In dieser Dissertation wird die Einsatzmöglichkeit der Impedanzspektroskopie (IS) als neue Methode zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung betrachtet.

Als Modellreaktion dient die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak ($DeNO_x$-SCR) an Zeolithen, die in der Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren Anwendung findet. Grundlage für diese Arbeit bilden Modelle zum solvatunterstützten Protonentransport in Zeolithen. Diese Protonenleitfähigkeit lässt sich über IS *in situ* erfassen und beobachten.

Mittels temperatur- und zeitabhängiger *in situ* IS wird zunächst an reinen und eisenausgetauschten Zeolithen die Unterscheidung von thermischer Ammoniak-Desorption und katalytischer Umsetzung demonstriert. Hierbei zeigt sich, dass die Desorption unabhängig von einer Eisenbeladung ist, während für die katalytische Reaktion signifikante Unterschiede feststellbar sind. Zur Detailuntersuchung wird ein neuentwickelter Messstand zur simultanen Aufnahme von IS und Infrarotspektroskopie in diffuser Reflektion beschrieben. Hierdurch wird erstmals eine Korrelation von Impedanzantwort und Prozessen auf molekularer Ebene möglich.

Neben Zeolithen werden in dieser Arbeit Zirconium-Phosphat-basierte poröse Heterostrukturen (PPH) mittels IS untersucht. Es wird gezeigt, dass sich die Prinzipen des solvatunterstützten Protonentransportes, wie er von Zeolithen bekannt ist, auch auf diese neue poröse, azide Materialklasse übertragen lassen. Dies könnte zukünftig Ammoniak-Konzentrationsbestimmung im relativ niedrigen Temperaturbereich ermöglichen.

Als Ergänzung zu den porösen, Protonen leitenden Materialen wird das kompakte, halbleitende Ammoniumparawolframat Tetrahydrat (APT-4) untersucht. Hierfür wird die thermische Zersetzung des Materials, sowie die Transformation von Wolframsuboxid zu Wolframoxid mittels IS *in situ* verfolgt. Grundlage bilden hier die verschiedene Konzentration und Mobilität der Sauerstoff-Leerstellen. Dies zeigt das Potential der *in situ*-Reaktionsbeobachtung mittels IS an halbleitenden Materialien.

ISBN 978-3-86359-338-4

Impedanzspektroskopie als Methode zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der $DeNO_x$-SCR-Reaktion an Zeolithen und verwandten Materialien

Thomas Simons

Thomas Simons

Impedanzspektroskopie als Methode zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der $DeNO_x$-SCR-Reaktion an Zeolithen und verwandten Materialien

Edition Wissenschaft Apprimus

Impedanzspektroskopie als Methode zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der $DeNO_x$-SCR-Reaktion an Zeolithen und verwandten Materialien

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Thomas Simons
aus Eschweiler

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. U. Simon
Universitätsprofessorin Dr. rer. nat. R. Palkovits

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2015

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Anorganische Chemie

Thomas Simons

Impedanzspektroskopie als Methode zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der $DeNO_x$-SCR-Reaktion an Zeolithen und verwandten Materialien

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.

Thomas Simons:

Impedanzspektroskopie als Methode zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der $DeNO_x$-SCR-Reaktion an Zeolithen und verwandten Materialien

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf holz- und säurefreiem Papier, 100% chlorfrei gebleicht.

Apprimus Verlag, Aachen, 2015
Wissenschaftsverlag des Instituts für Industriekommunikation und Fachmedien an der RWTH Aachen
Steinbachstr. 25, 52074 Aachen
Internet: www.apprimus-verlag.de, E-Mail: info@apprimus-verlag.de

Printed in Germany

ISBN 978-3-86359-338-4

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

Die freideutsche Jugend will nach eigener Bestimmung, vor eigener Verantwortung, in innerer Wahrhaftigkeit ihr Leben gestalten.

Meißnerformel, 1913

Unsere schnelllebige Welt zeigt in immer kürzeren Abständen neue Möglichkeiten und Wege auf und stellt vielfältige Ansprüche an uns. Ein Übermaß kann unsere Sinne abstumpfen und unsere Seele blind für das Wesentliche machen. Um in diesem Meer des Möglichen nicht Orientierung und Halt zu verlieren, ist uns die Meißnerformel in ihrer Beständigkeit ein Kompass auf unserem Weg.

Meißnererklärung, 2013
(Auszug)

Für Lydia

Inhaltsverzeichnis

Publikationen **v**

1. Einleitung **1**

2. Grundlagen **7**
2.1. Selektive katalytische Reduktion zur Verminderung der Stickoxid-Emissionen . . 7
2.1.1. Ammoniak-SCR-Reaktion . . . 9
2.1.2. Katalysatormaterialien . . . 10
2.1.3. Reaktionsmechanismus an Zeolithen . . . 13
2.1.4. Technische Umsetzung eines SCR-Katalysatorsystems . . . 14
2.1.5. Alternative Konzepte . . . 16
2.2. Impedanzspektroskopie . . . 17
2.2.1. Grundlagen . . . 17
2.2.2. Messgrößen der Impedanzspektroskopie . . . 20
2.2.3. Darstellung der Messdaten . . . 24
2.3. Grundlagen der Infrarotspektroskopie . . . 28
2.3.1. Infrarotspektroskopie in diffuser Reflektion . . . 28
2.3.1.1. Kubelka-Munk-Modell . . . 30
2.4. Zeolithe - Aufbau und Eigenschaften . . . 31
2.4.1. Ausgewählte Eigenschaften von Zeolithen . . . 33
2.4.1.1. Azidität von Zeolithen . . . 33
2.4.1.2. Elektrische Eigenschaften und solvatunterstützte Protonenleitfähigkeit . . . 35
2.5. Zirconium-Phosphat-basierte poröse Heterostrukturen . . . 38
2.5.1. Aufbau und Eigenschaften . . . 38
2.5.2. Synthese von PPH . . . 40
2.6. Ammoniumparawolframat Tetrahydrat . . . 41
2.6.1. Struktur . . . 41
2.6.2. Thermisches Verhalten . . . 43

3. Materialien und Methoden **45**
3.1. Chemikalien und Materialien . . . 45
3.1.1. Zeolithe . . . 45
3.1.2. Weitere gassenorische Materialien . . . 46

3.1.3. Gase und weitere Chemikalien . . . 47
3.2. Verwendete Geräte und Messaufbauten . . . 48
3.2.1. Interdigitalstrukturen . . . 48
3.2.2. Beschreibung des Einzelsensormessplatzes „Solartron“ . . . 49
3.2.3. Beschreibung des Einzelsensormessplatzes „Novocontrol“ . . . 51
3.2.4. Beschreibung des kombinierten DRIFTS- und IS-Messplatzes . . . 51
3.3. Methoden . . . 54
3.3.1. Charakterisierung der Proben . . . 54
3.3.2. Beschichtung von IDE-Strukturen . . . 54
3.3.2.1. Beschichtung im Siebdruckverfahren . . . 54
3.3.2.2. Beschichtung im Sedimentationsverfahren . . . 55
3.3.3. Allgemeine Arbeitsweisen bei gassensorischen Messungen . . . 56
3.3.3.1. Beschreibung der verwendeten Gasbedingungen . . . 56

4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse 59
4.1. Zeolithische Materialien zur Gassensorik und *in situ*-Reaktionsbeobachtung . . . 59
4.1.1. Einleitung . . . 59
4.1.2. Charakterisierung der verwendeten Materialien . . . 60
4.1.2.1. Beschreibung und thermisches Verhalten der Proben . . . 60
4.1.2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie . . . 61
4.1.2.3. Rasterelektronenmikroskopie . . . 62
4.1.2.4. Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . 65
4.1.3. Temperaturabhängige Untersuchung . . . 67
4.1.3.1. Zeolith ZSM-5 . . . 70
4.1.3.2. Zeolith Beta . . . 75
4.1.4. Zeitabhängige Untersuchung . . . 77
4.1.4.1. Ammoniak-Desorptionsbedingungen . . . 77
4.1.4.2. SCR-Reaktionsbedingungen . . . 79
4.1.4.3. Vergleich von Desorption und SCR-Reaktion . . . 81
4.1.5. Simultane IS- und DRIFTS-Messungen . . . 84
4.1.5.1. Auftragung der zeitaufgelösten Daten . . . 85
4.1.5.2. Interpretation der DRIFT-Spektren . . . 87
4.1.5.3. Zeitaufgelöste DRIFTS-Untersuchungen . . . 94
4.1.5.4. Korrelation der simultanen DRIFTS- und IS-Messungen . . . 103
4.1.5.5. Konzentrationsabhängige Messungen . . . 108
4.1.6. Ammoniakkonzentrationsbestimmung . . . 112
4.1.6.1. Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels IS . . . 112
4.1.6.2. Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels faseroptischer Methoden . . . 114
4.1.7. Zusammenfassung . . . 117

4.2. Zirconium-Phosphat-basierte poröse Heterostrukturen zur Gassensorik 118
4.2.1. Einleitung 118
4.2.2. Charakterisierung der verwendeten Materialien 118
4.2.2.1. Beschreibung und thermisches Verhalten der Proben 118
4.2.2.2. Rasterelektronenmikroskopie 119
4.2.3. Protonenleitfähigkeit im Vergleich 120
4.2.4. Ansprechverhalten auf Ammoniak im Vergleich 123
4.2.5. Konzentrationsabhängige Messungen 126
4.2.6. PPH zur *in situ*-Beobachtung der SCR-Reaktion 128
4.2.7. Zusammenfassung 131
4.3. Ammoniumparawolframat Tetrahydrat in der *in situ*-Reaktionsbeobachtung . . . 133
4.3.1. Einleitung 133
4.3.2. Charakterisierung des verwendeten Materials 134
4.3.3. Elektrische Eigenschaften von APT-4 in der thermischen Zersetzung . . . 135
4.3.4. Untersuchungen zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der SCR-Reaktion . . 142
4.3.5. Zusammenfassung 143

5. Zusammenfassung und Ausblick **145**

Anhang **151**

A. ergänzende Ergebnisse **153**
A.1. Mikrostruktureller Einfluss bei zeolithischen Ammoniaksensoren 153
A.2. Aufbau von faseroptischen Sensoren zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung . . 156

B. Abkürzungen und Symbole **159**

C. Verwendete Chemikalien, Materialien und Geräte **163**
C.1. Chemikalien und Materialien 163
C.2. Verwendete Geräte und Software 164

Abbildungsverzeichnis **167**

Tabellenverzeichnis **171**

Literaturverzeichnis **173**

Danksagung **203**

Lebenslauf **205**

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Artikeln und Konferenzbeiträgen veröffentlicht:

Artikel (Peer-reviewed)

- T. Simons, U. Simon, Zeolite H-ZSM-5: A Microporous Proton Conductor for the *in situ* Monitoring of DeNO$_x$-SCR, *MRS Proceedings* **2011**, *1330*, J01-03.
  doi: 10.1557/opl.2011.1337

- T. Simons, U. Simon, Zeolites as nanoporous, gas-sensitive materials for *in situ* monitoring of DeNO$_x$-SCR, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 667-673.
  doi: 10.3762/bjnano.3.76

- T. Simons, J. F. Blanco Villalba, J. Jimínez-Jimínez, E. Rodriguez-Castellon, U. Simon, Zirconium phosphate-based porous heterostruktures: A new class of materials for ammonia sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *published online*.
  doi: 10.1016/j.snb.2014.09.030

- T. Simons, P. Chen, D. Rauch, R. Moos, U. Simon, Simultaneous DRIFT and Impedance Spectroscopy: A complementary approach for in situ monitoring of DeNO$_x$ SCR on zeolite catalysts, **2015**, *in preperation*

- T. Simons, U. Simon, Thermal decomposition of Ammoniumparatungstate Tetrahydrate monitored by means of Impedance Spectroscopy, **2015**, *in preperation*

Konferenzbeiträge

- T. Simons, U. Simon, A novel approach for in situ monitoring of DeNO$_x$-SCR in H-ZSM-5, *23. Deutsche Zeolith-Tagung*, **2011**, *Erlangen* (Poster)

- T. Simons, U. Simon, Zeolite H-ZSM-5: A Microporous Proton Conductor for the in situ Monitoring of DeNO$_x$-SCR, *Materials Research Society Spring Meeting*, **2011**, *San Francisco* (Vortrag)

- T. Simons, U. Simon, Proton conducting zeolites monitor the reduction of NO$_x$ with NH$_3$, *European Materials Research Society Spring Meeting*, **2012**, *Strasbourg* (Vortrag)

- T. Simons, U. Simon, *In situ* reaction monitoring of DeNO$_x$-SCR on protonconducting zeolites, *25. Deutsche Zeolith-Tagung*, **2013**, *Hamburg* (Poster)
- T. Simons, Blanco Villalba, J. F., Jiménez-Jiménez, J., Rodríguez Castellón, E., U. Simon, Zirconium Phosphate-Based Porous Heterostructures: A New Class of Material for Ammonia Sensing, *15th International Meeting on Chemical Sensors*, **2014**, *Buenos Aires* (Poster)
- T. Simons, P. Chen, U. Simon, *In situ* reaction monitoring of DeNO$_x$ SCR on zeolite ZSM-5 by means of parallel DRIFTS and IS, *6th International „Federation of European Zeolite Associations" Conference*, **2014**, *Leipzig* (Poster)
- T. Simons, P. Chen, R. Moos, U. Simon, Simultaneous DRIFT and Impedance Spectroscopy: A complementary approach for *in situ* monitoring of DeNO$_x$ SCR on zeolite catalysts, *27. Deutsche Zeolith-Tagung*, **2015**, *Oldenburg* (Vortrag)
- T. Simons, P. Chen, U. Simon, Thermal Decomposition of APT-4: *in situ* Monitoring by means of Impedance Spectroscopy, *48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, **2015**, *Weimar* (Poster)

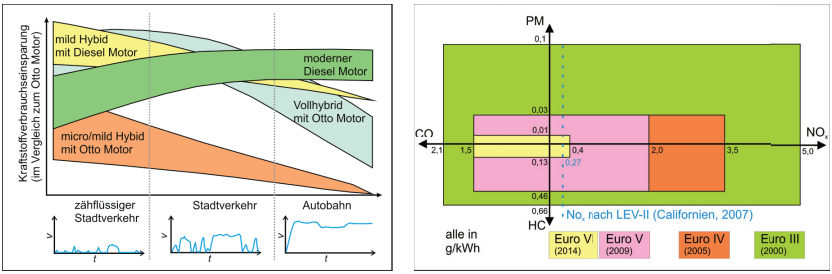
Konferenzbeiträge (Koautorschaft)

- J. F. Blanco Villalba, T. Simons, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez Castellón, U. Simon, Porous Phosphate Heterostructures (PPH): a novel material for ammonia sensing and *in situ* reaction monitoring of DeNO$_x$-SCR, *25. Deutsche Zeolith-Tagung*, **2013**, *Hamburg* (Poster, Koautor)
- S. Solano Arana, T. Simons, U. Simon, Influences of the microstructure to the NH_3 sensing properties of H-ZSM-5, *25. Deutsche Zeolith-Tagung*, **2013**, *Hamburg* (Poster, Koautor)
- R. Moos, D. Rauch, T. Simons, U. Simon, Can we monitor the catalytic properties of zeolite-based automotive catalysts by electrical measurements *in situ*?, *26. Deutsche Zeolith-Tagung*, **2014**, *Paderborn* (Vortrag, Koautor)
- T. Simons, R. Moos, U. Simon, Zeolites in Gas Sensing Applications: From Basic Principles to in situ Monitoring in DeNO$_x$-SCR, *15th International Meeting on Chemical Sensors*, **2014**, *Buenos Aires* (Vortrag, Koautor)
- P. Chen, T. Simons, R. Moos, U. Simon, *In situ* monitoring of DeNO$_x$ SCR on zeolite catalysts by means of parallel DRIFTS and IS , *48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, **2015**, *Weimar* (Vortrag, Koautor)

1. Einleitung

Stickoxide zählen zu den Luftschadstoffen, die in großem Maße durch anthropogene Quellen emittiert werden [1, 2]. Neben ihrer direkten gesundheitsschädlichen Wirkung (Atemwegserkrankungen, Reizung der Schleimhäute, Verdacht auf kanzerogene Wirkung) haben sie eine hohe Klimarelevanz durch Beteiligung an Bildungsprozessen von oberflächennahmem Ozon, saurem Regen und Smog [1–4]. Auf natürlichem Weg entstehen Stickoxide vor Allem durch Blitzeinschläge, Vulkanausbrüche und mikrobakterielle Zersetzungsprozesse [5]. Der wichtigste anthropogene Prozess, der zur Emission von Stickoxiden beiträgt, ist die Hochtemperaturverbrennung, bei der ein Teil des Luftstickstoffs oxidiert wird. Etwa 49 % der jährlichen Stickoxid-Emission in Deutschland (weltweit: ca. 60 %) stammt dabei aus Kraftfahrzeugen, von diesen wiederum rund 50 % aus Nutzfahrzeugen (Stand: 2010) [6, 7]. Aufgrund der hohen Wirtschaftlichkeit des Mager- bzw. insbesondere des Dieselmotors bei Nutzfahrzeugen, steigen die Marktanteile dieses Antriebssystems in der Europäischen Union (EU) aktuell deutlich an [8, 9]. Abbildung 1.1a zeigt, dass nach aktuellem Stand moderne Antriebskonzepte, wie Hybridmotoren, zwar im innerstädtischen Fahrprofil eine deutliche Effizienzsteigerung bewirken können, für den Fern- und Schwerlastverkehr bleiben Dieselmotoren allerdings für die nächsten Jahrzehnte das vielversprechenste Antriebskonzept [10, 12–14].

Weltweit wurden in den vergangenen Jahrzehnten die Grenzwerte für verschiedene Schadstoffe aus Nutzfahrzeugemissionen drastisch reduziert [15–18]. Abbildung 1.1b zeigt dies beispielhaft an der Entwicklung der Grenzwerte für Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und Rußpartikel/Feinstaub (PM) in der EU [11]. Bei den Grenzwerten für Stickoxide bedeutet das eine Verringerung um mehr als 90 % zwischen der EURO III-Norm (2000) und der EURO VI-Norm (2014). Trotz dieser deutlichen Herabsetzung der Emissionsgrenzwerte bleiben Stickoxid-Emissionen aus Dieselnutzfahrzeugen eine der Hauptquellen für Stickoxide.

