FTIR-Spektroskopie ermittelt. Darüber hinaus wurde in Abschnitt 5.1 auf die röntgendiffraktometrische Analyse des LaNiO_3 zur

Charakterisierung der Kristallstruktur eingegangen.

5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahme wird mit einer Vergrößerung von 1 : 100.000 angefertigt und ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass sich die granulierten Probe aus zumeist kugelförmigen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von ca. 50 nm zusammensetzt.

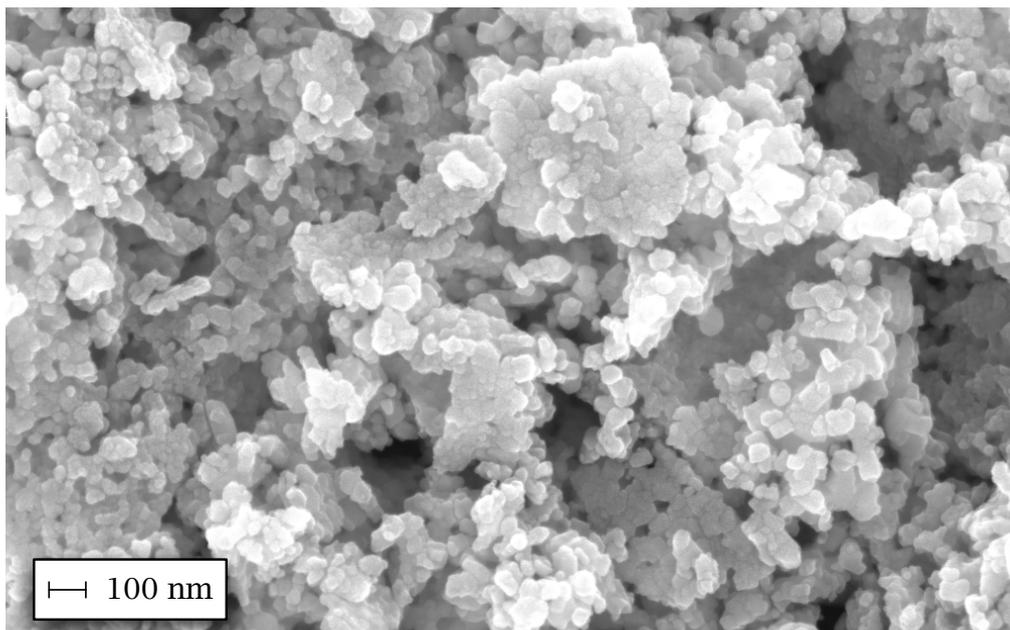


Abbildung 5.3: REM-Aufnahme des LaNiO₃-Katalysators.

5.2.2 Spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung

Die spezifische Oberfläche des LaNiO₃ wird mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.6 beschriebenen BET-Verfahrens ermittelt. Für das in dieser Arbeit verwendete LaNiO₃ wird sie zu 14 m²/g bestimmt.

Der mittlere Porenradius des Katalysators beträgt 38 nm, während sich das Gesamtporenvolumen auf etwa 0,1 cm³/g beläuft. Die kumulative Porenradienverteilung ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Das in dieser Arbeit verwendete LaNiO₃ enthält demnach Mesoporen im Bereich von 10–50 nm. Dies steht in Einklang mit der vergleichsweise geringen spezifischen Oberfläche des Katalysators.

5.2.3 Temperaturprogrammierte Desorption

Die Vorgehensweise bei der Durchführung von TPD-Experimenten ist in Abschnitt 4.1.7 beschrieben. Zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens des LaNiO₃ in Bezug auf NO,

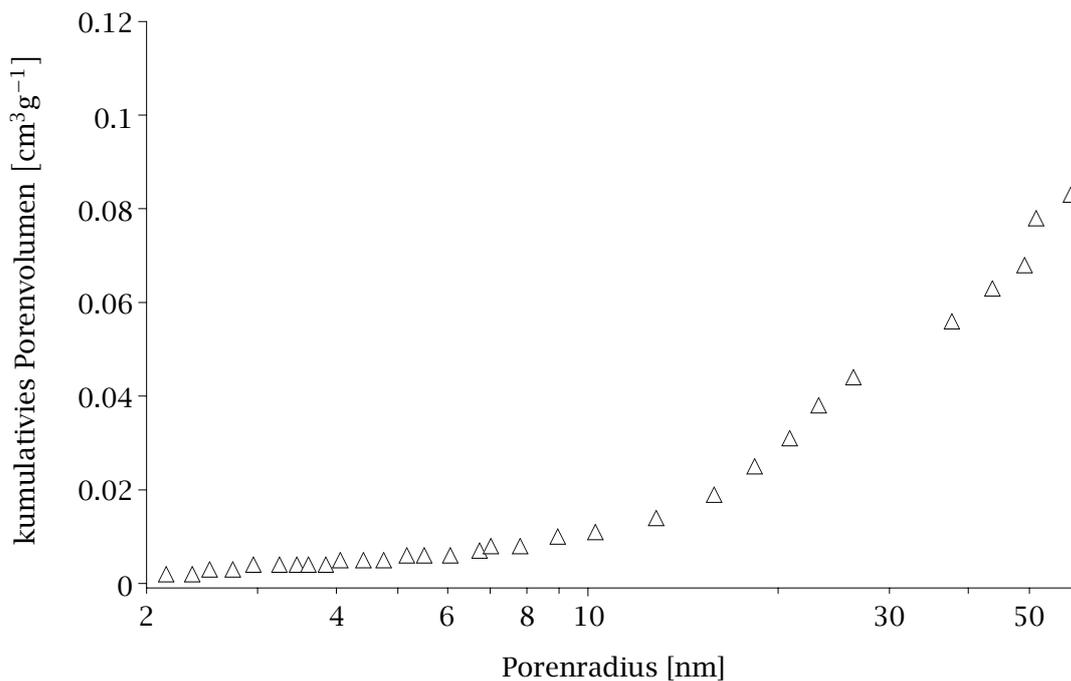


Abbildung 5.4: Kumulative Porenradienverteilung von LaNiO_3 nach dem BJH-Modell.

NO_2 und O_2 wird eine Katalysatormasse von 1,5 g verwendet. Die Durchführung der TPD erfolgt bei 25°C Starttemperatur in einem Ar-Strom bei einem Gesamtfluss von 1 l/min mit einer Heizrate von 10°C/min. Die TPD-Experimente werden in der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Reaktoreinheit durchgeführt.

5.2.3.1 TPD nach NO-Behandlung

Zur Untersuchung der NO-Spaltaktivität von LaNiO_3 ist die Ermittlung des Sorptionsverhaltens von NO von besonderem Interesse. Zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens wird NO in einer Konzentration von 500 ppm (in Ar) über LaNiO_3 geleitet. Interessanterweise wird bei der Behandlung mit NO dieses zunächst in N_2O und N_2 gespalten, bevor die Reaktion nach einiger Zeit zum Erliegen kommt und die NO-Konzentration langsam auf die Eingangskonzentration ansteigt. Auf diesen Befund wird näher in Abschnitt 5.3 eingegangen. Das Desorptionsspektrum für NO ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Im NO-Desorptionsspektrum sind Maxima bei 78°C, 129°C sowie eine breite Schulter von 200°C bis 500°C zu erkennen. Dem Maximum bei 78°C entspricht eine NO-Konzentration von 122 ppm, dem bei 129°C von 128 ppm und dem bei 177°C von 129 ppm. Insgesamt wird eine NO-Menge von 130 μmol desorbiert. Dies entspricht 21 μmol NO pro mmol LaNiO_3 . Während der Durchführung der TPD desorbiert weiterhin eine geringe Menge O_2 , worauf in Abschnitt 5.3.3 näher eingegangen wird.

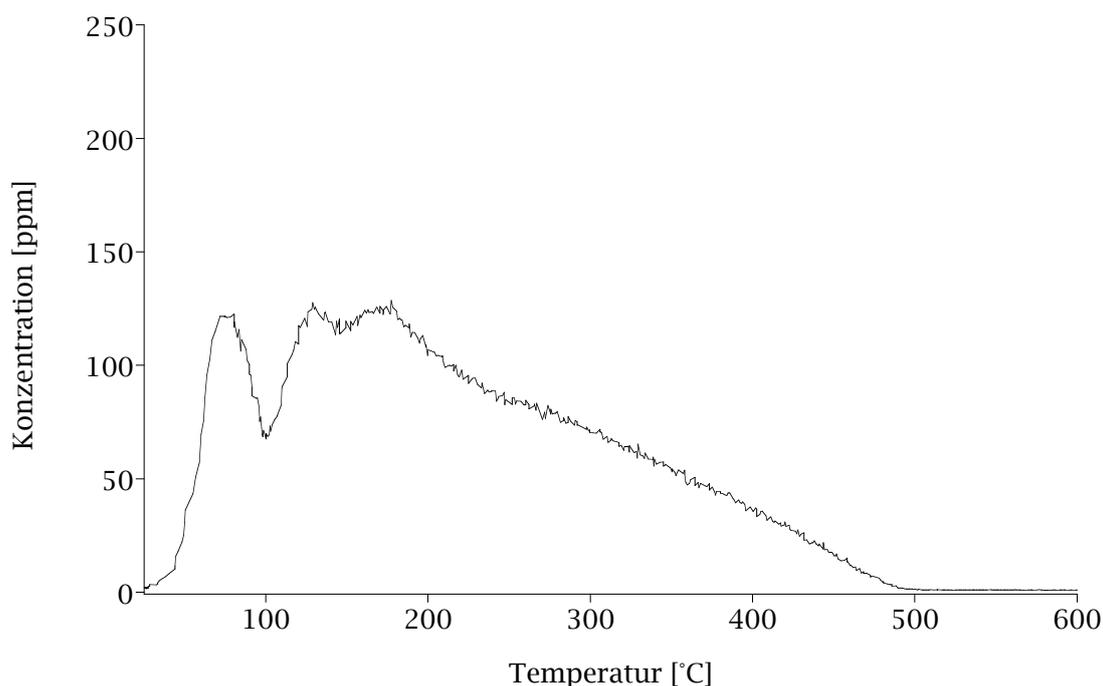


Abbildung 5.5: TPD-Spektrum von LaNiO_3 nach Behandlung mit NO bei 25°C.

5.2.3.2 TPD nach simultaner NO/NO₂-Behandlung

In Anwesenheit von Sauerstoff liegt neben Stickstoffmonoxid auch Stickstoffdioxid vor (s. Gleichung 1.2 und Abbildung A.1). Da Sauerstoff ein wesentlicher Bestandteil von Dieselabgasen ist, ist es von Interesse, das gleichzeitige Sorptionsverhalten von NO und NO₂ zu ermitteln.

Zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens wird LaNiO_3 simultan mit NO und NO₂ behandelt. Dazu werden 300 ppm NO, 200 ppm NO₂ und 5 Vol.-% O₂ über LaNiO_3 geleitet. Das erhaltene Desorptionsspektrum ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

Dieses unterscheidet sich erheblich vom Spektrum, das nach NO-Exposition erhalten wird. Im NO-Desorptionsspektrum sind zwei Maxima zu erkennen, eines bei 175°C sowie eine breite Schulter, welche sich von 300°C bis ca. 480°C erstreckt. Dem Maximum bei 175°C entspricht eine NO-Konzentration von 204 ppm, dem bei 300°C eine NO-Konzentration von 222 ppm. Insgesamt wird eine NO-Menge von 199 µmol desorbiert. Dies entspricht 32 µmol NO pro mmol LaNiO_3 .

Im NO₂-Desorptionsspektrum sind drei Maxima zu erkennen, bei 51°C, 171°C und 272°C. Dem Maximum bei 51°C entspricht eine NO₂-Konzentration von 30 ppm, dem bei 171°C einer NO₂-Konzentration von 193 ppm und dem bei 272°C einem NO₂-Maximum von 92 ppm. Insgesamt wird eine NO₂-Menge von 99 µmol desorbiert. Dies entspricht 16 µmol NO₂ pro mmol LaNiO_3 .

Da O₂ im Volumenprozentbereich während der simultanen NO/NO₂-Behandlung dosiert wird, kann analytisch während der Durchführung der TPD O₂ nicht im ppm-Bereich gemessen werden. Somit ist für diese Messung keine Aussage zur

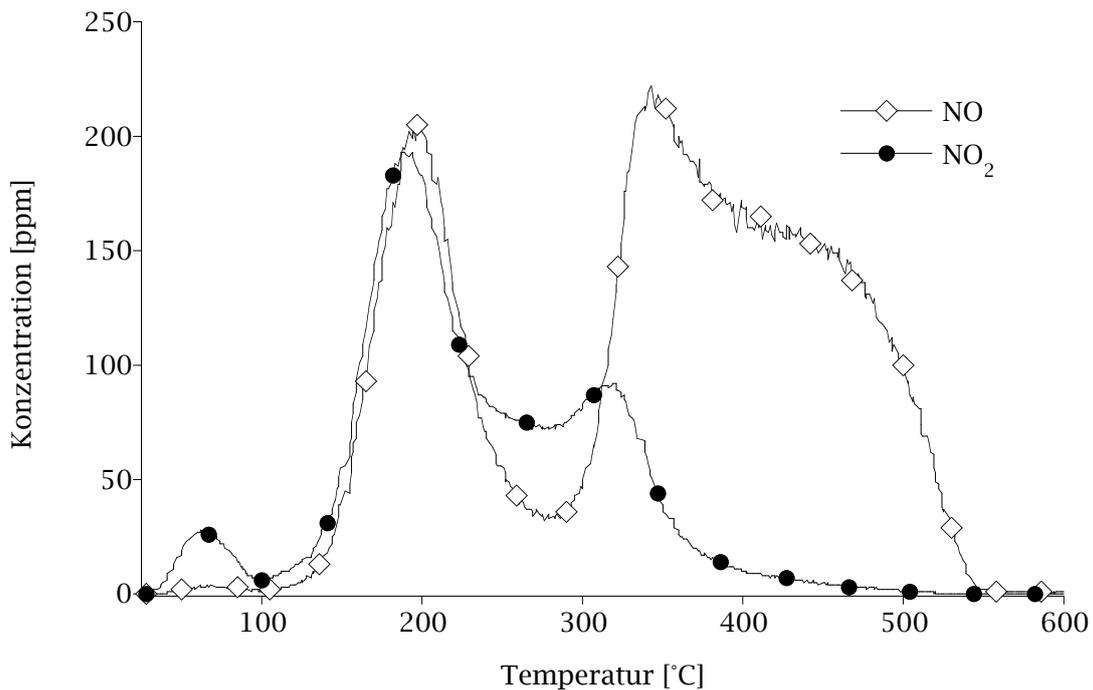


Abbildung 5.6: TPD-Spektrum von LaNiO_3 nach simultaner Behandlung mit NO und NO_2 bei 25°C .

Menge des desorbierten O_2 möglich.

Die nach Gleichung A.4 berechnete desorbierte NO_x -Menge bei der simultanen NO/NO_2 -Behandlung entspricht mit einem Wert von $298 \mu\text{mol}$ dabei dem 2,3-fachen der NO -Menge der reinen NO -Behandlung, die $130 \mu\text{mol}$ beträgt. Die desorbierte NO -Menge bei der simultanen NO/NO_2 -Behandlung entspricht mit einem Wert von $199 \mu\text{mol}$ der 1,5-fachen NO -Menge der reinen NO -Behandlung. Auffällig an diesem Effekt ist weiterhin, dass sich die Temperatur des zweiten NO -Maximums bei der simultanen NO/NO_2 -Behandlung im Vergleich zum dritten NO -Maximum bei der reinen NO -Behandlung stark zu einer höheren Temperatur verschiebt, während das erste Maximum nahezu ausbleibt. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt wäre die Einspeicherung von NO und NO_2 als Nitrit bzw. Nitrat auf der Oberfläche des Katalysators. Mit Hilfe der FTIR- und der DRIFT-Spektroskopie wird daher die Adsorption von NO an LaNiO_3 untersucht. Eine vergleichende Zusammenstellung der im Rahmen der TPD desorbierten Spezies findet sich in Tabelle 5.2.

5.2.3.3 TPD nach O_2 -Behandlung

Ein wesentlicher Bestandteil von Abgasen aus Dieselmotoren ist O_2 . Sauerstoff könnte dazu beitragen, die für die NO -Spaltung aktive Oberfläche zu vergiften. Daher ist es von Interesse, das Sorptionsverhalten von O_2 zu untersuchen. Zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens wird O_2 bei 25°C in einer Konzentration von 1000 ppm in Ar über LaNiO_3 geleitet. Das Desorptionsspektrum für O_2 ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

Im O_2 -Desorptionsspektrum sind zwei Desorptionsmaxima zu erkennen, bei 55°C

Tabelle 5.2: Vergleich der nach Gleichung A.4 berechneten desorbierten NO_x -Spezies bei NO-Behandlung und simultaner NO/ NO_2 -Behandlung von LaNiO_3 .

Experiment	Spezies	des. Stoffmenge [μmol]
NO	NO	130
NO/ NO_2	NO	199
	NO_2	99
	NO_x	298

und 606°C , denen O_2 -Konzentrationen von 36 ppm bzw. 53 ppm entsprechen. Insgesamt wird eine O_2 -Stoffmenge von $35 \mu\text{mol}$ desorbiert. Dies entspricht $6 \mu\text{mol}$ O_2 pro mmol LaNiO_3 . Sauerstoff wird demnach in einem viel geringeren Ausmaß als Stickstoffmonoxid oder Stickstoffdioxid an der Oberfläche von LaNiO_3 adsorbiert.

5.2.4 Bestimmung adsorbierter NO_x -Oberflächenspezies

Um zu klären, in welcher Weise NO an LaNiO_3 adsorbiert, z. B. in Form von Nitrit, werden FTIR-spektroskopische Experimente durchgeführt. Diese Bestimmung gestaltet

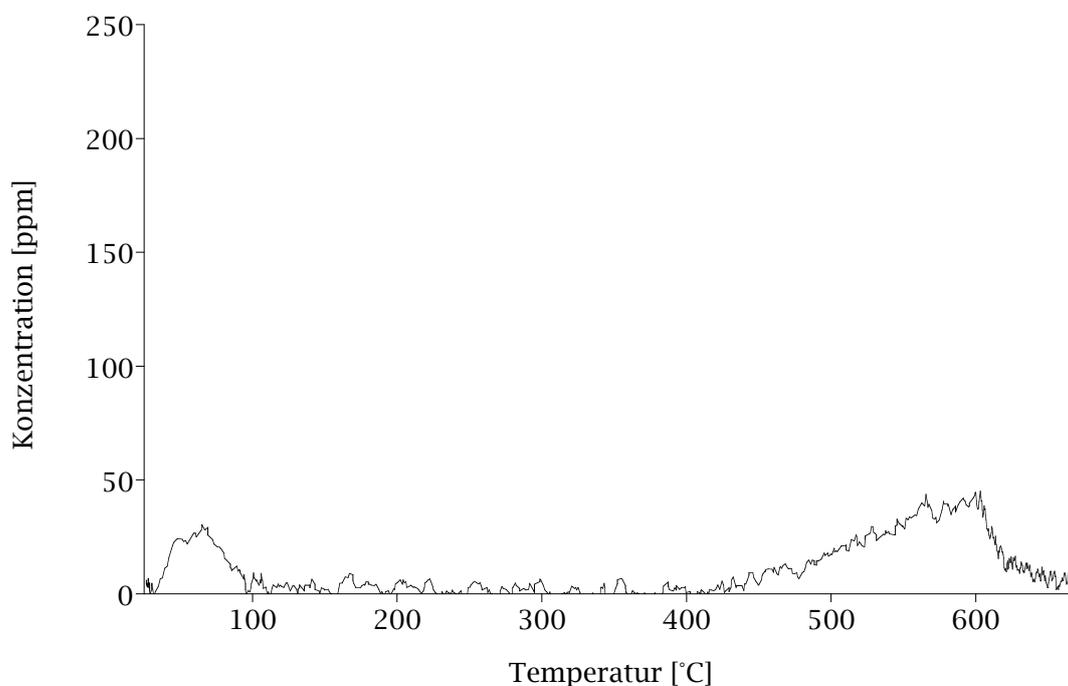


Abbildung 5.7: TPD-Spektrum von LaNiO_3 nach Behandlung mit O_2 .

sich als schwierig, da LaNiO_3 den Großteil der infraroten Strahlung absorbiert, was insbesondere auch an der tiefschwarzen Farbe des Materials zu erkennen ist.

Zunächst wird die Bestimmung adsorbierter Oberflächenspezies im Transmissionsmodus durchgeführt. Aufbau und Funktionsweise der Transmissionszelle sowie die Beschreibung des Analysengerätes werden in Abschnitt 4.1.4 besprochen. In den Untersuchungen werden zunächst 200 mg KBr in einer Hydraulikpresse mit einem Druck von 10 t für 20 s zu einer Scheibe gepreßt. Die Scheibe wird mit ca. 0,04 mg LaNiO_3 versetzt, welches mit Isopropanol durch Verrühren fixiert wird. Die KBr-Scheibe wird schließlich in die Transmissionszelle eingebaut. In Voruntersuchungen konnte geklärt werden, dass bei größeren LaNiO_3 -Einwaagen die infrarote Strahlung vollständig am Katalysator absorbiert und eine Messung unmöglich wird.

Der Gesamtfluss der Gase beträgt 500 ml/min. Um die Probe von adsorbierten Molekülen zu befreien, wird sie zunächst in einem N_2 -Gasstrom bei 450°C ausgeheizt. Die Untersuchung findet nach Abkühlen der Probe bei 100°C statt. Bei den Messungen werden 2000 Scans im Wellenzahlenbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} akkumuliert. Als Hintergrund dient das Spektrum der Probe, die wie oben beschrieben, vorbehandelt wird.

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von NO an LaNiO_3 wird eine Gas Mischung von 1000 ppm NO in N_2 über den Katalysator geleitet. Nach 15-minütiger Behandlung werden keinerlei Effekte festgestellt, daher wird die NO-Konzentration auf 1 Vol.-% erhöht. Da auch bei dieser Konzentration nach 15-minütiger Behandlung keine Effekte festgestellt werden können, wird die Konzentration von NO ein weiteres Mal, auf 3 Vol.-%, erhöht. Nach 15-minütiger Behandlung mit dieser Gas Mischung und einer einminütigen Spülzeit mit N_2 wird eine schwache Bande bei 1365 cm^{-1} festgestellt. Das FTIR-Transmissions-Spektrum von LaNiO_3 nach 15-minütiger Behandlung mit 3 Vol.-% NO in N_2 ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

Die Bande bei 1365 cm^{-1} kann auf die asymmetrische Streckschwingung von freiem Nitrat zurückgeführt werden [75]. Da Nitrat erst nach relativ lang andauernder Beaufschlagung mit NO in hoher Konzentration nachgewiesen werden kann, ist seine Anwesenheit sehr wahrscheinlich nicht auf die Reaktion mit NO, z. B. nach Disproportionierung, sondern auf Verunreinigungen des NO-Gases durch NO_2 zurückzuführen. Der Grad der Reinheit des NO-Gases wird vom Hersteller (AIRLIQUIDE) mit < 1000 ppm N_2 und anderen Stickstoffoxiden, v. a. NO_2 , angegeben.

Da mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie im Transmissionsmodus keine befriedigende Aussage zur Adsorption von NO an LaNiO_3 getroffen werden kann, wird in einer zweiten Versuchsreihe die DRIFT-Spektroskopie herangezogen. Bei der Messung im Reflexionsmodus kann im Vergleich zur Messung im Transmissionsmodus eine größere Katalysatormasse eingesetzt werden, wodurch auftretende Effekte in der Regel besser messbar werden. Reines LaNiO_3 kann für die Messung allerdings auf Grund der starken Eigenabsorption des Katalysators nicht verwendet werden. Daher wird LaNiO_3 mit KBr im Massenverhältnis 1 : 100 vermischt und gemörsert. In Voruntersuchungen wurde geklärt, dass Mischungen mit höheren LaNiO_3 -Gehalten durch vollständige Absorption der infraroten Strahlung eine Messung unmöglich machen. Um die Probe von adsorbierten Molekülen zu befreien, wird sie zunächst in einem N_2 -Gasstrom bei 450°C ausgeheizt. Die Untersuchung findet nach Abkühlen der Probe bei 50°C statt, es

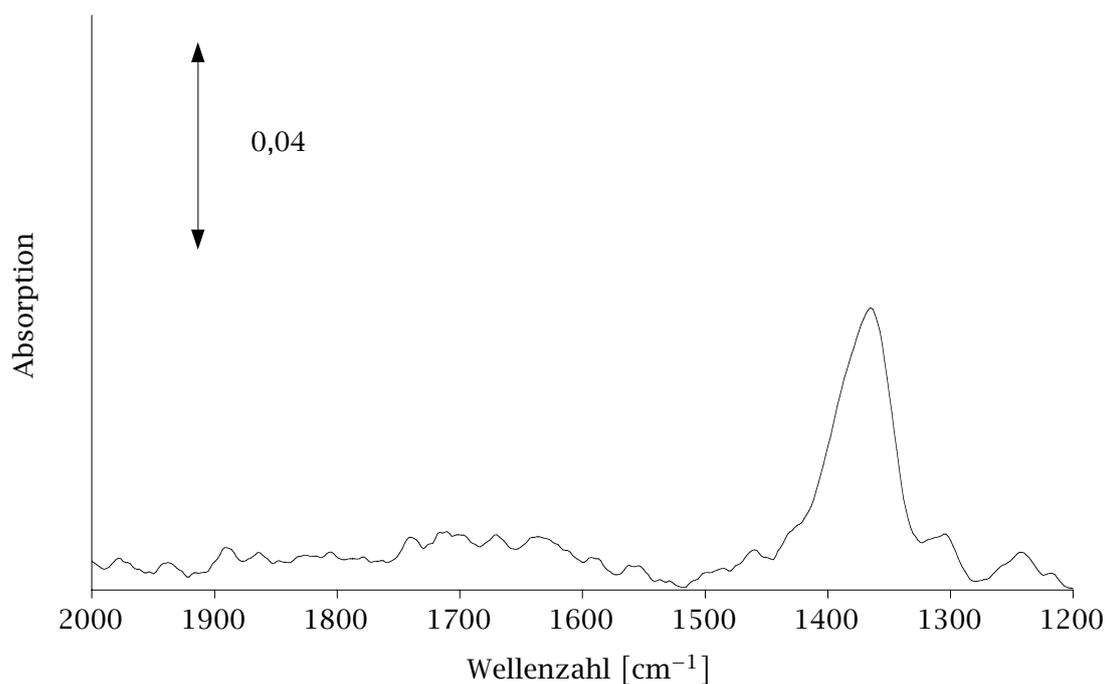


Abbildung 5.8: FTIR-Spektrum von LaNiO_3 nach 15-minütiger Behandlung mit einem Gasstrom, bestehend aus 3 Vol.-% NO in N_2 , bei 100°C . Die Messung wurde im Transmissionsmodus vorgenommen.

werden 2000 Scans im Wellenzahlenbereich von 1000 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} akkumuliert. Als Hintergrund dient das Spektrum der $\text{LaNiO}_3/\text{KBr}$ -Mischung, die wie oben beschrieben, vorbehandelt wird. Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben wird, ist LaNiO_3 ein NO -Spaltkatalysator. Daher ist denkbar, dass NO nur kurzfristig an die Oberfläche von LaNiO_3 adsorbiert, bevor es zersetzt wird. Somit wird im Vergleich zu den Messungen, die im Transmissionsmodus durchgeführt wurden, die Temperatur erniedrigt, um die NO -Spaltaktivität des Materials zu erniedrigen. Außerdem wird die zeitliche Auflösung erhöht, indem weniger Scans in einem engeren Wellenzahlenbereich aufgenommen werden.

In den DRIFTS-Experimenten wird eine Gasmischung von 1000 ppm NO in N_2 über den Katalysator geleitet. Nach 15-minütiger Behandlung werden keine adsorbierten Gasspezies festgestellt, daher wird die Konzentration von NO auf 1 Vol.-% erhöht. Nach 15-minütiger Behandlung mit dieser Gasmischung und einer einminütigen Spülzeit mit N_2 wird eine schwache Bande bei 1362 cm^{-1} detektiert. Anschließend wird der Katalysator mit reinem NO bei einem Gesamtfluss von 20 ml/min für 15 min behandelt. Nach einer zweiminütigen Spülzeit mit N_2 wird eine Bande 1354 cm^{-1} detektiert. Die DRIFT-Spektren von LaNiO_3 nach 15-minütiger Behandlung mit 1 Vol.-% NO in N_2 und 15-minütiger Behandlung mit reinem NO sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Ebenso wie beim FTIR-Transmissions-Spektrum, das in Abbildung 5.8 dargestellt ist, können die Banden der DRIFT-Spektren auf freies Nitrat zurückgeführt werden.