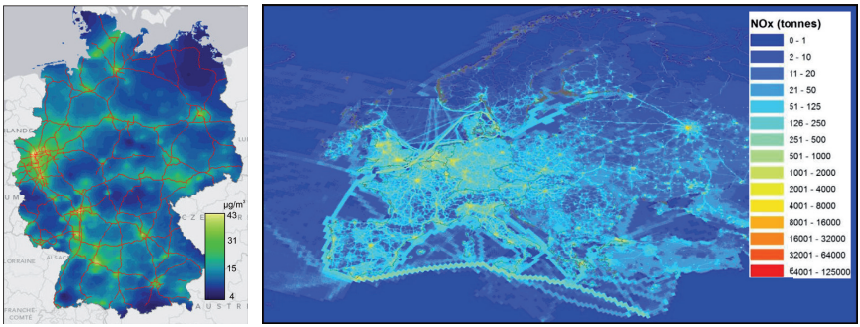


(a) **(b)**

Abb. 1.1.: Relevanz der Abgasnachbehandlung in Nutzfahrzeugen mit Dieselmotor: (a) Vergleich der Effizienz versch. Antriebskonzepte unter Berücksichtigung verschiedener Fahrprofile (nach [10]), (b) Entwicklung der Grenzwerte für Abgasemissionen aus Diesel-Nutzfahrzeugen (nach [11])

Problematisch ist zudem, dass die Testzyklen, mit denen aktuell die Einhaltung der Grenzwerte überprüft werden, nicht die realistische Schadstoffemission wiedergeben, so dass im realen Betrieb oftmals drastisch höhere Emissionen gefunden werden [21]. Die hohe Stickoxid-Emission durch Nutzfahrzeuge lässt sich gut in der Abbildung 1.2 erkennen. In Abbildung 1.2a ist die NO_2-Belastung in Deutschland (Jahresmittelwert 2012) dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Belastung vor Allem entlang von Fernstraßen und in verkehrsreichen Ballungszentren erhöht ist. Zusätzlich fällt der Nord-Ostsee-Kanal als hochbelastete Region auf. Auch bei Betrachtung von Gesamteuropa (siehe Abbildung 1.2b) sind Ballungszentren, Fernstraßen und insbesondere Schifffahrtswege als hochbelastete Regionen erkennbar. Gerade für Schiffe und andere nicht straßengebundene Transportfahrzeuge (Flugzeuge, Züge, Baumaschinen) wurden Emissionsgrenzwerte erst deutlich später als bei straßengebundenen Fahrzeugen eingeführt und zudem mit weniger drastischen Beschränkungen versehen [22–24].

Zur weiteren Verminderung der Stickoxid-Emissionen bzw. Einhaltung der bestehenden Gesetzgebung stehen der Automobilindustrie primäre, innermotorische sowie sekundäre, abgasreinigende Maßnahmen zur Verfügung (siehe auch Kapitel 2.1.5). Seit Einführung der Euro IV Norm im Jahr 2005 reichen innermotorische Maßnahmen alleine nicht mehr zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte aus, so dass Konzepte zur Abgasnachbehandlung neue Relevanz bekommen haben. Eines der meistgenutzten Konzepte zur Verringerung der Stickoxid-Emissionen in Dieselnutzfahr-



(a) (b)

Abb. 1.2.: Karten zur NO_x-Belastung: (a) NO_2-Belastung in Deutschland (Jahresmittelwert 2012)[19], (b) NO_x-Belastung in Europa (Gesamtemission 2005)[20]

zeugen ist die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (SCR-Katalyse). Dieses Verfahren wird vor allem zur Entstickung von Abgasen aus stationären Quellen und auch von Abgasen aus Mager- bzw. Dieselmotoren angewendet [25–27]

Die SCR-Reaktion ist eine, für die hetereogene Katalyse, typische Modellreaktion von großem akademischen und industriellen Interesse. Allgemein ist es für die Untersuchung von heterogen katalysierten Reaktionen von entscheidender Bedeutung nicht nur die zeitliche Veränderung der Konzentrationen von Reaktanden und Reaktionsprodukten zu betrachten, sondern detaillierte, räumlich und zeitlich aufgelöste Informationen über adsorbierte Spezies, Reaktionsintermediate und den Zustand des Katalysators selbst zu betrachten. Zu diesem Zweck wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Methoden zur *in situ*- bzw. *in operando*-Analytik entwickelt [28–32]. Auch für die SCR-Reaktion wurden mehrere *in situ*- bzw. *in operando*-Techniken zur Reaktionsbeobachtung untersucht [33]. Als Methoden hierfür kommen an zeolithischen Materialien zum Beispiel Röntgenabsorptionspektroskopie-Methoden wie XANES (X-ray absorption near edge structure) oder EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) [34–36], aber auch einfacher zugängliche Methoden wie Mössbauer-Spektroskopie [37, 38] oder Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (EPR) [39–41] in Frage. Zusätzlich zu diesen Methoden, bei denen hauptsächlich die Veränderung des Zustandes des Katalysatormaterials betrachtet wird, können, oft auch in Kombination zu den vorgenannten Methoden, Spektroskopietechniken angewendet werden,

die zusätzlich adsorbierte Spezies und Reaktionsintermediate zeigen. Hierzu zählen UV/VIS-Spektroskopie in diffuser Reflektion (DRS) [36, 39, 40] oder Infrarot-Spektroskopie [38, 42–45] oft auch in diffuser Reflektion (DRIFTS) [46–51].
Neben der Möglichkeit mittels *in situ*-Techniken Reaktionsmechanismen aufzuklären, gibt es seit wenigen Jahren vielversprechende Ansätze Katalysatormaterialien selber als Sensoren in *in situ*-Techniken zu nutzen [52–56]. Hierbei wird die Veränderung einer oder mehrerer beobachtbarer Eigenschaften (lokal oder integral) des Katalysators genutzt, um notwendige Informationen zur technischen Steuerung des Prozesses zu erlangen. Die DeNO$_x$-SCR-Katalyse ist hierfür ein interessanter Modellprozess, da für eine effiziente Betriebsweise eines Motors eine gute stöchiometrische Kontrolle nötig ist [57], die nach aktuellem Stand der Technik nur durch einen hohen Messaufwand und aufwändige Modellierung realisiert werden kann [58–64]. Als vielversprechender Ansatz hierfür gilt die Betrachtung der Veränderung der dielektrischen Eigenschaften des Katalysators während der SCR-Katalyse über Hochfrequenzmessungen [65, 66] oder mittels Impedanzspektroskopie (IS) [67].

Vor diesem Hintergrund ist die Thematik der vorliegende Arbeit angesiedelt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einsatz der IS zur *in situ*-Reaktionsbetrachtung der DeNO$_x$-SCR detailliert untersucht werden.
Ausgehend von früheren Arbeiten zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung an zeolithischen Sensormaterialien (siehe Kapitel 2.4.1.2) sollte zunächst über temperaturabhängige Messungen (siehe Kapitel 4.1.3) untersucht werden, ob sich die katalytische Konversion von Ammoniak in der SCR-Reaktion mittels IS erfassen lässt.
Zeitabhängige Messungen (siehe Kapitel 4.1.4) sowie Messungen mit kombinierter Impedanz- und DRIFT-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.1.5) sollten zur kinetischen Untersuchung sowie der Verknüpfung der impedanzspektroskopischen Messungen mit molekularen Prozessen dienen. Dazu sollte ein geeigneter Messaufbau realisiert werden.

In Ergänzung zu den zeolithischen Materialien sollten weitere verwandte Materialien für den Einsatz zur *in situ*-Reaktionsbetrachtung der DeNO$_x$-SCR untersucht werden.
Zum einen eine poröse Zirconium-Phosphat-basierte Heterostruktur (PPH). Dieses hybride Material aus aziden, schichtartigen Zirconium(IV)phosphaten verknüpft mit porösen Silikastrukturen

(siehe Kapitel 4.2.6) sollte aufgrund der mit Zeolithen vergleichbaren Azidität und Porösität betracht werden. Zum anderen Ammoniumparawolframat Tetrahydrat (APT-4) als kompaktes, Material, welches bei höheren Temperaturen Ammoniak unter Strukturverlust freisetzt. Dieses sollte mit porösen, Ammoniak-speichernden Materialien verglichen werden (siehe Kapitel 4.3.4).

Neben der *in situ*-Reaktionsbetrachtung der $DeNO_x$-SCR mittels IS sollte für die Ammoniakkonzentrationsmessung mit Zeolithen eine neuartige, faseroptische Messmethode erprobt und mit der IS-basierten verglichen werden (siehe Kapitel 4.1.6).
Das Verfahren der Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels IS sollte ebenfalls auf das Material PPH übertragen werden (siehe Kapitel 4.2.5).
Für APT-4 sollte zusätzlich überprüft werden, ob die IS als *in situ*-Methode zur Beobachtung der thermischen Zersetzung von APT-4 und zur Beobachtung der Bildung und Mobilität von Sauerstoff-Leerstellen in Wolframoxiden und -suboxiden genutzt werden kann (siehe Kapitel 4.3.3).

2. Grundlagen

2.1. Selektive katalytische Reduktion zur Verminderung der Stickoxid-Emissionen

In Kapitel 1 wurde bereits die große Umweltrelevanz der Stickoxide gezeigt. Wie dort schon erläutert, bilden Emissionen von dieselbetriebenen Nutzfahrzeugen eine der größten Quellen. Abgas aus Dieselmotoren enthält typischerweise <0,2 % Schadstoffe in Form von CO, NO_x, HC und PM. In Abbildung 2.1 ist eine beispielhafte Zusammensetzung von modernem Dieselabgas ge-

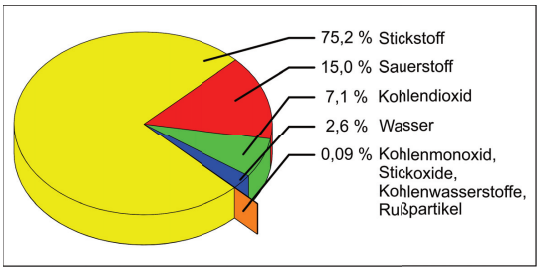


Abb. 2.1.: Beispielhafte Zusammensetzung von modernem Dieselabgas in Gewichtsprozent (nach [7])

zeigt. Die genaue Zusammensetzung kann je nach Motorsystem beträchtlich schwanken [7, 12]. Den wesentlichen Anteil bildet immer Stickstoff mit Konzentrationen über 70 %, gefolgt von Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser mit Konzentrationen, die jeweils zwischen <5 % bis 15 % schwanken können. Bei der Verwendung von modernen Kraftstoffen und Schmiermitteln, die Schwefelkonzentrationen von unter 10 ppm enthalten, treten Schwefeldioxid und Schwefelsäure nur noch in geringen Mengen auf [7, 18].

Insbesondere für Motoren mit magerer Betriebsweise, d.h. einer Verbrennungsluftzahl $\lambda > 1$, stellt die hohe Konzentration an Stickoxiden im Abgas ein Problem dar. Während diese Motorfahrweise

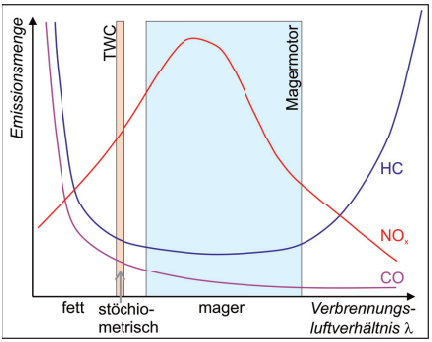


Abb. 2.2.: Abhängigkeit der Emissionsmenge von Abgaskomponenten von der Luftzahl λ (nach [68, 69])

zu geringen Konzentrationen an emittiertem CO und HC führt, begünstigt sie die NO_x-Bildung, was zu einer höheren Stickoxid-Konzentration im Abgas führt (siehe Abbildung 2.2). Zusätzlich ist der Dreiwege-Katalysator (TWC), seit den 1970er Jahren in Ottomotoren sehr erfolgreich zur Verminderung der Stickoxidemissionen eingesetzt wird auf einen Einsatzbereich nahe dem stöchiometrischem Verbrennungsgasgemisch limitiert [70–73]. Daher kann bei Motoren mit Sauerstoffüberschuß im Verbrennungsgasgemisch, zu denen auch der Dieselmotor gehört, der TWC nicht eingesetzt werden [74, 75].

Eines der wichtigsten heute angewandten Konzepte zur Verminderung der Stickoxide im Abgas ($DeNO_x$-Verfahren) ist die SCR-Katalyse mit Ammoniak. Dieses Verfahren wurde zunächst für die Anwendung in stationären Anlagen mit hoher Stickoxid-Emission, aufgrund der in den 1970er Jahren in Japan und Deutschland verschärften Abgasgesetzgebung, entwickelt und ist seit 1980 im kommerziellen Einsatz [25, 26, 75, 76]. Seit Anfang der 2000er Jahre werden, ebenfalls aufgrund veränderter Emissionsgrenzwerte, auch in mobilen Anwendungen SCR-Systeme verwendet [16, 27] und seit 2010 ist der überwiegende Teil der in der EU und den USA neuzugelassenen Nutzfahrzeuge mit SCR-Systemen ausgestattet um die entsprechenden Abgasnormen zu erfüllen [77]. Einen kurzen Überblick über alternative $DeNO_x$-Konzepte gibt Kapitel 2.1.5.

2.1.1. Ammoniak-SCR-Reaktion

Stickoxide entstehen im Dieselmotor im Wesentlichen durch Oxidation von Luftstickstoff während des Verbrennungsvorgangs über die Zeldovich-Kettenreaktion [4, 78]. Diese werden in der SCR-Reaktion über geeignete Katalysatoren (siehe Kapitel 2.1.2) mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reduziert. Diese Reaktion kann über verschiedene Reaktionspfade, abhängig von der Gaszusammensetzung und dem Katalysatormaterial ablaufen. Die wichtigsten Reaktionen, die als SCR-Reaktion zusammengefasst werden, sind in den Reaktionen 2.1-2.4 aufgeführt [77]. Die angegebenen Reaktionsenthalpien beziehen sich auf ein Mol NH_3 [79]. Alle diese Reaktionen laufen grundsätzlich auch ohne Katalysator ab, jedoch sind hierfür Temperaturen deutlich über 800 °C nötig [75].

$$4\,NH_3 + 4\,NO + O_2 \longrightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O \qquad \Delta_R H^{\ominus} = -407\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \quad (\mathrm{R}\ 2.1)$$

$$2\,NH_3 + NO + NO_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 3\,H_2O \qquad \Delta_R H^{\ominus} = -378\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \quad (\mathrm{R}\ 2.2)$$

$$4\,NH_3 + 6\,NO \longrightarrow 5\,N_2 + 6\,H_2O \qquad \Delta_R H^{\ominus} = -303\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \quad (\mathrm{R}\ 2.3)$$

$$8\,NH_3 + 6\,NO_2 \longrightarrow 7\,N_2 + 12\,H_2O \qquad \Delta_R H^{\ominus} = -341\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \quad (\mathrm{R}\ 2.4)$$

Da das typische Verbrennungsgasgemisch eines Dieselmotors etwa 80 % bis 90 % an NO und dementsprechend wenig NO_2 enthält, wird die Reaktion 2.1 als *Standard SCR*-Reaktion bezeichnet. Die Reaktion 2.3 verläuft auch in Abwesenheit von Sauerstoff, ist aber deutlich langsamer als die *Standard SCR*-Reaktion und spielt daher in der Dieselabgasnachbehandlung kaum eine Rolle.

Die Reaktion 2.2 verläuft sehr viel schneller, als die *Standard SCR*-Reaktion und wird daher auch als *Fast SCR*-Reaktion bezeichnet. Sie erfordert jedoch ein äquimolares Verhältnis von NO zu NO_2 [80]. Um dieses zu erreichen, werden die in Dieselmotoren verwendeten Oxidationskatalysatoren (DOC), die in erster Linie zur Verminderung der Kohlenmonoxid-, Kohlenwasserstoff- und teilweise auch Rußpartikel-Emission dienen, auf eine verbesserte Oxidation von NO zu NO_2 hin optimiert [25, 81–83]. Die Reaktion 2.4 verläuft wiederum deutlich langsamer.

Bei allen diesen Reaktionen ist es wichtig, dass die ideale Stöchiometrie möglichst genau eingehalten wird, da ansonsten ungewollte Nebenreaktionen auftreten. Als wichtigste Nebenreaktionen sind hier die Folgenden zu nennen [16, 84].

$$4\,NH_3 + 4\,NO + 3\,O_2 \longrightarrow 4\,N_2O + 6\,H_2O \qquad \Delta_R H^{\ominus} = -268\,kJ\,mol^{-1} \quad (R\ 2.5)$$

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O \qquad \Delta_R H^{\ominus} = -312\,kJ\,mol^{-1} \quad (R\ 2.6)$$

$$2\,NH_3 + 2\,NO_2 \longrightarrow NH_4NO_3 + N_2 + H_2O \qquad \Delta_R H^{\ominus} = -291\,kJ\,mol^{-1} \quad (R\ 2.7)$$

Die Reaktionen 2.5 und 2.6 treten dabei vor allem im hohen Temperaturbereich ($>$400 °C), Reaktion 2.7 im niedrigen Temperaturbereich ($<$200 °C) auf. In Reaktion 2.5 entsteht das unerwünschte Distickstoffmonoxid N_2O (Lachgas), das ein Treibhausgas mit hoher Klimarelevanz und extrem hoher Atmosphärenverweilzeit ist [85]. Die in den Reaktionen 2.5-2.7 angegebenen Reaktionsenthalpien beziehen sich auf ein Mol NH_3 [79].
Eine weitere Komplikation durch schlecht eingestellte Stöchiometrie stellt der Ammoniakschlupf dar. Wird zu viel Ammoniak in den Katalysator dosiert, kann dieser durchbrechen und im austretenden Abgas enthalten sein. Es existiert zur Zeit kein Grenzwert für Ammoniak-Emissionen bei Kraftfahrzeugen. Das Umweltbundesamt (UBA) regt jedoch für die Zukunft einen Grenzwert von unter 15 ppm an, was im Bereich der Geruchsschwelle von Ammoniak liegt [75]. Um einen ungewollten Ammoniakschlupf zu verhindern, setzt man Oxidationskatalysatoren als Sperrkatalysatoren ein, die Ammoniak nach Reaktion 2.6 oxidieren, hierbei aber nachteilig in Hinsicht auf die Verminderung der Stickoxidemissionen sind.