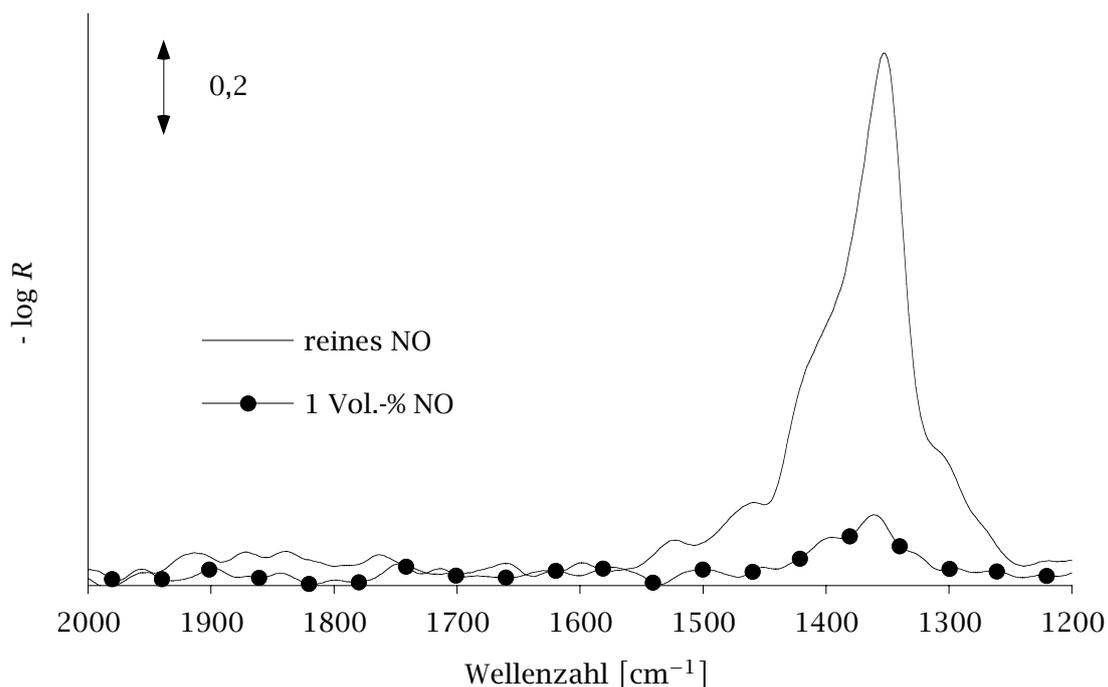


Abbildung 5.9: DRIFT-Spektren von LaNiO₃ nach Behandlung mit einem Gasmischungsbestandteil aus 1 Vol.-% NO in N₂, und reinem NO bei 50°C. Die Messung wurde im Reflexionsmodus vorgenommen.

5.3 NO-Spaltaktivität des LaNiO₃

Voruntersuchungen ohne den LaNiO₃-Katalysator haben gezeigt, dass in der verwendeten Reaktoreinheit NO nicht gespalten wird. Dazu wurde eine Gasmischung von 500 ppm NO in Ar im Temperaturbereich von 25°C bis 600°C durch die leere Reaktoreinheit geleitet, und die NO-Konzentration bestimmt, die im gesamten Temperaturbereich stets der Eingangskonzentration entsprach.

5.3.1 NO-Spaltaktivität des unbehandelten Katalysators

In Abschnitt 5.2.3.1 wird beschrieben, dass bei der Behandlung des LaNiO₃ mit NO bereits bei Raumtemperatur N₂O und N₂ als Produkte der NO-Spaltung detektiert werden. Zur detaillierten Untersuchung der NO-Spaltaktivität des LaNiO₃-Katalysators werden weitere isotherme Experimente bei 150°C, 250°C, 350°C, 450°C und 550°C durchgeführt. Die Bedingungen und die Ausführung dieser Experimente sind analog zu den Experimenten, die Rahmen der TPD-Experimente eingestellt wurden, d. h. 1,5 g des Katalysators werden zunächst bei 600°C ausgeheizt. Anschließend wird auf die Zieltemperatur abgekühlt und der Katalysator mit 500 ppm NO in Ar behandelt. Sobald die Eingangskonzentration erreicht ist, wird im Ar-Strom ca. 1 h gespült, bis NO im Gasstrom nicht mehr nachweisbar ist. Schließlich wird der Katalysator mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min ausgeheizt. Dabei werden alle Spezies freigesetzt, die auf der Oberfläche adsorbiert sind. Die Reaktion wird in Ar statt in N₂ durchgeführt,

damit bei der Reaktion gebildetes N_2 bestimmt werden kann.

Aus Abbildung 5.10 geht hervor, dass während der Behandlung von $LaNiO_3$ mit NO bei Raumtemperatur in größeren Mengen N_2O , daneben in geringerem Maße N_2 entsteht. O_2 wird jedoch nicht detektiert, wie man nach den Reaktionsgleichungen 5.1 und 5.2 erwarten würde. Nach ca. 6000 s (100 min) wird NO nicht mehr gespalten, die NO -Konzentration entspricht der Eingangskonzentration.

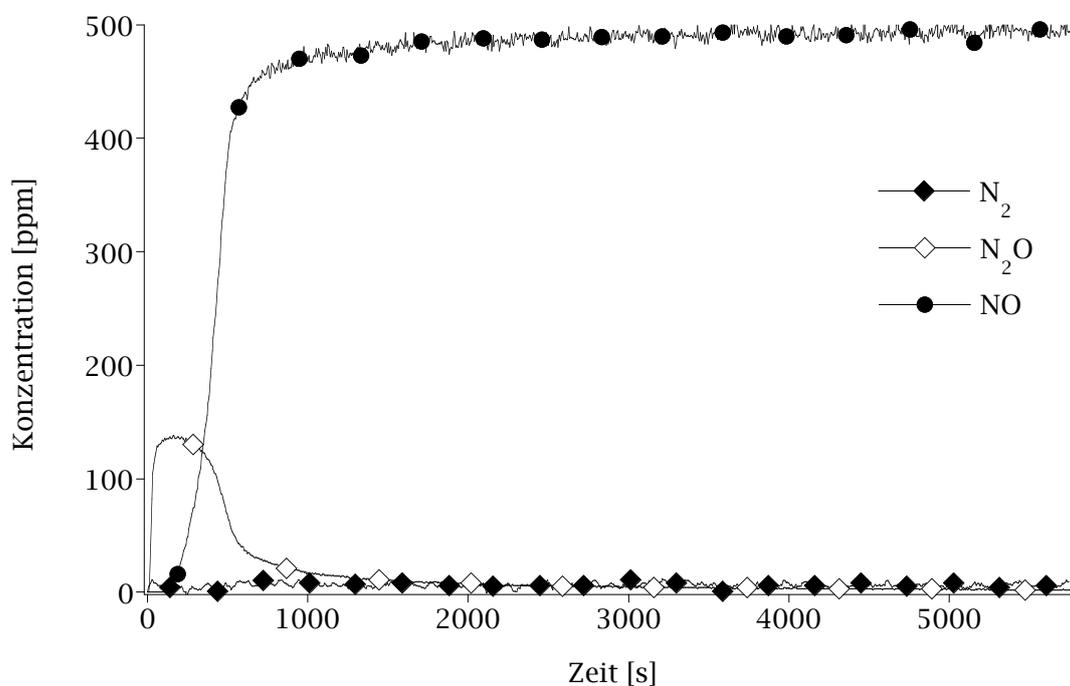


Abbildung 5.10: Verlauf der NO -Spaltaktivität des $LaNiO_3$ bei $25^\circ C$.

Die Reaktion bei höheren Temperaturen verläuft analog zum Experiment bei Raumtemperatur, eine Übersicht ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Sättigung mit NO erfolgt mit steigender Temperatur immer früher, und die Produktselektivität verschiebt sich mit höherer Temperatur zu Gunsten von N_2 . Die NO -Spaltaktivität nimmt bei $150^\circ C$ zunächst stark zu, bei $250^\circ C$ nimmt sie jedoch bereits wieder ab. Ab $350^\circ C$ beträgt die NO -Spaltaktivität des $LaNiO_3$ -Katalysators halb so viel wie bei Raumtemperatur. Eine Zusammenstellung der jeweils umgesetzten und gebildeten Stoffmengen (berechnet nach Gleichung A.4) an NO bzw. N_2 und N_2O ist in Tabelle 5.3 zu finden.

Zum Vergleich von Aktivität und Selektivität des Katalysators bei den unterschiedlichen Temperaturen werden nachfolgend der integrale NO -Umsatz und die entwickelte N_2 -Selektivität herangezogen. Beide Parameter basieren auf der Stoffbilanzgleichung

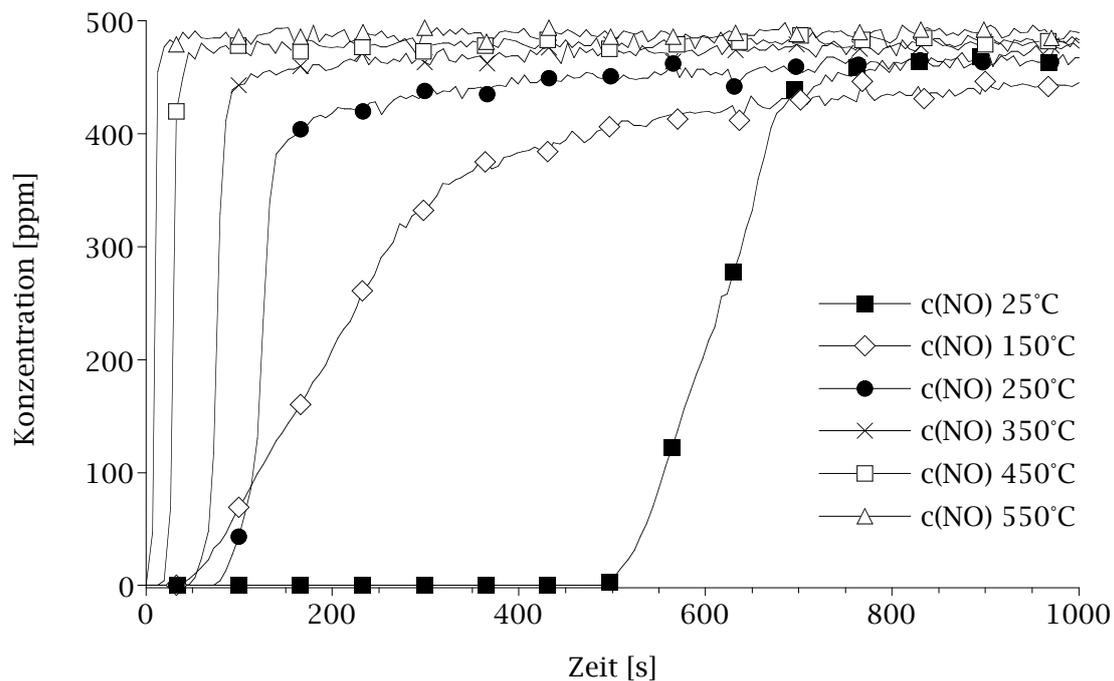


Abbildung 5.11: Ausschnitt aus dem Verlauf der NO-Spaltaktivität von LaNiO₃ von 25°C bis 550°C. Die Messungen wurden bis zum Erreichen der NO-Eingangskonzentration weitergeführt. Die jeweils resultierenden Ergebnisse sind detailliert in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

bezüglich der N-haltigen Gasspezies 5.3, die für jede isotherme Messung aufgestellt wird. Andere N-haltige Gasspezies wie NO₂ werden im Rahmen der Messgenauigkeit des CIMS-Analysators nicht gefunden.

$$n(\text{NO})_{\text{ein}} = n(\text{NO})_{\text{aus}} + 2 \cdot \left[n(\text{N}_2\text{O}) + n(\text{N}_2) \right] \quad (5.3)$$

$n(\text{NO})_{\text{ein}}$ = insgesamt dosierte NO-Stoffmenge [mol]

$n(\text{NO})_{\text{aus}}$ = nicht umgesetzte NO-Stoffmenge [mol]

$n(\text{N}_2\text{O})$ = gebildete N₂O-Stoffmenge [mol]

$n(\text{N}_2)$ = gebildete N₂-Stoffmenge [mol]

Die im Verlauf der isothermen Experimente umgesetzte NO-Stoffmenge $U(\text{NO})$ wird gemäß Gleichung 5.4 definiert.

$$U(\text{NO}) = n(\text{NO})_{\text{ein}} - n(\text{NO})_{\text{aus}} \quad (5.4)$$

Die Gesamtselektivität an N_2 $S(N_2)$ berechnet sich nach Gleichung 5.5.

$$S(N_2) = \left[\frac{n(N_2)}{n(N_2) + n(N_2O)} \right] \cdot 100\% \quad (5.5)$$

Zur Beurteilung der Güte der Stickstoff-Stoffbilanz wird der Quotient B_N mit der Hilfe von Gleichung 5.6 gebildet, der im Idealfall, also wenn die Bilanz vollständig geschlossen ist, 1 ergibt. Im Rahmen der Messgenauigkeit des CIMS-Analysengerätes ist die Stoffbilanz bei allen Experimenten zur NO-Spaltung gut geschlossen, eine Übersicht bietet Tabelle 5.3.

$$B_N = \left[\frac{n(NO)_{\text{ein}}}{n(NO)_{\text{aus}} + 2 \cdot [n(N_2O) + n(N_2)]} \right] \quad (5.6)$$

Tabelle 5.3: Zusammenstellung der umgesetzten und gebildeten Stoffmengen bei den Experimenten zur NO-Spaltung an $LaNiO_3$ mit und ohne Vorreduktion durch H_2 .

Experiment	U(NO) [μmol]	n(N_2) [μmol]	n(N_2O) [μmol]	S(N_2) [%]	B_N
<i>ohne H_2:</i>					
25°C	933	152	313	33	1,00
150°C	2088	226	781	22	1,04
250°C	1770	260	556	32	1,08
350°C	480	181	50	78	1,04
450°C	390	192	0	100	1,02
550°C	423	209	0	100	1,01
<i>mit H_2:</i>					
25°C	949	74	441	14	0,92
150°C	3744	703	1263	36	0,95
250°C	3382	315	1447	18	0,96
350°C	4244	1532	593	72	1,00
450°C	4309	2333	0	100	0,92
550°C	4246	2141	0	100	0,99

5.3.2 NO-Spaltaktivität des mit H_2 vorbehandelten Katalysators

Während der NO-Spaltung an LaNiO_3 wird in keinem der Experimente Sauerstoff gebildet, und die Spaltung kommt nach einer gewissen Zeit, die von der Temperatur abhängt, zum Erliegen. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wäre, dass NO über den Sauerstoff an die aktiven Zentren des Perowskits koordiniert, und dieser nach der Spaltung, statt wie Stickstoff ebenfalls zu desorbieren, an den aktiven Zentren verbleibt und diese dadurch deaktiviert, d. h. die aktiven Zentren würden im Verlauf der NO-Spaltung zunehmend durch Reaktionssauerstoff vergiftet.

Im Umkehrschluss sollte es folglich möglich sein, durch Entfernung von Sauerstoff aus dem Kristallgitter mittels Reduktion, z. B. mit H_2 , eine größere Anzahl an aktiven Zentren zu schaffen, an denen dann NO in größerem Umfang gespalten werden könnte.

Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wird der Katalysator bei 450°C 60 s lang mit einer Gasmischung, bestehend aus 2 Vol.-% H_2 in Ar, behandelt und nach Spülen mit Ar analog zu den Experimenten mit unbehandeltem Material bei Raumtemperatur, 150°C , 250°C , 350°C , 450°C und 550°C mit 500 ppm NO in Ar behandelt. Die Reduktionstemperatur von 450°C hat sich aus Voruntersuchungen bewährt, da beispielsweise bei Raumtemperatur oder 150°C das dosierte H_2 nicht vollständig zu H_2O umgesetzt wird. Bei 450°C ist dies jedoch der Fall.

Das Experiment bei Raumtemperatur verläuft sehr ähnlich zu dem Experiment ohne reduktive Vorbehandlung, es wird mit $949\ \mu\text{mol}$ fast dieselbe Menge NO umgesetzt, allerdings wird mit $74\ \mu\text{mol}$ eine deutlich geringere Menge N_2 und mit $441\ \mu\text{mol}$ eine deutlich größere Menge N_2O gebildet, die Stickstoff-Selektivität beträgt nurmehr 14%.

Die weiteren Experimente nehmen dagegen einen deutlich anderen Verlauf. Bereits bei 150°C wird mit $3744\ \mu\text{mol}$ fast doppelt soviel NO umgesetzt wie bei dem Experiment bei 150°C ohne reduktive Vorbehandlung. Im Vergleich zu den Experimenten ohne reduktive Vorbehandlung ist der NO-Umsatz bei höheren Temperaturen ca. zehn mal so hoch. Der Reaktionsverlauf der NO-Spaltung von LaNiO_3 bei 450°C mit reduktiver Vorbehandlung ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur der Verlauf der jeweiligen NO-Konzentration dargestellt. Eine Übersicht über die Stoffmengen, die bei diesen Experimenten umgesetzt und gebildet werden, bietet Tabelle 5.3.

Eine Übersicht über die NO-Spaltaktivität von LaNiO_3 mit reduktiver Vorbehandlung bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, steigt mit Erhöhung der Temperatur das NO-Signal später an; eine Ausnahme bildet die Reaktion bei Raumtemperatur, bei der das NO-Signal zwischen den Signalen der Reaktionen bei 250°C und 350°C ansteigt, die NO-Konzentration jedoch schneller die Eingangskonzentration erreicht.

5.3.3 Zur Vergiftung der aktiven Zentren durch Sauerstoff

Bei der Durchführung der TPD nach Behandlung mit NO, s. Abschnitt 5.2.3.1, desorbiert ab ca. 550°C eine geringe Menge an O_2 , das Maximum der O_2 -Konzentration liegt bei 600°C und beträgt 28 ppm, insgesamt desorbieren $13\ \mu\text{mol}$ O_2 . Eine Darstellung des Reaktionsverlaufs ist in Abbildung 5.14 zu finden.

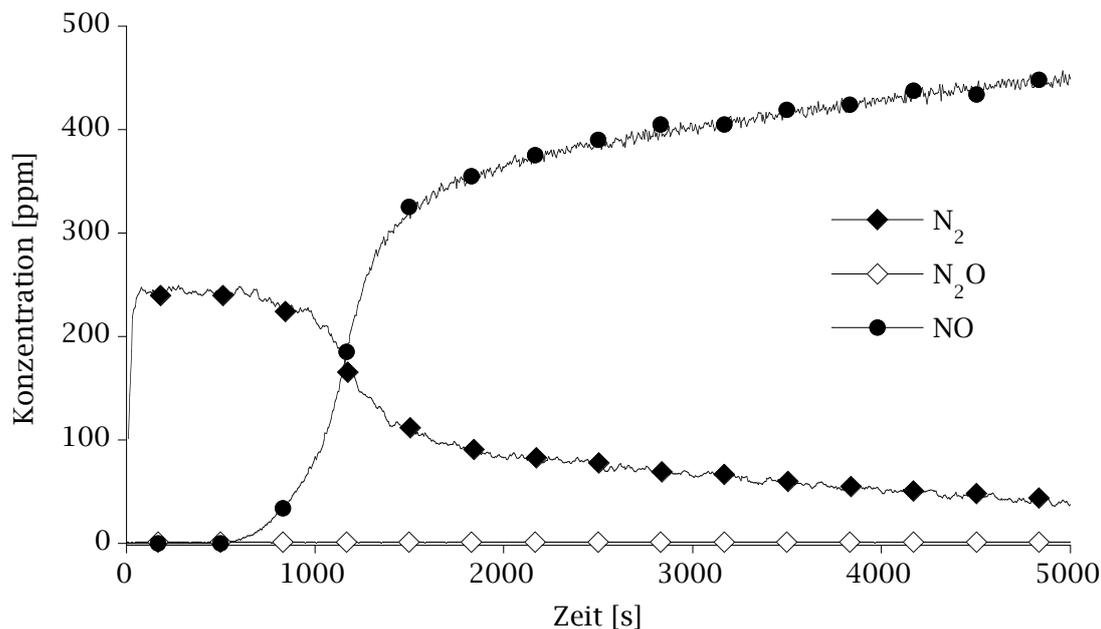


Abbildung 5.12: Ausschnitt aus dem Verlauf der NO-Spaltung von reduziertem LaNiO_3 bei 450°C .

Nach dem Ausheizen bzw. der O_2 -Desorption weist der Katalysator wieder die ursprüngliche NO-Spaltaktivität auf. Es wird anschließend eine Reihe von Experimenten durchgeführt. Im ersten Experiment wird der Katalysator nach Ausheizen im Ar-Strom bei 600°C auf 450°C abgekühlt und ebenfalls mit einer Gasmischung, bestehend aus 500 ppm NO in Ar, behandelt. Bei der anschließenden TPD desorbiert eine O_2 -Stoffmenge von $15 \mu\text{mol}$, im Rahmen der Messgenauigkeit also dieselbe Stoffmenge wie nach der NO-Behandlung bei 25°C . Im zweiten Experiment wird vor der Behandlung mit NO bei 450°C der Katalysator mit einem Gasmisch, bestehend aus 4000 ppm H_2 in Ar, für die Dauer einer Minute bei 450°C reduziert. Bei der anschließenden TPD desorbiert eine O_2 -Stoffmenge von $14 \mu\text{mol}$, im Rahmen der Messgenauigkeit des CIMS-Analysengerätes also wieder dieselbe Stoffmenge wie in den Experimenten zuvor.

Analog zu den Experimenten mit NO werden Experimente mit O_2 durchgeführt. Bei der Beaufschlagung mit O_2 bei 25°C desorbieren $29 \mu\text{mol}$ O_2 , bei 450°C desorbieren $30 \mu\text{mol}$ O_2 und bei 450°C nach Vorreduktion desorbieren $27 \mu\text{mol}$ O_2 . Bei den Experimenten mit O_2 desorbiert also ebenso wie bei den Experimenten mit NO, unabhängig von der Beaufschlagungstemperatur oder der H_2 -Exposition dieselbe Menge O_2 . Allerdings desorbiert bei den Experimenten mit O_2 eine doppelt so große O_2 -Stoffmenge wie bei den Experimenten mit NO. Eine Übersicht über die O_2 -Mengen, die bei den verschiedenen TPD-Experimenten von LaNiO_3 desorbieren, ist in Tabelle 5.4 dargestellt.

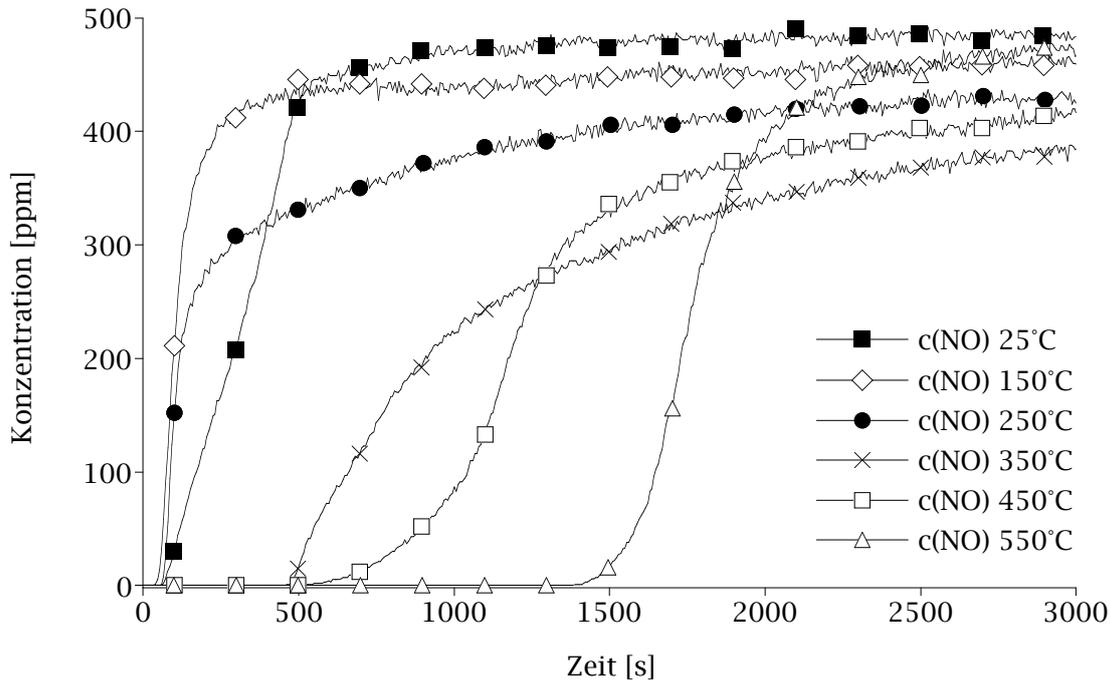


Abbildung 5.13: Ausschnitt aus dem Verlauf der NO-Spaltaktivität von LaNiO₃ von 25°C bis 550°C nach 60 sekundiger Reduktion mit einer Gasmischung bestehend aus 2 Vol.-% H₂ in Ar. Die Messungen wurden bis zum Erreichen der NO-Eingangskonzentration weitergeführt. Die jeweils resultierenden Ergebnisse sind detailliert in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

5.4 NO-Spaltaktivität von thermisch gealtertem LaNiO₃

Mit sinkender innerer Oberfläche bzw. erhöhter Kristallinität sinkt i. A. die Aktivität von Katalysatoren. Zur Evaluierung dieses Zusammenhangs und ob die PVA-Methode im Vergleich zu klassischen Synthesemethoden besser geeignet ist, um Materialien für die katalytische NO-Spaltung herzustellen, wird LaNiO₃ einer thermischen Alterung (34 h bei 1000°C an Luft) unterzogen. Die röntgendiffraktometrische Analyse des gealterten Materials (Abbildung 5.15) zeigt, dass es sich bei dem getemperten Material vorwiegend um einen Perowskit handelt, der Vergleich mit der PDF-Datenbank zeigt jedoch, dass das Material nicht mehr mit dem Eintrag 34-1181 übereinstimmt, sondern mit dem Eintrag 33-0711. Der Unterschied zwischen den beiden Phasen besteht darin, dass sich beim Perowskit mit dem Eintrag 33-0711 drei Reflexe in weitere Reflexe aufspalten: der Reflex bei 33,9° entwickelt sich zu zwei Reflexen bei 33,8° und 34,1°, der Reflex bei 53,3° zu zwei Reflexen bei 53,1° und 53,4°, der Reflex bei 58,8° zu drei Reflexen bei 58,5°, 58,9° und 59,5°.

Im Vergleich zu dem Röntgendiffraktogramm des ungetemperten Materials, s. Abbildung 5.2, weisen alle Reflexe eine höhere Zählrate auf, das getemperte Material ist somit von höherer Kristallinität. Dies bedeutet, dass neben der Ausbildung höherer Kristallinität auch eine Phasenumwandlung des LaNiO₃ von einer Perowskitform in

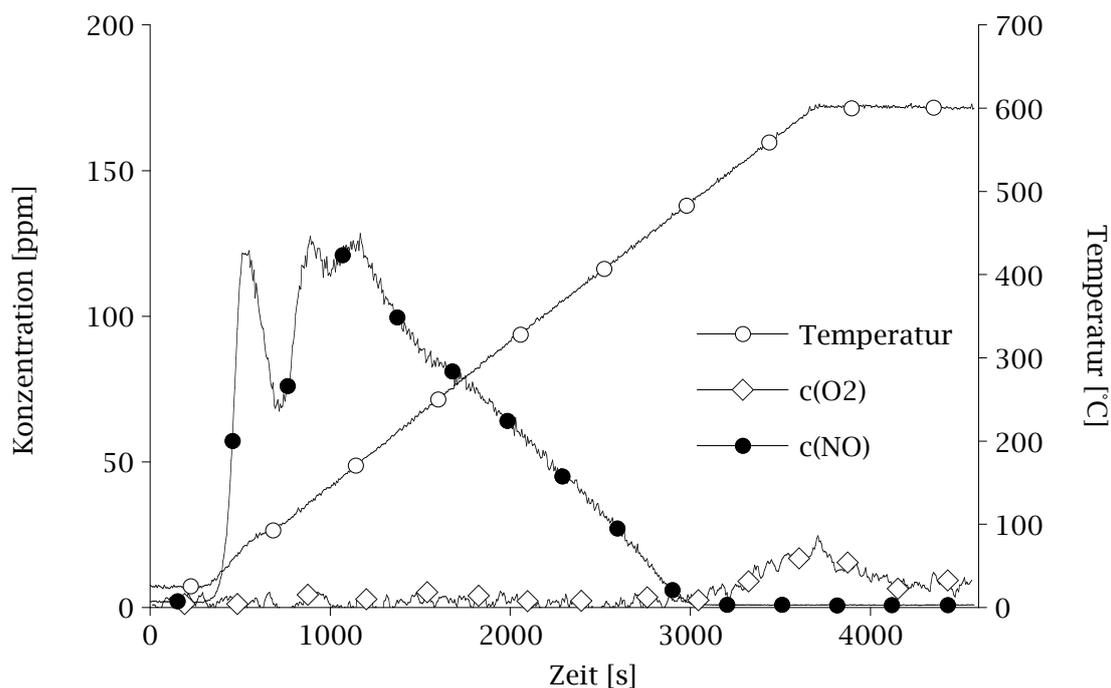


Abbildung 5.14: Verlauf der TPD nach Behandlung mit NO. Ab ca. 550°C desorbiert eine geringe Menge O₂.

eine geringfügig andere stattgefunden hat. Desweiteren lassen sich Spuren von NiO feststellen. Schließlich sind zwei Reflexe bei 42° bzw. 54,5° zu beobachten, die nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können.