2.1.2. Katalysatormaterialien

Als Katalysatormaterialien für die SCR-Reaktion in Abgasen von Magermotoren eignen sich grundsätzlich drei Klassen von Katalysatormaterialien: (i) Edelmetallhaltige Katalysatoren auf Titandioxid-Trägern, (ii) Oxide bzw. Mischoxide und (iii) Zeolithe [2, 4, 18]. Da man bemüht ist den Einsatz von edelmetallhaltigen Katalysatoren aufgrund der hohen Kosten [86] auch in allen anderen automobilen Einsatzbereichen zu reduzieren, findet man im kommerziellen Einsatz nur die beiden letztgenannten Materialklassen.

Bei den Mischoxiden haben sich besonders Mischoxide des Vanadiums und Wolframs auf Titandioxid-Trägern als gute Katalysatormaterialien erwiesen. Diese Katalysatoren, mit der generellen Zusammensetzung $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, sind seit Einführung der SCR-Reaktion zur Verminderung der Stickoxide die meist genutzten Katalysatoren [18, 74, 77, 87, 88]. Neben diesen wurden auch weitere oxidische Materialien für den Einsatz vorgeschlagen, so z.B. Molybdänoxid (auch in Kombination mit Vanadiumoxid), Ceroxid, Zirkonoxid, Eisenoxide und Kupferoxide [87, 89–92]. Trotz ihres kommerziellen Einsatzes haben Vanadium-basierte Mischoxide Nachteile, insbesondere sind dies eine mäßige Tieftemperaturaktivität, eine schlechte Selektivität bei Temperaturen oberhalb von 550 °C, sowie eine hohe Toxizität von flüchtigen Vanadiumspezies, die bei sehr hohen Temperaturen über 650 °C auftreten können [87, 93]. Die Tieftemperaturaktivität ist jedoch für reale Prozesse sehr wichtig. Zum einen um auch während der Kaltphase kurz nach Motorstart bereits eine ausreichende Stickoxidemissions-Verminderung zu garantieren. Zum anderen, da bei modernen Motoren durch verbesserte Verbrennungsprozesse eine verminderte Abgastemperatur auftritt. Die fehlende Selektivität und damit einhergehende Bildung von N_2O, sowie die Bildung toxischer Vandiumspezies spielen insbesondere in der Kombination mit NO_x-Speicherkatalysatoren (siehe Kapitel 2.1.5) eine große Rolle, da dort in der fetten Regenerationsphase kurzzeitig Temperaturen von über 800 °C auftreten.

Seit Anfang der 2000er Jahre befinden sich, als Alternative zu den Vanadium-basierten Mischoxiden, verschiedene übergangsmetallbeladene Zeolithe im kommerziellen Einsatz [87, 93]. Als besonders geeignete Übergangsmetall-Beladungen haben sich Eisen und Kupfer, aber auch Mangan, Cer und andere erwiesen [69, 90, 94–96]. Grundsätzlich zeigen auch H-Form Zeolithe eine Aktivität in der SCR-Reaktion, jedoch verläuft diese hier langsam und zeigt erst bei höheren Temperaturen relevante Aktivitäten [44, 97–100]. Weitere Details hierzu sind im Kapitel 2.1.3 zu finden.
Nicht alle Zeolithstrukturen (siehe Kapitel 2.4) zeigen eine ausreichende Selektivität, bzw. ausreichende Temperaturstabilität unter den harschen Bedingungen, die im Abgasstrom herrschen. Geeignet sind vor Allem eng- und mittelporige Strukturen wie MOR, MFI, *BEA, FER oder CHA [93, 101–104]. Im industriellen Einsatz finden sich überwiegend Zeolithe in der MFI Struktur, insbesondere ZSM-5 mit niedrigen bis mittleren Modulen [68, 105, 106].

Die Eigenschaften der ausgetauschten Zeolithe hängen nicht nur von Zeolith-Struktur, Art und Konzentration des Übergangsmetalls, sondern auch im wesentlichen Maße von der Verteilung und somit der lokalen Struktur der Metall-Zentren ab (siehe Abbildung 2.3). So kann beispielsweise Eisen innerhalb der Zeolithstruktur durch isomorphe Substitution von Silizium oder Aluminium

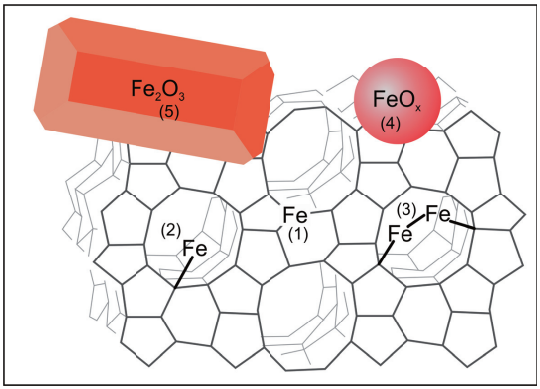


Abb. 2.3.: Schematische Darstellung verschiedener Eisenverteilungen bzw. -agglomerationsgrade im Zeolithen ZSM-5: (1) auf T-Platz, (2) mononuklear, (3) oligonuklear, (4) Oxid-Nanopartikel, (5) Eisen(III)oxid-Partikel (nach [107, 108])

(T-Platz, siehe Kapitel 2.4) vorkommen, als isoliertes Eisenion auf einem Kationen-Platz an einem Brønsted-Zentrum gebunden oder als oligonuklearer Eisenkomplex bzw. -cluster (n = 2-8) an benachbarten Brønsted-Zentren gebunden sein. Des Weiteren können, besonders an der Zeolith-Oberfläche, gemischt-valente Eisenoxid-Nanopartikel oder größere Eisen(III)oxid-Partikel vorliegen [35, 39, 107, 109–115]. In der Literatur herrscht Einigkeit darüber, dass Eisen auf T-Plätzen, sowie große Eisen(III)oxid-Partikel weitgehend unbeteiligt sind an den katalytischen Prozessen der SCR-Reaktion.

Trotz dieser verschiedenen Metall-Zentren, die sich auch verschieden auf die katalytische Aktivität auswirken, lässt sich generell sagen, dass Kupfer-beladene Zeolithe eine bessere Tieftemperaturaktivität aufweisen, aber bei hohen Temperaturen Aktivität und Selektivität einbüßen, während Eisen-ausgetauschte Zeolithe über einen weiten Temperaturbereich gute katalytische Aktivität aufweisen [16, 77, 87, 116, 117].

Neben Zeolithen wurden auch andere poröse Materialien als Katalysatoren für die SCR-Reaktion untersucht. So zum Beispiel mesoporöse Silika-Strukturen, die mit Kupfer- oder Eisen-Ionen funktionalisiert sind [118], nanostrukturierte Oxide [89], Kupfer-modifizierte poröse Phosphat-basierte Heterostrukturen [119] oder nanoporöse Silzium-Alumiunium-Phosphate (SAPOs) [120–122]. Trotz vielversprechender Ergebnisse hat noch keines dieser Materialien den Einzug in die kommerzielle Anwendung gefunden.
In jüngster Zeit geht man dazu über technische Katalysatoren nicht mehr nur aus einem Material aufzubauen. Es werden aktuell sowohl Kombinationen von verschiedenen Zeolithen mit unterschiedlicher Struktur und Metallbeladung, aber auch eine Kombination von Vanadium-basierten und zeolithischen Katalysatoren diskutiert bzw. erprobt [77, 116, 123–126].

2.1.3. Reaktionsmechanismus an Zeolithen

Für die SCR-Katalyse an Zeolithen gibt es in der Literatur keinen einheitlich, allgemeingültigen Reaktionsmechanismus. Vielmehr kann die SCR-Reaktion zum einen, je nach Gaszusammensetzung (vergleiche Kapitel 2.1.1), aber auch je nach Art und Zusammensetzung des zeolithischen Katalysators (Anzahl/Art der Säure-Zentren, Metallbeladung) über eine Vielzahl an möglichen Reaktionspfaden ablaufen [93, 127–131]. Weitgehende Einigkeit herrscht darüber, dass für die Reaktion zwischen adsorbierten Ammoniak und ebenfalls adsorbierten NO-Spezies verläuft (siehe Abbildung 2.4). Die Bildung von $NH_4^+ - NO_x$-Adsorbaten wird oft, aber nicht immer formuliert, ebenfalls ist in der Literatur nicht abschließend geklärt, ob zwei benachbarte adsorbierte Ammoniak-Moleküle vorliegen müssen [133, 134].

Ein entscheidender Schritt für die SCR-Katalyse ist die katalytische Oxidation von NO (siehe Abbildung 2.4) [117, 135–138]. In metallbeladenen Zeolithen findet diese an den Metallzentren statt. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet in diesem Falle entweder die Oxidation von NO zu NO_2, die relativ langsame Desorption des gebildeten NO_2 oder die Re-Oxidation des in dieser Reaktion reduzierten Metalls [34, 35, 39, 46, 93, 117, 132, 133, 139–144]. Auch die Bildung verschiedener Nitrat-Intermediate wird eingehend diskutiert [79, 98, 128, 134, 145].
In Abwesenheit von Metallzentren kann diese Oxidation auch durch die Brønsted-Zentren von H-Form Zeolithen katalysiert werden. Dort verläuft sie jedoch langsamer und die gleichzeitige

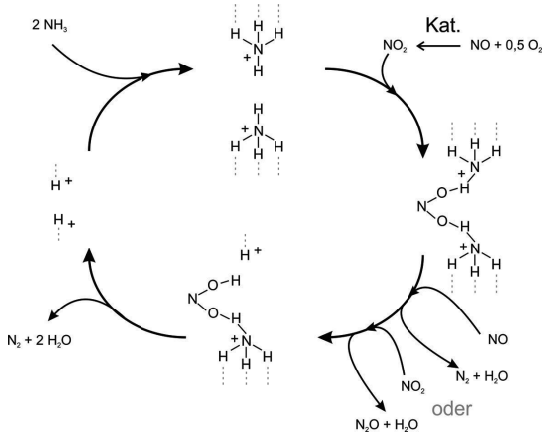


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung des grundlegenden Mechanismus der SCR-Reaktion an Zeolithen (nach [44, 132])

Adsorption von Ammoniak inhibiert die NO-Oxidation [44, 98, 123, 129, 133, 146–149]. Entsprechend kann auch keine einheitliche Reaktionsordnung in der Literatur gefunden werden, für die Gesamtreaktion wird allerdings oft eine Reaktion 1. Ordnung diskutiert [93, 129, 130, 133, 143, 150–152]). Da die Teilreaktion mit adsorbierten Ammoniak nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, kann hier eine von eins verschiedene Reaktionsordnung vorliegen. In Bezug auf Ammoniak kann zumeist eine Reaktion annähernd 0. Ordnung gefunden werden [93, 133, 140, 148, 150, 153].

2.1.4. Technische Umsetzung eines SCR-Katalysatorsystems

In mobilen Anwendungen findet man SCR-Katalysatorsysteme häufig in mittleren oder großen Nutzfahrzeugen. Dies ist auf den hohen Platzbedarf des Systems zurückzuführen, der rund 20mal höher ist, als der eines klassischen TWC [75]. Einen Großteil dieses Raumbedarfs macht das Reduktionsmittelspeicher- und -zuführ-System aus. Aufgrund der hohen Korrosivität und Toxizität wird kein reiner Ammoniak im Fahrzeug mitgeführt, sondern eine wässrige Harnstoff-Lösung (AdBlue®, in Nordamerika: diesel exhaust fluid, DEF) [25, 154–157]. Diese enthält etwa 30 % Harnstoff, der im Abgasstrom *in situ* durch eine Pyrolyse zu Ammoniak und Isocyansäure zerfällt

(siehe Reaktion 2.8). Die Isocyansäure setzt in einer folgenden Hydrolyse weiteren Ammoniak frei (siehe Reaktion 2.9) [158–160].

$$(NH_2)_2CO \xrightarrow{\Delta T} NH_3 + HNCO \quad \text{(R 2.8)}$$

$$HNCO + H_2O \longrightarrow NH_3 + CO_2 \quad \text{(R 2.9)}$$

Der Verbrauch dieser Harnstoff-Lösung liegt bei etwa 4 % bis 5 % des Kraftstoffverbrauchs [75]. In Abbildung 2.5 sind schematisch die wesentlichen Bestandteile eines SCR-Katalysatorsystems

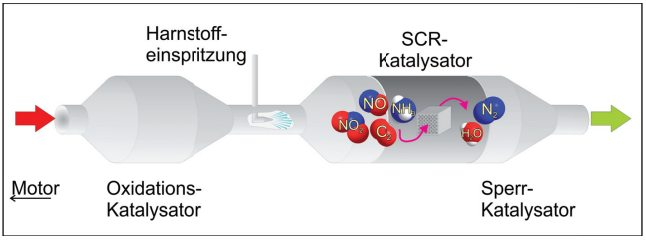


Abb. 2.5.: Schematischer Aufbau eines SCR-Katalysatorsystems

dargestellt. Andere Baugruppen, die in heutigen Abgasnachbehadlungskonzepten teils unerlässlich, aber für die Funktionsweise des SCR-System unerheblich sind (beispielsweise der Dieselpartikelfilter, DPF), sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Das Abgasgemisch kommt von links aus dem Verbrennungsraum des Motors (Rohabgas) und passiert zunächst einen DOC. Hier wird ein Teil des im Abgas vorhandenen NO zu NO_2 oxidiert um die Stöchiometrie der SCR-Reaktion zu verbessern (siehe Kapitel 2.1.1). Anschließend wird die Harnstofflösung zudosiert. An dieser Stelle des Abgasstranges sind oftmals zusätzlich sogenannte Mixer installiert, die zum einen die Durchmischung des Abgases mit Ammoniak verbessern, zusätzlich aber mit Katalysatoren beschichtet sind, um, besonders bei kalten Abgasen, die Pyrolyse- und Hydrolyse-Reaktion zu verbessern [7]. Es folgt der eigentliche SCR-Katalysator, in dem die Stickoxide reduziert werden. Bevor das nun gereinigte Abgas den Abgasstrang verlässt, passiert es einen Sperrkatalysator, in dem ein unerwünschter Ammoniak-Schlupf durch Oxidation abgefangen wird.

2.1.5. Alternative Konzepte

Neben der hier behandelten SCR-Katalyse mit Ammoniak werden auch weitere Konzepte zur Verringerung der Stickoxid-Emissionen eingesetzt oder ein Einsatz diskutiert. Auf die wichtigsten soll hier kurz eingegangen werden. Ein Überblick über alternative Konzepte findet sich in der Literatur [2, 7, 16, 18, 27, 77, 82, 83, 88, 161].
Vor Einführung der Euro IV Norm im Jahr 2005 wurden zumeist innermotorische Maßnahmen, wie Veränderung der Verweilzeit, Veränderung der Einspritzung und des Brennraumes, sowie die Abgasrückführung eingesetzt. Diese Maßnahmen alleine reichen jedoch nicht aus um die strengeren Grenzwerte ab Euro V zu erfüllen.
Eine häufig anzutreffende Alternative sind die NO_x-Speicher-Katalysatoren (NSK, oder lean NO_x trap, LNT). Hier werden die Stickoxide während des normalen, mageren Motorbetriebs an einem Katalysator gespeichert und in regelmäßigen, kurzen, fetten Betriebsphasen reduziert.
Als weitere Alternative werden andere Reduktionsmittel eingesetzt. Hierbei hat nur der Einsatz von unverbrannten Kohlenwasserstoffen technische Relevanz. Versuche mit Wasserstoff oder anderen stickstofffreien Reduktionsmitteln führten nicht zur kommerziellen Anwendung. Auch andere Ammoniak-Quellen, vor Allem auf Basis von Feststoffen, werden intensiv untersucht.

Insbesondere Kombinationen von verschiedenen Konzepten versprechen für die Zukunft hohes Potential zur effizienteren Verminderung der Stickoxid-Emissionen. Ein Beispiel ist die Kombination der NSK-Technologie mit SCR-Katalysatoren, bei der am NSK *in situ* Ammoniak gebildet wird, der im darauffolgenden SCR-Katalysator mit im Abgas verbliebenen Stickoxiden reagiert [162–165].

2.2. Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie (IS) lassen sich frequenzabhängige elektrische Eigenschaften, wie sie in realen Elektroden-Proben-Systemen gewöhnlich vorliegen, untersuchen.
Im folgenden Kapitel werden die mathematischen und physikalischen Grundlagen der IS, sofern sie für das Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind, zusammengefasst. Detaillierte Beschreibungen und Anwendungen können der weiterführenden Literatur entnommen werden [166–176].

2.2.1. Grundlagen

Im Gegensatz zu klassischen elektrischen Charakterisierungsmethoden, arbeitet die IS mit sinusförmiger Wechselspannung, deren Frequenz über einen weiten Bereich variiert. Die IS ist eine Relaxationsmethode und beschreibt damit die zeitliche Dynamik einer Anregung und der zugehörigen Antwort des Systems. Das zu untersuchende Elektroden-Probe-System, welches sich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, wird zunächst von außen gestört (*Anregung*). Im Falle der IS geschieht dies durch ein elektrisches Wechselfeld bzw. Wechselspannung. Das System reagiert mit einem phasenverschobenen Strom (*Antwort*) und kehrt damit in den Gleichgewichtszustand zurück (siehe Abbildung 2.6). Somit ermöglicht die IS eine zerstörungsfreie Charakterisierung.
Im folgenden Kapitel wird das Elektroden-Probe-System vereinfacht als Plattenkondensator mit planparallelen Elektroden, zwischen denen sich ein Dielektrikum befindet, behandelt.

Das Ohmsche Gesetzt gilt nur in Gleichstromkreisen bzw. Wechselstromkreisen, in denen ausschließlich ideale Widerstände vorkommen. Sind in einem Wechselstromkreis Induktivitäten (Spulen) und Kapazitäten (Kondensatoren) vorhanden, besitzt das System einen frequenzabhängigen Widerstand. Die Beschreibung eines solchen Schaltkreises erfolgt unter Einbeziehung der Phasenverschiebung φ. Es ergeben sich, in der Eulerschen Darstellung der komplexen Größen:

$$U^*(\omega, t) = U_0 e^{j\omega t} \tag{2.1}$$

$$I^*(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t - \varphi)} \tag{2.2}$$

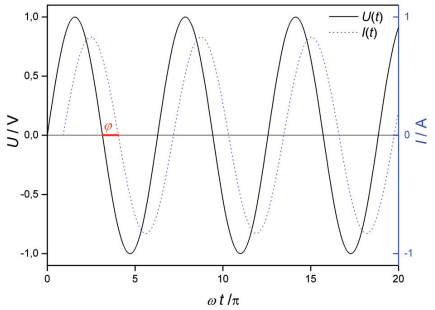


Abb. 2.6.: Strom-Spannungs-Zeitverläufe und Phasenverschiebung

mit $U_0 =$ Amplitude der Spannung, $I_0 =$ Amplitude der Stromstärke und $\omega = 2\pi\nu$ Kreisfrequenz. Die imaginäre Einheit ist durch $j = \sqrt{-1}$ definiert.

Hieraus leitet sich der komplexe Widerstand Z^* (Impedanz) ab:

$$Z^*(\omega) \quad = \quad \frac{U^*(\omega,t)}{I^*(\omega,t)} \quad = \quad \frac{U_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t-\varphi)}} \quad = \quad \frac{U_0}{I_0} e^{j\varphi} \tag{2.3}$$

Diese lässt sich nach

$$Z^*(\omega) \quad = \quad Z'(\omega) + jZ''(\omega) \tag{2.4}$$

in einen Realteil Z' (Resistanz) und einen Imaginärteil Z'' (Reaktanz) zerlegen. Nach Gl. 2.3 lassen sich diese auch in der Eulerschen Darstellung ausdrücken:

$$Z'(\omega) \quad = \quad \frac{U_0}{I_0} \cos\varphi \tag{2.5}$$

$$Z''(\omega) \quad = \quad \frac{U_0}{I_0} j \sin\varphi \tag{2.6}$$

Die Resistanz oder auch Wirkwiderstand ist ein Maß für die elektrische Energie, die vom Elektroden-Probe-System dissipiert wird, während die Reaktanz oder auch Blindwiderstand als Maß für die vom System gespeicherte Energie dient.

Rein formal lässt sich die Impedanz des Elektroden-Probe-Systems in ihre Anteile Ohmscher Widerstand R, Induktivität L und Kapazität C, die durch Parallel- und Reihenschaltung verknüpft

sind, zerlegen. Die Resistanz entspricht hierbei dem Ohmschen Widerstand. Dieser Anteil ist frequenzunabhängig.

$$R = Z' = Z_R = \frac{U_0}{I_0} = \frac{U_R}{I_0} \tag{2.7}$$

Die Induktanz ist der imaginäre induktive Anteil der Reaktanz.

$$Z_L = \frac{U_0}{I_0} = \frac{U_L}{I_0} = j \cdot \omega \cdot L \tag{2.8}$$

Dieser Anteil ist abhängig von der Messfrequenz. Die Spannung eilt hierbei dem Strom um $\frac{\pi}{2}$ voraus.

Der imaginäre kapazitive Anteil der Reaktanz ist die Kapazitanz.

$$Z_C = \frac{U_0}{I_0} = \frac{U_C}{I_0} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \tag{2.9}$$

Dieser Anteil ist ebenfalls frequenzabhängig. Hier eilt der Strom der Spannung um $\frac{\pi}{2}$ voraus.

Bei der IS können grundsätzlich zwei verschiedene Prozesse unterschieden werden. Zum einen eine translatorische Bewegung der Ladungsträger durch das angelegte Feld. Hierbei ist der resultierende Strom gegeben durch:

$$\boldsymbol{i}(\omega) \quad = \quad \sigma(\omega) \cdot \boldsymbol{E} \tag{2.10}$$

Wobei $\boldsymbol{E}$ die Stärke des elektrischen Feldes, σ die Leitfähigkeit und $\boldsymbol{i}$ die Stromdichte darstellt. In diesem Prozess können die Ladungsträger dem elektrischen Wechselfeld folgen, so dass Feld und der durch die Bewegung der Ladungsträger resultierende Strom in Phase sind. Dies entspricht einem idealen elektrischem Leiter, der durch einen Ohmschen Widerstand beschrieben werden kann.

Zum anderen kann das angelegte Feld $\boldsymbol{E}$ zu einem Verschiebungsstrom führen, der durch lokale Ladungsträgerverschiebung entsteht. Hierfür ist die Stromdichte $\boldsymbol{i}$ durch die von Frequenz und Feldstärke abhängigen dielektrischen Verschiebung $\boldsymbol{D}$ gegeben:

$$\boldsymbol{i}(\omega) \quad = \quad \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{D}(\omega)}{dt} \tag{2.11}$$

Wobei $\boldsymbol{D}$ nach

$$\boldsymbol{D} \quad = \quad \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}(\omega) \tag{2.12}$$

als gesamte Ladungsdichte auf den Elektroden definiert ist. Hier steht ε_0 für die Vakuumpermittivität und $\boldsymbol{P}$ für die Polarisierbarkeit des Dielektrikums. Dieses Dielektrikum kann als idealer Kondensator beschrieben werden.
Diese beiden, sich überlagernden Prozesse können in realen Systemen gewöhnlich nicht voneinander getrennt betrachtet werden. Unter Vernachlässigung des induktiven Anteils kann man ein solches Elektroden-Probe-System als paralleles RC-Glied beschreiben. Für dieses findet man einen Relaxationsprozess mit der Relaxationszeit τ.

$$\tau \quad = \quad \nu_{res}^{-1} \quad = \quad R \cdot C \tag{2.13}$$

Die zugehörige Frequenz ν_{res} wird als Resonanzfrequenz des Prozesses bezeichnet. Relaxationszeit bzw. Resonanzfrequenz sind temperaturabhängige, charakteristische Größen, die die Rückkehrzeit des Elektroden-Probe-Systems in den Gleichgewichtszustand beschreiben.

2.2.2. Messgrößen der Impedanzspektroskopie

Durch Verknüpfung der periodischen zeitabhängigen Störung $\boldsymbol{E}(\omega, t)$ bzw. $U(\omega, t)$ (siehe Gl. 2.1) und der resultierenden Systemantwort können neben der Impedanz Z^* weitere Messgrößen wie Admittanz Y^*, Modulus M^* oder Permittivität ε^*, erhalten werden. Eine Zusammenfassung der Zusammenhänge zwischen diesen verwandten Größen liefert Tabelle 2.1.

Tab. 2.1.: Messgrößen der Impedanz

Funktion	Impedanz Z	Admittanz Y	Modulus M	Permittivität ε
Impedanz Z	1	Y^{-1}	$(j\omega C_0)^{-1}M$	$(j\omega C_0)^{-1}\varepsilon^{-1}$
Admittanz Y	Z^{-1}	1	$j\omega C_0 M^{-1}$	$j\omega C_0\varepsilon$
Modulus M	$j\omega C_0 Z$	$j\omega C_0 Y^{-1}$	1	ε^{-1}
Permittivität ε	$(j\omega C_0)^{-1}Z^{-1}$	$(j\omega C_0)^{-1}Y$	M^{-1}	1

Im Detail ergibt sich die Admittanz Y^*, auch als komplexer Leitwert bezeichnet, als Kehrwert der Impedanz Z^* aus

$$Y^* = Y' + jY'' = \frac{I_0}{U_0} = \frac{I^*(\omega,t)}{U^*(\omega,t)} = \frac{1}{Z^*(\omega)} \tag{2.14}$$

Der Realteil der Admittanz Y' wird Konduktanz oder Wirkleitwert, der Imaginärteil Y'' wird Suszeptanz oder Blindleitwert genannt.
Die Admittanz Y^* ist über die Probengeometrie $\frac{d}{A}$ direkt mit der spezifischen Leitfähigkeit σ, bzw. unter Vernachlässigung der Probengeometrie mit dem Leitwert G verknüpft. Daher lässt sich über die Arrheniusbeziehung

$$\ln(Y') \quad \propto \quad \ln(\sigma) = \ln(\frac{\sigma_0}{T}) - \frac{E_a}{RT} \tag{2.15}$$

durch Auftragung von $\ln(Y'T)$ gegen die reziproke Temperatur, aus der resultierenden Steigung mehrerer Messungen, die Aktivierungsenergie E_a des jeweiligen Leitungsprozesses erhalten.
Die Permittivität ε ist durch die dielektrische Verschiebung $\boldsymbol{D}$ und dem elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ gegeben und stellt ein Maß des Ladungsflusses im System dar.

$$\varepsilon^* = \frac{\boldsymbol{D}}{\boldsymbol{E}} \tag{2.16}$$

Der Realteil der Permittivität ε' wird fälschlicherweise oft auch als Dielektrizitätskonstante bezeichnet, der Imaginärteil ε'' als Verlustfaktor.
Der Kehrwert der Permittivität wird als Modulus M^* bezeichnet und dieser ist gegeben durch:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot Z^* \tag{2.17}$$

Wobei sich die Leerkapazität $C_0 = \varepsilon_0 \cdot A \cdot d^{-1}$ des Systems durch Verknüpfung der Vakuumpermittivität ε_0 und der Probengeometrie ergibt.
Aus allen genannten Größen lässt sich das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie als Verlustfaktor $\tan\delta$, gegeben durch den Verlustwinkel $\delta = \frac{\pi}{2} - |\varphi|$, angeben.

$$\tan\delta = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''} = \frac{M''}{M'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \propto \tan\varphi \tag{2.18}$$

In Tabelle 2.2 sind die Beziehungen zwischen der Impedanz und den weiteren wichtigen Messgrößen getrennt nach Real- und Imaginärteil zusammengefasst.

Tab. 2.2.: Beziehungen zwischen Impedanz und verwandten Funktionen, getrennt nach Real- und Imaginärteil

Funktion	Impedanz Z	Admittanz Y	Modulus M
Impedanz Z	1	$Z' = \dfrac{Y'}{Y'^2 + Y''^2}$ $Z'' = \dfrac{-Y''}{Y'^2 + Y''^2}$	$Z' = \dfrac{M''}{\omega C_0}$ $Z'' = \dfrac{-M'}{\omega C_0}$
Admittanz Y	$Y' = \dfrac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}$ $Y'' = \dfrac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2}$	1	$Y' = \dfrac{\omega C_0 M''}{M'^2 + M''^2}$ $Y'' = \dfrac{\omega C_0 M'}{M'^2 + M''^2}$
Modulus M	$M' = -\omega C_0 Z''$ $M'' = \omega C_0 Z'$	$M' = \dfrac{\omega C_0 Y''}{Y'^2 + Y''^2}$ $M'' = \dfrac{\omega C_0 Y'}{Y'^2 + Y''^2}$	1

Eine weitere leicht zugängliche Größe ist der Betrag der Impedanz $|Z|$. Dieser ergibt sich nach:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \tag{2.19}$$

Zur Verdeutlichung der geometrischen Zusammenhänge von Z^*, $|Z|$, Z', Z'' und φ ist in Abbildung 2.7 ist ein beliebiger Zahlenwert für Z^* in der komplexen Ebene dargestellt. Es wird ersichtlich, dass der Betrag der komplexen Impedanz $|Z|$ durch die Entfernung des Messpunktes vom Ursprung gegeben ist und mit der x-Achse den Winkel φ einschließt. Die Resistanz Z' gibt die x-Koordinate, die Reaktanz Z'' die y-Koordinate des Punktes an. Liegt keine Phasenverschiebung vor, ist $\varphi = 0$, der Punkt würde auf der x-Achse liegen, es liegt also kein imaginärer Anteil vor und der Widerstand des Systems entspricht dem Ohmschen Widerstand (vergleiche Gl.2.3).

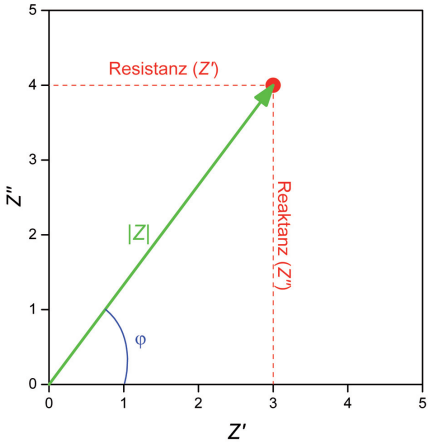


Abb. 2.7.: Zeiger-Diagramm in der komplexen Ebene

2.2.3. Darstellung der Messdaten

Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Impedanz und weiteren Messgrößen erlauben eine Vielzahl von verschiedenen Auftragungen. Da es sich bei den zugänglichen Größen um komplexe Funktionen handelt, lassen sich nur in der dreidimensionalen Darstellung oder in der Kombination von mehreren zweidimensionalen Auftragungen, alle Informationen erfassen. Gewöhnlich wählt man zur Auswertung bzw. Visualisierung der Messdaten zweidimensionale Auftragungen der Daten [177]. In Abbildung 2.8 ist dies beispielhaft gezeigt. In der Abbildung sind verschiedene Auftragungen eines RC-Gliedes mit $R = 100\,\mathrm{M\Omega}$ und $C = 5\,\mathrm{pF}$ dargestellt. Man erkennt, dass es sich bei den zweidimensionalen Auftragungen jeweils um unterschiedliche Projektionen des gleichen dreidimensionalen Zusammenhanges (siehe Abbildung 2.8a) handelt. Im häufig verwendeten Argand-Diagramm (auch Auftragung in der komplexen Ebene oder Ortskurve genannt; siehe Abbildung 2.8c) ergibt sich für das RC-Glied ein Halbkreis im I. Quadranten, der die x-Achse beim Wert $Z' = R$ schneidet. Am Scheitelpunkt des Halbkreises findet sich die Resonanzfrequenz, deren Wert aus dieser Auftragung nicht direkt zugänglich ist. In den Bode-Darstellungen (Abbildungen 2.8b und 2.8d), in denen die Frequenz auf der Abszisse aufgetragen ist, lässt sich diese direkt ablesen. In der Auftragung der Resistanz Z' ist sie am Wendepunkt der Kurve und in der Auftragung Reaktanz Z'' ist sie als Maximum der Kurve ablesbar.

Die in dieser Arbeit genutzten Auftragungen zur Analyse der IS-Daten sind in Abbildung 2.9 an einem RC-Glied mit $R = 5\,\mathrm{M\Omega}$ und $C = 10\,\mathrm{nF}$ dargestellt. Die Resonanzfrequenz des RC-Gliedes von $\nu_{res} = 318\,\mathrm{Hz}$ ist in beiden Diagrammen durch Pfeile markiert. In Abbildung 2.9a sind das Modulus-Spektrum (rote Kurve), d.h. $M"$ gegen $\log \nu$, sowie das Spektrum des Phasenwinkels (blaue Kurve), d.h. φ gegen $\log \nu$, aufgetragen. Für das Modulusspektrum des RC-Gliedes ergibt sich eine Kurve, die an der Resonanzfrequenz ein deutliches Maximum aufweist. Auch für Systeme mit mehreren Relaxationsprozessen sind die jeweiligen Resonanzfrequenzen meist an den zugehörigen lokalen Maxima ablesbar. In realen Systemen ist die Relaxationszeit tem-

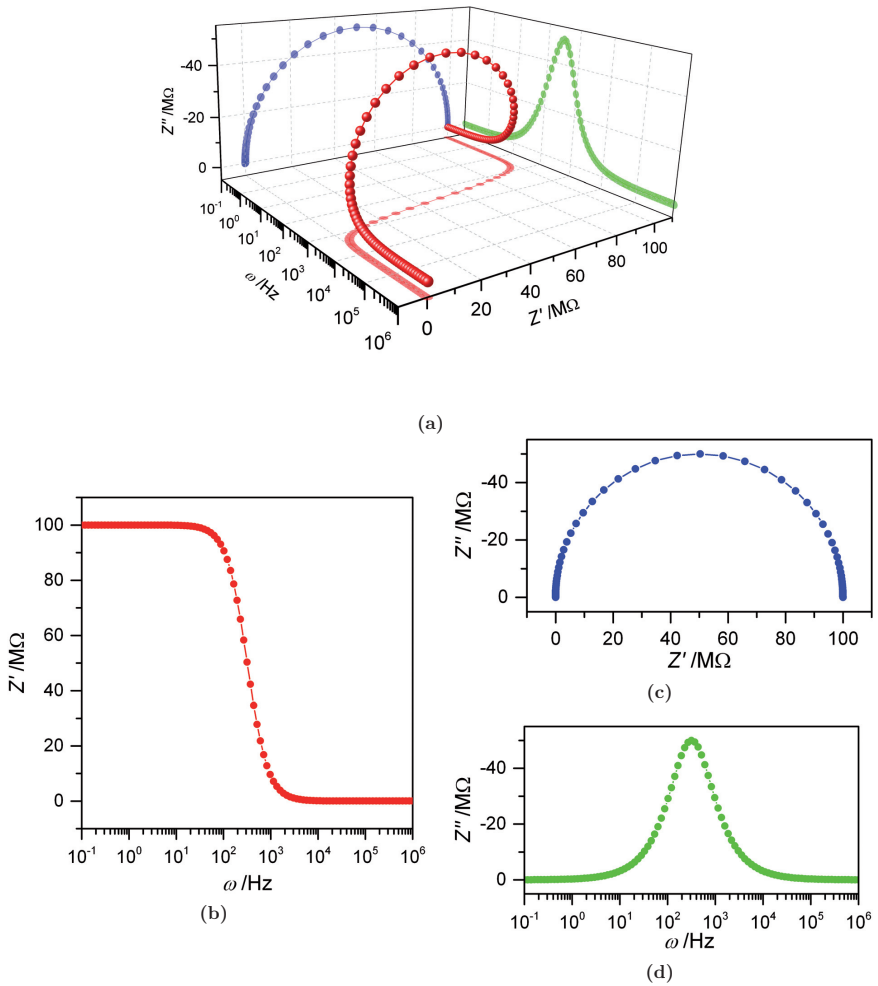


Abb. 2.8.: Verschiedene Auftragungen der Impedanz eines RC-Gliedes mit $R = 100\,\mathrm{M\Omega}$ und $C = 5\,\mathrm{pF}$: (a) 3-dimensionale Darstellung, (b) Bode-Darstellung der Resistanz Z', (c) Argand-Darstellung (Auftragung in der komplexen Ebene), (d) Bode-Darstellung der Reaktanz Z''

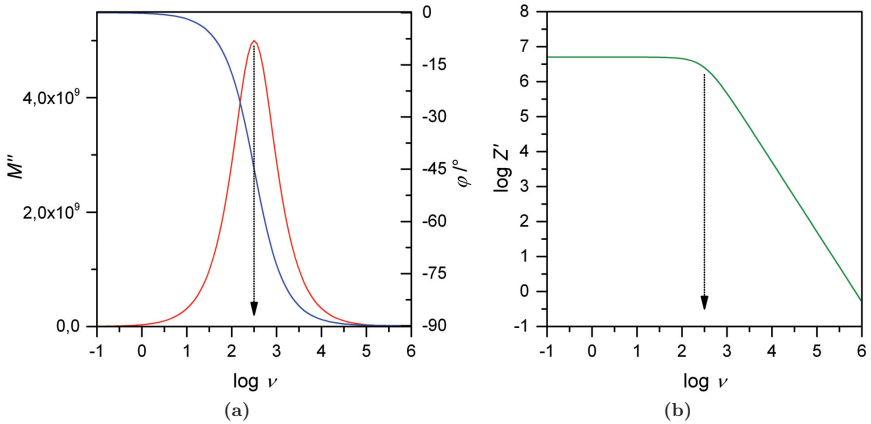


Abb. 2.9.: Häufig verwendete Auftragungen zur Analyse der Messdaten an einem RC-Glied mit $R = 5\,\mathrm{M\Omega}$ und $C = 10\,\mathrm{nF}$: (a) Modulus-Spektrum (rote Kurve) und Spektrum des Phasenwinkels (blaue Kurve), (b) doppelt logarithmische Auftragung der Resistanz. Die Pfeile markieren jeweils die Resonanzfrequenz von $\nu_{res} = 318\,\mathrm{Hz}$

peraturabhängig, wodurch sich das Maximum im Modulus-Spektrum bei temperaturabhängigen Messungen verschiebt. Durch den Zusammenhang

$$Y' \propto \frac{1}{Z'} = \frac{2\pi\nu C_0}{M''} \tag{2.20}$$

kann nach Gl. 2.15 direkt das zugehörige Arrhenius-Diagramm erstellt werden. Weist das Modulusspektrum ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf oder liegt das Maximum sehr nahe an einer der Grenzen des Messbereichs, kann das Spektrum des Phasenwinkels oftmals besser ausgewertet werden. Die Resonanzfrequenz kann in dieser Auftragung im Wendepunkt der sigmoidalen Kurve gefunden werden. Auch hier kann durch den Zusammenhang

$$Y' \propto \frac{1}{Z'} = \frac{1}{|Z| \cdot \cos\varphi} \tag{2.21}$$

analog zum Modulus-Spektrum das Arrhenius-Diagramm erstellt werden. In realen Systemen können die durch Modulus-Spektrum und Phasenwinkel bestimmten Resonanzfrequenzen leicht

differieren. Die kann durch die Relaxationszeit-Verteilung erklärt werden, die im realen System keine ideale Debye-Verteilung aufweist. Dies führt zu einer Überrepräsentation der hohen Frequenzen im Modulus-Plot und damit zu einer hochfrequenten Verschiebung der scheinbaren Resonanzfrequenz im Modulus-Plot [178].