Desweiteren wird die BET-Oberfläche des bei 1000°C getemperten Materials zu 1 m²/g bestimmt. Die innere Oberfläche nimmt somit nach dem Altern im Vergleich zum frischen Material, das eine BET-Oberfläche von 14 m²/g besitzt, sehr stark ab und

Tabelle 5.4: Übersicht über die O₂-Mengen, die bei verschiedenen TPD-Experimenten von LaNiO₃ desorbieren.

Experiment	n(O ₂) [μmol]
NO, 25°C	13
NO, 450°C	15
NO, 450°C, Vorreduktion	14
O ₂ , 25°C	29
O ₂ , 450°C	30
O ₂ , 450°C, Vorreduktion	27

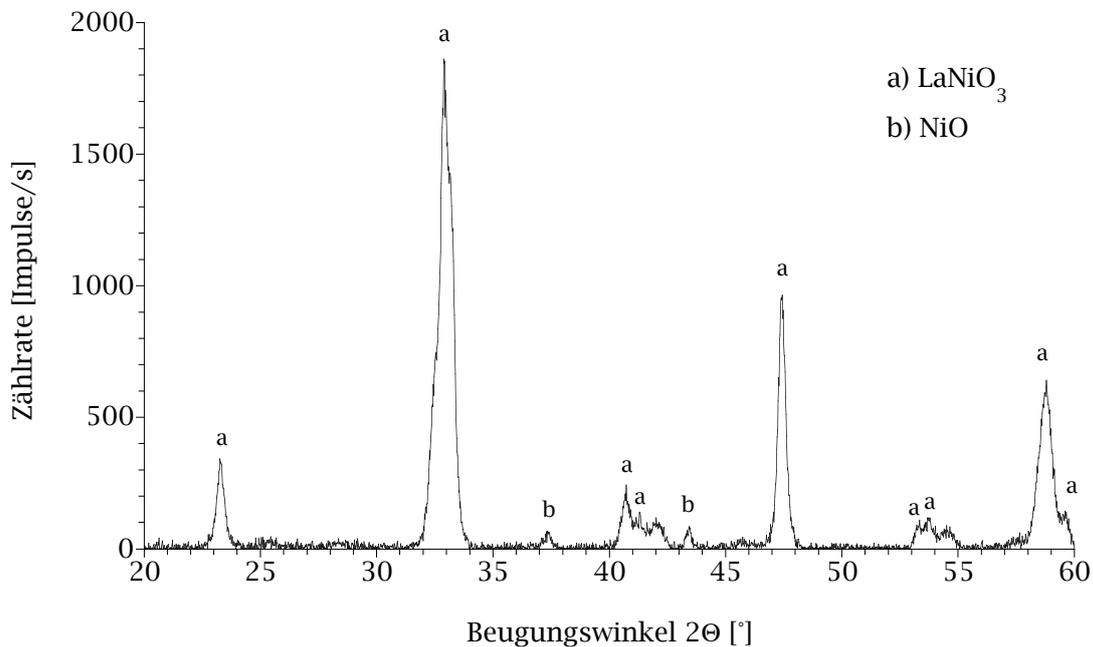


Abbildung 5.15: Röntgendiffraktogramm von LaNiO₃ nach 34-stündiger Alterung bei 1000°C an Luft.

entspricht somit etwa der inneren Oberfläche von LaNiO₃, das mittels der Keramik-Methode hergestellt wurde, s. Tabelle A.1.

Zur Bestimmung der NO-Spaltaktivität wird der thermisch gealterte LaNiO₃-Katalysator analog zu den Untersuchungen, die in Abschnitt 5.6.3 beschrieben werden, zunächst bei 450°C für 1 min mit einer Gasmischung, bestehend aus 4000 ppm H₂ in Ar, reduziert und anschließend mit Ar gespült. Schließlich wird das Material mit einer Gasmischung, bestehend aus 500 ppm NO in Ar, behandelt. Die NO-Spaltaktivität ist im Vergleich zu frischem LaNiO₃ deutlich geringer, es werden lediglich 80 µmol NO zu 41 µmol N₂ umgesetzt, herkömmliches LaNiO₃ setzt den gleichen Bedingungen 968 µmol NO zu 499 µmol N₂ um, wie in Abschnitt 5.6.3 beschrieben wird. Somit ist sichergestellt, dass sich die PVA-Methode besser für die Synthese von Katalysatoren zur NO-Spaltung eignet als die Keramik-Methode. Ein Vergleich der NO-Spaltaktivität zwischen dem frischen und dem thermisch gealterten LaNiO₃ ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

5.5 NO-Spaltaktivität von Ni/Al₂O₃ als Vergleichskatalysator

Um zu überprüfen, ob Nickel allein die aktive Spezies für die NO-Spaltaktivität ist, und inwieweit die Perowskit-Struktur einen Einfluss auf die Aktivität des LaNiO₃ be-

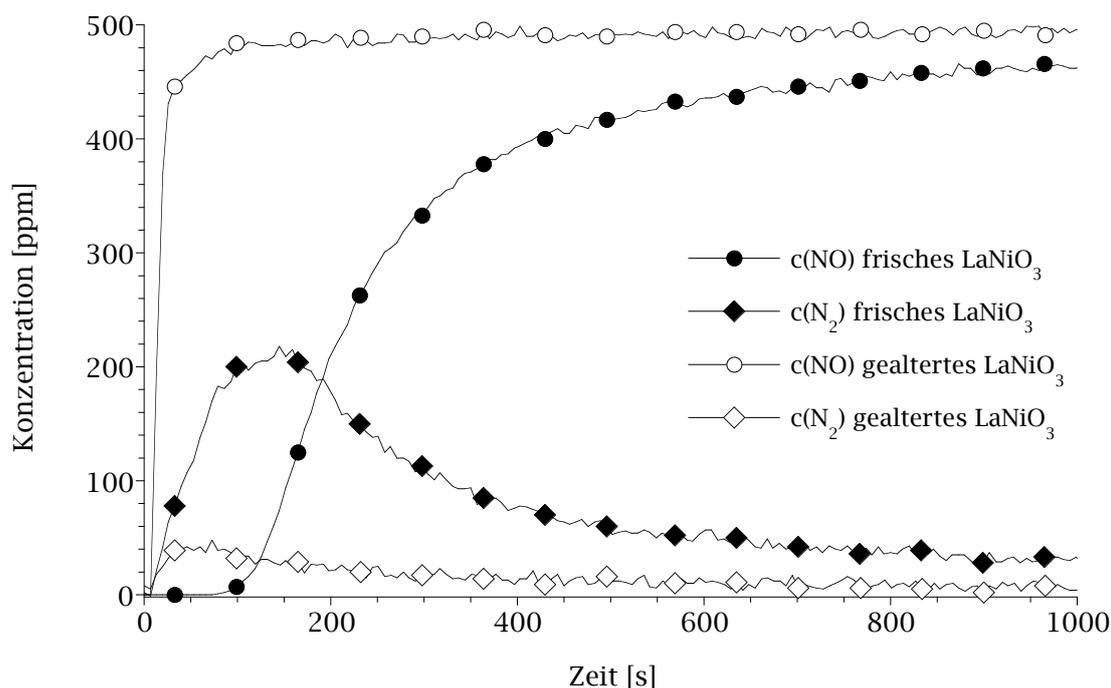


Abbildung 5.16: Vergleich der NO-Spaltaktivität von frischem und thermisch gealtertem LaNiO₃.

sitzt, wird ein Ni/Al₂O₃-Vergleichskatalysator hergestellt. Dazu wird mittels Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuß Al₂O₃ (Merck, Korngröße: 150–250 µm, BET-Oberfläche: 230 m²/g) mit gerade soviel Nickelnitratlösung getränkt, dass nach Trocknen, Kalzinieren und Reduktion mittels Wasserstoff 3,0 Ma.-% elementares Nickel auf dem Al₂O₃ verbleiben.

Zur Bestimmung der NO-Spaltaktivität wird eine Katalysatormasse von 4,8 g verwendet. Eine größere Masse kann aufgrund der beschränkten Reaktorlänge nicht realisiert werden. Die Durchführung der Messung erfolgt analog zu den vorherigen Aktivitätsuntersuchungen: zunächst wird bei 450°C 1 min lang mit einer Gasmischung, bestehend aus 4000 ppm H₂ in Ar, reduziert und anschließend mit Ar gespült. Schließlich wird das Material mit einer Gasmischung, bestehend aus 500 ppm NO in Ar, behandelt. Der Gesamtvolumenstrom beträgt jeweils 1 l/min. Der Vergleich der NO-Spaltaktivität zwischen dem Vergleichskatalysator und LaNiO₃ ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

Um die NO-Spaltaktivität der beiden Katalysatoren objektiv bewerten und miteinander vergleichen zu können, wird die umgesetzte NO-Menge pro Nickel-Einheit berechnet. Beim Ni/Al₂O₃-Katalysator werden insgesamt 206 µmol NO umgesetzt, dies entspricht 84 µmol NO/mmol Ni. Bei LaNiO₃ werden insgesamt 967 µmol NO zu 499 µmol N₂ umgesetzt, dies entspricht 158 µmol NO/mmol Ni. Dies bedeutet, dass LaNiO₃ deutlich aktiver ist als der Ni/Al₂O₃-Vergleichskatalysator.

In einem weiteren Experiment wird die NO-Spaltaktivität von La₂O₃ überprüft, um zu klären, ob die La-Komponente ebenfalls einen Anteil an der Reaktivität des LaNiO₃-

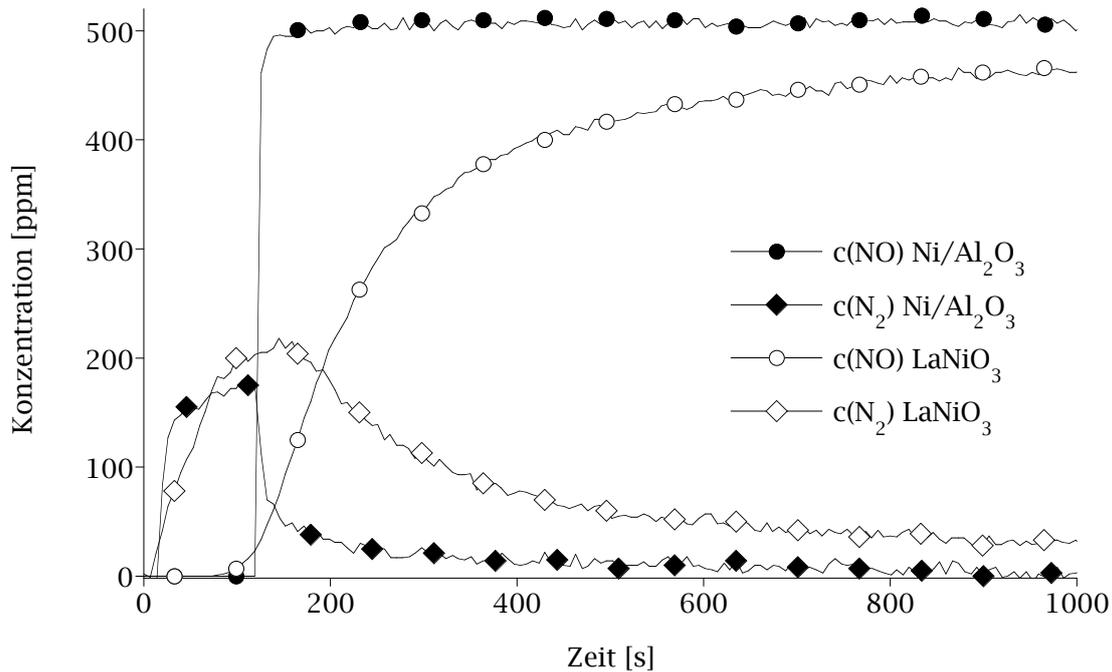


Abbildung 5.17: Ausschnitt aus dem Verlauf der Experimente zur NO-Spaltaktivität des Vergleichskatalysators $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ni-Gehalt: 3 Ma.-%) und LaNiO_3 .

Perowskites besitzt. Die Vorgehensweise ist analog zu den bisher durchgeführten Experimenten, zur Untersuchung kommen 6,1 mmol bzw. 1,0 g La_2O_3 (Merck), entsprechend der Stoffmenge von Lanthan in 1,5 g LaNiO_3 . Die NO-Spaltaktivität von La_2O_3 fällt äußerst gering aus, es werden 45 μmol NO zu etwa 22 μmol N_2 umgesetzt, dies entspricht 7 μmol NO/mmol La.

5.6 Verhalten des LaNiO_3 bei Reduktion durch H_2

Wie sich bei ersten Experimenten zur Reduktion des Perowskites herausgestellt hat, wird bei jeder Reduktion mit H_2 eine erhebliche Menge H_2O freigesetzt (Abbildung 5.18). Desweiteren verändert der Perowskit in reduziertem Zustand seine Farbe: von schwarz im frischem Zustand zu hellgrau in reduziertem. Nach Reoxidation durch NO gewinnt der Perowskit sein ursprüngliches Schwarz wieder. Im folgenden wird untersucht, ob und wie sich die Struktur bzw. die Zusammensetzung des Perowskites in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad verändert. Desweiteren wird systematisch die Aktivität des reduzierten LaNiO_3 hinsichtlich der NO-Spaltung evaluiert, wobei ebenfalls geklärt werden soll, ob die jeweilige NO-Exposition mit einer Veränderung der Kristallstruktur verbunden ist.

5.6.1 Untersuchungen zur Beständigkeit der reduzierten Proben gegenüber Luft

Im Hinblick auf die röntgendiffraktometrische Analyse des durch H_2 reduzierten $LaNiO_3$ muss zunächst geklärt werden, ob die Proben in reduziertem Zustand an Luft und bei Raumtemperatur nicht reoxidiert werden bzw. einer Phasenumwandlung unterworfen sind. Hierzu wird 1 g $LaNiO_3$ mit einer Gasmischung aus 2000 ppm H_2 in Ar 15 h reduziert und nach Abkühlen im Ar-Strom auf Raumtemperatur sofort röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Analyse wird nach einwöchiger Lagerung an Luft bzw. bei Raumtemperatur wiederholt. Der Vergleich der beiden Analysenergebnisse zeigt, dass sich die Struktur des Perowskits innerhalb des angegebenen Zeitraums nicht verändert (Abbildung A.3).

Desweiteren werden an einem Pulverdiffraktometer D5000 der Firma SIEMENS in-situ-XRD Experimente vorgenommen. Das Diffraktogramm des $LaNiO_3$, das bei $450^\circ C$ ca. 4 Stunden mit einer Gasmischung, bestehend aus 2000 ppm H_2 in Ar, reduziert wird, bleibt unverändert, unabhängig davon, ob es bei Raumtemperatur in Ar-Atmosphäre oder anschließend in Luft aufgenommen wird. Somit ist sichergestellt, dass reduzierte Proben des $LaNiO_3$ -Perowskits bei Raumtemperatur stabil gegenüber O_2 und H_2O sind und somit die folgenden Experimente sinnvoll durchzuführen sind.

5.6.2 Reduktion durch H_2

Es wird untersucht, inwieweit sich die Struktur des Perowskits in Abhängigkeit von der Dauer der H_2 -Exposition bei $450^\circ C$ verändert. Dazu wird in jedem Experiment 500 mg frisches $LaNiO_3$ verwendet. Dieses wird in den Reaktor überführt und unterschiedlich lang bei dieser Temperatur mit einer Gasmischung, bestehend aus 4000 ppm H_2 in Ar, reduziert. Der Gesamtfluss beträgt jeweils 1 l/min. Zur schnelleren Durchführung der Experimente wird weniger Katalysatormasse (500 mg statt 1 g) und eine höhere H_2 -Konzentration (4000 ppm statt 2000 ppm) als in den Voruntersuchungen zur Stabilität reduzierter Proben bei Lagerung an Luft verwendet. Die während der Reduktion entstehende H_2O -Menge wird analytisch erfaßt, das Ergebnis ist exemplarisch für die zweistündige Reduktion in Abbildung 5.18 dargestellt. Aus dem Verlauf geht hervor, dass H_2 zunächst fast vollständig zu H_2O umgesetzt wird; nach einer Reduktionsdauer von etwa 1000 s geht der H_2 -Umsatz jedoch langsam zurück, bis er nach etwa 2000 s mit einer H_2O -Konzentration von etwas 650 ppm nur noch einen Bruchteil des theoretischen Umsatzes beträgt.

Nach der Durchführung der Reduktion wird die Probe in einem Ar-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt um sicherzustellen, dass kein Sauerstoff der Atmosphäre durch Rückdiffusion in die Reaktoreinheit eindringt und bei erhöhter Temperatur den Perowskit partiell reoxidiert. Die granulierten Probe wird gemörsert und danach röntgendiffraktometrisch untersucht. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung ergibt, dass sich die Struktur des Katalysators in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer allmählich verändert (Abbildung 5.19). Zunächst bildet sich Ni^0 , ein sehr schwaches Signal kann bereits ab einer Reduktionsdauer von 60 min festgestellt werden. Ab einer Reduktionsdauer von 120 min werden Reflexe von La_2O_3 detektiert. Die Perowskit-

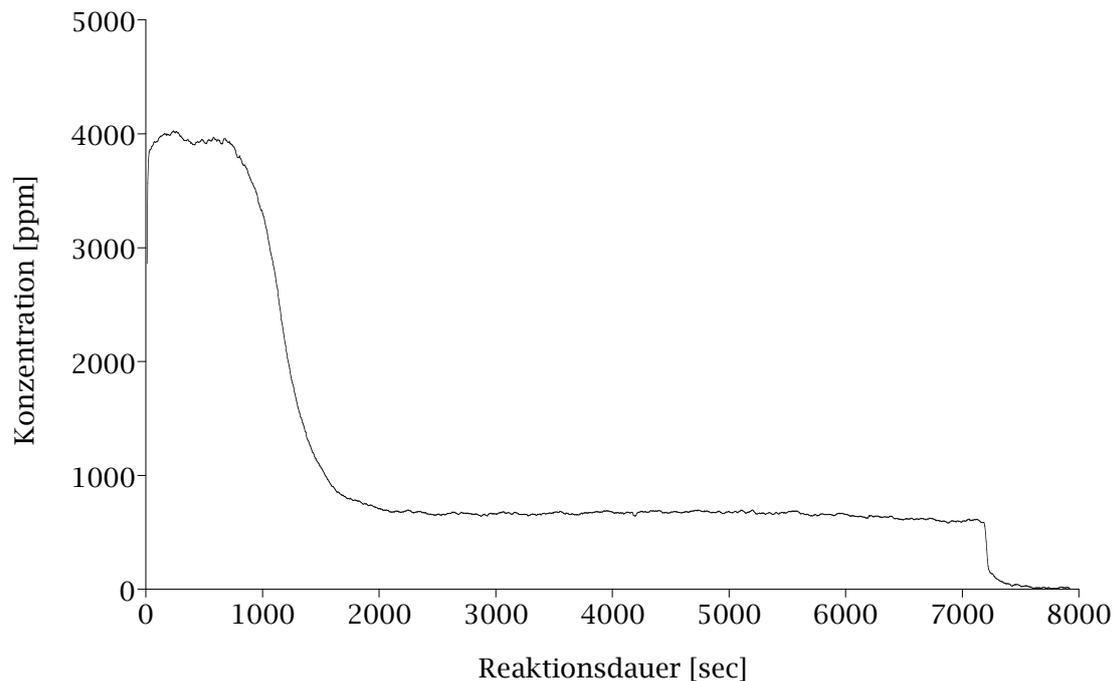


Abbildung 5.18: Verlauf der Wasserbildung bei der zweistündigen Reduktion von LaNiO_3 mit 4000 ppm H_2 in Ar.

Phase wird mit zunehmender Reduktionsdauer abgebaut. Ab einer Reduktionsdauer von 120 min ist ein deutlicher Abbau festzustellen. Je nach Reduktionsgrad sind alle drei Phasen nebeneinander vorhanden, ab einer Reduktionsdauer von 600 min sind nur noch schwache Reflexe des Perowskits feststellbar. Ab einer Reduktionsdauer von 720 min ist die Perowskit-Phase nicht mehr nachweisbar, hingegen werden ausschließlich Reflexe von La_2O_3 und Ni^0 detektiert.

5.6.3 Reduktion mit anschließender Reoxidation durch NO

Im vorangegangenen Abschnitt wird gezeigt, dass sich die Kristallinität bzw. die Struktur des LaNiO_3 -Perowskits in Abhängigkeit von der H_2 -Exposition erheblich verändert. Es soll daher untersucht werden, inwieweit sich die Perowskit-Struktur in Abhängigkeit von der H_2 -Exposition durch anschließende Reoxidation mittels NO verändert. Von besonderem Interesse ist hierbei, ob die abgebaute Perowskit-Phase wieder vollständig aufgebaut werden kann und wie sich die NO-Spaltaktivität in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad entwickelt. Dazu wird für jedes Experiment 500 mg frisches LaNiO_3 verwendet. Dieses wird in den Reaktor überführt und unterschiedlich lang bei 450°C mit einer Gasmischung, bestehend aus 4000 ppm H_2 in Ar, reduziert. Anschließend wird die Probe ebenfalls bei 450°C solange mit einer Gasmischung, bestehend aus 500 ppm NO in Ar, reoxidiert bis kein NO-Umsatz mehr detektiert wird. Schließlich wird die Probe im Ar-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt. Die granulいたete Probe wird danach gemörsert und röntgendiffraktometrisch untersucht.

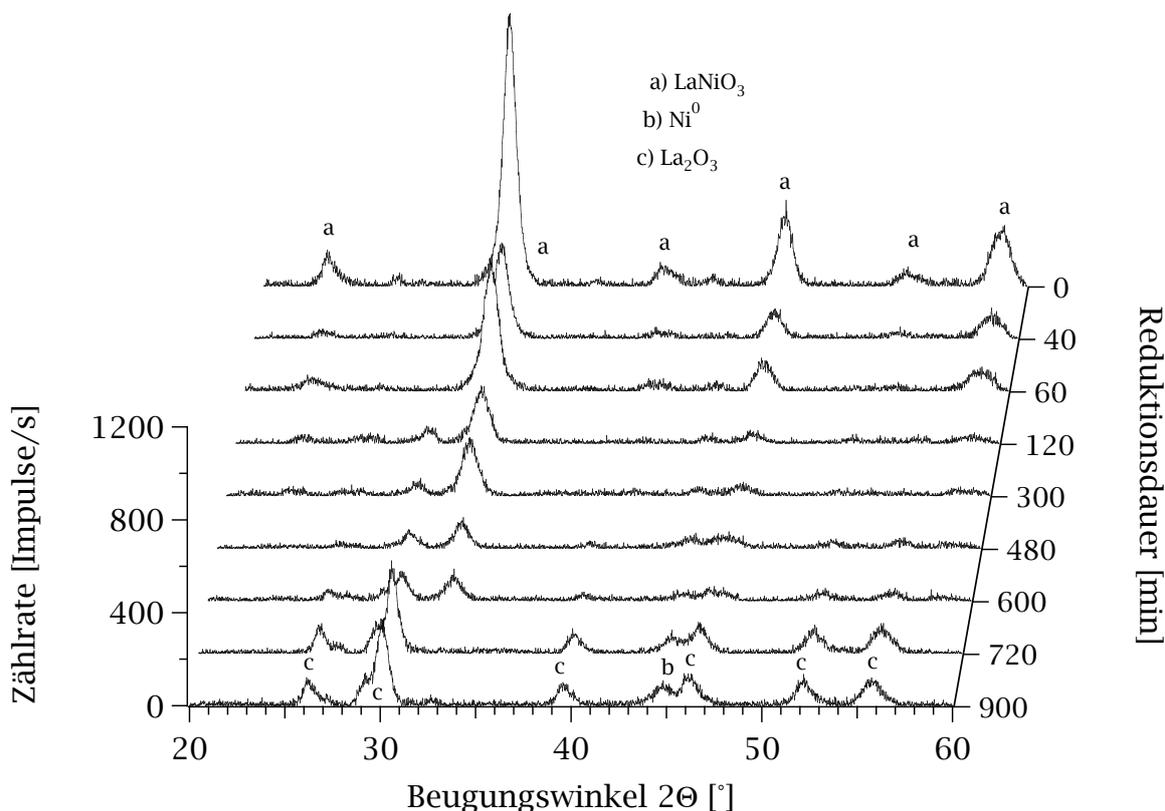


Abbildung 5.19: Röntgendiffraktogramme von LaNiO_3 -Proben, die unterschiedlich lang bei 450°C mit 4000 ppm H_2 in Ar reduziert werden.

Die Untersuchung ergibt, dass die Kristallinität der reoxidierten Proben anfangs deutlich höher ist als bei den reduzierten Proben (Abbildung 5.20). Die Bildung von Ni^0 ist in keinem der Einzelerperimente feststellbar, stattdessen findet sich NiO bereits ab einer Reaktionsdauer von 40 min. Ab einer Reduktionsdauer von 240 min sind nur noch schwache Reflexe des Perowskits festzustellen. Ab einer Reduktionsdauer von 480 min sind nur noch schwache LaNiO_3 -Reflexe, jedoch deutlich La_2O_3 und NiO zu erkennen, ab einer Reduktionsdauer von 900 min nicht mehr. Somit ergibt sich, dass die Perowskit-Struktur bei kurzen Reduktionsdauern gut und selbst bei starker Reduktion zu weiten Teilen wieder aufgebaut werden kann.

Gemäß den Reaktionsgleichungen 6.1 und 6.3 können die Experimente zur Reduktion mit anschließender Reoxidation durch NO wie eine Art Titration angesehen werden: mit einer definierten Stoffmenge H_2 wird eine äquimolare Anzahl an aktiven Zentren geschaffen, mit denen eine ebenfalls äquimolare NO -Menge umgesetzt wird. Um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen bzw. zu überprüfen, werden zunächst die Stoffbilanzen berechnet. Die Stoffbilanz für die N-haltigen Gasspezies berechnet sich nach Gleichung 5.3, während die Stoffbilanz für die O-haltigen Gasspezies gemäß Gleichung 5.7 definiert ist.

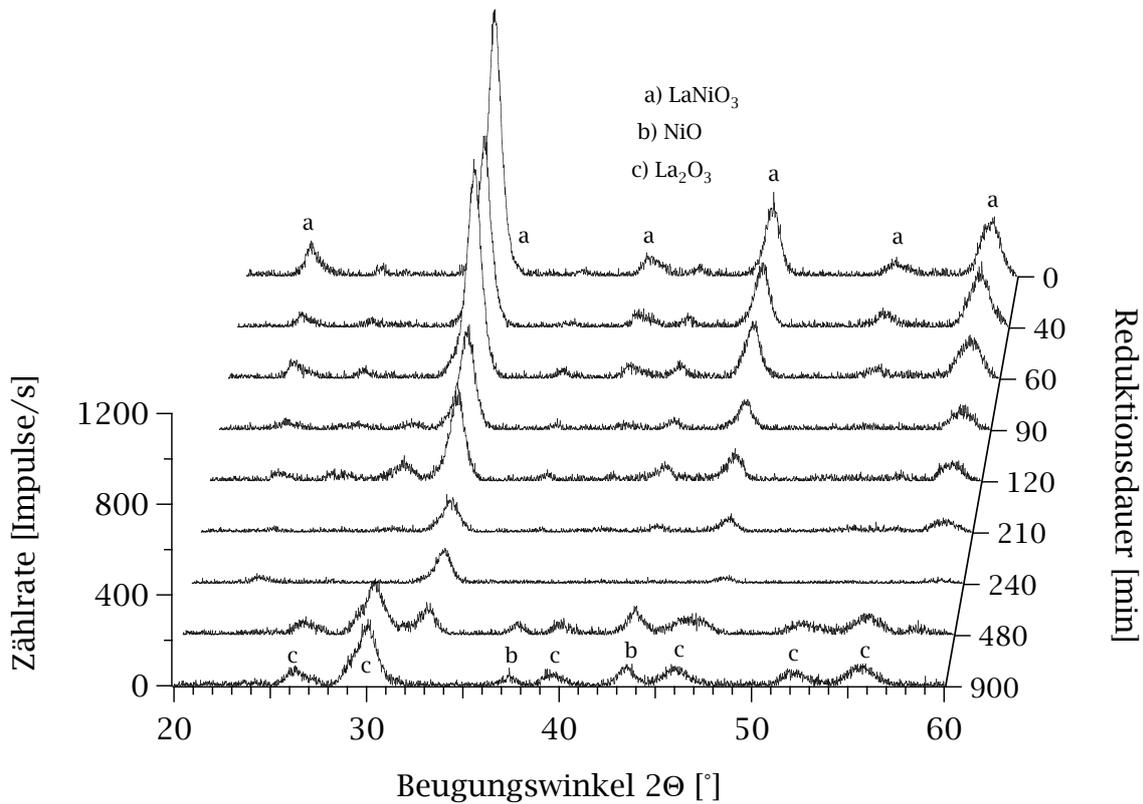


Abbildung 5.20: Röntgendiffraktogramme von unterschiedlich lang reduzierten LaNiO_3 -Proben, die anschließend mit einem Gasgemisch, bestehend aus 500 ppm NO in Ar, reoxidiert wurden, bis keine Reaktion mehr mit dem NO stattfand.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NO})_{\text{ein}} - n(\text{NO})_{\text{aus}} \quad (5.7)$$

$n(\text{H}_2\text{O})$ = H_2O -Stoffmenge [mol]

$n(\text{NO})_{\text{ein}}$ = insgesamt dosierte NO-Stoffmenge [mol]

$n(\text{NO})_{\text{aus}}$ = nicht umgesetzte NO-Stoffmenge [mol]

Mit Gleichung 5.8 wird berechnet, ob die Stoffbilanz für die O-haltigen Gasspezies B_{O} geschlossen ist.

$$B_{\text{O}} = \left[\frac{n(\text{NO})_{\text{ein}} - n(\text{NO})_{\text{aus}}}{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{aus}}} \right] \quad (5.8)$$

Bei näherer Betrachtung könnte sich mittels der Stoffbilanz für die O-haltigen Gasspezies der Wiederaufbau der Perowskit-Struktur genauer als mit der Röntgendiffraktometrie bestimmen lassen. Die Stoffmenge an Wasser, die desorbiert, entspricht idealerweise genau der Menge aktiver Zentren, die neu gebildet werden. Wenn die Anzahl der Sauerstoff-Atome, die durch NO wieder in das Kristallgitter eingebaut werden,

der Anzahl der Sauerstoff-Atome entspricht, die als H_2O desorbiert sind, müsste man davon ausgehen können, dass die Perowskit-Struktur wieder vollständig aufgebaut wurde, da sich sonst, wie aus den XRD-Experimenten hervorgeht, bereits Ni^0 - und La_2O_3 -Phasen herausgebildet haben, die sich nicht mehr zur LaNiO_3 -Phase aufbauen lassen. Wie sich bei den Reoxidations-Experimenten mit NO herausstellt, ist bei dem Experiment mit 40 min Reduktionszeit die Stoffbilanz mit einer Abweichung von 43 % nicht geschlossen. Bei einer Reduktionszeit von 60 min beträgt die Abweichung von der geschlossenen Stoffbilanz 53 %, bei 90 min bereits 75 %. Dies korreliert mit den Ergebnissen der XRD-Experimente, die gezeigt haben, dass die Perowskit-Phase mit zunehmendem Reduktionsgrad immer schlechter wieder aufgebaut wird, bzw. der Kristallisationsgrad immer weiter abnimmt.

Um zu überprüfen, ob die Perowskit-Phase nach H_2 -Exposition überhaupt wieder durch Reoxidation mit NO aufgebaut werden kann, werden weitere Reduktions-Experimente mit geringeren Expositionen durchgeführt. Bei einer einminütigen Reduktion mit einem Gasgemisch, bestehend aus 4000 ppm H_2 in Ar, ist die Stoffbilanz sehr gut geschlossen. Ebenso ist die Stoffbilanz bei fünfminütiger Reduktion mit 4000 ppm H_2 und fünfzehnminütiger Reduktion mit 2000 ppm H_2 aus einer Voruntersuchung sehr gut geschlossen. In Tabelle 5.5 ist eine Zusammenstellung der Experimente zur Reduktion von LaNiO_3 mit anschließender NO-Reoxidation mit den dazugehörigen Ergebnissen zu finden.

Tabelle 5.5: Umsätze und gebildete Stoffmengen bei den Experimenten zur Reduktion von LaNiO_3 -Proben mit anschließender NO-Reoxidation.

Experiment (Red.dauer - H_2 -Konz.)	U(NO) [μmol]	n(N_2) [μmol]	n(H_2O) [μmol]	B_{N} ^a	B_{O} ^b
1 min - 4000 ppm	968	499	981	0,97	0,99
5 min - 4000 ppm	4861	2528	4904	0,96	0,99
15 min - 2000 ppm	7348	3735	7356	0,98	1,00
40 min - 4000 ppm	7693	3772	13568	1,02	0,57
60 min - 4000 ppm	8762	4307	18676	1,02	0,47
90 min - 4000 ppm	9260	4577	37148	1,01	0,25

^a definiert in Gleichung 5.6

^b definiert in Gleichung 5.8

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Stoffbilanz für die O-haltigen Gasspezies bei kurzen H_2 -Expositionen sehr gut geschlossen ist, d. h. der Perowskit wird wahrscheinlich wieder sehr gut aufgebaut. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die NO-Spaltaktivität bei 40 min und 60 min Reduktionszeit unvermindert hoch ist, obwohl die Perowskit-Phase nicht mehr vollständig aufgebaut wird. Aus Abbildung 5.21 geht hervor, dass zwischen der Stoffmenge des umgesetzten NO und der Stoffmenge des gebildeten H_2O ein logarithmischer Zusammenhang besteht, d. h. es wird pro neu

gebildetem aktiven Zentrum immer weniger NO umgesetzt. Eine Konsequenz hieraus ist, dass mit einer immer länger währenden Vorreduktion die NO-Spaltaktivität nicht immer weiter gesteigert werden kann, im Gegenteil, mit zu starkem Abbau bzw. zu großer Schädigung der Perowskit-Phase nimmt die NO-Spaltaktivität dauerhaft ab, wie sowohl aus diesen Experimenten wie auch aus den Experimenten mit dem Vergleichskatalysator $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Abschnitt 5.5 hervorgeht.

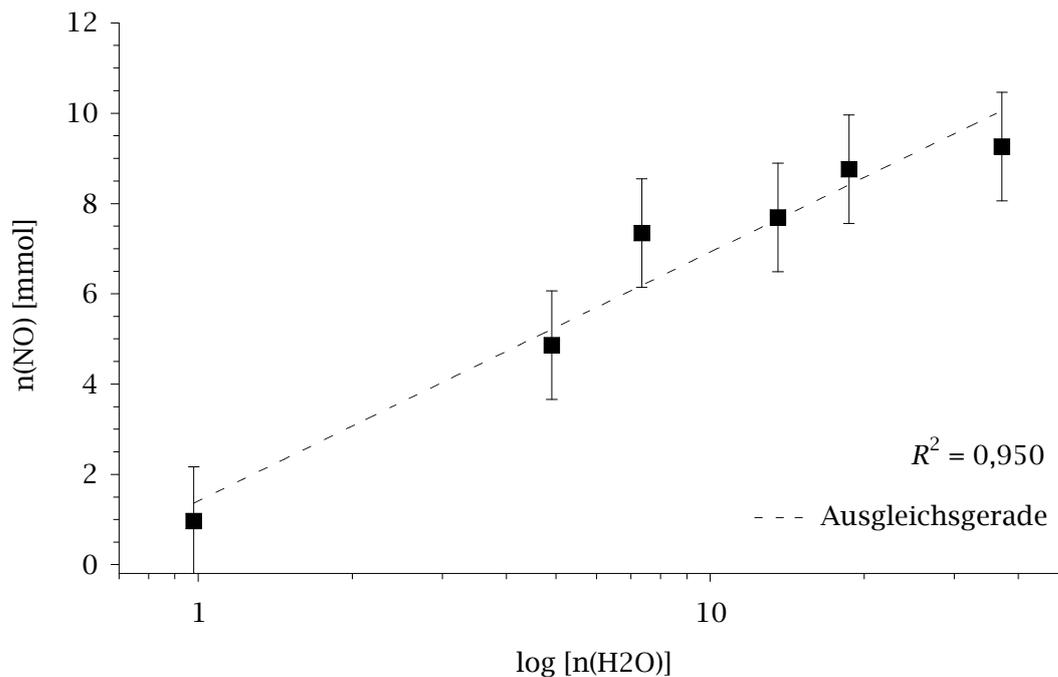


Abbildung 5.21: Logarithmischer Zusammenhang zwischen umgesetzter NO-Stoffmenge und gebildeter H_2O -Stoffmenge bei den Experimenten zur Untersuchung vorreduzierter LaNiO_3 -Proben mit anschließender Reoxidation durch NO.

Zwar nimmt bei zu großer Schädigung der Perowskit-Phase die NO-Spaltaktivität im Vergleich zur intakten Perowskit-Phase ab. Dennoch setzt der Katalysator noch große Mengen NO um. Eine Übersicht über den Reaktionsverlauf nach unterschiedlich langer H_2 -Exposition bietet Abbildung 5.22.

5.6.4 Reduktion mit anschließender Reoxidation durch O_2

Analog zu den Experimenten in Abschnitt 5.6.3 wird untersucht, inwieweit sich der Perowskit in seiner Struktur in Abhängigkeit von der H_2 -Exposition mit anschließender Reoxidation durch O_2 verändert. Dazu wird für jedes Experiment 500 mg frisches LaNiO_3 verwendet. Dieses wird in den Reaktor überführt und unterschiedlich lang bei 450°C mit einer Gasmischung, bestehend aus 4000 ppm H_2 in Ar, reduziert. Anschließend wird die Probe ebenfalls bei 450°C mit einer Gasmischung, bestehend aus 250 ppm O_2 in Ar, reoxidiert bis kein O_2 -Umsatz mehr detektiert wird. Schließlich

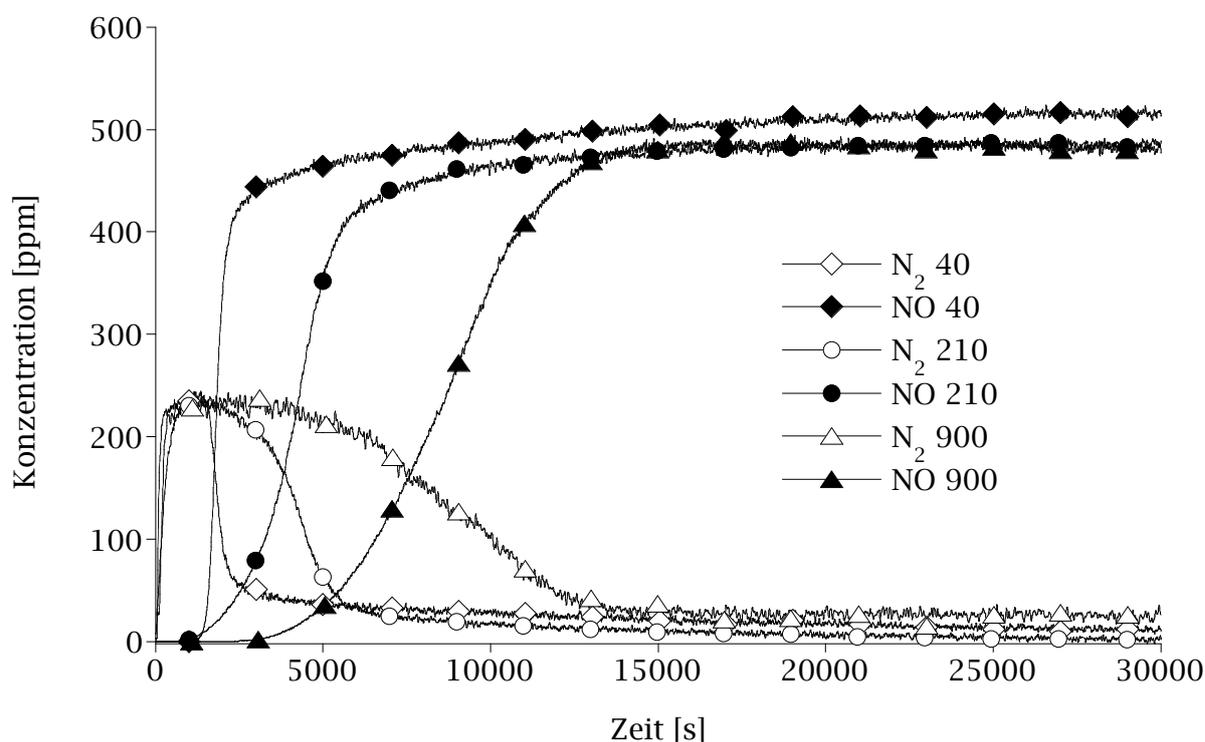


Abbildung 5.22: Ausschnitt aus dem Reaktionsverlauf der Reoxidation von LaNiO₃-Proben mit NO nach unterschiedlich langer H₂-Exposition.

wird die Probe in einem Ar-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt. Die granulいたe Probe wird gemörsert und röntgendiffraktometrisch untersucht.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung ergibt (Abbildung 5.23), dass die Kristallinität der Perowskit-Phase deutlich geringer ausfällt als bei den Proben, die mit NO reoxidiert wurden, beispielsweise sind bei 90 min Reduktionsdauer Höhe und Fläche des Hauptreflexes bei 33° nach der NO-Behandlung um Faktor 2 größer als nach der O₂-Behandlung. Bei dem Experiment mit 120 min Reduktionsdauer ist eine etwas höhere Kristallinität als im Fall des reinen Reduktionsexperiments festzustellen, während sie auch hier wieder geringer als bei der Reoxidation mit NO ausfällt. Ab einer Reduktionsdauer von 300 min sind noch schwache Reflexe des Perowskits festzustellen, ab einer Reduktionsdauer von 600 min nicht mehr. Ab einer Reduktionsdauer von 120 min lässt sich NiO detektieren, ab einer Reduktionsdauer von 600 min liegt es neben La₂O₃ vor. Somit ergibt sich, dass mittels O₂ die Perowskit-Struktur ebenso wie mit NO wieder aufgebaut werden kann, aber in geringerem Maß.

5.6.5 Temperaturprogrammierte Reduktion durch H₂

Um einen tieferen Einblick in den Abbaumechanismus des LaNiO₃ bei der Reduktion durch H₂ zu erlangen, werden H-TPR-Experimente durchgeführt. Die Vorgehensweise zur Durchführung wird in Abschnitt 4.1.8 beschrieben. Als Referenzmaterialien zu LaNiO₃ werden NiO und thermisch gealtertes LaNiO₃ (1000°C, 34 h an Luft), das eine

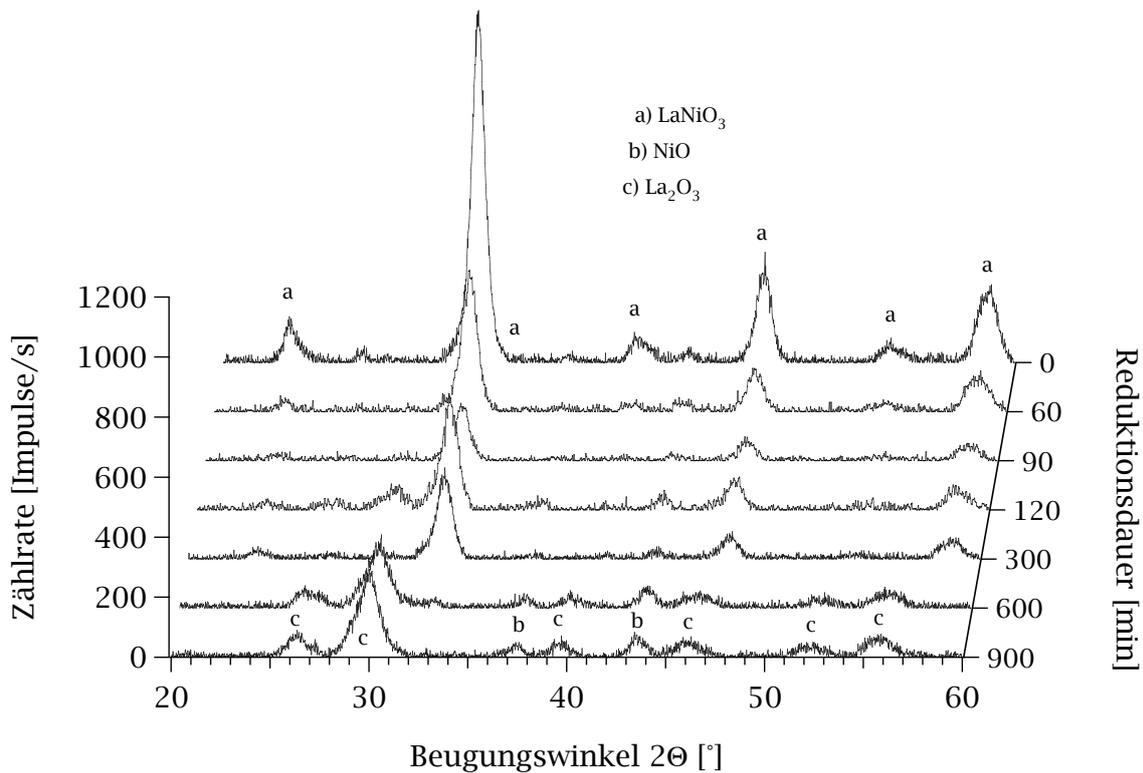


Abbildung 5.23: Röntgendiffraktogramme von unterschiedlich lang reduzierten LaNiO_3 -Proben, die anschließend mit 250 ppm O_2 in Ar reoxidiert wurden, bis keine Reaktion mehr mit dem O_2 stattfand.

höhere Kristallinität als herkömmliches LaNiO_3 aufweist (s. Abschnitt 5.4), verwendet. Während des Verlaufs des H-TPR-Experimentes von NiO (Abbildung 5.24) sind zwei Maxima hinsichtlich des H_2 -Verbrauches festzustellen, nämlich bei 280°C und 351°C . Insgesamt werden $406 \mu\text{mol H}_2$ verbraucht, beim ersten Maximum $168 \mu\text{mol}$ und beim zweiten $238 \mu\text{mol}$.

Während des H-TPR-Experimentes des LaNiO_3 -Katalysators (Abbildung 5.24) sind drei Maxima hinsichtlich des H_2 -Verbrauches zu verzeichnen, nämlich bei 372°C , 409°C und 586°C . Insgesamt werden $627 \mu\text{mol H}_2$ verbraucht, beim ersten Maximum $138 \mu\text{mol}$, beim zweiten $162 \mu\text{mol}$ und beim dritten $327 \mu\text{mol}$. Die anschließende röntgendiffraktometrische Untersuchung ergibt (Abbildung 5.25), dass die Perowskit-Phase vollständig in Ni^0 und La_2O_3 umgewandelt wird.

Um den Mechanismus der Reduktion des LaNiO_3 durch H_2 zu untersuchen, wird bei einem weiteren H-TPR-Experiment nach den ersten beiden Maxima bezüglich des H_2 -Verbrauches bei 475°C , d. h. etwa im Minimum zwischen zweitem und drittem H_2 -Verbrauchmaximum, die Reaktion gequencht. Dabei wird der H_2 -Teilstrom abgestellt und die Temperatur des Katalysators durch Öffnen des Klappofens auf Raumtemperatur abgeschreckt, wodurch eine weitere Reaktion unterbunden wird. Die anschließende röntgendiffraktometrische Untersuchung ergibt (Abbildung 5.25), dass der Perowskit teilweise abgebaut wird, und insgesamt an Kristallinität verliert. Außerdem liegt neben dem Perowskit neu gebildetes Ni^0 vor. Andere Phasen können nicht detektiert werden.

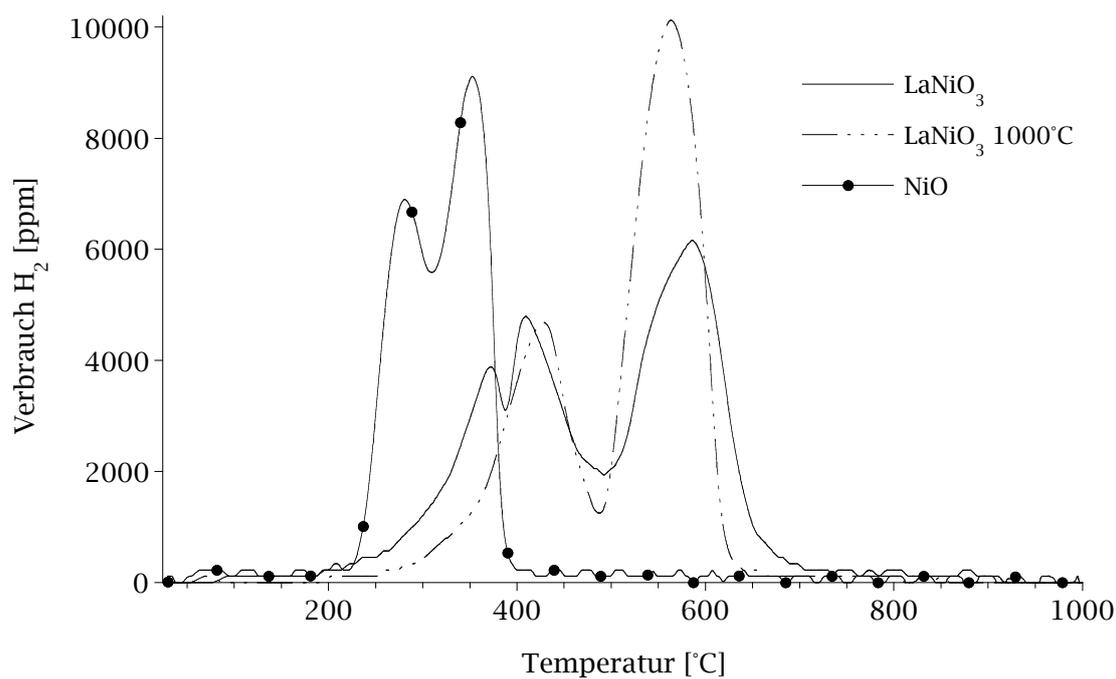


Abbildung 5.24: H-TPR-Spektren von frischem und getempertem LaNiO₃, sowie von NiO.

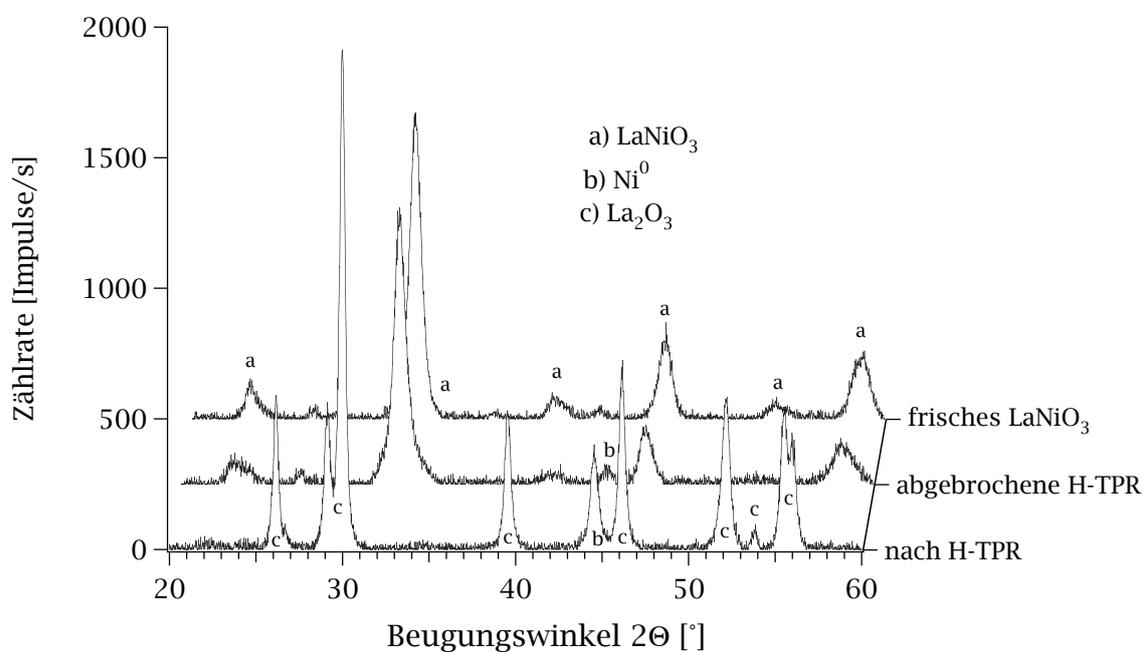


Abbildung 5.25: Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von frischem LaNiO₃ nach verschiedenen H-TPR-Experimenten.

Der Vergleich des herkömmlichen LaNiO_3 mit dem thermisch gealterten Material zeigt deutliche Unterschiede (Abbildung 5.24). Während des H-TPR-Experimentes sind im Vergleich zu herkömmlichem LaNiO_3 nur noch zwei Maxima hinsichtlich des H_2 -Verbrauchs zu verzeichnen, nämlich bei 422°C und 561°C . Insgesamt werden $618 \mu\text{mol H}_2$ verbraucht, im Rahmen der Messgenauigkeit also so viel wie bei herkömmlichem LaNiO_3 . Beim ersten Maximum werden $215 \mu\text{mol}$ und beim zweiten Maximum $403 \mu\text{mol H}_2$ verbraucht. Eine Übersicht über die Stoffmengen und Stoffbilanzen der verschiedenen H-TPR-Experimente ist in Tabelle 5.6 zusammengestellt.

Die Kristallgröße und das Vorhandensein amorpher Bereiche können wichtige Faktoren für den Verlauf eines H-TPR-Spektrums darstellen. Um zu überprüfen, ob amorphe Bereiche im LaNiO_3 -Katalysator vorhanden sind, wird herkömmliches LaNiO_3 röntgendiffraktometrisch bei kleinen Beugungswinkeln zwischen 5° und 15° untersucht (Abbildung A.5). Aus dem Röntgendiffraktogramm geht hervor, dass sich in dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten LaNiO_3 keine amorphen Bereiche nachweisen lassen.

Nach der Durchführung des H-TPR-Experimentes des thermisch gealterten LaNiO_3 wird die Probe röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Untersuchung ergibt (Abbildung 5.26), dass die Perowskit-Phase, ebenso wie bei herkömmlichem LaNiO_3 , in Ni^0 und La_2O_3 umgewandelt wird. Wie bei herkömmlichem LaNiO_3 wird auch bei der thermisch gealterten Probe ein gequenchtes H-TPR-Experiment durchgeführt, die Temperatur beträgt ebenfalls 475°C . Die röntgendiffraktometrische Untersuchung ergibt (Abbildung 5.26), dass nach dem Quenchen im Wesentlichen LaNiO_3 vorliegt, daneben liegen drei Reflexe bei $34,2^\circ$, $41,8^\circ$ und $57,0^\circ$ vor, die keiner Phase zugeordnet werden können. Desweiteren lässt sich kein Ni^0 wie bei herkömmlichem LaNiO_3 finden.

Die vollständige Reduktion von NiO während des H-TPR-Experimentes wird durch Reaktionsgleichung 5.9 wiedergegeben.