In Abbildung 2.9b ist die doppelt logarithmische Auftragung der Resistanz gegen die Frequenz, d.h. $\log Z'$ gegen $\log \nu$, zu sehen. Es resultiert für ein RC-Glied eine Kurve mit einem niederfrequenten Teil, der von der Frequenz unabhängig ist (DC-Plateau). An der Resonanzfrequenz geht die Kurve in einen hochfrequenten, frequenzabhängigen Teil über. Aus dem DC-Plateau ist der Wert für den Ohmschen Widerstand direkt zugänglich. In diesem Beispiel ergibt sich

$$R = \log Z'(\mathrm{DC}) = \log 6,69 = 5\,M\Omega \tag{2.22}$$

2.3. Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Die Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR) ist eine seit langem etablierte Methode in der Analytik gasförmiger und flüssiger Proben [179, 180]. Auch feste Proben lassen sich durch Herstellung von selbsttragenden Scheiben einer verdünnten Mischung des zu analysierenden Stoffes in infrarotdurchlässigem Material (zum Beispiel Kaliumbromid) in klassischer Transmissions-Anordnung vermessen [181, 182].

Grundlage für die Infrarotspektroskopie bildet die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich, klassischer Weise im mittleren Infrarotbereich ($400\,\mathrm{cm}^{-1}$– $4000\,\mathrm{cm}^{-1}$), mit Molekülen. Durch Absorption von gequantelten Energiemengen werden Rotationen bzw. Schwingungen der Molekülbindungen angeregt. Aufgrund der Bindungsstärke und der Masse der jeweiligen Bindungspartner ist der Abstand der Energieniveaus für jede Bindung festgelegt (für die physikalischen Grundlagen siehe [183–187]). Durch die Resonanzbedingung, die besagt, dass ein Lichtquant nur absorbiert wird, wenn es die genau zu einem Energieniveauübergang passende Energie aufweist, entsteht für jedes Molekül ein charakteristisches Rotations-Schwingungsspektrum. Im Weiteren werden angeregte Rotationen vernachlässigt, da diese in Festkörpern bzw. an Festkörpern adsorbierte Moleküle nur eine nachgeordnete Rolle spielen [188].

2.3.1. Infrarotspektroskopie in diffuser Reflektion

Eine spezielle Methode der FT-IR ist die Messung von IR-Spektren in diffuser Reflektion (DRIFTS; Diffuse Reflectance Infared Fourier Transform Spectroscopy). Diese erlaubt die Aufnahme von IR-Spektren an rauen, nicht spiegelnden Oberflächen und Pulvern [181, 183, 189, 190]. Da eine aufwändige Probenpräparation und eine Verdünnung der Proben entfällt und somit eine pure Probe eines Katalysators betrachtet werden kann, eignet sich die DRIFTS unter Zuhilfenahme spezieller Probenkammern auch für die *in situ*-Spektroskopie [182, 192–195].

Bei der klassischen Transmissions FT-IR beruht die Entstehung des Spektrums auf der Abschwächung des IR-Strahls durch Absorption von bestimmten Wellenlängen/Wellenzahlen in der Probe. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ermöglicht dies eine qualitative Analyse der Probe. Eine quantitative Analyse wird durch das Gesetz von Bouguer-Lambert-Beer, das eine lineare Verknüpfung von Abschwächung der Intensität und Konzentration schafft, ermöglicht. Bei der

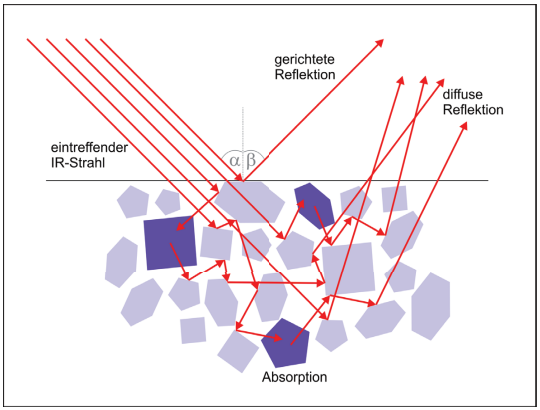


Abb. 2.10.: Vorgänge bei der Entstehung von diffus gestreutem Licht (nach [191])

Messung in diffuser Reflektion ist dieses Gesetz nicht gültig, da an der Entstehung des Spektrums verschiedene Vorgänge beteiligt sind [196–198].
Spektren in diffuser Reflektion entstehen durch die Kombination von Absorption, Reflektion, Brechung, Beugung und Streuung (siehe Abbildung 2.10). Auf der einen Seite kann das eintreffende Licht direkt, gerichtet reflektiert werden. Hierbei ist Einfallswinkel α gleich Austrittswinkel β. Dieser Anteil hängt wesentlich vom Refraktionsindex der Probe ab. Auf der anderen Seite kann das Licht auch tiefer in die Probe eindringen und hierbei teilweise absorbiert und zum Teil mehrfach an Grenzflächen gestreut werden. Da dieser Anteil die Probe nicht mehr gerichtet verlässt, sondern über alle Raumrichtungen verteilt, spricht man von diffuser Reflektion [190, 191, 196]. Da dieser Anteil durch Absorption abgeschwächt wird, ähnelt dieser dem entsprechenden Transmissionsspektrum, jedoch fallen Unterschiede in der Bandenintensität schwächer aus [199, 200]. Diese Nivellierung wird durch die Mittelung über die verschieden langen Wege durch die Probe hervorgerufen [196].

Im Gegensatz zur klassischen Transmissions FT-IR muss bei der DRIFTS die diffus reflektierte Strahlung durch komplexe Anordnung von Spiegeln und Hohlspiegeln gebündelt und auf den Detektor fokussiert werden. Hierzu gibt es verschiedene mögliche Spiegelanordnungen, einen Überblick bietet die Literatur [189–191]. Kommerzielle Systeme sind zumeist so angeordnet,

dass der Anteil des gerichtet reflektierten Lichtes minimiert wird, da dieser zu Verzerrungen im DRIFT Spektrum führen kann [183].

2.3.1.1. Kubelka-Munk-Modell

Die Unzulänglichkeiten der DRIFTS hinsichtlich der fehlenden linearen Verknüpfung mit der Konzentration, sowie der, dieser zugrunde liegenden, Nivellierung der Bandintensitäten können durch ein von Kubelka und Munk vorgeschlagenes Modell ausgeglichen werden [201, 202].
Grundlage dieses phänomenologischen Modells, das ursprünglich zur Analyse von Lackschichten entwickelt wurde, bildet eine homogene, halbunendliche Schicht einer Probe, die als Kontinuum aufgefasst werden kann, d.h. die streuenden Partikel müssen klein sein gegenüber der Schichtdicke. Diese Probe wechselwirkt mit der Strahlung durch Abschwächung der Intensität und Richtungsumkehr. Dies wird durch einen Absorptionsmodul k und einen Streumodul s, die beide wellenzahlabhängig sind, beschrieben. Die Streuung wird als isotrop und verlustfrei angenommen. Für den Reflektionsgrad dieser Schicht R_∞ ergibt sich die Kubelka-Munk-Funktion:

$$f(R_\infty) \equiv \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{k}{s} \tag{2.23}$$

Unter der Annahme, dass der Streumodul konstant ist, wird die Kubelka-Munk-Funktion, analog zum Gesetz von Bouguer-Lambert-Beer, direkt proportional Konzentration c.

$$f(R_\infty) = \frac{k}{s} \propto \varepsilon \cdot c \tag{2.24}$$

mit ε als molaren Extinktionskoeffizienten. Der Proportionalitätsfaktor lässt sich durch Messung von Proben mit bekannter Konzentration bestimmen [181, 203, 204].
Auch wenn das Kubelka-Munk-Modell, oder auch weiterentwickelte Varianten dieses Modells [205], einen Zusammenhang zwischen Intensität der Banden im Spektrum herstellen, bleibt die DRIFTS eine semiquantitative Methode. Dies ist darin begründet, dass im Kubelka-Munk-Modell von einem idealen System ausgegangen wird, dass real nicht existieren kann. Daher findet man real nicht im gesamten Konzentrationsbereich und auch nicht für alle Wellenzahlbereiche echt lineare Zusammenhänge [206, 207].

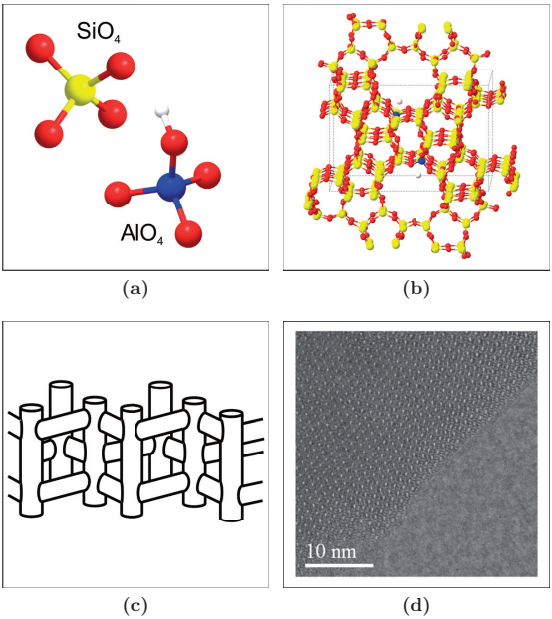
2.4. Zeolithe - Aufbau und Eigenschaften

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Alumosilikate, die sich durch ihre definierte, uniforme Hohlraum- und Kanalstruktur auszeichnen. Die Stoffklasse der Zeolithe wurde erstmal durch den schwedischen Mineralogen Axel F. Cronstedt beschrieben [208] und umfasst zum Zeitpunkt dieser Arbeit 225 experimentell gefundene Strukturtypen, von denen 48 natürlich vorkommen [209]. Diese Anzahl umfasst nur einen kleinen Teil der theoretisch möglichen Strukturtypen und jedes Jahr werden neue Strukturtypen experimentell nachgewiesen [210, 211]. Trotz dieser großen Vielfalt an Strukturtypen werden zur Zeit nur knapp 20 Strukturtypen in kommerziellen Anwendungen genutzt [212].

Die Struktur der Zeolithe kann generell als offenporige Tektosilikat-Struktur, in der ein bestimmter Teil der Silizium-Plätze durch Aluminium besetzt wird, beschrieben werden. Je nach Strukturtyp des Zeolithen haben die Poren Öffnungen im Bereich molekularer Dimension (0,2 nm bis 2 nm) und bieten Zugang zu einer charakteristischen ein-, zwei- oder dreidimensionalen Kanalstruktur [213–218]. Die Benennung der Strukturtypen erfolgt nach einem Code aus drei Buchstaben, der von der *Structure Commission of the International Zeolite Association* (IZA) vergeben wird [209]. Der generelle Aufbau der Zeolith-Struktur soll hier am Beispiel des Zeolithen ZSM-5 (Strukturtyp: MFI) gezeigt werden [219–221].

Die primären Baueinheiten (PBU) von allen Zeolithen sind TO_4-Tetraeder, wobei T hier für die Elemente Silizium und Aluminium steht (siehe Abb.2.11a). Durch den Austausch von Silizium mit der Oxidationsstufe +IV gegen Aluminium mit der Oxidationsstufe +III entsteht im Gerüst eine negative Ladung, die durch eingelagerte Kationen oder Protonen ausgeglichen werden muss. In natürlichen Zeolithen geschieht dies typischerweise durch Alkali- oder Erdalkalimetallkationen. Da das Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis wesentliche Eigenschaften des Zeolithen bestimmt und je nach Strukturtyp über einen weiten Bereich variieren kann, gibt man dieses Verhältnis als das sogenannte Modul M an, das nach Gl. 2.25 definiert ist.

$$M = \frac{n(SiO_2)}{n(Al_2O_3)} \tag{2.25}$$



(a) (b) (c) (d)

Abb. 2.11.: Genereller Aufbau von Zeolithen am Beispiel ZSM-5 (MFI): (a) primäre Baueinheiten (PBUs): SiO_4- und AlO_4-Tetraeder, (b) hochgeordnete Gerüststruktur mit Elementarzelle, (c) schematische Darstellung der Kanalstruktur, (d) elektronenmikroskopische Aufnahme mit gut sichtbarer Porenstruktur(Aufnahme aus [222])

Die untere Grenze des Moduls liegt bei $M = 1$ und ist durch die Löwenstein-Regel bestimmt [223], nach dieser können keine zwei benachbarten T-Plätze durch Aluminium besetzt werden. Eine obere Grenze für das Modul gibt es nicht, so liegt beispielsweise der Zeolith Silikat-I in einer Aluminium-freien Modifikation vor und hat somit formal ein Modul von unendlich. Allerdings kann das Modul nicht in allen Strukturtypen unter Stukturerhalt über einen weiten Bereich variiert werden [224, 225].

Die TO_4-Tetraeder werden über ihre Sauerstoff-Ecken verknüpft und bilden hochgeordnete Netzwerke. In Abbildung 2.11b ist ein solches Netzwerk mit eingezeichneter Elementarzelle für den Zeolithen ZSM-5 zu sehen. Die hier abgebildete Elementarzelle enthält zwei Aluminium-Zentren (blau) mit ladungskompensierenden Protonen (weiß). In dieser Abbildung sind bereits die Öff-

nungen zu erkennen, die im Kristallgitter die charakteristische Poren- und Kanalstruktur des jeweiligen Strukturtypen bilden. Für den Zeolithen ZSM-5 ist die typische Kanalstruktur aus linearen und sigmoidalen Kanälen in Abbildung 2.11c dargestellt. Die hohe Ordnung der Kanalstruktur ist auch anhand von Abbildung 2.11d zu erkennen. In dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme sind gut die Öffnungen der Kanalstruktur in einem ZSM-5 Kristall zu erkennen [222]. Nicht alle Zeolithstrukturen haben eine solch ausgeprägte, homogene Fernordnung in alle Raumrichtungen. Es existieren auch ungeordnete Strukturtypen, bei denen mehrere kristalline Schichten in unterschiedlicher Stapelfolge, mit teilweise amorphen Zwischenschichten, vorliegen. Solche Strukturtypen werden im IZA-Strukturcode mit einem vorangestellten Asterisk gekennzeichnet. Ein Beispiel ist der Zeolith Beta (Strukturcode: *BEA). Hier liegen in a- und b-Richtung hochgeordnete Strukturen in einer mehr oder weniger zufälligen Stapelfolge in c-Richtung vor. Es werden mehrere polymorphe Strukturen (Polymorph Typ A, B) unterschieden. Zumeist treten diese Polymorphe jedoch nicht rein, sondern als verwachsene Strukturen auf [226, 227].

2.4.1. Ausgewählte Eigenschaften von Zeolithen

Die hochgeordnete Struktur, mit zumeist gleichmäßig verteilten Säure-Zentren, sowie die hohe thermische Stabilität verleihen Zeolithen interessante und teilweise einzigartige Eigenschaften. Zum Beispiel weisen Zeolithe durch ihre charakteristische Poren- und Kanalstruktur sehr große innere Oberflächen von bis über $1000\,m^2\,g^{-1}$ auf [228]. Diese hohe Oberfläche, sowie die Azidität der Zeolithe ermöglichen eine hohe Speicherfähigkeit für Moleküle wie Wasser oder Ammoniak [229–231].
Im Folgenden werden einzelne, für diese Arbeit wichtige Eigenschaften näher erläutert.

2.4.1.1. Azidität von Zeolithen

Eine Eigenschaft der Zeolithe, die für ihre katalytischen Eigenschaften, sowie für die Protonenleitfähigkeit, von entscheidender Bedeutung ist, ist die Azidität [232]. Hierbei ist nicht nur die reine Zahl der Säurezentren, sondern auch Art des Säurezentrums (Brønsted- oder Lewis-Säurezentrum), die Stärke, die lokale Umgebung und auch die Verteilung der Säurezentren von Bedeutung [233–236].

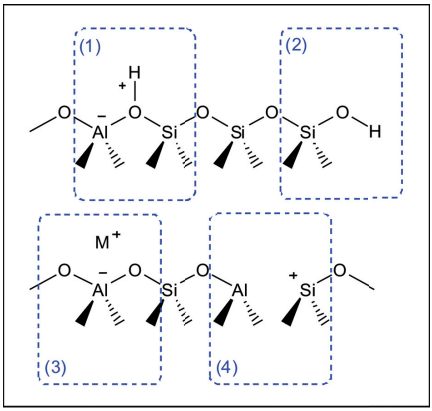


Abb. 2.12.: Verschiedene Säurezentren in Zeolithen: (1) verbrückende Hydroxyl-Gruppe, Brønsted-Zentrum; (2) terminale Silanol-Gruppe; (3) Metall-Kation, Lewis-Zentrum; (4) Lewis-Zentrum im Zeolith-Gitter

Wird die, durch das Aluminium eingebrachte, negative Gerüstladung der Zeolithe durch Protonen ausgeglichen, ist leicht erkennbar, dass Zeolithe Festkörpersäure-Eigenschaften besitzen (siehe Abbildung 2.12(1)). Hierbei skaliert die Anzahl der Brønsted-Säurezentren mit der Anzahl der Aluminium-Atome, d. h. mit dem Modul [237, 238]. Durch geeignete Präparationsverfahren ist die Azidität der Zeolithe über einen weiten Bereich, vom Neutralen bis zur Supersäure, steuerbar. Neben diesen klassischen Brønsted-Zentren existieren innerhalb der Zeolith-Struktur terminale Silanol-Gruppen (siehe Abbildung 2.12(2)), die als wesentlich schwächere Säurezentren fungieren.

Daneben können landungskompensierende Metall-Kationen als Elektronenpaarakzeptor und somit als Lewis-Säurezentren dienen (siehe Abbildung 2.12(3)) [239–241]. Darüber hinaus werden Brønsted-Zentren bei hohen Temperaturen durch Dehydroxilierung teilweise in interne Lewis-Zentren umgewandelt (siehe Abbildung 2.12(4)) [236].

Geeignete Verfahren zur Analyse der aziden Eigenschaften von Zeolithen sind die Infrarotspektroskopie mit basischen Sondenmolekülen, die NMR-Spektroskopie, verschiedene TPD-Analyseverfahren, Mikrokalorimetrie oder auch die Untersuchung von katalytischen Modelreaktionen [239, 242–245].

2.4.1.2. Elektrische Eigenschaften und solvatunterstützte Protonenleitfähigkeit

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung weisen Zeolithe eine große elektronische Bandlücke auf. Erwartungsgemäß sind sie optisch transparent und elektronische Isolatoren [246–248]. Allerdings können Zeolithe aufgrund der Beweglichkeit der eingelagerten, ladungskompensierenden Kationen als Ionenleiter fungieren. Die Ionen werden hierbei zwischen den Brønsted-Zentren bewegt. Die Leitfähigkeit, aber auch der Mechanismus der Ionenleitung hängen von Zahl und Verteilung der Brønsted-Zentren, der Art und Größe der Kationen und der Temperatur ab [218, 229]. Insbesondere Protonen sind bei erhöhter Temperatur sehr gut innerhalb der Zeolith-Struktur beweglich und diese Beweglichkeit ist Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Studien [249–252]. Die Protonenleitung bzw. der solvatunterstützte Protonentransport, für den verschiedene Transportmechanismen aufgeklärt werden konnten (siehe Abbildung 2.13), ist ein wesentlicher Bestandteil für das Funktionsprinzip der impedometrischen, zeolithbasierten Ammoniaksensoren. Die im Folgenden angenommenen Mechanismen für den Protonentransport basieren auf den Arbeiten des hiesigen Lehrstuhls [245, 253–261].

Im reinen, nicht-solvatisiertem Zeolithen erfolgt der Protonentransport über ein klassisches, thermisch aktiviertes Protonenhopping (siehe Abbildung 2.13a). Ist die thermisch in das System eingebrachte Energie größer als die Energiebarriere, können die Protonen von einem Brønsted-Zentrum zum nächsten springen [262–264]. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei das Modul des Zeolithen, da über dieses der Abstand der Brønsted-Zentren definiert ist. Auch in Metallausgetauschten Zeolithen kann dieser Mechanismus des Protonentransportes beobachtet werden, da bei den üblichen, relativ geringen Austauschgraden, weiterhin genügend freie Brønsted-Zentren zur Verfügung stehen.
In Anwesenheit von Solvatmolekülen, wie Wasser oder Ammoniak, erfolgt die Protonenleitung über zusätzliche Mechanismen, die geringere Aktivierungsenergien als das klassische Hopping aufweisen. Diese Mechanismen hängen wesentlich von der im Zeolithen gespeicherten Solvatmolekülmenge ab, die wiederum stark durch die Temperatur beeinflusst wird [265–269]. Abhängig von Temperatur und Konzentration liegen verschiedene Solvatmolekül-Spezies vor. Zum einen Solvatmoleküle, die direkt am Brønsted-Zentrum stark an die Zeolith-Struktur gebunden sind. Zum anderen leichter gebundene Solvatmoleküle, die über elektrostatische Wechselwir-

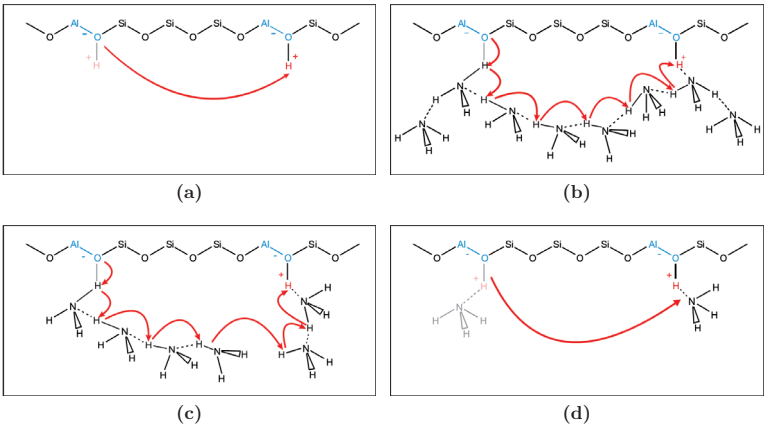


Abb. 2.13.: schematische Darstellung der (solvatunterstützten) Protonentransportmechanismen in Zeolithen[260]: (a) thermisch aktiviertes Protonenhopping, (b) Grotthus-artiger Mechanismus, (c) Bruch der $(NH_3)_n$-Ketten, (d) Vehikel-Transportmechanismus

kung an die stark gebundenen Moleküle koordiniert sind. Bei niedriger Temperatur und somit hoher Solvatmolekül-Konzentration bilden diese, in einer nahezu flüssigen Solvat-Phase, Ketten ($(NH_3)_n$ bzw. $(H_2O)_n$) innerhalb der Kanalstruktur des Zeolithen [270–272]. Durch Korrelation mit TPD-Experimenten konnte in vorhergehenden Arbeiten eine Zuordnung von verschiedenen Mechanismen zu verschiedenen Temperatur- bzw. Solvatmolekül-Konzentrationen vorgenommen werden [260].

Bei niedriger Temperatur und hoher Solvatmolekül-Konzentration in der Zeolith-Struktur erfolgt der Protonentransport entlang der Solvatmolekül-Ketten. Hierbei kann, wie in flüssiger Phase, ein Grotthus-artiger Mechanismus* des Protonentransportes angenommen werden. Im Grotthus-Mechanismus erfolgt der Protonentransport über Reorientierung der Bindungen, so dass makroskopisch betrachtet ein masseloser Ladungs- bzw. Protonentransport erfolgt [249, 263, 275, 276]. Eine schematische Darstellung, für den Protonentransport im mit Ammoniak gesättigten Zeolithen, ist in Abbildung 2.13b zu sehen. Dieser Protonentransport-Mechanismus weist eine ver-

*Benannt nach dem Verfasser der Erstbeschreibung [273, 274], dem deutsch-litauischem Naturwissenschaftler Theodor von Grotthuß (*vollständig*: Christian Johann Dietrich Theodor von Grotthuß).
Durch verschiedene Transkriptionen ins Englische werden heute die Schreibweisen Grotthuß, Grotthuss bzw. Grotthus synonym verwendet.

gleichsweise niedrige Aktivierungsenergie auf [260].

Durch thermische Desorption eines Teils der schwach gebundenen Solvatmoleküle (siehe Abbildung 2.13c) kann der Protonentransport nicht mehr durchgängig über einen Grotthus-artigen Mechanismus erfolgen. Die auftretenden Lücken müssen durch Transportmechanismen mit höherer Aktivierungsenergie überbrückt werden. Bei steigender Temperatur beobachtet man zwei gegenläufige Effekte, die sich teilweise aufheben. Zum einen die steigende Aktivierungsenergie durch sich vergrößernde Abstände, aufgrund der fortschreitenden Desorption leicht gebundenen Ammoniaks. Zum anderen die Zunahme der Protonenmobilität durch den erhöhten Energieeintrag aufgrund der steigenden Temperatur.

Wie aus Experimenten zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) zu erwarten, lässt sich ein Temperaturbereich finden, in dem zum deutlich überwiegenden Teil stark gebundene Solvatmoleküle vorliegen. In diesem Temperaturbereich findet man als dominierenden Protonentransport-Mechanismus einen Vehikel-Transport (siehe Abbildung 2.13d). Dabei wird nicht das Proton alleine, sondern ein protoniertes Solvat-Molekül (beispielsweise NH_4^+) mobilisiert. Dieses Vehikel kann unter Gegendiffusion von Solvatmolekülen durch das Zeolithgitter bewegt werden, so dass sich ein Bruttoprotonentransport ergibt [277].

Bei Temperaturen oberhalb der Solvatmolekül-Desorptionstemperatur erfolgt keine Solvatunterstützung des Protonentransportes und der Protonentransport erfolgt, in gleicher Weise wie im unsolvatisiertem Zeolithen, über ein klassisches, thermisch aktiviertes Protonenhopping. Die Übergänge zwischen den beschriebenen Mechanismen sind nicht scharf voneinander getrennt und oftmals liegen mehrere nebeneinander vor. Anhand der Arrhenius-Auftragung und der darin ersichtlichen Änderung der Aktivierungsenergien, lässt sich zumeist der dominierende Transportmechanismus identifizieren (siehe Kapitel 2.2).

Eine interessante Anwendung für Zeolithe, die sich die Eigenschaften der Zeolithen hinsichtlich Adsorptionfähigkeit und Protonenleitfähigkeit zu Nutze macht, liegt in der Verwendung als Gassensoren [52, 258, 278–283].

2.5. Zirconium-Phosphat-basierte poröse Heterostrukturen

Neben Zeolithen (siehe Kapitel 2.4) sind auch weitere meso- und mikroporöse Materialen für die Verwendung als Katalysatoren oder auch Gassensoren interessant [284, 285]. In den letzten Jahren wurden hierzu Materialien entwickelt, deren Eigenschaften durch ihren Aufbau möglichst genau den gewünschten Anforderungen entsprechen. Ein Beispiel für ein solches Material bzw. eine Materialklasse sind poröse Phosphat-basierte Heterostrukturen (PPH), die die Azidität von unporösen, schichtartigen Metall(IV)phosphaten mit der Porosität von wenig aziden Silikastrukturen verbinden. Schematisch ist dies in Abbildung 2.15 gezeigt.

2.5.1. Aufbau und Eigenschaften

Schichtartige Metall(IV)phosphate, wie Zirconium(IV)phosphat (ZrP), sind aufgrund ihrer hohen Anzahl von Brønsted-Zentren industriell relevante Katalysatoren [286, 287]. Die generelle Struk-

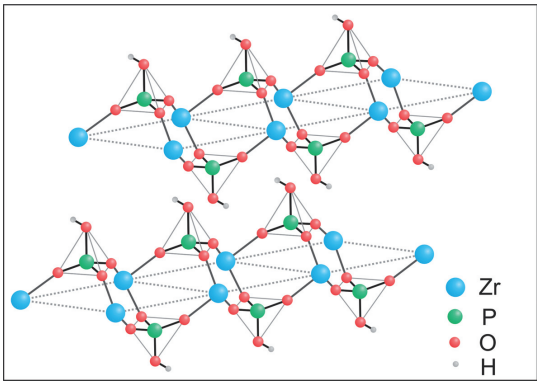


Abb. 2.14.: Aufbau der Schichtstruktur von ZrP (nach [288])

tur eines solchen Phosphates ist in Abbildung 2.14 am Beispiel des α-ZrP dargestellt. Es ist gut erkennbar, dass diese Struktur aus Schichten von über Phosphat-Gruppen verbrückte Zirconium-Atomen besteht. An der freien Ecke der Phosphat-Tetraeder finden sich die aziden OH-Gruppen. Die Stapelfolge der Schichten ist so aufgebaut, dass jeweils ein Zirconium-Atom direkt oberhalb einer P−OH-Gruppe liegt. Der Abstand der Schichten beträgt maximal 0,75 nm [288].
Es ist bekannt, dass die Protonenleitfähigkeit in solchen Materialien durch Solvatmoleküle wie

Wasser oder Ammoniak erhöht werden kann [289–292]. Dadurch sind diese schichtartigen Phosphate grundsätzlich interessant für gassensorische Anwendungen. Jedoch weist der überwiegende Anteil der Brønsted-Zentren in die Zwischenräume der Schichtstruktur und ist daher nur schwer für katalytische oder gassensorische Prozesse zugänglich. Es stehen nur die P−OH-Gruppen an der Oberfläche des kompakten Metall(IV)phosphates als Brønsted-Zentren für die Interaktion mit Solvatmolekülen, und somit zur Unterstützung der Protonenleitfähigkeit, zur Verfügung [293, 294]. Dies sind bei ZrP-Strukturen mit hoher Kristallinität nur 0,01 %–1 % gesamten P−OH-Gruppen [288]. Es ist daher von großem Interesse die Zugänglichkeit der Brønsted-Zentren

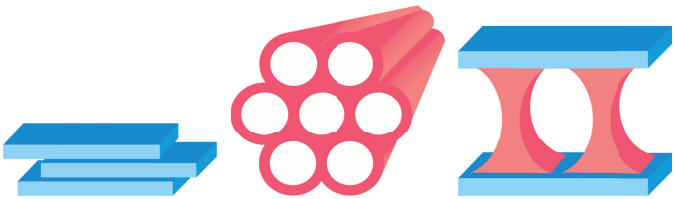


Abb. 2.15.: Schematische Struktur von (a) unporösem, schichtartigem ZrP (b) mesoporösem Silikamaterial (MCM-41) und (c) PPH, der Kombination aus beiden Strukturprinzipien

im Schichtzwischenraum zu erhöhen und somit die gassensorischen Eigenschaften solcher Schichtstrukturen zu verbessern [295–297].

Um die Zugänglichkeit der Brønsted-Zentren zu erhöhen, wurden zahlreiche Methoden entwickelt, wie zum Beispiel das Aufblättern („exfoliating“) einzelner Schichten [298], die Interkalation von organischen Tensiden [299] oder das Aufweiten der Zwischenräume durch anorganische Säulen [300]. Neben diesen Methoden wurde kürzlich die Kombination von Brønsted-aziden Metall(IV)phosphaten und mesoporösen Silika-Materialien durch die Synthese von PPH vorgeschlagen [301].

Hierbei werden zwischen die einzelnen ZrP Schichten amorphe Silika-Gallerien eingebracht (Details zur Synthese siehe 2.5.2). Das resultierende Material ist mesoporös und weist eine einstellbare, mit Zeolithen vergleichbare, Konzentration an Brønsted-Zentren auf [302]. Der Abstand der aziden ZrP-Schichten im PPH beträgt mehr als 3,3 nm [303].

Durch ihre ungewöhnlichen Eigenschaften wurde diese neue Materialklasse auf ihre Eignung für

verschiedene Gebiete hin untersucht. Zum Beispiel zur Gastrennung [304], als Matrix für Quanten-Punkte [305, 306], als Adsorbenz für Schwermetall-Ionen [307], als Katalysatoren [308, 309] oder auch als Aktivmaterial für die $DeNO_x$-SCR [119].

2.5.2. Synthese von PPH

Eine detaillierte Beschreibung der Synthese von PPH ist in der Literatur zu finden [301]. An dieser Stelle wird das Verfahren in Kürze beschrieben, eine Schemazeichnung findet sich in Abbildung 2.16.

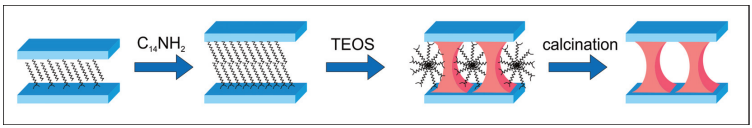


Abb. 2.16.: Schema zur Synthese von porösen Phosphat-basierten Heterostrukturen (PPH)

Zunächst wurde zu einer wässrigen Suspension des mit Cetyltrimethylammonium aufgeweitetem ZrP-Precursors Hexadecylamine in *n*-Propanol als Co-Tensid hinzugegeben. Anschließend wurde mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) in *n*-Propanol als Silizium-Quelle versetzt und für drei Tage gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde gewaschen, bei 60 °C getrocknet. Nach anschließender Kalzinierung bei 550 °C erhält man das gewünschte Produkt.
Durch Variation der molaren Verhältnisse in der Reaktionsmischung lassen sich Materialien mit einer großen Varianz bezüglich Porosität und Azidität erhalten. Für diese Arbeit wurde ein PPH gewählt, das mit einem Si/P-Verhältnis von 3 und ein $C_{16}NH_2$/P-Verhältnis von 0,2 synthetisiert wurde. Folgt man der Nomenklatur aus der Literatur [301] wird das Material als 3-SiPPH(0.2) bezeichnet. Dieses Material wurde von der Gruppe von E. Rodríguez Castellón zur Verfügung gestellt. In früheren Studien wies es von allen synthetisierten Varianten die höchste Porosität sowie Azidität auf.

2.6. Ammoniumparawolframat Tetrahydrat

Innerhalb der vielfältigen Sauerstoffverbindungen des Wolframs finden sich auch komplexe Polyoxowolframate, die neben dem Metall und Sauerstoff auch Ammoniak in ihrer Struktur enthalten [310–312]. Eine dieser Verbindungen, die durch ihre industrielle Bedeutung gut untersucht ist, ist das Ammoniumparawolframat Tetrahydrat (APT-4, $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4\,H_2O$). Es ist Ausgangsstoff für verschiedene wolframbasierte Katalysatormaterialien, als auch zur Gewinnung hochreinen Wolframs [313–315].

2.6.1. Struktur

APT-4 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das zentrosymmetrische Parawolframat-Anion $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ besteht aus zwei nicht-aziden Protonen und vier eckverknüpften W_3O_{13} Gruppen.