Die Stoffbilanz der H-haltigen Gasspezies bei dem H-TPR-Experiment mit NiO wird mit Gleichung 5.10 berechnet.

$$n(\text{Ni})_{\text{NiO}} = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{aus}} = n(\text{H}_2)_{\text{ein}} - n(\text{H}_2)_{\text{aus}} \quad (5.10)$$

$n(\text{Ni})_{\text{NiO}}$ = in NiO verwendete Ni-Stoffmenge [mol]

$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{aus}}$ = gebildete H_2O -Stoffmenge [mol]

$n(\text{H}_2)_{\text{ein}}$ = insgesamt dosierte H_2 -Stoffmenge [mol]

$n(\text{H}_2)_{\text{aus}}$ = nicht umgesetzte H_2 -Stoffmenge [mol]

Mit Gleichung 5.11 wird berechnet, ob die Stoffbilanz für die H-haltigen Gasspezies

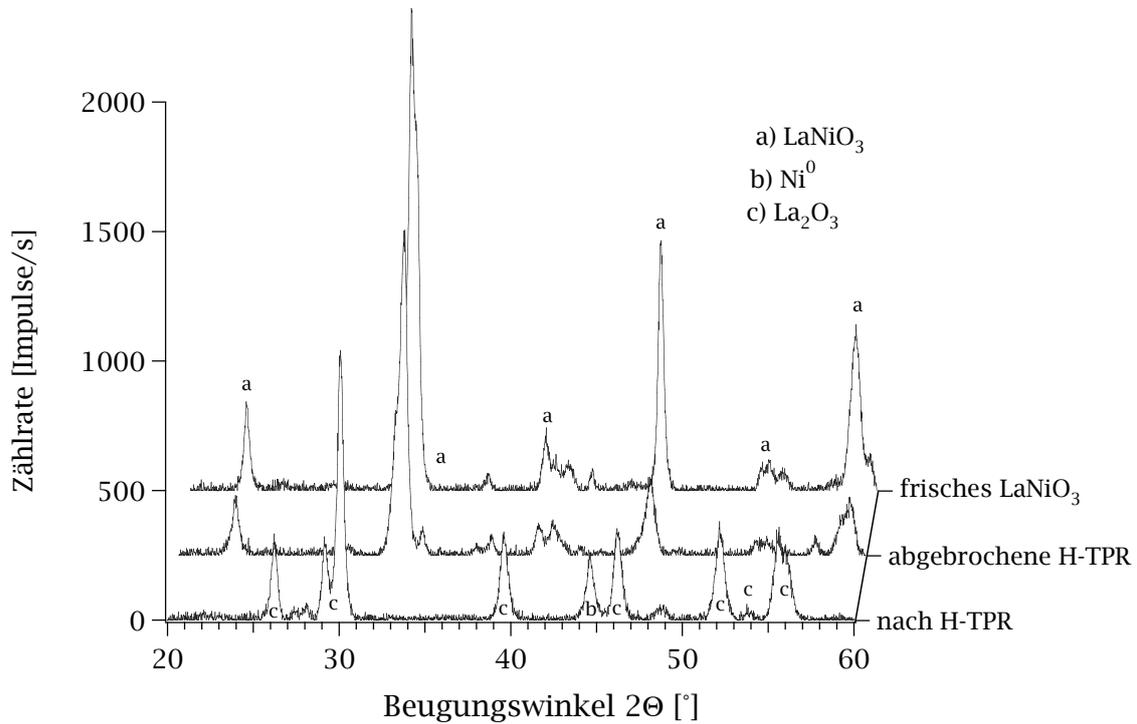
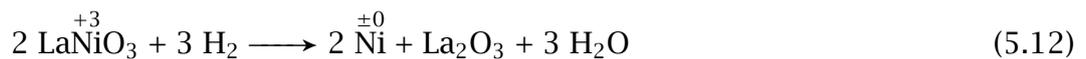


Abbildung 5.26: Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von thermisch gealtertem LaNiO_3 nach verschiedenen H-TPR-Experimenten.

B_{H} (NiO) geschlossen ist.

$$B_{\text{H}}(\text{NiO}) = \left[\frac{n(\text{Ni})}{n(\text{H}_2)_{\text{ein}} - n(\text{H}_2)_{\text{aus}}} \right] \quad (5.11)$$

Die vollständige Reduktion von LaNiO_3 während des H-TPR-Experimentes wird durch Reaktionsgleichung 5.12 wiedergegeben.



Aufgrund der Dreiwertigkeit des Ni in LaNiO_3 ergibt sich im Vergleich zur Reduktion von NiO eine etwas andere Stöchiometrie: pro Mol Perowskit wird ein halbes Mol mehr H_2 verbraucht als bei NiO. Die Stoffbilanz der H-haltigen Gasspezies bei den H-TPR-Experimenten mit LaNiO_3 wird mit Gleichung 5.13 berechnet.

$$n(\text{Ni})_{\text{LaNiO}_3} = 1,5 \cdot [n(\text{H}_2)_{\text{ein}} - n(\text{H}_2)_{\text{aus}}] \quad (5.13)$$

$n(\text{Ni})_{\text{LaNiO}_3}$ = in LaNiO_3 verwendete Ni-Stoffmenge [mol]

$n(\text{H}_2)_{\text{ein}}$ = insgesamt dosierte H_2 -Stoffmenge [mol]

$n(\text{H}_2)_{\text{aus}}$ = nicht umgesetzte H_2 -Stoffmenge [mol]

Mit Gleichung 5.14 wird berechnet, ob die Stoffbilanz für die H-haltigen Gasspezies B_{H} (LaNiO_3) geschlossen ist.

$$B_{\text{H}}(\text{LaNiO}_3) = \left[\frac{n(\text{Ni})}{1,5 \cdot [n(\text{H}_2)_{\text{ein}} - n(\text{H}_2)_{\text{aus}}]} \right] \quad (5.14)$$

Sowohl der H_2 -Verbrauch für die H-TPR-Experimente mit NiO und LaNiO_3 als auch die dazugehörigen Stoffbilanzen sind in sehr guter Übereinstimmung zu den jeweils formulierten Reaktionsgleichungen, 5.9 bzw. 5.12, wie aus Tabelle 5.6 zu entnehmen ist.

Tabelle 5.6: Daten zu den H-TPR-Experimenten.

Experiment	Einwaage [mg]	$n(\text{Ni})$ [μmol]	Verbrauch H_2 [μmol]	B_{H}^a
NiO	30,3	405	406	0,99
LaNiO_3	99,9	407	627	0,97
LaNiO_3 , getempert	101,0	411	618	0,99

^a definiert in Gleichung 5.11 bzw. 5.14

5.6.6 Röntgenabsorptions-spektroskopische Untersuchungen

Zur Durchführung der XANES-Experimente werden 20 mg des LaNiO_3 -Katalysators eingesetzt. Das LaNiO_3 wird in einer Hydraulikpresse 10 s lang mit einem Druck von 3 t zu einer Scheibe mit einem Außendurchmesser von etwa 10 mm gepreßt und in die Messsonde eingebaut. Nach Einbau der Messsonde in die Reaktoreinheit wird diese mit einem He-Strom gespült und auf 450°C aufgeheizt. Der Gesamtfluss beträgt stets 100 ml/min. Bei Erreichen von 450°C werden kontinuierlich Spektren der Probe aufgenommen. Dann wird die Probe mit einem Gasgemisch, bestehend aus 2 Vol.-% H_2 in He, reduziert. Aus Abbildung 5.27 geht hervor, dass das Absorptionsmaximum an der Ni K-Kante mit zunehmender H_2 -Exposition langsam abnimmt. Nach 50-minütiger Reduktionsdauer wird zunächst mit He gespült und die Probe anschließend mit

einem Gasgemisch, bestehend aus 500 ppm NO in N₂, behandelt, um den Verlauf der Reoxidation des LaNiO₃ durch NO zu untersuchen.

Aus Abbildung 5.27 geht hervor, dass das Absorptionsmaximum an der Ni K-Kante nach der Zugabe von NO sprunghaft ansteigt. Nach nur 5-minütiger NO-Exposition wird der Ausgangswert fast, und nach 15-minütiger NO-Exposition vollständig wieder erreicht.

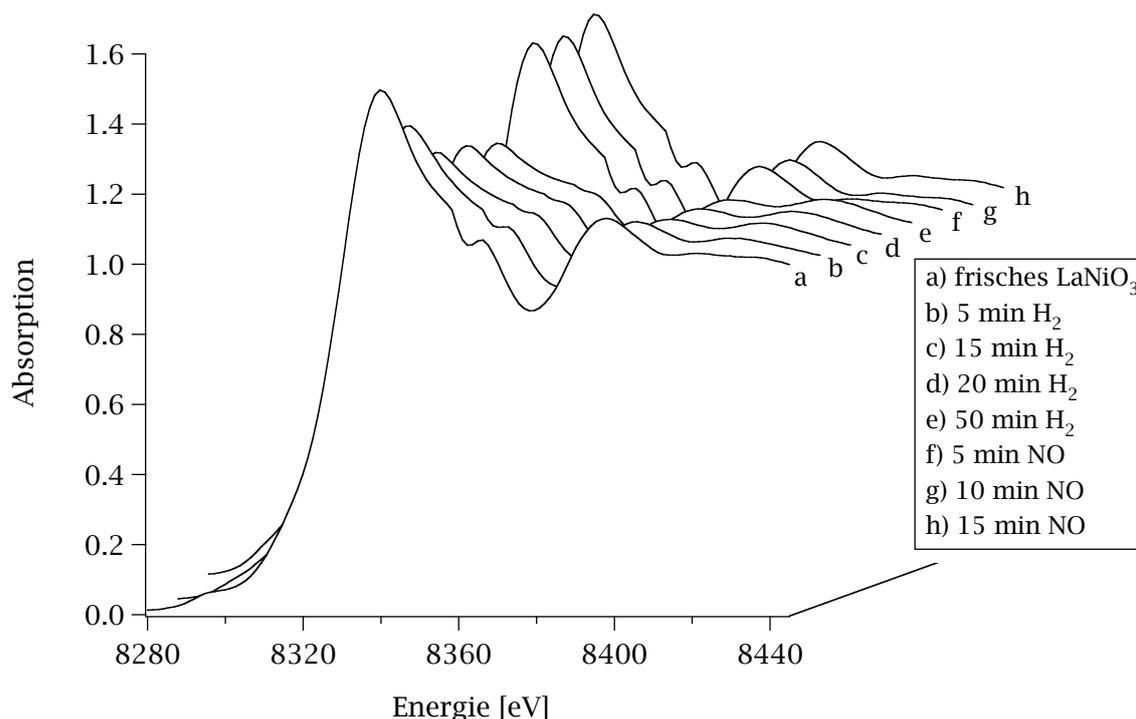


Abbildung 5.27: XANES-Daten von LaNiO₃: Verlauf der Reduktion mit 2 Vol.-% H₂ in He und der anschließenden Reoxidation mit 500 ppm NO in N₂.

In Abbildung 5.28 sind die wichtigsten XANES-Experimente von LaNiO₃, nämlich die frische, die mit H₂ 50 min lang reduzierte und die mit NO 15 min lang reoxidierte Probe, zusammen mit den Daten der Referenzmaterialien NiO und Ni-Folie dargestellt. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die Kurven der frischen und der mit NO reoxidierten Probe identisch sind und die höchste Absorption aufweisen. An der reduzierten Probe ist eine geringere Röntgenabsorption zu beobachten als im Fall der NiO-Referenz. Verglichen mit der Ni-Folie verfügt der reduzierte LaNiO₃-Katalysator über ein größeres Absorptionsvermögen.

5.6.7 Quantifizierung freier Adsorptionsplätze

Es ist vorstellbar, dass durch die Reduktion des Perowskits freie Adsorptionsplätze geschaffen werden. Daher wird versucht, inerte Sondenmoleküle an frischem und

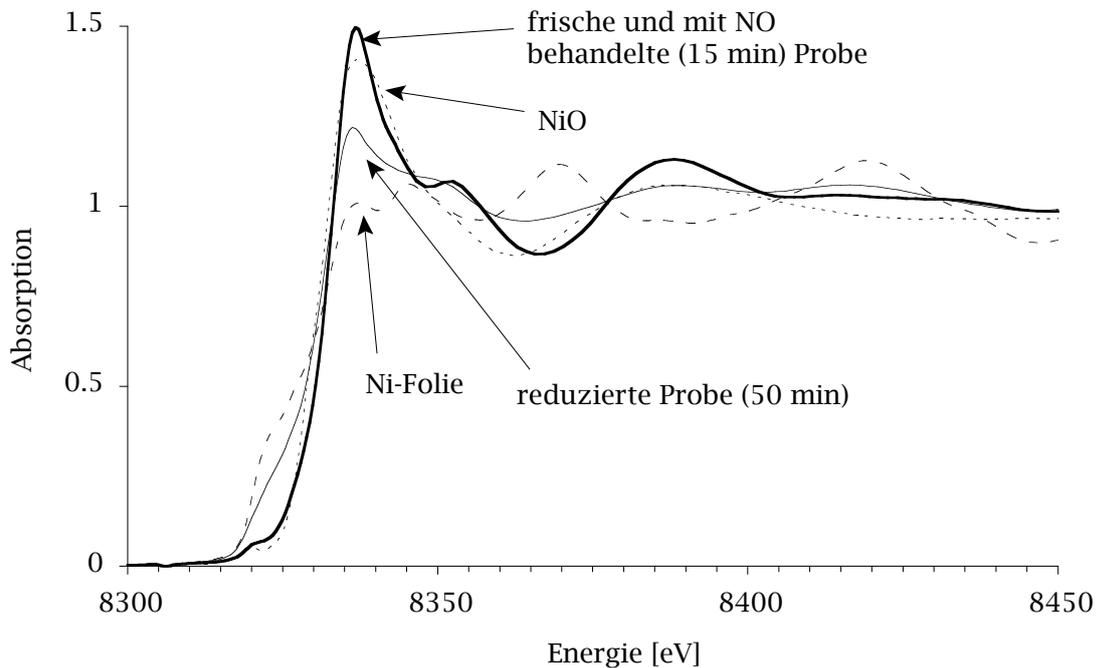


Abbildung 5.28: XANES-Daten von LaNiO_3 : Vergleich der wichtigsten Experimente mit NiO und Ni -Folie.

reduziertem LaNiO_3 zu adsorbieren.

5.6.7.1 TPD nach NH_3 - bzw. N_2O -Behandlung

Zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens werden 1,5 g LaNiO_3 mit 500 ppm NH_3 in Ar behandelt. Zum Vergleich wird LaNiO_3 bei 450°C für 60 min in einem Gasstrom bestehend aus 2 Vol.-% H_2 in Ar reduziert und anschließend in einem Ar-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wird die NH_3 -Adsorption durchgeführt.

Die nach Gleichung A.4 berechneten desorbierten NH_3 -Mengen für frisches und reduziertes LaNiO_3 betragen $30\ \mu\text{mol}$ bzw. $31\ \mu\text{mol}$, somit kann also nicht von einer erhöhten NH_3 -Desorption gesprochen werden. Eine Quantifizierung der Zunahme freier Adsorptionsplätze in LaNiO_3 nach reduktiver Behandlung mit H_2 ist mittels NH_3 -Behandlung nicht nachweisbar.

Zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens von N_2O wird analog zu den Experimenten mit NH_3 vorgegangen. Eine Quantifizierung der Zunahme freier Adsorptionsplätze in LaNiO_3 nach reduktiver Behandlung mit H_2 ist mittels N_2O -Behandlung ebenfalls nicht erfolgreich, da N_2O durch reduziertes LaNiO_3 zu N_2 gespalten wird. Obschon die N_2O -Spaltaktivität eine interessante Eigenschaft von LaNiO_3 ist, wird sie in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

5.6.7.2 Stickstoff-Physisorption

Eine Quantifizierung der Zunahme freier Adsorptionsplätze in LaNiO_3 nach reduktiver Behandlung mit H_2 ist mittels BET-Untersuchungen nicht erfolgreich, da die BET-Oberfläche in Abhängigkeit der Reduktionsdauer ab- statt zunimmt. Dies könnte beispielsweise auf den Abbau des Kristallgitters insgesamt bei gleichzeitigem Aufbau der La_2O_3 - und der Ni-Phase zurückgeführt werden. Eine Übersicht über die Abnahme der BET-Oberfläche bei gleichzeitiger Zunahme der Fläche des Ni-Peaks in Röntgendiffraktogrammen gemäß Abbildung 5.19 bietet Abbildung A.4.

5.7 Simulierter Mager/Fett-Wechselbetrieb

Seit geraumer Zeit ist auch bei Diesel-Motoren ein geregelter Mager/Fett-Wechselbetrieb möglich. Das bedeutet, dass reduktive Komponenten wie H_2 , HC oder CO zur Regeneration von Katalysatoren zur Verfügung stehen. Da in den vorherigen Abschnitten gezeigt werden konnte, dass die NO-Spaltaktivität von LaNiO_3 durch reduktive Behandlung erheblich gesteigert werden kann, wird der Katalysator einem Mager/Fett-Wechselbetrieb unterzogen. Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, wird der Mager/Fett-Wechselbetrieb über zwei unabhängige Gasstränge realisiert, die durch ein Vier-Wege-Ventil im Wechsel auf den Reaktor geleitet werden können. Auf diese Weise können relativ schnelle und gradientenfreie Wechsel der Gaszusammensetzung durchgeführt werden, ohne durch die Trägheit der Massenflussregler begrenzt zu werden.

Um die höchstmögliche Motorleistung gewährleisten zu können und um Kraftstoff zu sparen, sind im Realbetrieb i. A. möglichst kurze Fettzeiten von beispielsweise ≤ 2 s erwünscht. Aufgrund zweier Faktoren sind solche kurzen Fettzeiten mit der für die vorliegende Arbeit aufgebauten Anlage nicht zu erreichen. Zum einen wird das Vier-Wege-Ventil, das den Wechselbetrieb ermöglicht, pneumatisch betrieben, wodurch relativ lange Schaltzeiten von ca. 0,5 s entstehen. Durch ein oder mehrere Ventile mit schnellerem Schaltverhalten könnte dies umgangen werden. Zum anderen liegt die zeitliche Auflösung zur massenspektrometrischen Erfassung aller wichtiger Komponenten nach Optimierung immer noch bei ca. 6,5 s.

Durch Verzicht auf eine oder mehrere Komponenten könnte die Messdauer weiter verkürzt werden, dies ist jedoch nicht unbedingt wünschenswert, da v. a. die Frage beantwortet werden soll, ob LaNiO_3 wie ein klassischer 3-Wege-Katalysator NO lediglich einspeichert und es durch H_2 und andere reduzierende Komponenten während der Fett-Phase direkt reduziert wird, oder ob LaNiO_3 die Funktionsweise eines Spaltkatalysator besitzt und NO während der Mager-Phase zersetzt.

Zur Beantwortung dieser Frage müssen alle Stickstoff-Komponenten, die möglicherweise aus NO bzw. NO_2 entstehen können, erfasst werden, also N_2 , N_2O und NH_3 . Daneben sind noch die Komponenten O_2 und H_2O als weitere mögliche Produkte von Interesse. Prinzipiell ist es möglich, jede Komponente mit einer relativ hohen zeitlichen Auflösung von 100 ms bis 200 ms einzeln zu messen, da der Zeitaufwand aber sehr hoch ist und nach wie vor die Beschränkung durch das Vier-Wege-Ventil

besteht, wird für den Großteil der Messungen zum simulierten Mager/Fett-Wechselbetrieb eine Dauer für die Fett-Phase von 10 s festgelegt, womit die Konzentration aller Komponenten auch während der Fett-Phase erfaßt werden kann. Im Vergleich zum reinen Betrieb mit Massendurchflussreglern in Voruntersuchungen kann durch die Verwendung des Vier-Wege-Ventils die Dauer für die Fett-Phase um das drei- bis sechsfache verkürzt werden, von größerer Bedeutung ist jedoch, dass sehr viel präziser zwischen den beiden Betriebsarten abgegrenzt werden kann, sowohl was die Dauer als auch die Einstellung und Bestimmung der Konzentration der einzelnen Spezies angeht.

5.7.1 Mager/Fett-Wechselbetrieb mit einfachem Modellabgas

Zur Durchführung des Mager/Fett-Wechselbetriebes wird zunächst ein einfaches Modellabgas eingesetzt. Für die fette Betriebsweise wird ein Gasgemisch von 2 Vol.-% H_2 in Ar dosiert, für die magere Betriebsweise ein Gasgemisch von 500 ppm NO in Ar. Bei Fahrzeugen im Feld wird die Einleitung der Fett-Phase durch das Motorkennfeld (bzw. in Zukunft evtl. durch ein NO_x -Sensorsystem) bestimmt, d. h. die Frequenz, mit der Fett-Phasen auftreten bzw. die Dauer der Mager-Phasen sind abhängig von der Entwicklung der NO_x -Konzentration. Für die vorliegende Arbeit wird die Dauer der Mager-Phase jedoch auf 300 s festgelegt, da sich dies aus Voruntersuchungen bewährt hat.

Zur Evaluierung der NO-Spaltaktivität von $LaNiO_3$ während des simulierten Mager/Fett-Wechselbetriebes werden 1,5 g Katalysator in die Reaktoreinheit eingebracht. Nach Aufgabe der Gase und Start der computergesteuerten Ventilschaltung um fette und magere Betriebsweise abzuwechseln, wird bei Raumtemperatur eine Temperaturrampe mit einer Heizrate von $0,3^\circ C/s$ gestartet. Eine Temperaturerhöhung um $1^\circ C$ dauert 200 s, ein vollständiger Zyklus, bestehend aus einer Fett- und einer Mager-Phase, dauert 310 s, somit verläuft jeder Zyklus fast isotherm, mit einem Temperaturunterschied von Anfang bis Ende des Zyklus von ca. $1,5^\circ C$. Die Gesamtdauer der Messung beträgt ca. 32 h.

Eine detaillierte Übersicht über zwei Zyklen im Mager/Fett-Wechselbetrieb bei $350^\circ C$ findet sich in Abbildung 5.29. In der Abbildung kann sehr deutlich die Konzentrationsentwicklung der einzelnen Spezies erkannt werden: die NO-Konzentration steigt nach der Fett-Phase langsam an, am Ende der Mager-Phase wird sie zu ca. 380 ppm bestimmt und liegt somit unter der Eingangskonzentration. Während der Fett-Phase sinkt die NO-Konzentration kurzfristig auf 0 ppm, da dort kein NO dosiert wird. N_2 wird durchgängig in der Mager-Phase gebildet, während der Fett-Phase sinkt die N_2 -Konzentration kurzfristig mangels NO. Das bedeutet, dass $LaNiO_3$ kein Speicherkatalysator ist, der NO einspeichern kann, das dann während der Fett-Phase zu N_2 reduziert wird, sondern seine Funktionsweise ist die eines Spaltkatalysators, der nach Reaktivierung der aktiven Zentren in der Fett-Phase NO zu N_2 während der Mager-Phase umsetzt. Neben N_2 als Hauptprodukt wird während der Fett-Phase NH_3 und während der Mager-Phase N_2O gebildet.

Um die vollständige Messung und den Charakter des Mager/Fett-Wechselbetriebes

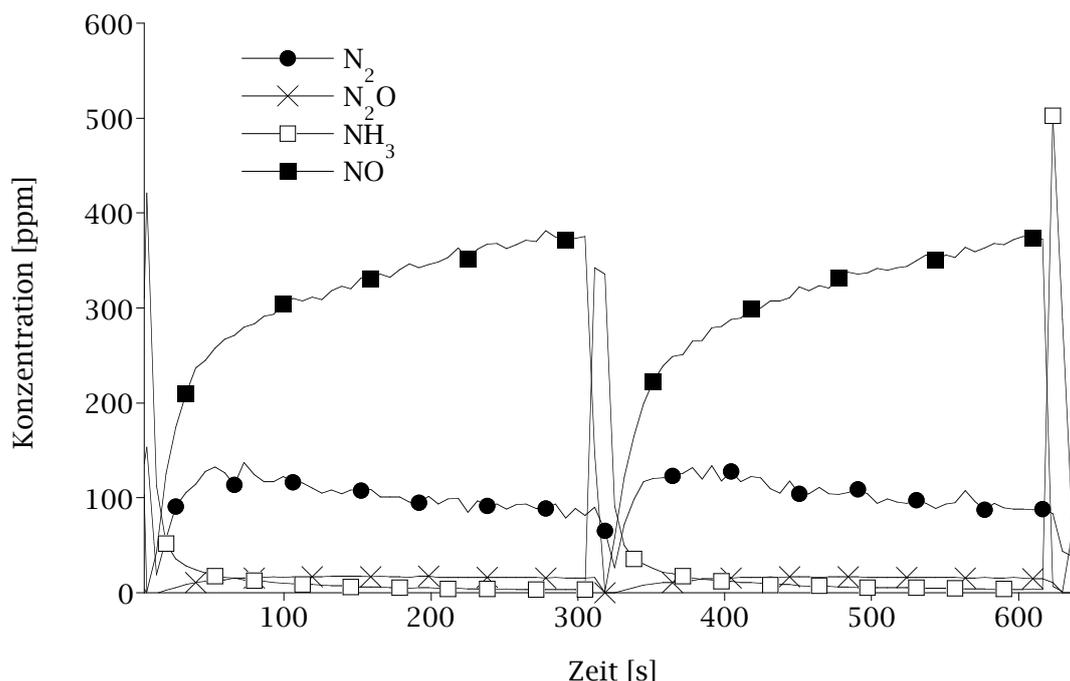


Abbildung 5.29: Übersicht zweier Zyklen im Mager/Fett-Wechselbetrieb an LaNiO_3 bei 350°C . NO wird während der Mager-Phase gespalten, N_2 wird durchgängig während der Mager-Phase gebildet, weitere Produkte sind NH_3 und N_2O .

mit den zyklisch sich ändernden Konzentrationen angemessen und v. a. übersichtlich in einer Abbildung wiedergeben zu können, wird das Datenmaterial nicht mit jedem einzelnen Datenpunkt dargestellt, sondern jeder vollständige Zyklus, der aus einer Fett- und einer Mager-Phase besteht, wird einzeln integriert und die erhaltenen integralen Konzentrationen gegen die Temperatur aufgetragen. Aufgrund der großen Datenmenge erfolgt die Aufteilung der Messwerte in einzelne Zyklen und die anschließende Berechnung der integralen Konzentrationen rechnergestützt mit für diesen Zweck entwickelten Programmen. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 5.30 wiedergegeben. Eine Mitintegration der Fett-Phase ist unerlässlich, da während der Fett-Phase bei höheren Temperaturen teilweise NO sowie N_2 desorbieren, eine Nichtintegration würde die NO - und N_2 -Stoffmengen und somit auch die Stoffbilanz verfälschen.

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, beginnt ab ca. 220°C der NO -Umsatz deutlich anzusteigen, ebenso die Entstehung von N_2 und N_2O . Der NO -Umsatz steigert sich kontinuierlich, bei ca. 360°C beträgt er 50%, ab ca. 500°C wird NO vollständig über die ganze Länge der Mager-Phase zersetzt. Das Temperaturfenster der N_2O -Entstehung befindet sich ungefähr zwischen 200°C und 400°C , außerhalb des Fensters findet nur eine geringe bis gar keine Bildung von N_2O statt. Die Konzentration von N_2 steigert sich kontinuierlich, bis sie ab ca. 450°C ihr theoretisches Maximum von 250 ppm anstrebt. Das Temperaturfenster der NH_3 -Entstehung befindet sich ungefähr zwischen 380°C und 500°C , außerhalb des Fensters findet nur eine geringe NH_3 -Bildung statt.

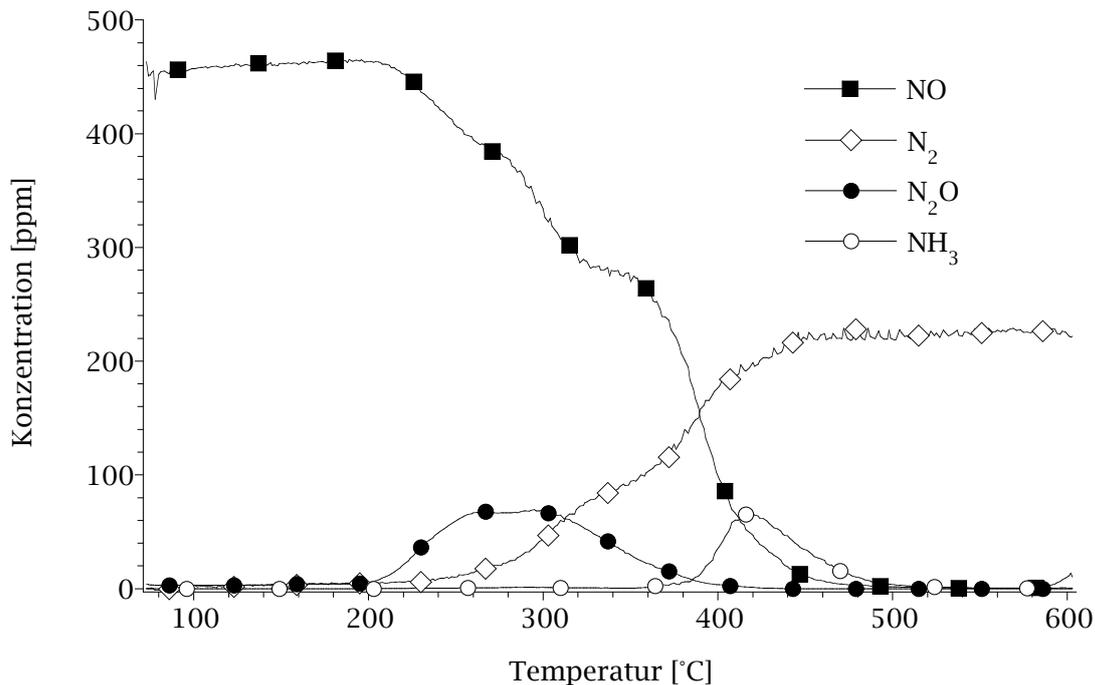


Abbildung 5.30: NO-Spaltaktivität von LaNiO_3 während des simulierten Mager/Fett-Wechselbetriebes. Aufgetragen sind die integralen Konzentrationen für jeden Einzelzyklus.

Während der gesamten Dauer des simulierten Mager/Fett-Wechselbetriebes werden 107 mmol NO umgesetzt, und 46 mmol N_2 , 7 mmol N_2O sowie 3 mmol NH_3 gebildet. Die Stickstoff-Selektivität S_{N_2} für die gesamte Dauer des Experimentes beträgt 78%, die Stoffbilanz B_{N} ist mit 98% sehr gut geschlossen.

5.7.2 Mager/Fett-Wechselbetrieb mit realistischerem Modellabgas

Unter dem Aspekt der technischen Anwendung wird in einem weiteren Experiment die Umsetzung eines etwas komplexeres Modellabgases untersucht. Die Bedingungen sind im Wesentlichen dieselben wie bei dem vorherigen Experiment zum simulierten Mager/Fett-Wechselbetrieb, lediglich die Gaszusammensetzung für die magere Betriebsweise wird modifiziert. Hierzu werden 300 ppm NO, 200 ppm NO_2 und 5 Vol.-% O_2 in Ar dosiert.

Unter diesen Bedingungen sinkt die NO-Spaltaktivität von LaNiO_3 . Sauerstoff wirkt sich offensichtlich negativ auf die katalytische Aktivität von LaNiO_3 im Mager/Fett-Wechselbetrieb aus. Aus den vorhergehenden Abschnitten geht hervor, dass NO stärker mit den aktiven Zentren von LaNiO_3 als O_2 reagiert. Da O_2 jedoch im hundertfachen Überschuss zu NO vorliegt, und beide Spezies an die aktiven Zentren von LaNiO_3 adsorbieren, könnte die Deaktivierung durch statistische Effekte erklärt werden: zur Bildung von N_2 müssen sich zwei adsorbierte NO-Moleküle in unmittelbarer Nachbarschaft befinden, damit bei der Spaltung von NO zwei Stickstoffatome zu

molekularem Stickstoff reagieren können. Wenn jedoch jedes adsorbierte NO-Molekül statistisch gesehen von 100 adsorbierten O₂-Molekülen umgeben ist, entsteht bei der Spaltung von NO und O₂ lediglich ein neues NO-Molekül.

Eine Möglichkeit, diesen Effekt zu umgehen, könnte in einer höheren Anzahl von aktiven Zentren bestehen. Daher werden in einem weiteren Experiment die Bedingungen für die fette Betriebsweise angepaßt. Hierzu wird die Konzentration von H₂ von 2 Vol.-% auf 5 Vol.-% in Ar erhöht. Tatsächlich kann durch die Erhöhung der H₂-Konzentration während der fetten Betriebsweise die NO-Spaltaktivität deutlich verbessert werden. Zur Darstellung der Reaktion werden wie beim vorherigen Experiment die Stoffmengen der einzelnen Zyklen integriert und gegen die Temperatur aufgetragen, das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 5.31 dargestellt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, wird NO_x über den gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600°C gespalten, allerdings in geringerem Ausmaß als bei der Abwesenheit von O₂. Zwar steigt ab ca. 200°C die NO-Spaltaktivität von LaNiO₃, jedoch nicht die Spaltaktivität für NO₂, womit die NO_x-Spaltaktivität in der Summe geringer ausfällt.

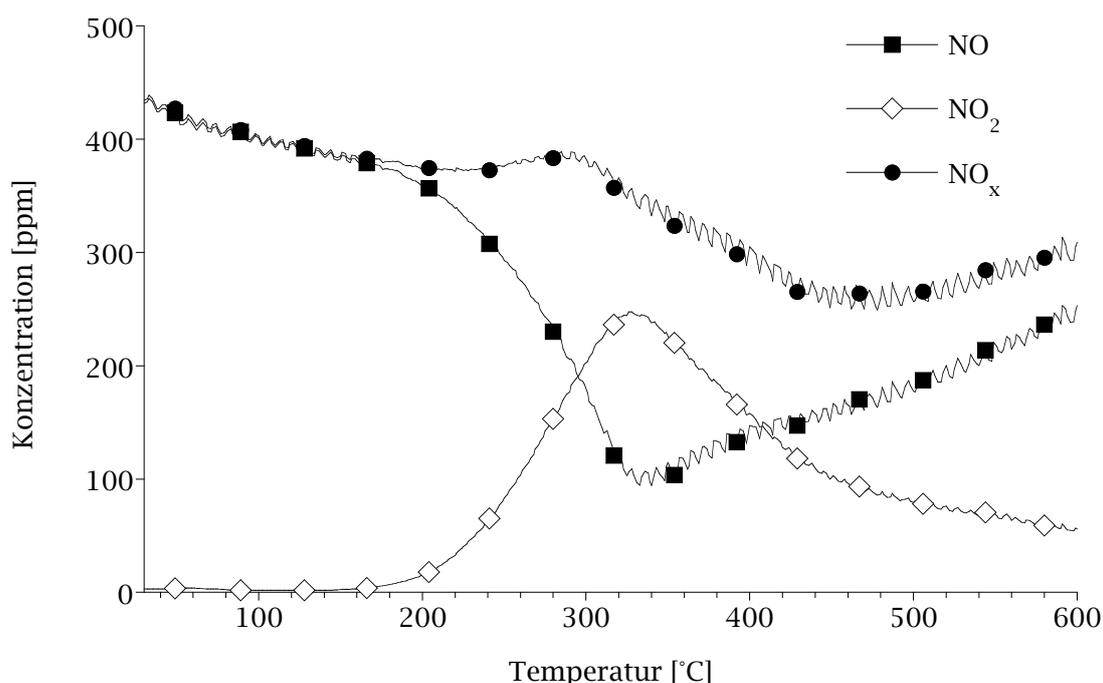


Abbildung 5.31: NO-Spaltaktivität von LaNiO₃ während des simulierten Mager/Fett-Wechselbetriebes mit realistischerem Modellabgas. Aufgetragen sind die integralen Konzentrationen für jeden Einzelzyklus.

In einem abschließenden Experiment wird untersucht, wie sich die H₂-Menge auf die NO-Spaltaktivität von LaNiO₃ während des simulierten Mager/Fett-Wechselbetriebes in Anwesenheit von O₂ auswirkt. Dazu wird bei 450°C die Dauer der Fett-Phase von 2 s bis 30 s stufenweise um 2 s erhöht. Die restlichen Bedingungen sind dieselben wie bei dem vorherigen Experiment, d. h. 1,5 g Katalysator, das Gasgemisch während der Fett-

Phase setzt sich aus 5 Vol.-% H_2 in Ar und das Gasgemisch während der Mager-Phase setzt sich aus 300 ppm NO, 200 ppm NO_2 und 5 Vol.-% O_2 in Ar zusammen. Wie bei den vorherigen Experimenten werden die integralen Konzentrationen für jeden Zyklus berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 5.32 zu finden. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, nimmt die NO_x -Spaltaktivität mit der Dauer der Fett-Phase und damit der H_2 -Menge zu. Die Aktivität nimmt dabei allerdings nicht direkt proportional zur Dauer der Fett-Phase zu, d. h. die Erhöhung der H_2 -Konzentration bzw. die Verlängerung der Fett-Phase hat bezüglich der Wirksamkeit ihre Grenzen.

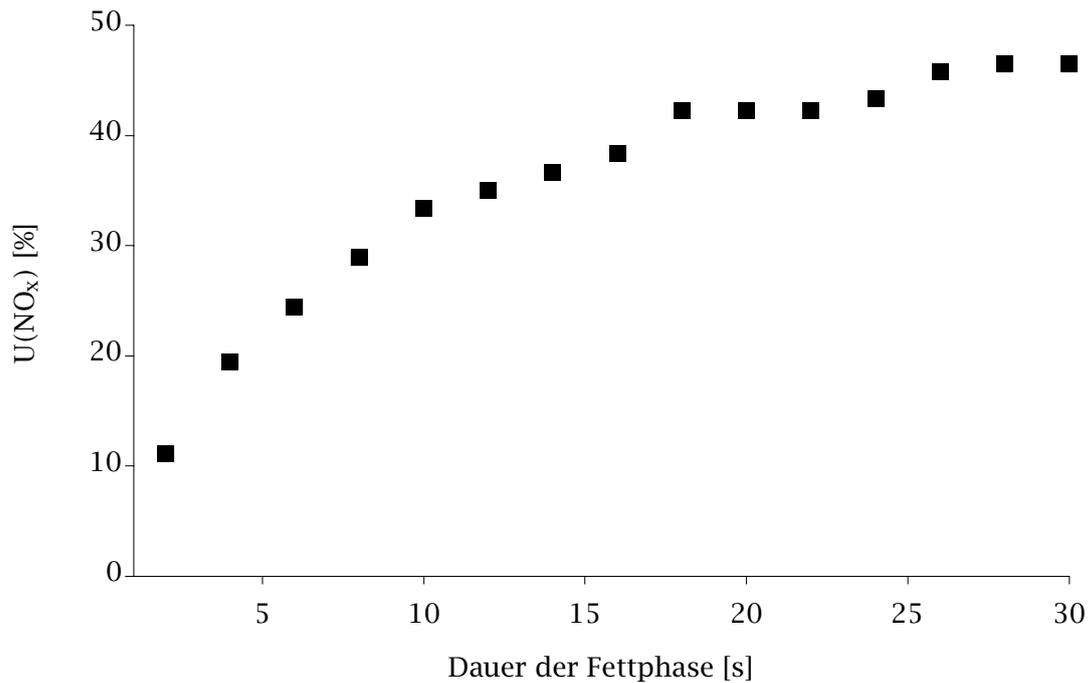


Abbildung 5.32: NO -Spaltaktivität von $LaNiO_3$ während des simulierten Mager/Fett-Wechselbetriebes mit realistischerem Modellabgas. Die Dauer der Fettphase wird von 2 s bis 30 s in 2-Sekunden-Intervallen gesteigert. Aufgetragen sind die integralen Konzentrationen für jeden Einzelzyklus.

6 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

6.1 Synthese und Morphologie

Der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte LaNiO_3 -Katalysator wird mit der PVA-Methode hergestellt. Die mit dieser Methode erreichte BET-Oberfläche beträgt $14 \text{ m}^2/\text{g}$. Mittels anderer Methoden, mit denen prinzipiell höhere BET-Oberflächen erreicht werden können, z. B. der Hydrothermalsynthese oder der Gefriertrocknung, ließ sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine reine Perowskit-Phase herstellen. Mit anderen Methoden, z. B. der PAA-Methode, werden niedrigere BET-Oberflächen erzielt (Tabelle A.1).

Die Existenz von Mesoporen im Bereich von 2–50 nm (Abbildung 5.4) steht in Einklang mit dem geringen Gesamtporenvolumen von $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ und der relativ geringen spezifischen Oberfläche sowie dem Durchmesser der Primärpartikel von etwa 50 nm (Abbildung 5.3). Dennoch kann mit der PVA-Methode eine deutlich höhere BET-Oberfläche als mit klassischen Methoden, wie der Keramik-Methode, erzielt werden.

6.2 FTIR-spektroskopische Untersuchungen

Die Durchführung FTIR-spektroskopischer Experimente zur Bestimmung adsorbierter NO_x -Oberflächenspezies gestaltet sich schwierig, da der schwarze LaNiO_3 -Katalysator den Großteil der infraroten Strahlung absorbiert. Die Anwesenheit von adsorbiertem NO an der Oberfläche des LaNiO_3 -Katalysators lässt sich weder durch Messungen im Transmissionsmodus noch durch Messungen im Reflexionsmodus nachweisen. Nach sukzessiver Erhöhung der NO-Konzentration lässt sich für beide Messvarianten lediglich freies Nitrat nachweisen (Abbildungen 5.8 und 5.9). Da die Anwesenheit des freien Nitrats sehr wahrscheinlich auf Verunreinigungen des NO durch NO_2 zurückgeführt werden kann und keine weiteren adsorbierten Spezies nachweisbar sind, kann die Fragestellung, in welcher Weise NO an LaNiO_3 adsorbiert, nicht im Detail geklärt werden. Zur erfolgreichen Beantwortung der Fragestellung könnte ein Gerät neuerer Bauart mit deutlich höherer Detektor-Empfindlichkeit bzw. höherer Strahlungsintensität dienen. Mit solch einem Gerät könnte mehr LaNiO_3 , evtl. in reiner Form, eingesetzt werden. Gleichzeitig könnte die Konzentration von NO erniedrigt werden, womit ebenfalls die Exposition mit störenden Verunreinigungen erniedrigt würde. Unter Umständen ließe sich durch Kühlen des LaNiO_3 -Katalysators adsorbiertes NO nachweisen, wenn die eingeregelter Temperatur so niedrig ist, dass nicht mehr

genügend Aktivierungsenergie für die NO-Spaltung zur Verfügung steht. Wenn die Einschätzung, dass NO nur für kurze Zeit an der Oberfläche von LaNiO_3 adsorbiert, ehe es zersetzt wird, richtig ist, könnte sich die Durchführung gepulster TAP-Experimente (TAP, Temporal Analysis of Products) als zielführend herausstellen [76].

6.3 NO-Spaltaktivität

Bei Voruntersuchungen mit der leeren Reaktoreinheit wird im Temperaturbereich von 25°C bis 600°C kein NO umgesetzt (Kapitel 5.3). Unbehandeltes LaNiO_3 setzt dagegen bereits bei Raumtemperatur NO zu N_2O und N_2 um, wobei mit steigender Temperatur die N_2 -Selektivität zunimmt (Abbildungen 5.10 und 5.11). Die NO-Spaltaktivität geht bei unbehandeltem LaNiO_3 bei 150°C durch ein Maximum (Tabelle 5.3). Die NO-Spaltaktivität von LaNiO_3 wird dabei sehr stark durch die Vorreduktion mittels H_2 erhöht (Abbildungen 5.12 und 5.13), als Produkt entsteht H_2O . Durch die Entfernung von Sauerstoff (bzw. der O^{2-} -Ionen) aus dem Festkörper werden Ni-Ionen für das NO zugänglich. Die gleichzeitige Anwesenheit von H_2 und NO ist nicht notwendig für die NO-Spaltung. Die Untersuchung der NO-Spaltaktivität von LaNiO_3 zeigt somit, dass das Material ein NO-Spaltkatalysator ist; es handelt sich nicht um ein Material, das NO in großen Mengen einspeichern kann und an dem dann das eingespeicherte NO durch Zugabe von H_2 reduziert wird.

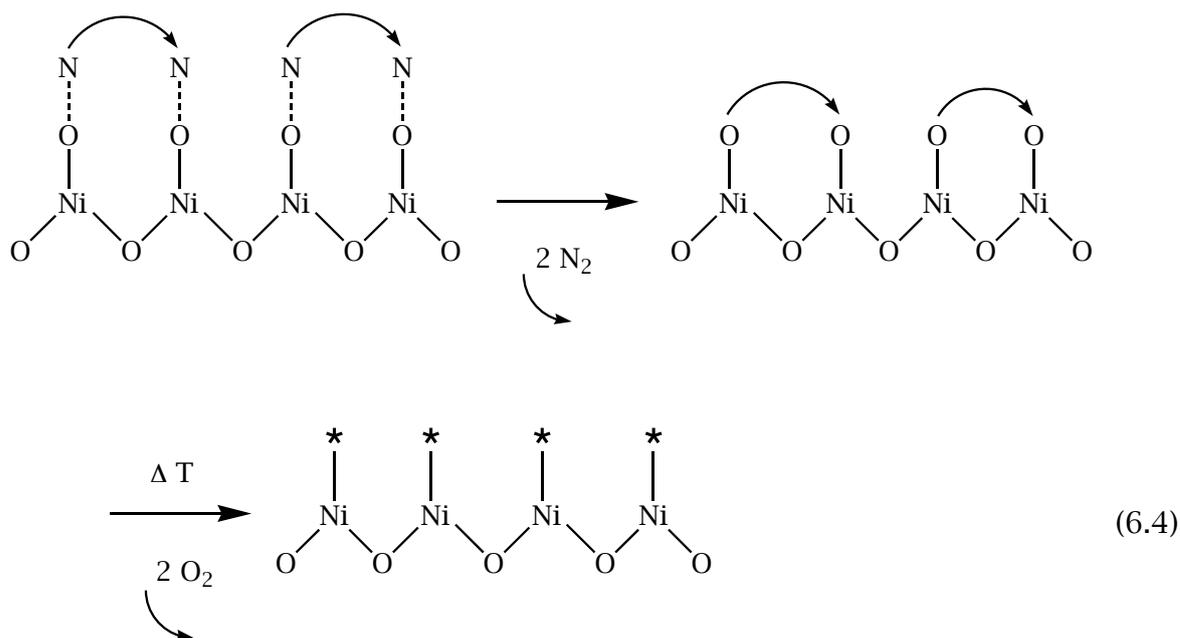
Im Laufe der NO-Spaltung an LaNiO_3 stellt sich kein stationärer Zustand ein, während dessen NO kontinuierlich gespalten wird. Vielmehr steigt die NO-Konzentration nach einer Anfangsphase, deren Dauer von der Temperatur und gegebenenfalls dem Reduktionsgrad des Katalysators abhängt, während der NO quantitativ umgesetzt wird, wieder kontinuierlich auf die Eingangskonzentration an. Die Dauer dieser Phase hängt ebenso von der Temperatur und Reduktionsgrad des Katalysators ab. Desweiteren wird bei der NO-Spaltung an LaNiO_3 keine Bildung von O_2 festgestellt. Dies gilt sowohl für den unbehandelten als auch für den reduzierten Katalysator. Stattdessen wird je nach Reaktionsbedingungen nur die Bildung von N_2 und N_2O festgestellt und die NO-Spaltung kommt nach einer bestimmten Dauer zum Erliegen. Nach Reaktionsgleichung 6.3 werden zunächst mit H_2 neue aktive Zentren (bezeichnet mit *) geschaffen, indem durch Bildung von H_2O Sauerstoff aus dem Katalysator-System entfernt wird (Abbildung 5.18). Ebenso können gemäß Reaktionsgleichung 6.2 durch Ausheizen in geringerem Maße die mit Sauerstoff belegten, aktiven Zentren des Katalysators wieder regeneriert werden (Abschnitte 5.3.1 und 5.3.3). Die Formulierung für die Reaktionsgleichungen 6.1 bis 6.3 ist stark vereinfacht und soll statt der Wiedergabe der Koordinationssphäre des Nickels lediglich die wichtigsten Reaktionspartner darstellen.

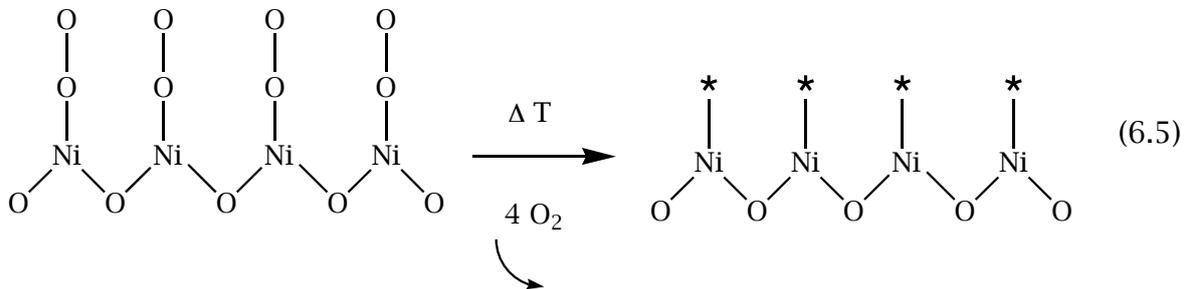
Die koordinativ nicht abgesättigten Nickel-Ionen sind danach bestrebt, wieder Sauerstoff in das Perowskit-Gitter einzubauen, indem NO gespalten wird. Dies ist der Grund dafür, dass der bei der NO-Spaltung an LaNiO_3 nach Reaktionsgleichung 5.1 gebildete Sauerstoff nicht detektiert werden kann: er sättigt die koordinativ nicht abgesättigten Nickel-Ionen ab und verbleibt im Perowskit-Gitter.



Weitergehende Untersuchungen zur Autoinhibierung des LaNiO_3 -Katalysators (Abschnitt 5.3.3) haben gezeigt, dass die nach Reaktionsgleichung 6.2 thermisch desorbierte O_2 -Menge stets gleich ist, unabhängig davon, ob die Experimente mit frischem oder reduziertem LaNiO_3 -Katalysator ausgeführt werden (Tabelle 5.4). Dies kann ebenfalls damit erklärt werden, dass die ungesättigten Nickel-Ionen durch den Reaktionssauerstoff abgesättigt werden, der im Perowskit-Gitter verbleibt.

Dass nach der O_2 -Behandlung doppelt soviel O_2 desorbiert wie im Fall der NO -Behandlung kann dadurch erklärt werden, dass bei der NO -Spaltung pro aktivem Zentrum ein Sauerstoff-Atom verbleibt, während bei der O_2 -Behandlung ein ganzes Sauerstoff-Molekül verbleibt. Beim Ausheizen rekombinieren die Sauerstoff-Atome, die nach der NO -Spaltung an den aktiven Zentren verblieben sind, und desorbieren als O_2 -Moleküle, während nach der O_2 -Behandlung bereits ganze O_2 -Moleküle vorliegen, und als solche desorbieren, insgesamt also doppelt so viel wie nach der NO -Spaltung. In den Reaktionsgleichungen 6.4 und 6.5 ist der Vorgang für die NO - bzw. die O_2 -Behandlung dargestellt. Die Formulierung für die Reaktionsgleichungen 6.4 und 6.5 ist wie bei den Reaktionsgleichungen 6.1 bis 6.3 stark vereinfacht und soll ebenfalls statt der Wiedergabe der Koordinationssphäre des Nickels lediglich die wichtigsten Reaktionspartner darstellen. Aus all diesen Punkten kann somit gefolgert werden, dass Sauerstoff die aktiven Zentren von LaNiO_3 vergiftet.





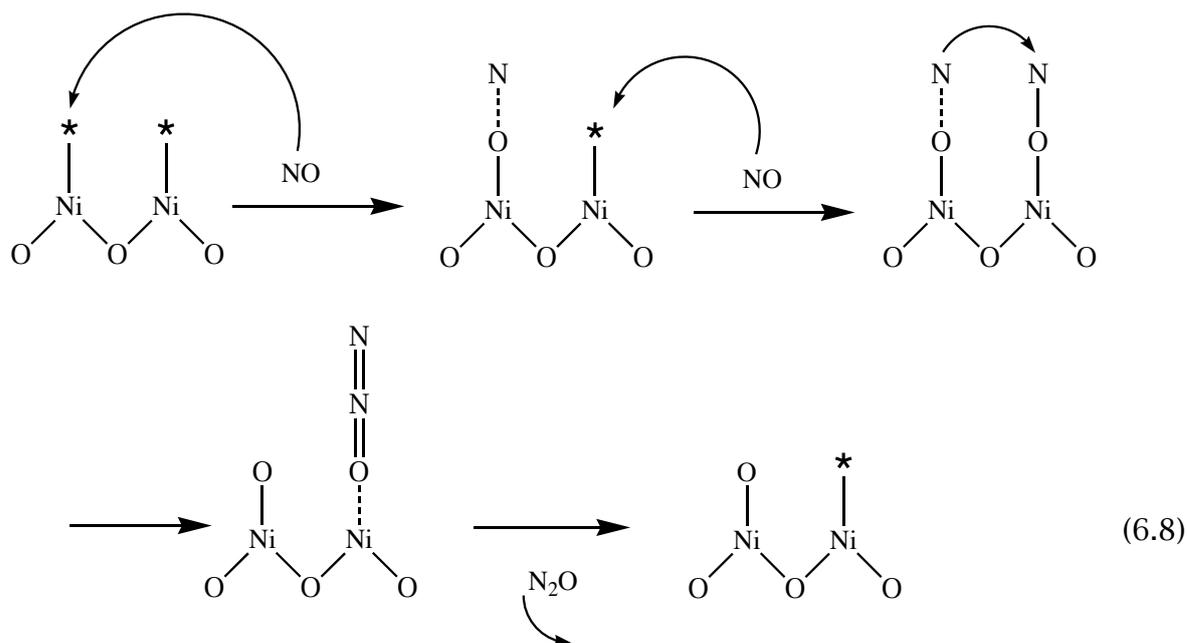
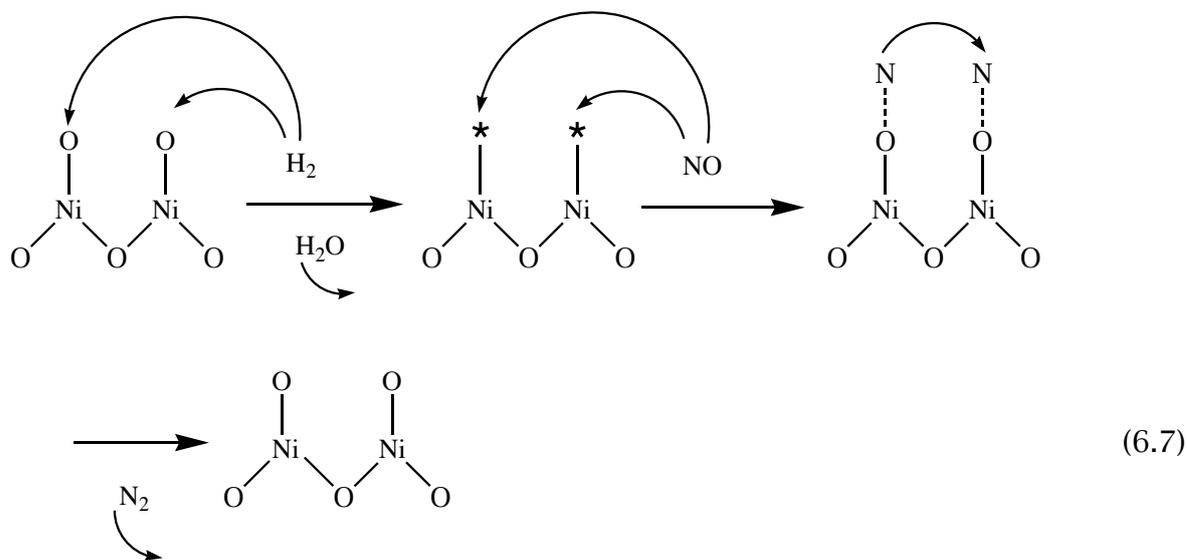
6.4 Thermodynamische Betrachtungen zur Bildung von N_2 und N_2O

Bei Raumtemperatur wird NO an $LaNiO_3$ hauptsächlich zu N_2O statt zu N_2 umgesetzt (Abbildung 5.10, Tabelle 5.3). NO steht im chemischen Gleichgewicht zu N_2O und O_2 , gemäß Reaktionsgleichung 6.6. Thermodynamische Berechnungen mit dem Programm HSC [77] zeigen, dass sich 500 ppm NO in Ar bei Raumtemperatur zu 250 ppm N_2O und 125 ppm O_2 umwandeln.



Aus den Berechnungen geht weiter hervor, dass mit zunehmender Temperatur der Gehalt an N_2O abnimmt und bei Temperaturen größer 1000°C das Gleichgewicht ganz auf der Seite von NO liegt. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung A.2 dargestellt.

Aus thermodynamischer Sicht sind N_2 und O_2 gemäß Reaktionsgleichung 2.2 die einzigen Produkte der NO-Zersetzung, da N_2O , ebenso wie NO, eine metastabile Verbindung ist. Die Berechnungen mit HSC legen jedoch den Schluss nahe, dass – etwa im Fall einer kinetischen Hemmung – gerade bei tiefen Temperaturen die N_2O -Bildung möglich ist. Für den Bereich tiefer Temperatur wäre N_2O somit das kinetische Produkt der NO-Zersetzung an $LaNiO_3$. Dies würde erklären, warum bei den vorherigen Experimenten zur NO-Spaltung eine Erhöhung der aktiven Zentren durch vorherige Reduktion nicht zu einer verbesserten N_2 -Selektivität führt. Für ein Reaktionsschema siehe die Reaktionsgleichungen 6.7 und 6.8. Wie zuvor ist die Formulierung für die Reaktionsgleichungen 6.7 und 6.8 stark vereinfacht und soll ebenfalls statt der Wiedergabe der Koordinationssphäre des Nickels lediglich die wichtigsten Reaktionspartner darstellen.