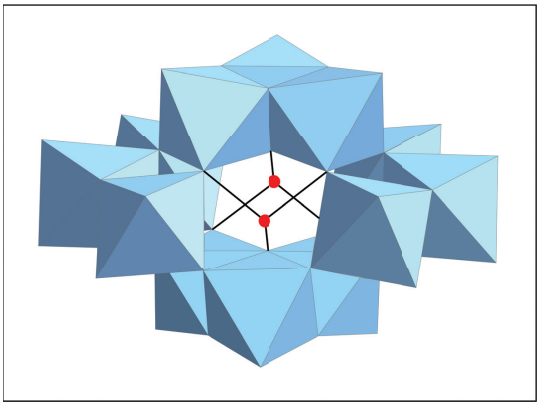
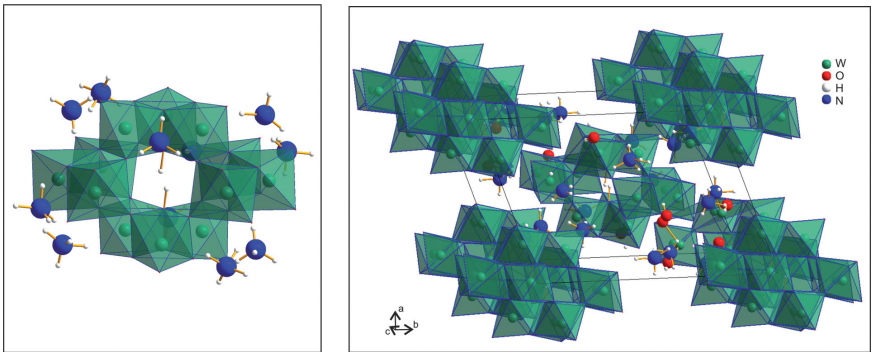


Abb. 2.17.: Polyeder-Darstellung des Parawolframat-Anions (nach [316])

Jede dieser W_3O_{13} Einheiten besteht aus drei kantenverknüpften WO_6 Oktaedern. Die Sauerstoffatome bilden insgesamt eine hexagonal dichteste Packung mit den Wolframatomen in den Oktaederlücken. Eine schematische Polyeder-Darstellung der Struktur ist in Abbildung 2.17 zu sehen. Die blauen Polyeder repräsentieren hier die WO_6-Oktaeder, in rot sind die nicht-aziden Protonen dargestellt (nach [316]).

In Abbildung 2.18 ist die gesamte Struktur des APT-4 gezeigt. Abbildung 2.18a zeigt die Po-



(a) (b)

Abb. 2.18.: Darstellung der Struktur von APT-4: (a) Parawolframat-Anion mit koordinierten Ammonium-Ionen, (b) Kristallstruktur des APT-4 aus neun Parawolframt-Anionen mit Elementarzelle (Kristallwasser und Ammonium-Ionen sind nur innerhalb der Elemantarzelle eingezeichnet, nach [317])

sitionen der Ammonium-Ionen. Diese koordinieren an den Sauerstoff-Sauerstoff-Kontakten der hexagonalen Packung der Sauerstoffatome im Parawolframat-Anion, die keine Kanten von WO_6-Oktaedern bilden [316–319]. Die Koordination der Ammonium-Ionen ist hierbei identisch ist mit der im Ammoniumparawolframat Decahydrat [319].

Die komplexe, monokline Kristallstruktur von APT-4, bestehend aus Polyoxowolframat-Anionen und Ammonium-Ionen, ist in Abbildung 2.18b zu sehen. Die Parawolframat-Anion besetzen die Ecken und die Mitte der Elementarzelle und die Ammonium-Ionen sind, wie bereits in Abbildung 2.18a gezeigt, um diese koordiniert. Die Elementarzelle hat die Abmessungen $a = 15{,}08\,\text{Å}$, $b = 14{,}45\,\text{Å}$, $c = 11{,}00\,\text{Å}$, $\alpha = \gamma = 90°$ und $\beta = 109{,}4°$ [317, 320].

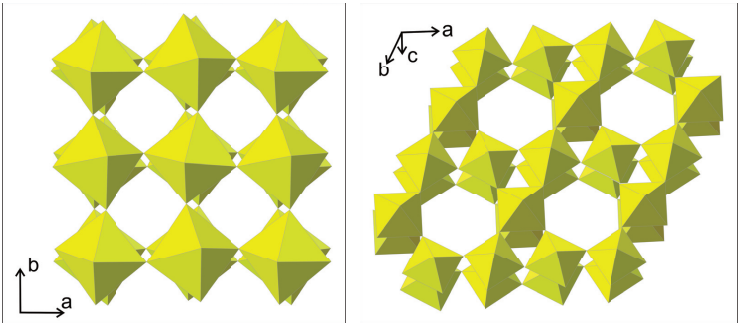
Vor allem in der älteren Literatur findet sich auch die Bezeichnung Ammoniumparawolframat Pentahydrat bzw. die isostöchiometrische Summenformel $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5\,H_2O$ [316, 321]. Auf Grundlage von ^{1}H-NMR [322] und Neutronenbeugungsexperimenten [323] konnte jedoch die oben dargestellt Struktur verifiziert werden.

2.6.2. Thermisches Verhalten

Die thermische Zersetzung des farblosen APT-4 ist aufgrund ihrer kommerziellen Bedeutung Gegenstand zahlreicher Studien [315, 316, 320, 321, 324–331]. Dabei herrscht in allen Studien Einigkeit darüber, dass die Zersetzung von APT-4 bis zu einer Temperatur von etwa 380 °C, unabhängig von der Gasatmosphäre, in drei endothermen Schritten verläuft.

In einem ersten Schritt, bis zu einer Temperatur von ca. 190 °C, wird Kristallwasser aus der Struktur entfernt. Es entsteht das wasserfreie Ammoniumparawolframat $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]$.
Im nächsten Schritt, bis zu einer Temperatur von etwa 250 °C, wird die Freisetzung von Ammoniak beobachtet. Hierbei wird ein erster Teil (etwa 25 % bis 30 %) der Ammoniumionen der Struktur unter Zurücklassung von Protonen ausgetrieben. Hierbei lassen sich erste Änderungen der Struktur mit Hilfe verschiedener *in situ*-Analysemethoden, wie Röntgenmethoden [320, 328], FT-IR [326, 331] oder DRS [327, 330], erkennen.
Im letzten, von der Gasatmosphäre unabhängigen, Zersetzungsschritt, bis zu maximal 380 °C, werden Ammoniak und Wasser freigesetzt. Diese Freisetzung ist auf die Bildung von Ammoniak und korrespondierender Mengen Wasser aus Ammoniumionen, zuvor gebildeten Protonen und (Gitter)Sauerstoff zu erklären. Bei genauer Betrachtung dieses Schrittes kann dieser, durch verschiedene NH_4^+/H_2O-Verhältnisse, in zwei Temperaturbereiche von 250 °C bis 325 °C und von 325 °C bis 380 °C unterteilt werden [330]. Während dieses Zersetzungsschrittes ist ein Verlust der Fernordnung der Polyoxowolframat-Überstruktur zu beobachten, das entstehende Produkt ist röntgen-amorph [320, 327, 330]. Als ein Bestandteil dieser amorphen Phase wird Ammoniummetawolframat (AMT, mit einem generellen „$(NH_4)_2O$-zu-WO_3“-Verhältnis von 1 : 4) angenommen [321].

Oberhalb von 380 °C kommt es zu einer exothermen Rekristallisation. Während dieser Rekristallisation werden bis zu einer Temperatur von 600 °C restliches Wasser und Ammoniak freigesetzt. Oxidierende Bedingungen führen hierbei zur Bildung von zitronengelbem, monoklinem WO_3 (verzerrte ReO_3-Struktur; siehe Abbildung 2.19a). Diese Bildung erfolgt zunächst über Mischphasen mit Wolframbronzen ($(NH_4)_xWO_3$ mit $0{,}25<x<0{,}33$) und hexagonalem WO_3, erst nach längerem Rösten liegt reines monoklines Wolframtrioxid vor [326]. Alle diese Phasen weisen eine Struktur bestehend aus eckverknüpften WO_6-Oktaeder auf. Die Struktur der Wolframbronzen entspricht



(a) (b)

Abb. 2.19.: Polyeder-Darstellung der WO_3-Modifikationen: (a) monokline Modifikation; (b) hexagonale Modifikation (nach [316])

dabei dem hexagonalem WO_3, wobei die Ammoniumionen Plätze im Inneren der hexagonalen Kanäle besetzen (siehe Abbildung 2.19b) [316, 326, 332].

Inerte oder reduzierende Bedingungen führen zu einer wenig definierten Mischung von verschiedenen Phasen, die generell als Wolframblauoxid (TBO, generelle Formel: $xNH_3 \cdot yH_2O \cdot WO_n$) bezeichnet wird und eine Färbung von grün bis dunkelblau aufweisen kann [316]. Wesentlicher Bestandteil sind Wolframsuboxide WO_{3-x}, unter inerten Bedingungen mit mäßiger Anzahl an Sauerstoff-Leerstellen, unter reduzierenden Bedingungen bis hin zu großen Anteilen von braunem WO_2, bzw. Anteilen von metallischem Wolfram [310, 316, 328, 332].

Aufgrund ihrer Sauerstoff-Leerstellen sind die Wolframsuboxide WO_{3-x} n-Typ Halbleiter und weisen gegenüber Wolframtrioxid WO_3 eine erhöhte Leitfähigkeit auf [333–336].

3. Materialien und Methoden

3.1. Chemikalien und Materialien

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten gassensorischen Materialien, ihre Herkunft und gegebenenfalls ihre Aufarbeitung vor der Verwendung beschrieben.
Eine vollständige Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Materialien und Chemikalien findet sich in Kapitel C.1.

3.1.1. Zeolithe

Alle in dieser Arbeit verwendeten zeolithischen Materialien waren kommerzielle Proben und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lagen Zeolithe als NH_4-Form vor, wurden sie durch Kalzinieren in die H-Form überführt.
Die Tabelle 3.1 gibt Auskunft über die Struktur und den Hersteller der verwendeten Zeolithproben.

Tab. 3.1.: Verwendete Zeolithe

Bezeichnung	**Struktur**	**Hersteller**
H25	MFI	Süd-Chemie (*jetzt*: Clariant)
H30	MFI	Süd-Chemie (*jetzt*: Clariant)
Fe30	MFI	Süd-Chemie (*jetzt*: Clariant)
H80	MFI	Zeolyst Int.
H1000	MFI	Zeolyst Int.
Beta	*BEA	Süd-Chemie (*jetzt*: Clariant)

Für Zeolithe der Struktur MFI erfolgt die Nomenklatur nach dem Schema *Ladungskompensierendes Kation Modul*. Das heißt der Zeolith H25 ist ein H-ZSM-5 mit dem Modul 25. Andere Strukturen werden nach ihrem Strukturtyp benannt.
Der Zeolith Fe30 enthält nach Herstellerangabe 4 wt% Eisen(III)oxid.

3.1.2. Weitere gassenorische Materialien

Die weiteren verwendeten gassensorischen Materialien wurden von kommerziellen Herstellern oder Universitäten bezogen. Soweit nicht anders erwähnt wurden die Materialien ohne weitere Aufreinigung verwendet.
Die Tabelle 3.2 gibt Auskunft über die Zusammensetzung der verwendeten Materialien.

Tab. 3.2.: Weitere gassensorische Materialien

Bezeichnung	**chem. Zusammensetzung**
PPH	ZrP_2O_7 ; SiO_2
ZrP	ZrP_2O_7
	aus: $Zr(HPO_4)_2$
MCM-41	SiO_2
APT-4	$(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4\,H_2O$

Die Synthese des Materials PPH erfolgte an der „Universidad de Málaga“, Details zur Synthese sind im Kapitel 2.5.2, sowie in der Literatur [301] zu finden.
Das mesoporöse Silika-Material MCM-41 wurde nach der Syntheseroute von Oberhagemann [337] in der Arbeitsgruppe Simon an der RWTH Aachen University hergestellt.
Das kommerzielle Zirconium(IV)hydrogenphosphat $Zr(HPO_4)_2$ wurde von Aldrich bezogen und durch Erhitzen auf 400 °C im Stickstoffstrom vor Beginn der gassensorischen Messungen in das wasserfreie Zirconiumpyrophosphat ZrP_2O_7 überführt.
Das kompakte Wolframat APT-4 wurde von der Wolfram Bergbau und Hütten AG bezogen.

3.1.3. Gase und weitere Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gase waren zertifizierte Testgase mit geprüfter Reinheit und Zusammensetzung. Details zu Herstellern, Reinheiten und Zusammensetzungen finden sich im Kapitel C.1.

Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Anwendungen wurde Reinstwasser mit einem Leitwert von $<0{,}055\,\mu S\,cm^{-1}$ verwendet.

3.2. Verwendete Geräte und Messaufbauten

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messaufbauten und die dazugehörigen Geräte beschrieben. Eine tabellarische Übersicht über die verwendeten Geräte und die zur Messdatenaufnahme bzw. zur Auswertung verwendete Software findet sich in Kapitel C.2.

3.2.1. Interdigitalstrukturen

Für alle impedometrischen Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die gassensorischen Materialien als Dickschichten auf Interdigital-Elektrodenstruktruren (IDE) aufgebracht (zur Herstellung der Dickschichten siehe Kapitel 3.3.2). Diese IDE-Strukturen befanden sich auf einem Trägersubstrat mit integrierter, rückseitiger Heizwendel. Diese Kombination wird im Folgenden als IDE-Chip bezeichnet.
Das Design der Elektroden-Struktur wurde in früheren Arbeiten entwickelt [261, 338], die in dieser Arbeit benutzten IDE-Chips wurden von der Firma Micro-Hybrid Electronic GmbH gefertigt. Der Aufbau eines IDE-Chips ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Das Trägersubstrat eines Chips hatte

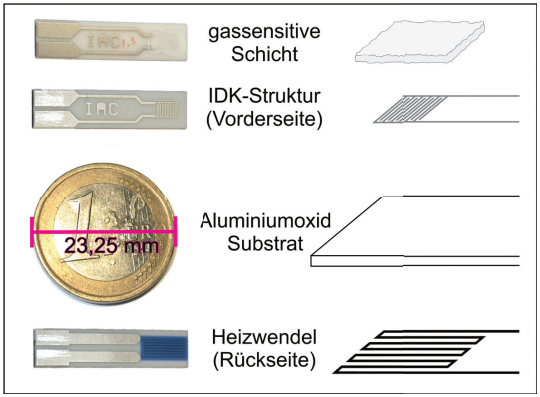


Abb. 3.1.: Aufbau eines IDE-Chips: (links) Photographien, Euro-Münze zum Größenvergleich, (rechts) schematische Darstellung

die Maße 25,5 mm × 6,3 mm × 0,63 mm und bestand aus Aluminiumoxid. Die Elektrodenstruktur bestand aus Platin und hatte eine Gesamtfläche von 3,15 mm × 2,5 mm. Sie wies 12 Elektrodenfinger mit einer Breite von jeweils 150 µm und einem Abstand von 125 µm auf. Die Höhe

der Elektrodenfinger betrug weniger als 25 µm. Die Zuleitungen, sowie die Kontaktflächen zur Verbindung mit dem Messaufbau waren ebenfalls in Platin ausgeführt.
Die Struktur wurde aktiv durch eine rückseitig angebrachte Platin-Heizwendel beheizt. Die Gesamtfläche der Heizwendel betrug 14,0 mm × 3,4 mm. Zum Schutz war die Heizwendel mit einer hitzebeständigen Polymerschicht abgedeckt. Auch die Zuleitungen und Kontakte der Heizwendel waren in Platin ausgeführt.

3.2.2. Beschreibung des Einzelsensormessplatzes „Solartron“

Für die gassensorischen Experimente dieser Arbeit wurden verschiedene Messplätze verwendet. Der Unterschied zum Einzelsensormessplatz „Novocontrol“ bestand in den jeweils verwendeten Mess- bzw. Steuergeräten.
Für die Messungen wurden die jeweiligen IDE-Chips in Messkammern aus Edelstahl mit ent-

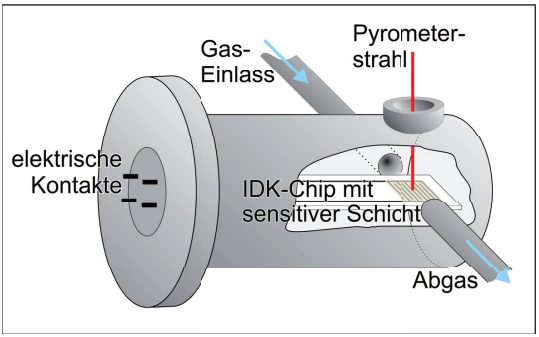


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung der verwendeten Messkammern (nach [339])

sprechender Halterung platziert (siehe Abbildung 3.2). Die Messkammern hatten hierbei ein Innenraumvolumen von ca. 10 ml. Die Halterung ermöglichte sowohl die Kontaktierung der IDE-Struktur zur Messwertaufnahme, als auch die Kontaktierung der Heizwendel zur Temperatursteuerung. Darüber hinaus boten die Messkammern die Möglichkeit zur kontaktlosen Temperaturerfassung (mittels Pyrometer) durch ein Zinkselenid-Fenster oberhalb der gassensorischen Schicht. Desweiteren verfügten die Messkammern über Anschlüsse als Gaszuleitung und Abgasleitung.

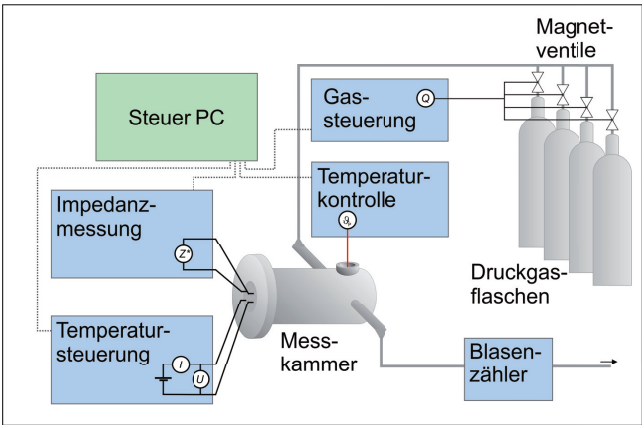


Abb. 3.3.: Schematische Darstellung des Messaufbaus für beide Messplätze

Der Einzelsensormessplatz „Solartron“ verfügte zur Aufnahme der Impedanzspektren bzw. Einzelfrequenzmessungen über einen Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 (Messbereich: 10 mΩ - 100 MΩ; Frequenzbereich: 10 µHz - 30 MHz) mit einer Messbereichserweiterung Dielectric Interface SI 1296 (Messbereich: 100 Ω - 100 TΩ), beide Firma Solartron. Die Messdatenaufnahme wurde über die Software Impedance Measurement Software der Firma Solartron gesteuert.