6.5 NO-Spaltaktivität von thermisch gealtertem LaNiO₃

Mit der Ausbildung höherer Kristallinität (Abbildungen 5.2 und 5.15) und damit einhergehender sinkender Oberfläche sinkt ebenfalls die NO-Spaltaktivität von LaNiO₃ (Abschnitt 5.4). Die Ausbildung der höheren Kristallinität lässt sich darauf zurückführen, dass kleine Kristallite durch die lange Behandlung genügend Zeit und durch die hohe Temperatur über eine ausreichend hohe Mobilität verfügen, um auszukristallisieren. Ebenso kann vermutlich die Ausbildung der geringfügig anderen Perowskit-

Phase zurückgeführt werden. Das thermisch gealterte LaNiO_3 setzt nach einminütiger Reduktion mit 4000 ppm H_2 in Ar 80 μmol NO um, während das herkömmliche LaNiO_3 unter denselben Bedingungen mit 968 μmol NO die etwa zwölfmal höhere Menge umsetzt. Zum einen zeigt dies, dass die PVA-Methode im Vergleich zur klassischen Keramik-Methode eine der geeigneteren Methoden zur Synthese von LaNiO_3 ist, zum anderen aber auch, dass durch eine Methode, mit der höhere BET-Oberflächen erzielt würden, sehr wahrscheinlich höhere NO-Spaltaktivitäten realisiert werden könnten.

6.6 NO-Spaltaktivität eines Ni-Vergleichskatalysators

Der LaNiO_3 -Katalysator setzt pro Ni-Einheit etwa doppelt so viel NO um wie der $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Abbildung 5.17). La_2O_3 besitzt eine nur sehr geringe NO-Spaltaktivität. Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang könnte darin liegen, dass Ni im Perowskit-Gitter verteilt vorliegt, während es beim $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator kleine Kristallite bildet, d. h. ein kleinerer Anteil der aktiven Ni-Komponente steht für die chemische Reaktion zu Verfügung. Dass Ni im Perowskit-Gitter stabil in der dreiwertigen Form vorliegt, und reduzierte Ni-Atome in die dreiwertige Form bei der NO-Spaltung zurückkehren, dürfte jedoch einen größeren Beitrag zur NO-Spaltung leisten. Beim reduzierten $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wird bei der NO-Spaltung sehr wahrscheinlich zweiwertiges NiO gebildet, d. h. im reduzierten LaNiO_3 -Katalysator steht pro Ni-Atom ein Elektron mehr zur Reduktion von NO zur Verfügung. Schließlich ist beim LaNiO_3 -Katalysator vorteilhaft, dass mehr von der Ni-Aktivkomponente pro Volumen- bzw. Masseneinheit zur Verfügung steht. Somit kann beim LaNiO_3 -Katalysator im Vergleich zum $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator eine insgesamt deutlich höhere NO-Spaltaktivität bei kleinerem Volumen realisiert werden.

6.7 Verhalten des LaNiO_3 nach Reduktion durch H_2

Während der reduktiven Behandlung wird Sauerstoff durch die Reaktion mit H_2 zu H_2O aus dem LaNiO_3 -Gitter entfernt, wodurch aktive Zentren in Form von Sauerstoff-Fehlstellen geschaffen werden (Abbildung 5.18). Bei hoher H_2 -Exposition ändert der Perowskit seine Farbe von immer mehr von schwarz nach hellgrau (Abschnitt 5.6), was damit erklärt werden könnte, dass sich metallische Ni^0 -Kristallite bilden: NiO ist schwarz, La_2O_3 ist weiß, d. h. die schwarze Komponente wird abgebaut, während gleichzeitig die silbrig-metallene Komponente gebildet wird.

Die LaNiO_3 -Struktur wird mit steigender H_2 -Exposition immer weiter zu den thermodynamisch stabilen Produkten La_2O_3 und Ni^0 abgebaut (Abbildung 5.19). Bei nicht vollständiger Reduktion lassen sich Zwischenphasen wie La_2NiO_5 röntgendiffraktometrisch nicht detektieren, stattdessen findet man LaNiO_3 , La_2O_3 und Ni^0 nebeneinander vor.

Der mit H_2 aktivierte Katalysator setzt deutlich mehr NO um als unbehandeltes Material (Tabelle 5.3). Dabei wird er durch den bei der Reaktion gebildeten Sauerstoff reoxidiert und je nach Reduktionsgrad in seiner Struktur wieder aufgebaut

(Abbildung 5.20). Mit Hilfe der Sauerstoff-Stoffbilanz B_0 wird berechnet, dass für kurze bis mittlere H_2 -Expositionen die Struktur (formal) vollständig wieder aufgebaut wird, während dies mit steigender H_2 -Exposition immer schlechter gelingt, bis es nicht mehr möglich ist, die Perowskit-Struktur wieder aufzubauen. Dies dürfte an der röntgendiffraktometrisch nachgewiesenen Ausbildung immer größerer La_2O_3 - und Ni-Kristallite liegen, die sich soweit entmischen haben, dass sie sich nicht mehr zur Perowskit-Struktur aufbauen lassen.

Es besteht ein logarithmischer Zusammenhang zwischen gebildeter H_2O -Stoffmenge und umgesetzter NO-Stoffmenge. Das bedeutet, dass wenig aktiviertes $LaNiO_3$ mehr NO pro Nickel-Atom umsetzt als stark aktiviertes. Dies wird durch zwei Faktoren bedingt. Ist die Perowskit-Struktur zu stark abgebaut, kann Ni^0 zum einen nicht mehr in dreiwertiger Form in das Gitter eingebaut werden, sondern reagiert zu NiO in zweiwertiger Form. Das bedeutet, dass pro Ni-Atom ein Drittel weniger NO umgesetzt werden kann. Formal lässt sich dies mittels der Redox-Gleichungen 6.9 und 6.10 ausdrücken. Um gleichbleibend hohe NO-Umsätze gewährleisten zu können, ist somit davon abzusehen, den $LaNiO_3$ -Katalysator zu hohen H_2 -Expositionen auszusetzen.



6.8 Röntgenabsorptions-spektroskopische Untersuchungen

Wie aus Abbildung 5.28 hervorgeht, unterscheiden sich die Kurven, die den drei Oxidationsstufen für die definierten Substanzen $Ni^{\pm 0}$ -Folie, $Ni^{+2}O$ und $LaNiO_3^{+3}$ entsprechen, deutlich voneinander. Erwartungsgemäß wird die Röntgenstrahlung von $LaNiO_3$ am stärksten und von der Ni-Folie am wenigsten absorbiert, während NiO zwischen den beiden liegt.

Die Spektren der frischen und der mit 500 ppm NO in N_2 reoxidierten Probe sind identisch. Somit liegen alle reduzierten Ni-Atome nach der Reoxidation mit NO wieder in der dreiwertigen Form vor. Dies hat zur Folge, dass sich die Perowskit-Struktur, die durch nicht zu starke reduktive Behandlung abgebaut wird, durch Reoxidation mit NO wieder aufbauen lässt. Dieses Ergebnis ist somit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie (Abschnitt 5.6.3).

Schwieriger ist die Deutung der Signale für die reduzierten Proben, die die Röntgenstrahlung mit Intensitäten absorbieren, die zwischen denen von NiO und von Ni-Folie liegen (Abbildungen 5.27 und 5.28). Auf jeden Fall ist gesichert, dass die Probe nicht vollständig reduziert wurde. Die Absorption der reduzierten Proben liegt zwischen NiO und Ni-Folie. Dies könnte evtl. als die Anwesenheit von sehr selten vorkommendem einwertigem Ni gedeutet werden, wozu es auch Hinweise in der Literatur gibt [78, 79, 80]. Andererseits kommen Crespin et al. zu dem Ergebnis, dass solange

die Reduktion unvollständig bleibt, also noch nicht zu Ni^0 erfolgt ist, Zwischenphasen wie $La_2Ni_2O_5$ oder La_2NiO_4 entstehen, die sie röntgendiffraktometrisch nachweisen konnten. Dieser Befund kann in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden (Abbildung 5.19), was evtl. an den unterschiedlichen Synthese-Methoden liegen kann (Crespin et al. verwenden das Copräzzipitat, das gefriergetrocknet und anschließend bei $950^\circ C$ kalziniert wird). Daher ist für das in der vorliegenden Arbeit verwendete $LaNiO_3$ sehr viel wahrscheinlicher von einer Überlagerung von Ni^0 -, Ni^{2+} - und Ni^{3+} -Signalen auszugehen.

6.9 Temperaturprogrammierte Reduktion durch H_2

Bezüglich der Untersuchung der NiO -Referenz mit H_2 finden sich in der Literatur Hinweise darauf, dass sich NiO bei $260^\circ C$ von der rhombischen zur kubischen Modifikation umwandelt [81]. Somit wäre der erste Peak auf die Reduktion der rhombischen und der zweite Peak auf die Reduktion der kubischen Modifikation zurückzuführen (Abbildung 5.24). Weiterhin wird in der Literatur diskutiert, dass evtl. die Kristallgröße einen Einfluss auf den Verlauf eines H-TPR-Spektrums hat: zunächst werden kleine Kristalle, bei höheren Temperaturen die verbliebenen größeren Kristalle reduziert [82]. In beiden Fällen bedeutet dies, dass im H-TPR-Experiment NiO gemäß Reaktionsgleichung 5.9 in einem Schritt von Ni^{2+} zu Ni^0 reduziert wird.

Das H-TPR-Spektrum des herkömmlichen $LaNiO_3$ unterscheidet sich deutlich vom H-TPR-Spektrum der thermisch gealterten Probe. In der Literatur findet man H-TPR-Spektren, die in guter Übereinstimmung zum Spektrum der thermisch gealterten Probe sind [83, 84]. Dies dürfte an den hohen Kalzinierungstemperaturen bei der Herstellung des $LaNiO_3$ liegen, die die Autoren verwenden (Choisnet et al. $950^\circ C$, Fierro et al. $750^\circ C$), womit sich die thermisch gealterte Probe und die Proben der Autoren recht ähnlich sein sollten.

Formal gesehen verläuft die Reduktion bei der thermisch gealterten Probe (Abbildung 5.24) nach einem zweistufigen Mechanismus. Im ersten Schritt, der dem ersten Peak mit einem Drittel des H_2 -Verbrauches entspricht, werden alle Ni -Ionen von Ni^{3+} zu Ni^{2+} reduziert. Im zweiten Schritt, der dem zweiten Peak mit zwei Drittel des H_2 -Verbrauches entspricht, werden alle Ni -Ionen von Ni^{2+} zu elementarem Ni^0 reduziert. Dieser Argumentation folgen auch Choisnet et al. und Fierro et al.

Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete $LaNiO_3$ wird dies nicht angenommen, da sich röntgendiffraktometrisch Ni^0 auch für nicht vollständig reduzierte Proben nachweisen lässt (Abbildungen 5.19 und 5.25), während dies für die thermisch gealterte Probe nicht der Fall ist (Abbildung 5.26). Desweiteren lässt sich röntgenabsorptionsspektrometrisch (Abbildung 5.28) für nicht vollständig reduzierte Proben des herkömmlichen $LaNiO_3$ sehr wahrscheinlich die gleichzeitige Anwesenheit von Ni^0 , Ni^{2+} und Ni^{3+} nachweisen (Abschnitt 6.8).

In der Literatur findet man weiterhin Hinweise darauf, dass $LaNiO_3$ bei H-TPR-Experimenten stufenweise unter Ausbildung von Zwischenphasen wie La_2NiO_4 oder $La_2Ni_2O_5$ abgebaut wird [84, 79]. Mit dem für diese Arbeit synthetisierten $LaNiO_3$ lassen sich diese Ergebnisse jedoch nicht bestätigen (Abbildung 5.25), was wiederum

an der Kalzinierungstemperatur bzw. der Synthese-Methode liegen könnte.

Die Interpretation des Verlaufs des H-TPR-Spektrums für herkömmliches LaNiO_3 (Abbildung 5.24) ist schwierig, auch weil sich in der Literatur keine vergleichbaren Messungen finden. Der Unterschied im Verlauf zwischen herkömmlicher und thermisch gealterter Probe lässt sich wahrscheinlich auf die unterschiedliche Kristallinität (Abbildungen 5.2 und 5.15) der beiden Proben zurückführen, die Kristallisation amorpher Bereiche lässt sich ausschließen (Abbildung A.5).

Formal gesehen lässt sich nicht die Bildung der einzelnen Oxidationsstufen wie bei der thermisch gealterten Probe ausmachen, daher ist eine Überlagerung mehrerer Reduktionsschritte bzw. Oxidationsstufen wahrscheinlich. Dies steht grundsätzlich in Einklang mit den Experimenten der Röntgendiffraktometrie und der Röntgenabsorptions-Spektroskopie.

6.10 Simulierter Mager/Fett-Wechselbetrieb

Auch im simulierten Mager/Fett-Wechselbetrieb verhält sich das LaNiO_3 wie ein NO-Spaltkatalysator und nicht wie ein NO-Speicherkatalysator: NO wird während der Mager-Phase nicht eingespeichert (Abbildungen 5.29 und 5.30) und die Bildung von N_2 erfolgt nicht durch Reduktion durch H_2 während der Fett-Phase, sondern durch Spaltung an von H_2 geschaffenen aktiven Zentren. Bei Verwendung eines realistischeren Modellabgases mit einem Sauerstoffgehalt von 5 Vol.-% sinkt die NO-Spaltaktivität von LaNiO_3 (Abbildung 5.31). Durch statistische Effekte kann die gehemmte N_2 -Bildung erklärt werden, da O_2 bei den angegebenen Versuchsbedingungen (Abschnitt 5.7.2) im Vergleich zu NO im hundertfachen Überschuss vorliegt. Durch eine Erhöhung der Anzahl der aktiven Zentren durch eine höhere H_2 -Exposition, z.B. durch erhöhte H_2 -Konzentration oder verlängerte Fett-Phasen, kann diesem Effekt entgegengewirkt werden (Abbildung 5.32).

7 Ausblick

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, hat die spezifische Oberfläche entscheidenden Einfluss auf die NO-Spaltaktivität des LaNiO_3 -Katalysators. Daher wäre es von Interesse, weitere Methoden zur Synthese von LaNiO_3 zu testen, mit denen seine spezifische Oberfläche vergrößert würde. Die Herstellung nanoskaligen Materials könnte hierbei besonders gute Ergebnisse liefern.

Da LaNiO_3 bei hohen Temperaturen sintert und dabei erheblich an spezifischer Oberfläche verliert, könnte den Einsatz von Sinterbarrieren wie WO_3 , das bereits für SCR-Katalysatoren verwendet wurde, getestet werden.

Die Verwendung von Promotoren könnte die Desorption von Sauerstoff erleichtern bzw. die Vergiftung der aktiven Zentren vermindern. Hierzu wäre ein umfangreiches Screening-Programm vonnöten.

Die Verwendung von Ce als Sauerstoffpuffer könnte dabei helfen, die NO-Spaltaktivität des LaNiO_3 bei Anwesenheit von Sauerstoff im Volumenprozentbereich zu optimieren.

Von weiterem Interesse könnte die Untersuchung der N_2O -Spaltaktivität des LaNiO_3 -Katalysators sein.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Bliefert, *Umweltchemie*. VCH, Weinheim (1994, 1995)
- [2] Umweltbundesamt, <http://www.uba.de>, *Nationale Emissionsübersicht Juli 2005* (2005)
- [3] B. J. Alloway, D. C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1. Auflage (1993)
- [4] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin; New York, 91.-100. Auflage (1985)
- [5] T. E. Graedel, P. J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*. Spektrum Heidelberg (1994)
- [6] R. Wunsch, *Entwicklung eines Katalysator-Reduktionsmittel-Systems zur Stickoxid-Minderung in Abgasen aus Dieselmotoren*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1996)
- [7] E. S. Lox, B. H. Engler, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Band 4. Wiley-VCH, Weinheim (1997)
- [8] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim (1990)
- [9] A. König, W. Held, T. Richter, L. Puppe, *Catalytic reduction of nitrogen oxides for diesel engines*. VDI-Berichte, **714** Zukunft Dieselmot. (1988) 309-25
- [10] F. J. J. G. Janssen, F. M. G. Van den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *Mechanism of the reaction of nitric oxide, ammonia, and oxygen over vanadia catalysts. I. The role of oxygen studied by way of isotopic transients under dilute conditions*. Journal of Physical Chemistry, **91** 23 (1987) 5921-7
- [11] H. Bosch, F. Janssen, *Catalytic reduction of nitrogen oxides. A review on the fundamentals and technology*. Catalysis Today, **2** 4 (1988) 369-521
- [12] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yuu, S. Shundo, N. Mizuno, *Selective reduction of NO by lower hydrocarbons in the presence of O₂ and SO₂ over copper ion-exchanged zeolites*. Shokubai, **32** 6 (1990) 430-3
- [13] W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe, *Catalytic nitrogen oxide (NO_x) reduction in net oxidizing exhaust gas*. Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP, **SP-810** Recent Trends Automot. Emiss. Control (1990) 13-20

- [14] R. Burch, P. J. Millington, *Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts*. Catalysis Today, **26** 2 (1995) 185–206
- [15] W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M. S. Brogan, R. J. Brisley, et al., *Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine*. Applied Catalysis, B: Environmental, **7** 1-2 (1995) 153–71
- [16] K. Eguchi, M. Watabe, S. Ogata, H. Arai, *Reversible sorption of nitrogen oxides in Mn-Zr oxide*. Journal of Catalysis, **158** 2 (1996) 420–6
- [17] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S.-i. Matsumoto, et al., *The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst*. Catalysis Today, **27** 1-2 (1996) 63–9
- [18] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, *Simultaneous conversion of nitrogen oxides and soot into nitrogen and carbon dioxide over iron containing oxide catalysts in diesel exhaust gas*. Applied Catalysis, B: Environmental, **43** 3 (2003) 281–291
- [19] W. F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe₂O₄ for the simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulate*. Applied Catalysis, B: Environmental, **16** 2 (1998) 149–154
- [20] F. Kapteijn, A. J. C. Mierop, G. Abbel, J. A. Moulijn, *Reduction of nitrogen oxides over alkali metal-carbon systems*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, **16** (1984) 1085–6
- [21] A. Gervasini, P. Carniti, V. Ragaini, *Studies of direct decomposition and reduction of nitrogen oxide with ethylene by supported noble metal catalysts*. Appl. Catal., B, **22** 3 (1999) 201–213
- [22] S. S. C. Chuang, C.-D. Tan, *Promotion of Oxygen Desorption To Enhance Direct NO Decomposition over Tb-Pt/Al₂O₃ Catalyst*. J. Phys. Chem. B, **101** 15 (1997) 3000–3004
- [23] K. Almusaiter, R. Krishnamurthy, S. S. C. Chuang, *In situ infrared study of catalytic decomposition of NO on carbon-supported Rh and Pd catalysts*. Catal. Today, **55** 3 (2000) 291–299
- [24] A. M. Pisanu, C. E. Gigola, *NO decomposition and NO reduction by CO over Pd/α-Al₂O₃*. Appl. Catal., B, **20** 3 (1999) 179–189
- [25] T. Nakatsuji, V. Komppa, *A catalytic NO_x reduction system using periodic two steps: an operation in oxidizing conditions and a relatively short operation in reducing conditions*. Applied Catalysis, B: Environmental, **30** 1,2 (2001) 209–223

- [26] T. Nakatsuji, J. Ruotoistenmaeki, M. Matsubara, T. Uekusa, Y. Tanaka, *A new transient NO_x direct catalytic decomposition on a Rh-based catalyst*. Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP, **SP-1801** Emissions: Advanced Catalyst and Substrates, Measurement and Testing, and Diesel Gaseous Emissions (2003) 169-173
- [27] S. Kagawa, H. Furukawa, M. Iwamoto, *Temperature programmed desorption studies of the adsorption and reactivity of nitric oxide on copper exchanged Y-type zeolite*. Studies in Surface Science and Catalysis, 7 Pt. B, New Horiz. Catal. (1981) 1406-7
- [28] Y. Teraoka, C. Tai, H. Ogawa, H. Furukawa, S. Kagawa, *Characterization and NO decomposition activity of Cu-MFI zeolite in relation to redox behavior*. Applied Catalysis, A: General, **200** 1-2 (2000) 167-176
- [29] Y. Yokomichi, T. Yamabe, T. Kakumoto, O. Okada, H. Ishikawa, Y. Nakamura, H. Kimura, I. Yasuda, *Theoretical and experimental study on metal-loaded zeolite catalysts for direct NO_x decomposition*. Appl. Catal., B, **28** 1 (2000) 1-12
- [30] Y. Teraoka, H. Furukawa, I. Moriguchi, *Preparation of copper-loaded MFI zeolites by solid-state ion exchange method and their catalytic activity for direct NO decomposition*. Studies in Surface Science and Catalysis, **145** Science and Technology in Catalysis 2002 (2003) 231-234
- [31] R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, *Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides*. Ann. N. Y. Acad. Sci., **272** Catal. Chem. Solid-State Inorg. (1976) 3-21
- [32] S. Shin, H. Arakawa, Y. Hatakeyama, K. Ogawa, K. Shimomura, *Absorption of nitric oxide in the lattice of an oxygen-deficient perovskite strontium iron oxide (SrFeO_{3-x}) and the infrared spectroscopic study of the system NO-SrFeO_{3-x}*. Materials Research Bulletin, **14** 5 (1979) 633-9
- [33] H. Shimada, S. Miyama, H. Kuroda, *Decomposition of nitric oxide over Y-Ba-Cu-O mixed oxide catalysts*. Chemistry Letters, **10** (1988) 1797-800
- [34] Y. Teraoka, T. Harada, S. Kagawa, *Reaction mechanism of direct decomposition of nitric oxide over Co- and Mn-based perovskite-type oxides*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **94** 13 (1998) 1887-1891
- [35] C. Tofan, D. Klvana, J. Kirchnerova, *Decomposition of nitric oxide over perovskite oxide catalysts: effect of CO₂, H₂O and CH₄*. Applied Catalysis, B: Environmental, **36** 4 (2002) 311-323
- [36] Y. Yokoi, H. Uchida, *Catalytic activity of perovskite-type oxide catalysts for direct decomposition of NO. Correlation between cluster model calculations and temperature-programmed desorption experiments*. Catal. Today, **42** 1-2 (1998) 167-174

- [37] M. Haneda, Y. Kintaichi, N. Bion, H. Hamada, *Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition*. Applied Catalysis, B: Environmental, **46** 3 (2003) 473–482
- [38] D. Klvana, J. Kirchnerova, C. Tofan, *Catalytic decomposition of nitric oxide by perovskites*. Korean J. Chem. Eng., **16** 4 (1999) 470–477
- [39] Y. Teraoka, H. Fukuda, S. Kagawa, *Catalytic activity of perovskite-type oxides for the direct decomposition of nitrogen monoxide*. Chem. Lett., **1** (1990) 1–4
- [40] Y. Teraoka, T. Harada, H. Furukawa, S. Kagawa, *Catalytic property of perovskite-type oxides for the direct decomposition of nitric oxide*. Stud. Surf. Sci. Catal., **75** New Frontiers in Catalysis, Pt. C (1993) 2649–52
- [41] Z. Zhao, X. Yang, Y. Wu, *Comparative study of nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO*. Appl. Catal., B, **8** 3 (1996) 281–297
- [42] J. O. Bockris, T. Otagawa, *Mechanism of oxygen evolution on perovskites*. J. Phys. Chem., **87** 15 (1983) 2960–71
- [43] T. Mori, H. Yamamura, *Influence of oxygen ion conduction on nitric oxide decomposition*. J. Am. Ceram. Soc., **77** 10 (1994) 2771–2
- [44] W. Burkhardt, F. Froehlich, F. Seifert, *Decomposition of nitrous oxide over perovskite type mixed oxides*. Key Eng. Mater., **132-136** Pt. 2, Euro Ceramics V (1997) 775–778
- [45] K. Stephan, M. Hackenberger, D. Kiessling, G. Wendt, *Supported perovskite-type oxide catalysts for the total oxidation of chlorinated hydrocarbons*. Catal. Today, **54** 1 (1999) 23–30
- [46] N. Guilhaume, S. D. Peter, M. Primet, *Palladium-substituted lanthanum cuprates: application to automotive exhaust purification*. Appl. Catal., B, **10** 4 (1996) 325–344
- [47] S. K. Saha, P. Pramanik, *Innovative chemical method for preparation of calcia-stabilized zirconia powders*. British Ceramic Transactions, **94** 3 (1995) 123–7
- [48] C. B. Alcock, J. J. Carberry, R. Doshi, N. Gunasekaran, *Methane coupling reaction on oxide solid solution catalyst*. J. Catal., **143** 2 (1993) 533–8
- [49] M. P. Pechini, *Ceramic dielectric materials*. Brit. Patent Nr. 1090361 (Telegraph Condenser Co. Ltd.), (1967)
- [50] F. Ottinger, O. Heinzerling, A. Pergande, P. Baumhof, G. Lang, *Methoden in der Chemie*. VBE Verlag, Berlin, Karlsruhe, Zürich (1994)
- [51] J. Kirchnerova, D. Klvana, J. Vaillancourt, J. Chaouki, *Evaluation of some cobalt and nickel based perovskites prepared by freeze-drying as combustion catalysts*. Catal. Lett., **21** 1-2 (1993) 77–87

- [52] A. Rabenau, *Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie*. Angew. Chem., **97** 12 (1985) 1017–32
- [53] C. P. Udawatte, M. Yoshimura, *Preparation of well-crystallized BaSnO₃ powders under hydrothermal conditions*. Mater. Lett., **47** 1-2 (2001) 7–10
- [54] W. Zheng, R. Liu, D. Peng, G. Meng, *Hydrothermal synthesis of LaFeO₃ under carbonate-containing medium*. Mater. Lett., **43** 1-2 (2000) 19–22
- [55] I. Maclaren, C. B. Ponton, *Low temperature hydrothermal synthesis of BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ sols and powders*. Koatsuryoku no Kagaku to Gijutsu, **7** Proceedings of International Conference–AIRAPT-16 and HPCJ-38–on High Pressure Science and Technology, 1997 (1998) 1411–1413
- [56] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth, *High-surface-area oxides obtained by an activated carbon route*. Chemistry of Materials, **14** 9 (2002) 3913–3919
- [57] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*. VCH, Weinheim, 1. Auflage (1992)
- [58] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Band 138 von *Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, New York; (1996)
- [59] H. Schmied, *Tafeln für die Physikalische Chemie*. Schwaben Verlag, Schwäbisch-Hall, 1. Auflage (1994)
- [60] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer, Berlin (1977)
- [61] B. Imelik, J. C. Védrine (Hg.), *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*. Fundamental and Applied Catalysis, Plenum Press, New York, London (1994)
- [62] H. Dathe, A. Jentys, J. A. Lercher, *In Situ S K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy for Understanding and Developing SO_x Storage Catalysts*. Journal of Physical Chemistry B, **109** 46 (2005) 21842–21846
- [63] K. Nagaoka, A. Jentys, J. A. Lercher, *Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors*. Journal of Catalysis, **229** 1 (2005) 185–196
- [64] B. Zimmermann, A. Zeller, *Analytische Chemie*. Heinz-Becker-Verlag, Saarbrücken, 2. Auflage (1997)
- [65] H. Naumer, W. Heller (Hg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Auflage (1990)
- [66] G. Schwedt, *Taschenatlas der Umweltchemie*. Thieme Stuttgart (1996)
- [67] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today, **41** 1-3 (1998) 207–219

- [68] J. Seifert, G. Emig, *Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen*. Chemie Ingenieur Technik, **59** 6 (1987) 475–84
- [69] *DIN 66131. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)* (1975)
- [70] J. Hagen, *Technische Katalyse*. VCH Weinheim (1996)
- [71] N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, B. D. McNicol, *Temperature programmed reductions*. Catalysis Reviews - Science and Engineering, **24** 2 (1982) 233–309
- [72] H. Smith, *Powder diffraction file*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1996)
- [73] A. M. Golub, L. S. Sidorik, S. A. Nedil'ko, T. I. Fedoruk, *Formation conditions and certain properties of rare earth nickelates*. Inorganic Materials, **14** 10 (1979) 1449–1451
- [74] S. Rakshit, P. S. Gopalakrishnan, *Oxygen nonstoichiometry and its effect on the structure of LaNiO_3* . Journal of Solid State Chemistry, **110** 1 (1994) 28–31
- [75] N. Nakamoto, *Infrared Spectra of inorganic and coordination Compounds*. John Wiley, New York (1970)
- [76] J. T. Gleaves, J. R. Ebner, T. C. Kuechler, *Temporal analysis of products (TAP)—a unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution*. Catalysis Reviews - Science and Engineering, **30** 1 (1988) 49–116
- [77] *HSC Chemistry Vers. 4.0*. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland
- [78] M. Crespin, P. Levitz, L. Gataineau, *Oxidation states of nickel in reduced phases of lanthanum nickel oxide (LaNiO_3) by XANES and EXAFS*. Springer Series in Chemical Physics, **27** EXAFS Near Edge Struct. (1983) 228–30
- [79] M. Crespin, P. Levitz, L. Gataineau, *Reduced forms of lanthanum nickel trioxide perovskite. Part 1. Evidence for new phases: dilanthanum dinickel pentoxide and lanthanum nickel dioxide*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, **79** 8 (1983) 1181–94
- [80] P. Levitz, M. Crespin, L. Gataineau, *Reduced forms of lanthanum nickel trioxide perovskite. Part 2. X-ray structure of lanthanum nickel dioxide and extended x-ray absorption fine structure study: local environment of monovalent nickel*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, **79** 8 (1983) 1195–203
- [81] E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, J. B. Butt, *Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts. I. Oxidation-reduction studies of the iron-nickel system*. Journal of Catalysis, **61** 1 (1980) 242–55