Die Temperatursteuerung über die Heizwendel erfolgte mit Hilfe eines SourceMeter 2400 der Firma Keithley Instruments. Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Strahlungspyrometer KT19.82 der Firma Heitronics. Über eine Kalibrierungsmessung wurde für jeden IDE-Chip der Widerstand der Heizwendel mit der Temperatur der Probenoberfläche verknüpft. Die Temperatursteuerung und -kontrolle wurde durch die arbeitsgruppeneigene Software EisTemp realisiert. Diese Software ermöglichte ebenfalls die Skript-gesteuerte Kommunikation von Temperaturkontrolle und Messwertaufnahme.

Die Steuerung von Gasfluss und Gaszusammensetzung erfolgte über ein 4-Kanal-Gassteuergerät MKS-647C zusammen mit Gasflußreglern MKS 1179A bzw. MKS 1259C, alle Firma MKS-Instruments. Hierüber konnten Gasgemische aus bis zu vier verschiedenen Gasen in die Messkammer geleitet werden. Softwareseitig erfolgte die Steuerung über das arbeitsgruppeneigene Programm MKS Gassteuerung. Eine schematische Darstellung des generellen Aufbaus des Messplatzes ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

3.2.3. Beschreibung des Einzelsensormessplatzes „Novocontrol“

Der Einzelsensormessplatzes „Novocontrol“ nutzte identische Messkammern wie bereits für den Einzelsensormessplatz „Solartron“ beschrieben (siehe Kapitel 3.2.2).
Zur Aufnahme der Impedanzspektren bzw. Einzelfrequenzmessungen wurde ein Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer (Messbereich: 10 mΩ - 100 TΩ; Frequenzbereich: 3 µHz - 20 MHz) der Firma Novocontrol Technologies verwendet. Temperatursteuerung und -kontrolle, sowie Steuerung von Gasfluss und Gaszusammensetzung erfolgten über die identische Hardware, wie bereits für den Einzelsensormessplätze „Solartron“ beschrieben (siehe Kapitel 3.2.2).
Die softwareseitige Ansteuerung der Mess- und Steuergeräte erfolgte über die arbeitsgruppeneigene Software electrical Compound Analyzer (eCA).

3.2.4. Beschreibung des kombinierten DRIFTS- und IS-Messplatzes

Für die Durchführung der simultanen DRIFTS- und IS-Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Messplatz entwickelt und aufgebaut.
Für die Aufnahme der DRIFT Spektren wurde ein IR-Spektrometer Vertex 70 der Firma Bru-

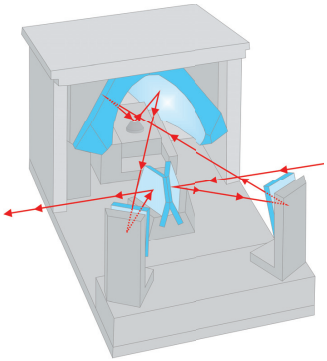
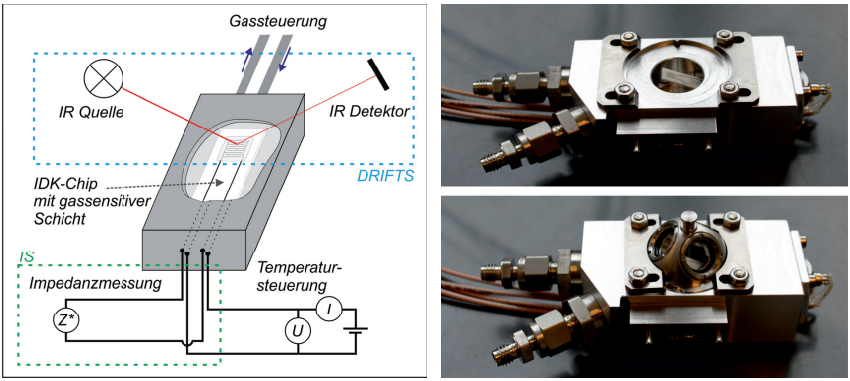


Abb. 3.4.: Strahlengang des DRIFTS Aufbaus im Praying Mantis Design

ker Optik verwendet. Das Spektrometer verfügte über eine MIR-Quelle (Globar), KBr-Strahlteiler und flüssig Stickstoff gekühlten MCT-Detektor, somit konnte ein maximaler Wellenlängenbereich von 7500 cm^{-1}– 600 cm^{-1} erreicht werden. Überdies war das Spektrometer mit einem Spiegelein-



(a) (b)

Abb. 3.5.: Messaufbau des kombinierten DRIFTS und IS Messplatz (a) schematische Darstellung des Messaufbaus, (b) Photographien der *in situ* Messkammer (oben) ohne Abdeckung und (unten) mit Abdeckung

satz im Praying Mantis Spiegeldesign, Firma Harrick Scientific Products Inc. ausgestattet (siehe Abbildung 3.4). In dieser Spiegelanordnung wird der IR-Strahl durch mehrfache Reflektion auf die Probe fokussiert. Das diffus reflektierte IR-Licht wird von einem Parabolspiegel gebündelt und über weitere Spiegel zum Detektor gelenkt [190]. Eine Fokussierung des Strahlengangs war durch Höhenjustierung der Probe, sowie Neigungs- und Seitenjustierung von zwei planaren Spiegel vor jeder Messreihe notwendig. Als Messkammer wurde eine *in situ*-Messzelle neu entwickelt. Diese konnte einen IDE-Chip (siehe Kapitel 3.2.1) in geneigter Position aufnehmen und somit die Sensorschicht im Fokus des IR-Strahls positionieren. Sie ermöglichte durch die Kontaktierung von Vor- und Rückseite des IDE-Chips die Messdatenaufnahme und Temperatursteuerung. Durch zwei Gasanschlüsse wurde die Umspülung des IDE-Chips mit dem gewünschten Testgas erreicht. Das Volumen der Messkammer betrug weniger als 10 ml. Die Messkammer (siehe Abbildung 3.5b) ermöglichte durch die KBr-Fenster eines kuppelartigen Aufsatzes, der einer Hochtemperaturmesszelle der Firma Harrick Scientific Products Inc. entnommen wurde, den Eintritt des IR-Strahls, sowie den Austritt des von der Probe diffus reflektierten IR-Lichtes. Die Aufnahme der Spektren erfolgte über die Software Opus der Firma Bruker Optik.

Zur Impedanz-Datenaufnahme, Temperatur- und Gassteuerung wurde die Messkammer analog

zum Einzelsensormessplatz „Solartron“ (siehe Kapitel 3.2.2) ausgestattet. Die Probe wurde in diesem Messaufbau analog zu beiden Einzelsensormessplätzen durch die aktive Heizmöglichkeit des IDE-Chips (Heizwendel) temperiert. Eine Temperaturkontrolle durch ein Strahlungspyrometer konnte während der Messungen nicht durchgeführt werden, die Kalibrierung der Heizwendel geschah vor jeder Messreihe bei geöffneter Kammer. In Abbildung 3.5a findet sich eine schematische Darstellung der Messkammer mit der Möglichkeit simultan DRIFT-Spektren sowie IS-Messdaten aufzunehmen. Vergleichbare Messaufbauten finden sich in der Literatur zur simultanen DRIFT-Spektren Aufnahme und elektrischen Charakterisierung von Metalloxiden [191, 193, 340].

3.3. Methoden

3.3.1. Charakterisierung der Proben

Alle verwendeten gassensorischen Materialien wurden durch Standardanalysetechniken charakterisiert. Die hierbei eingesetzten Geräte können dem Kapitel C.1 entnommen werden.
Für alle Proben wurden rasterelektronenmikroskopische (REM) und energiedispersive röntgenspektroskopische (EDX) Analysen durchgeführt. Weitere Analyseverfahren waren Pulverröntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

3.3.2. Beschichtung von IDE-Strukturen

Zur Beschichtung der IDE-Chips mit den gassensorische Materialien wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet. Zum einen ein Siebdruckverfahren, in dem die Schichten als Suspension in organischem Öl aufgebracht wurden und das verwendete Öl durch Kalzinierung entfernt wurde. Zum anderen ein Sedimentationsverfahren, in dem die Schichten als wässrige Suspension in einem speziell angefertigtem Flüssigkeitshalter durch Sedimentation und anschließende Trocknung aufgebracht wurden. Das Sedimentationsverfahren wurde bei temperaturempfindlichen Proben angewendet, bei denen die Kalzinierung des Siebdruckverfahrens nicht durchgeführt werden konnte.
Im Folgenden werden die Vorgehensweisen für beide Verfahren detailliert beschrieben.

3.3.2.1. Beschichtung im Siebdruckverfahren

Für die Beschichtung im Siebdruckverfahren wurden etwa 5 mg bis 10 mg des Materials in einen Mörser gegeben. Zur Suspendierung des Materials wurde ein organisches Dicköl mit hoher Viskosität verwendet. Etwa zwei bis drei Tropfen dieses Öls wurden mit dem Material verrieben, um eine homogene, hochviskose, farblose Paste zu erhalten. Diese Paste wurde mittels einer Folienmaske mit einer Dicke von 75 µm und eines Messerrakels auf die IDE-Chips aufgebracht. Nach einer Trocknungszeit von wenigen Stunden wurde die Probe im Muffelofen nach dem in Tabelle 3.3 angegebenen Temperaturprofil unter Luft kalziniert.

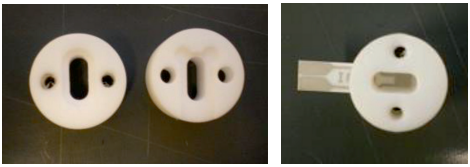
Tab. 3.3.: Temperaturprofil zur Kalzinierung von beschichteten IDE-Chips

Temperatur	Zeit
25 °C–100 °C	3 h
100 °C	3 h
100 °C–650 °C	5 h
650 °C	15 h
650 °C–25 °C	8 h

Während der Kalzinierung wurde das organische Öl rückstandsfrei entfernt. Die erhaltene Schicht hatte eine Dicke von ca. 50 µm und eine Masse von ca. 1 mg. Die Elektrodenstruktur wurde vollständig von der gassensitiven Schicht bedeckt (siehe Abbildung 3.1 (links oben)).

3.3.2.2. Beschichtung im Sedimentationsverfahren

Für die Beschichtung im Sedimentationsverfahren wurden zwischen 20 mg bis 100 mg, je nach Material und gewünschter Schichtdicke, in 1 ml Reinstwasser gegeben. Diese Suspension wurde für mind. 1 h im Ultraschallbad behandelt, um größere Agglomerate aufzubrechen und eine homogenere Partikelgrößenverteilung innerhalb der Schicht zu erreichen. Der zu beschichtende



(a) (b)

Abb. 3.6.: Teflonhalter zur Beschichtung im Sedimentationsverfahren: (a) beide Hälften des Halters, (links) Oberseite ohne Dichtungsring, (rechts) Unterseite, (b) zusammengebauter halter mit eingespanntem IDE-Chip

IDE-Chip wurde in einen Teflonhalter (siehe Abbildung 3.6) eingespannt. Dadurch erhielt man oberhalb der Elektrodenstruktur ein definiertes Volumen. In dieses wurden 75 µL Ethanol vorgelegt und anschließend 200 ml der wässrigen Suspension vorsichtig in die Ethanolphase gegeben,

um eine ungestörte Sedimentation zu ermöglichen. Nach einer Vortrocknungszeit von ca. 2 h bei Raumtemperatur (RT) wurde der Teflonhalter mit IDE-Chip im Trockenschrank bei 60 °C über Nacht zur vollständigen Trocknung gebracht. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten variable Schichtdicken und somit variable Massen an gassensitivem Material auf die IDE-Struktur aufgebracht werden.

3.3.3. Allgemeine Arbeitsweisen bei gassensorischen Messungen

Für alle gassensorischen Messungen wurden nach Einbau der IDE-Chips die Messkammern für mind. 1 h mit reinem Stickstoff gespült um Störungen durch Sauerstoff, Feuchtigkeit, Kohlendioxid oder anderen Gasen aus der Atmosphärenluft zu minimieren. Die porösen Materialien (Zeolithe, PPH, MCM-41), von denen bekannt ist, dass sie große Mengen Wasser speichern können, wurden vor Beginn der Messung ausgeheizt, um einen Einfluss der gespeicherten Luftfeuchtigkeit auf die Messung zu verringern. Da für eine vollständige Trocknung von zeolithischen Materialien ein sehr hoher Aufwand betrieben werden muss, wurden hier Bedingungen gewählt, bei denen experimentell stabile Ausgangswerte für die gassensorischen Messungen gefunden wurden. Hierzu wurden die beschichteten IDE-Chips für mind. 1,5 h bei mind. 400 °C im reinen Stickstoffstrom gehalten und ebenfalls im Stickstoffstrom abgekühlt. Im unmittelbaren Anschluss wurde die Messung gestartet, war dies nicht möglich, wurde die Probe bis zum Beginn der Messung im Stickstoffstrom gehalten.
Die jeweiligen Messparameter für die elektrischen Messungen sind direkt bei der Beschreibung der Ergebnisse zu finden.

3.3.3.1. Beschreibung der verwendeten Gasbedingungen

Soweit nicht anders angegeben, wurde bei allen Messungen im Rahmen dieser Arbeit ein Volumenstrom von 100 sccm verwendet. Für alle verwendeten Gaszusammensetzungen wurden ausschließlich trockene Gase verwendet.
Im Folgenden werden die Gaszusammensetzungen der verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Gasbedingungen beschrieben. Sollten hiervon abweichende Gaszusammensetzungen verwendet worden sein, ist dies im Ergebnisteil angegeben.

Referenzmessung/inerte Bedingungen Zur Messung in inerten Bedingungen wurde ein reiner Stickstoffstrom angewendet. Der verwendete Stickstoff hatte die Reinheit 5.0 (siehe Kapitel C.1).

Ammoniak-Desorptionsbedingungen Bei Messungen unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen wurde die Probe zunächst bei Raumtemperatur für 1 h mit 100 ppm_v Ammoniak in Stickstoff beaufschlagt. Anschließend wurde ein reiner Stickstoffstrom zur Beobachtung der Desorption verwendet.
Abweichend hiervon wurde teilweise nicht bei RT, sondern bei der jeweiligen Messtemperatur beaufschlagt (siehe Kapitel 4.1.4, 4.1.5 und 4.2.6).

SCR-Reaktionsbedingungen Für die Messungen unter SCR-Reaktionsbedingungen wurden die Proben zunächst analog zu den Ammoniak-Desorptionsbedingungen mit Ammoniak beaufschlagt. Anschließend wurde eine Gaszusammensetzung von 9 ppm_v Stickstoffmonoxid und 10 % Sauerstoff in Stickstoff eingestellt um SCR-Reaktionsbedingungen herzustellen.
Abweichend hiervon wurde im Kapitel 4.1.5 eine Zusammensetzung von 90 ppm_v Stickstoffmonoxid und 10 % Sauerstoff in Stickstoff verwendet. Dies war nötig um die Umsetzung des gespeicherten Ammoniaks innerhalb der Messdauer zu erreichen.

permanente Ammoniak-Beaufschlagung Bei Messungen unter permanenter Ammoniak-Beaufschlagung wurde eine Gaszusammensetzung von 100 ppm_v Ammoniak in Stickstoff verwendet.

oxidierende Bedingungen Zur Messung unter oxidierenden Bedingungen wurde eine Gaszusammensetzung von 20 % Sauerstoff in Stickstoff gewählt.

4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1. Zeolithische Materialien zur Gassensorik und *in situ*-Reaktionsbeobachtung

4.1.1. Einleitung

Bereits im Kapitel 2 wurde beschrieben, dass Zeolithe aufgrund ihrer solvatunterstützten Protonenleitfähigkeit als impedometrische Ammoniaksensoren genutzt werden können. Dies wurde auch im Rahmen früherer Arbeiten intensiv untersucht [258, 261, 279, 280]. Des weiteren wurde im Kapitel 2 dargelegt, dass Zeolithe sowohl in der H-Form, als auch in übergangsmetallbeladener Form, als Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak dienen. Die Kombination dieser Eigenschaften macht Zeolithe zu interessanten Materialien für den Einsatz als sensorisch aktiven Katalysator.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse für die Untersuchung verschiedener zeolithischer Materialien zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der DeNO$_x$-SCR-Reaktion präsentiert. Hierfür wurden temperaturabhängige Messungen über ein weites Frequenzspektrum, sowie zeitabhängige Messungen bei Einzelfrequenzen durchgeführt. Für diese Messungen wurden polykristalline Zeolithschichten auf IDE-Strukturen verwendet. Das Schema des zugrundeliegenden Messaufbaus ist in Abbildung 4.1 gezeigt.
Zur Ergänzung wurden parallele IS und DRIFTS-Messungen an ausgewählten Materialien durchgeführt.

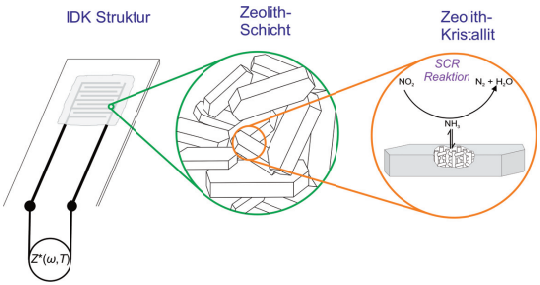


Abb. 4.1.: Grundlegender Aufbau der verwendeten Sensoren mit schematischer Darstellung der Zeolithschicht, sowie des Reaktionsschemas

Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle Experimente mit dem Einzelsensormessplatz „Solartron“ (siehe Kapitel 3.2.2) bzw. dem Messplatz für kombinierte DRIFTS- und IS-Experimente (siehe Kapitel 3.2.4) durchgeführt.
Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [339, 341].

4.1.2. Charakterisierung der verwendeten Materialien

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 beschrieben, handelte es sich bei allen, im Rahmen dieser Arbeit, verwendeten Zeolithe um kommerzielle Proben. Zur Überprüfung der Angaben des Herstellers bzw. zur detaillierteren Charakterisierung wurden alle Materialien mit Hilfe von Standardanalytikmethoden untersucht.

4.1.2.1. Beschreibung und thermisches Verhalten der Proben

Die H-Form Zeolithe H25, H30, H80, H1000 und Beta lagen als farbloser, feinpulvriger Feststoff vor. Es konnten optisch keine Inhomogenitäten festgestellt werden. Aussehen und Konsistenz veränderten sich durch thermische Behandlung bis 