- [82] R. Brown, M. E. Cooper, D. A. Whan, *Temperature-programmed reduction of alumina-supported iron, cobalt and nickel bimetallic catalysts*. Applied Catalysis, **3** 2 (1982) 177-86
- [83] J. Choisnet, N. Abadzhieva, P. Stefanov, D. Klissurski, J. M. Bassat, V. Rives, L. Minchev, *X-ray photoelectron spectroscopy, temperature-programmed desorption and temperature-programmed reduction study of LaNiO₃ and La₂NiO_{4+d} catalysts for methanol oxidation*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, **90** 13 (1994) 1987-91
- [84] J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, L. G. Tejuca, *Surface properties of lanthanum nickel oxide (LaNiO₃): kinetic studies of reduction and of oxygen adsorption*. Journal of Catalysis, **93** 1 (1985) 83-91
- [85] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [86] M. Otto, *Analytische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995)
- [87] J. Villinger, W. Federer, A. Dornauer, A. Weissnicht, M. Härnig, T. Mayr, *Dynamic monitoring of differentiated hydrocarbons in direct engine exhaust: a versatile tool in engine development*. SAE paper 960063 (1996)
- [88] J. Villinger, W. Federer, R. Resch, A. Dornauer, M. Lubich, W. Sejkora, *SIMS 500 - rapid low energy secondary ion mass spectrometer for in-line analysis of gaseous compounds - technology and applications in automotive emission testing*. SAE paper 932017 (1993)

A Anhang

A.1 Symbolverzeichnis

χ_i Volumenanteil der Komponente i am Gesamtvolumenstrom

λ Wellenlänge [nm] bzw. Luftzahl

ppm Parts per million, ein Millionstel Volumenanteil

A.2 Abkürzungsverzeichnis

CIMS chemisch ionsierende Massenspektrometrie

DOC Diesel Oxidationn Catalyst

DRIFTS Diffuse Reflectance Infra-red Fourier-Transformation Spectroscopy

DSC Differential Scanning Calorimetry, Differenz-Kalorimetrie

FTIR Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie

GC Gaschromatographie

H-TPR temperaturprogrammierte Reduktion mittels H_2

HC Hydrocarbons, Kohlenwasserstoffe

HPLC High Performance Liquid Chromatography, Flüssigchromatographie

Lkw Lastkraftwagen

MS Massenspektrometrie

Nfz Nutzfahrzeug

NSK NO_x -Speicher-Katalysator

PAA Polyacrylamid

PAN Peroxyacetylnitrat

Pkw Personenkraftwagen

PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCR	Selective Catalytic Reduction
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TAP	Temporal Analysis of Products
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
VOC	Volatile Organic Compounds, flüchtige organische Verbindungen
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure

A.3 Abbildungen

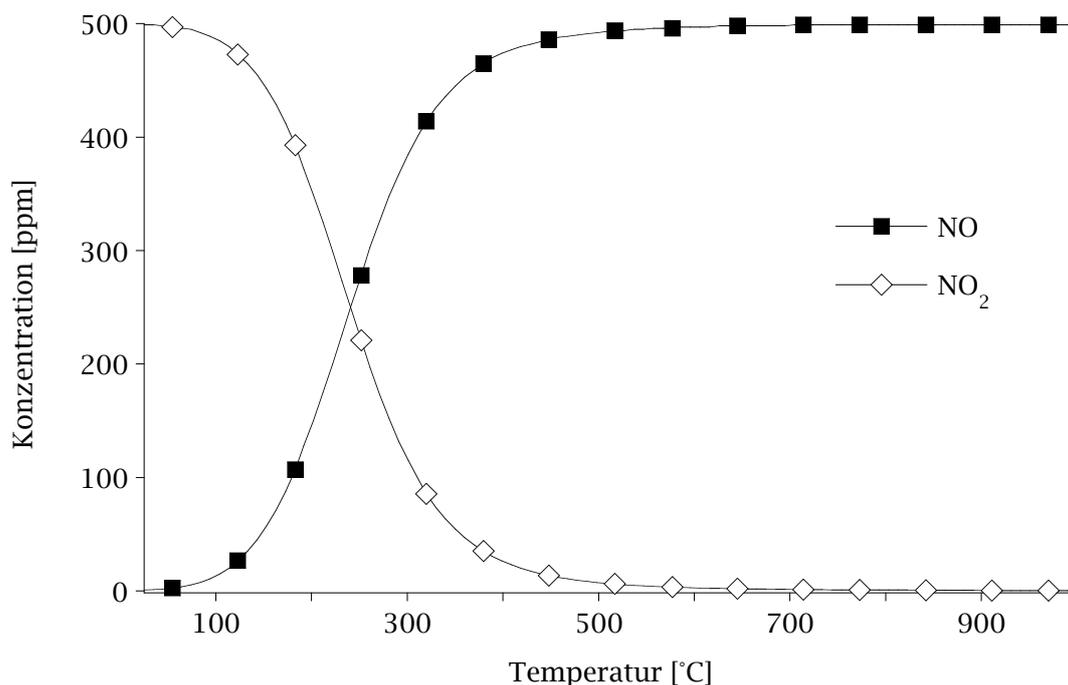


Abbildung A.1: Gleichgewichtsreaktion zwischen NO und NO₂ in Abhängigkeit der Temperatur. 500 ppm NO, 5 Vol.-% in Ar

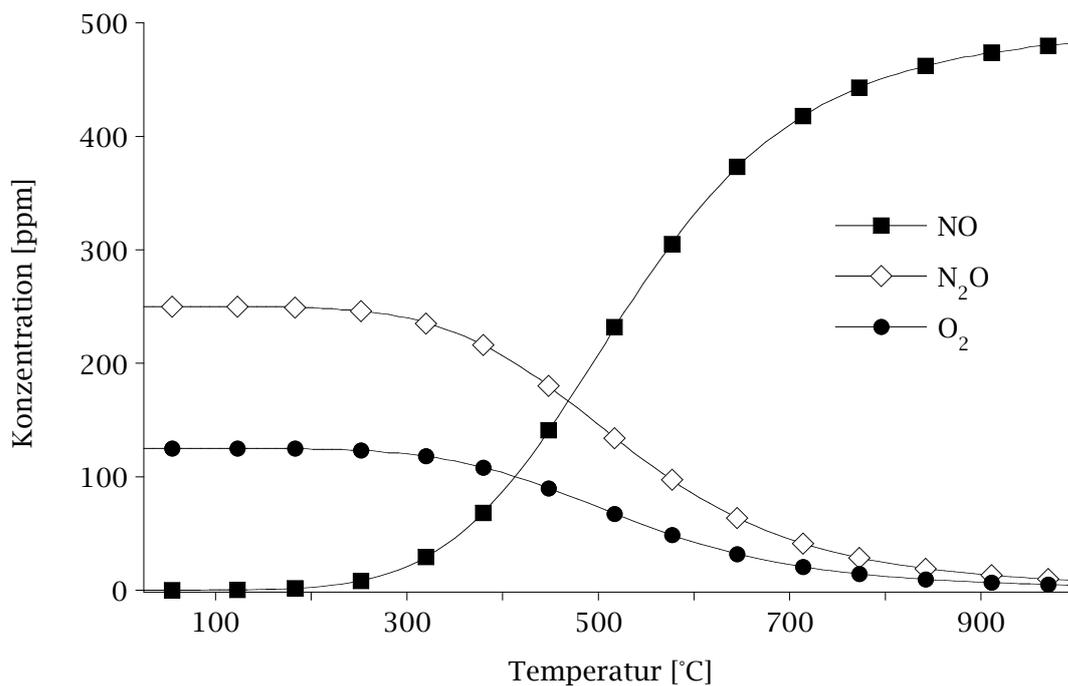


Abbildung A.2: Gleichgewichtsreaktion zwischen NO, N₂O und O₂ in Abhängigkeit der Temperatur. 500 ppm NO in Ar

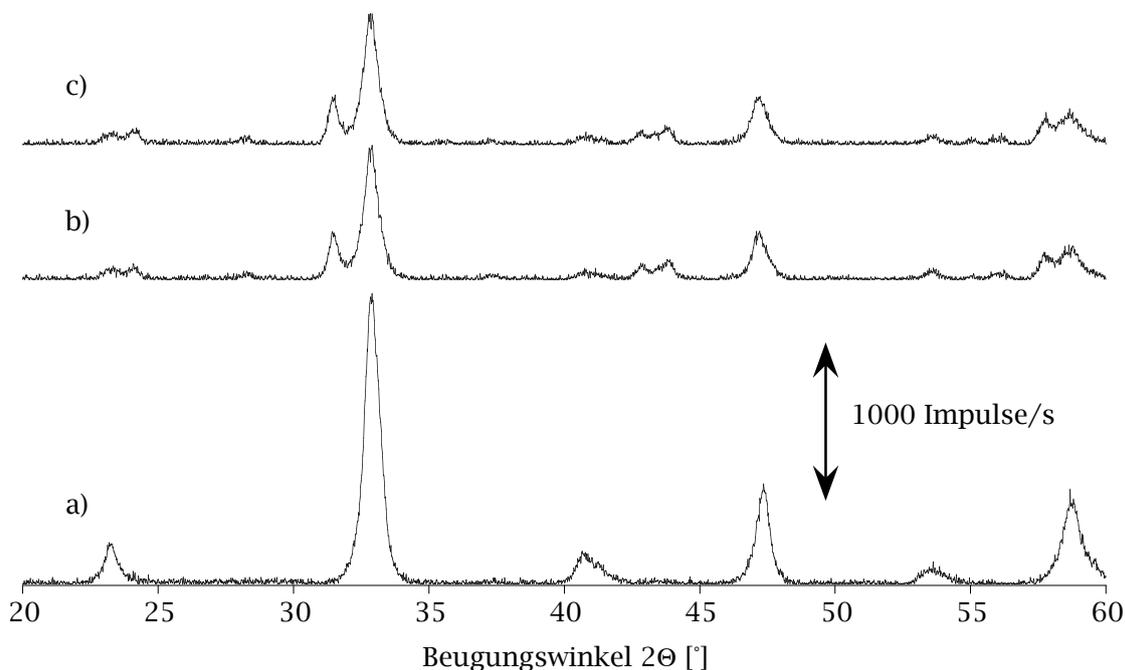


Abbildung A.3: Röntgendiffraktogramme von unbehandeltem LaNiO₃ und LaNiO₃, das bei 450°C für 15 h mit 2000 ppm H₂ in Ar reduziert wurde. Untersucht wird die Lagerfähigkeit an Luft bei Raumtemperatur, a) unreduzierte Probe b) reduzierte Probe gemessen direkt nach Reduktion c) reduzierte Probe gemessen nach einwöchiger Lagerung an Luft.

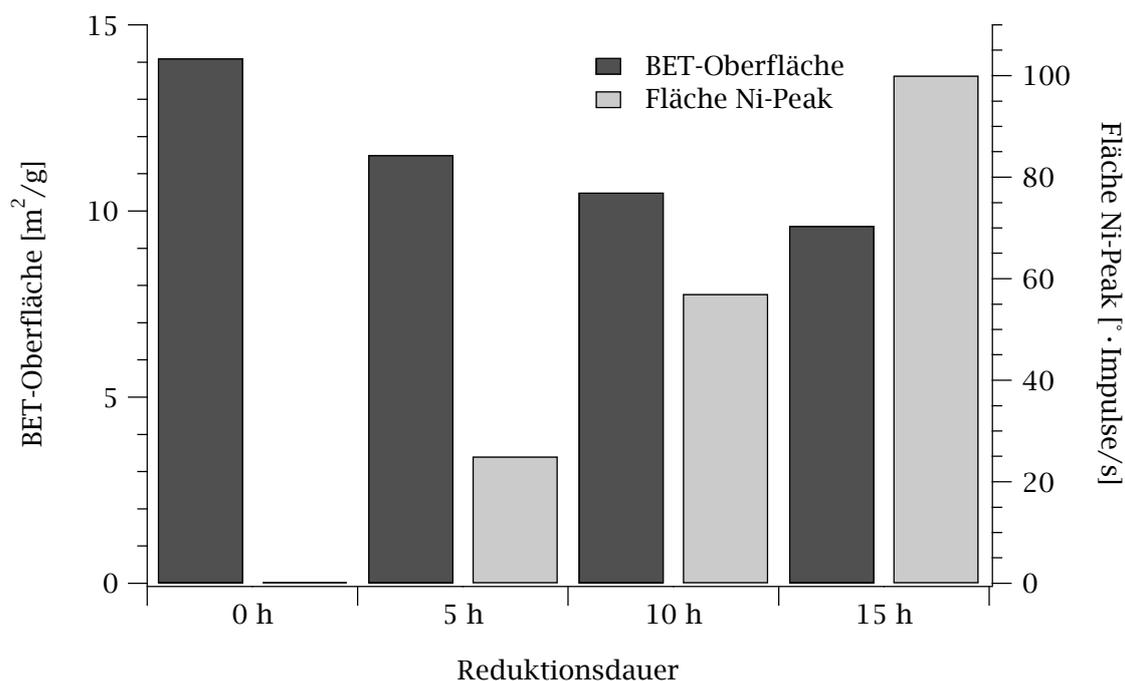


Abbildung A.4: Verlauf der BET-Oberfläche sowie der Fläche von gebildetem Nickel in Röntgendiffraktogrammen gemäß Abbildung 5.19 von LaNiO_3 in Abhängigkeit der Reduktionsdauer.

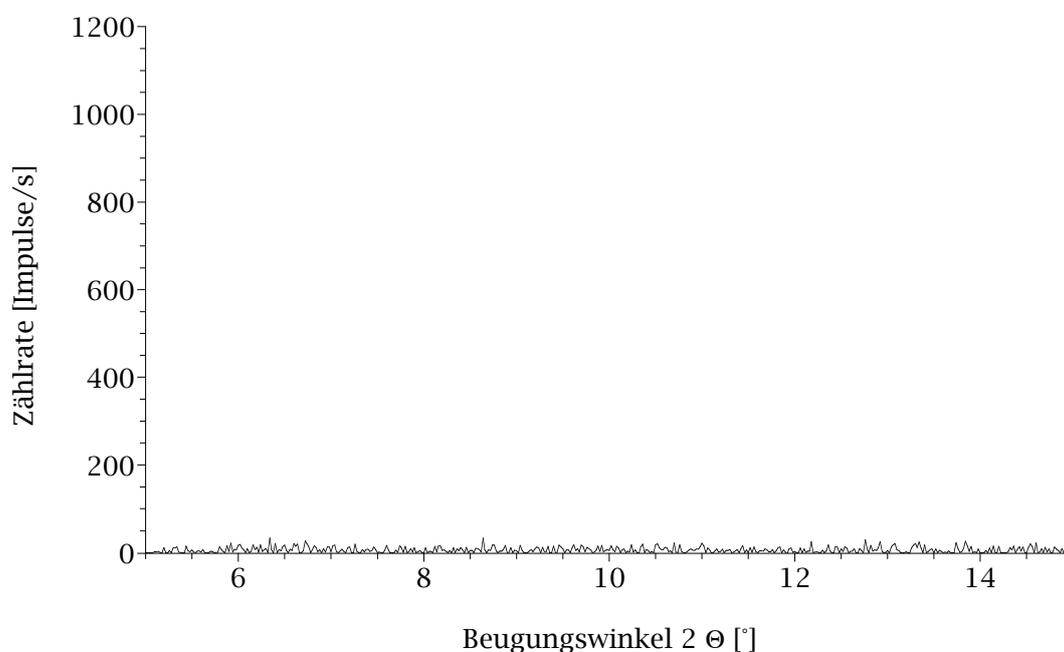


Abbildung A.5: Röntgendiffraktogramm von LaNiO_3 . Untersuchung auf Anwesenheit von amorphen Bereichen bei kleinem Beugungswinkel.

A.4 Tabellen

Tabelle A.1: Voruntersuchung zu verschiedenen Synthesemethoden: BET-Oberflächen

Methode	BET-Oberfläche [m ² /g]
PVA	14
PAA	12
Copräzipitation	10
Pechini-Prozess	5
Keramik	1
Hydrothermalsynthese	—
Gefriertrocknung	—
Aktivkohle-Route	—

Tabelle A.2: hkl-Daten für LaNiO₃, PDF-Datenbanknummer 34-1181 [72]

d Å	Int	hkl
3,811	20	101
2,719	100	110
2,21	14	021
2,184	14	003
1,918	35	202
1,717	9	211
1,57	30	122
1,365	9	220
1,346	9	024
1,218	12	312
1,209	12	214
1,156	5	[223]

A.5 Berechnung von Stoffmengen

Der Volumenanteil χ_i der Komponente i am Gesamtvolumenstrom V_{ges} bei temperaturlösten TPD-Experimenten kann entsprechend Gleichung A.1 durch Integration der Konzentration c_i^{aus} der desorbierten Komponente i über den gesamten Temperaturbereich dividiert durch die Temperaturdifferenz ΔT berechnet werden.

$$\chi_i = \frac{\int_{T_A}^{T_E} c_i^{\text{aus}} dT}{\Delta T} \quad (\text{A.1})$$

T_A = Temperatur des Gasstroms zu Beginn des Experiments [K]

T_E = Temperatur des Gasstroms am Ende des Experiments [K]

c_i^{aus} = Konzentration der desorbierten Komponente i [ppm]

ΔT = Temperaturdifferenz $T_E - T_A$ [K]

Das Gesamtvolumen V_{ges} , das während der gesamten Versuchsdauer t über den Katalysator gefloßen ist, berechnet sich wie folgt.

$$V_{\text{ges}} = \frac{\Delta T \cdot \dot{V}}{\beta} \quad (\text{A.2})$$

\dot{V} = Volumenstrom [l/h]

β = Heizrate [K/h]

Das Gesamtvolumen $V_{\text{ges},i}$ der desorbierten Komponente i wird wie folgt bestimmt.

$$V_{\text{ges},i} = V_{\text{ges}} \cdot \chi_i \cdot 10^{-6} \quad (\text{A.3})$$

\dot{V} = Volumenstrom [l/h]

β = Heizrate [K]

Der Faktor 10^{-6} erklärt sich aus der Verwendung der Einheit *ppm* für Konzentrationsangaben. Durch Einsetzen der Teilgleichungen A.1 bis A.3 in Gleichung A.4 lässt sich unter Verwendung des idealen Gasgesetzes A.5 die gesamte desorbierte Stoffmenge n_i berechnen.

$$n_i = \frac{V_{\text{ges},i} \cdot p}{RT} = \frac{V_{\text{ges},i}}{V_m} \quad (\text{A.4})$$

n_i = Stoffmenge der Komponente i [mol]

p = Druck bei Standardbedingungen, 1 atm

R = ideale Gaskonstante, $8,20575 \cdot 10^{-2} \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = Temperatur bei Standardbedingungen, 298,15 K

V_m = molares Volumen eines idealen Gases, 24,465 l/mol

Das ideale Gasgesetz (s. Gleichung A.5) gilt streng genommen nur für ideale, in der Realität nicht existierende Gase und stellt somit lediglich eine Näherung da. In der vorliegenden Arbeit werden die desorbierten Gasmengen aber nur untereinander verglichen, daher kann die Verwendung dieser Näherung als gerechtfertigt angesehen werden.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{A.5})$$

Auf analoge Weise lässt sich die Stoffmenge n_i der Komponente i bei zeitaufgelösten Experimenten berechnen. Der Volumenanteil $V_{\text{ges},i}$ der Komponente i wird wie folgt berechnet.

$$V_{\text{ges},i} = \int_{t_A}^{t_E} c_i^{\text{aus}} dt \cdot \dot{V} \cdot 10^{-6} \quad (\text{A.6})$$

Der Volumenanteil $V_{\text{ges},i}$ der Komponente i kann nun mit Hilfe von Gleichung A.6 analog zu den temperaturlaufgelösten Volumenanteilen der TPD-Experimente in Gleichung A.4 zur Berechnung der Stoffmenge n_i eingesetzt werden.

A.6 Besonderheiten der CIMS-Messtechnik

Bei der Elektronenstoß-Ionisation gängiger Massenspektrometer werden die Probenmoleküle mit Elektronen beschossen, die zuvor aus einer Glühkathode, dem sogenannten Filament, emittiert und anschließend in einem elektrischen Feld beschleunigt wurden. Die ionisierenden Elektronen besitzen dabei typischerweise eine Energie von 70 eV. Diese Energie liegt deutlich höher als die typische Ionisierungsenergie von Molekülen, die in der Größenordnung von 10–20 eV liegt. Werden demnach Moleküle mit solch energiereichen Elektronen bombardiert, werden sie nicht nur ionisiert, sondern wandeln die restliche Energie u. A. in Vibrationen um, wobei sie nach definierten Regeln zerbrechen. In der Analyse komplexer organischer Moleküle ist dies ein erwünschter Effekt, da die Aussagekraft der Masse eines Moleküls vergleichsweise gering ist: wie in Abbildung A.6 zu sehen, besitzen Aceton und Propanal (Propionaldehyd) sehr

unterschiedliche Strukturen, aber dieselbe Summenformel C_3H_6O und damit dieselbe Masse von 58,0419 u.

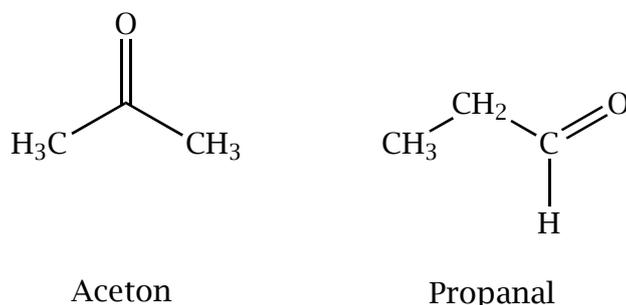


Abbildung A.6: Aceton und Propanal besitzen dieselbe Masse und Summenformel, aber sehr unterschiedliche Strukturen.

Würde nur die Molekülmasse als Kriterium herangezogen, könnten diese beiden Moleküle nicht voneinander unterschieden werden. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen und damit der unterschiedlichen Fragmentierungsmuster lassen sich die Moleküle unterscheiden. Dies ist allerdings nur sinnvoll, wenn das reine Molekül untersucht wird, eine Mischung würde offensichtlich widersprüchliche Ergebnisse liefern. Daher werden üblicherweise Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoß-Ionisation und einem Trennverfahren wie Gas- (GC) oder Flüssigchromatographie (HPLC) gekoppelt, zu sogenannten GC/MS- bzw. LC/MS-Systemen. Hier wird das Analysengemisch zunächst in seine Komponenten getrennt, und jede Komponente anschließend einzeln bestimmt. Dies ist eine zuverlässige und gängige Untersuchungsmethode, aber zeitintensiv, da vor jedem Untersuchungsschritt ein ein bis zu mehrere Minuten dauernder Trennschritt durchgeführt werden muss [65, 85].

Die Trennfunktion des Quadrupol besteht darin, dass an vier kreisförmig angeordneten Stäben, die als Pole fungieren, ein elektrisches Feld mit überlagerter modulierter Spannung angelegt wird. Für jedes Kation mit einem bestimmten Masse-Ladungsverhältnis M/z wird ein passendes elektrisches Feld am Quadrupol angelegt. Durch die überlagerte modulierte Spannung gelangen nur die Ionen mit dem richtigen M/z -Verhältnis auf einer Spiralbahn durch das Feld des Quadrupols hindurch und gelangen somit zum Detektor, Ionen mit anderen M/z -Verhältnissen, oder Anionen, werden dagegen abgelenkt.

Beim SEV-Detektor treffen Ionen auf der Oberfläche des Detektors auf, woraufhin aus dieser Elektronen herausgeschlagen werden, die in einer Kaskade weitere Elektronen herausschlagen, bis aus einem Ion etwa 10^6 Elektronen erzeugt werden, die nach weiterer Verstärkung ein messbares Signal liefern. Der SEV-Detektor ist ein unspezifischer Detektor, der auf jedes Ion auf gleiche Weise reagiert, daher ist eine saubere Trennung vor der Detektion wichtig [85, 86].

Diesel-Abgase setzen sich aus relativ einfach aufgebauten Molekülen wie N_2 , CO_2 , H_2O , O_2 , NO und etwa NO_2 zusammen. Desweiteren kann sich die Zusammensetzung von Diesel-Abgasen in kurzer Zeit, etwa innerhalb weniger Sekunden, oder schneller, drastisch ändern. Für die vorliegende Arbeit wäre daher die Massenspektrometrie mit Elektronenstoß-Ionisation nicht die Methode der Wahl. Die relativ einfach aufgebauten

Moleküle in Diesel-Abgasen können nicht mehr in starkem Maße in charakteristische Fragmente zerfallen, bzw. können die Fragmente andere Analyten darstellen, es ergeben sich also allerlei Interferenzen: N_2O kann zu N_2 und O zerfallen, NO_2 zu N und O_2 , bzw. zu NO und O, CO_2 zu CO und O. Es wäre also nur schwer möglich, ohne eine vorherige Trennung z. B. mittels GC eindeutige Aussagen über die Zusammensetzung des zu analysierenden Gasgemisches zu treffen. Würde eine Kopplung mit einem GC-Gerät betrieben, wäre eine eindeutige Aussage möglich, die zeitliche Auflösung aber nur gering, kurzfristige Konzentrationsänderungen daher nicht oder fast nicht erfassbar.

Aus diesen Gründen bietet sich die CIMS-Messtechnik an. Hierbei werden statt der Probenmoleküle sogenannte Quellgase mittels Elektronenstoß-Ionisation ionisiert, die dann in einer Reaktionskammer den Probenmolekülen zugeführt werden und diese dabei ionisieren. Der Vorteil dieser Methode ist, dass Probenmoleküle sehr schonend ionisiert werden, da die Quellgase nicht die hohe Energie von 70 eV der Elektronen, sondern ihre eigene, vergleichsweise geringe Ionisierungsenergie übertragen [86, 85]. In Gleichung A.7 ist eine Beispielreaktion von Sauerstoff O_2 mit Xenon-Ionen dargestellt.



In Tabelle A.3 ist eine Zusammenstellung der bei der AIRSENSE 500 verwendeten Quellgase Quecksilber, Xenon und Krypton sowie den Ionisierungsenergien, die sie bereitstellen, dargestellt. In Tabelle A.4 ist schließlich eine Auswahl von typischen Gaskomponenten, ihren Ionisierungsenergien und mit welchem Quellgas sie bei der AIRSENSE 500 ionisiert werden, dargestellt.

Tabelle A.3: Zusammenstellung der bei der AIRSENSE 500 verwendeten Quellgase und der Ionisierungsenergien, die sie bereitstellen [87, 88].

Quellgas	Ionisierungsenergie [eV]
Quecksilber, Hg	10,4
Xenon, Xe	13,4
Krypton, Kr	14,0
Quecksilber Hg*	18,8

Tabelle A.4: Eine Auswahl typischer Gaskomponenten in Autoabgasen, ihren Ionisierungsenergien und mit welchem Quellgas sie bei der AIRSENSE 500 ionisiert werden [87, 88].

Komponente	Ionisierungsenergie [eV]	Ionisierungsgas
N ₂	15,58	Hg*
O ₂	12,07	Xe
CO	14,01	Kr
CO ₂	13,77	Kr
H ₂ O	12,61	Xe
NO	9,26	Hg
NO ₂	9,75	Hg
N ₂ O	12,89	Xe

Lebenslauf

- 31.07.1973 Geburt in Gifhorn
- 1980–1984 Friedrich-Kämmerer-Grund- und Hauptschule Ehningen
- 1984–1986 Otto-Hahn-Gymnasium Böblingen
- 1986–1993 Albert-Schweitzer-Gymnasium Leonberg
- 05/1993 Abitur am Albert-Schweitzer-Gymnasium Leonberg
- 08/1993–10/1994 Ableistung des Zivildienstes bei der Samariterstiftung Leonberg
- 10/1994–04/1997 Studium der Lebensmittelchemie an der Universität Karlsruhe, erster Studienabschnitt
- 04/1997 Vorexamen in Lebensmittelchemie
- 05/1997–06/1999 Studium der Lebensmittelchemie an der Universität Karlsruhe, zweiter Studienabschnitt
- 9/1998–12/1998 wissenschaftliche Abschlußarbeit im Institut für Lebensmittelchemie und Toxikologie der Universität Karlsruhe
- 06/1999 1. Staatsexamen in Lebensmittelchemie
- 11/99–10/2000 Praktikantentätigkeit als Lebensmittelchemiker im CVUA Karlsruhe
- 10/2000 2. Staatsexamen in Lebensmittelchemie
- 12/2000–04/2006 Promotion am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe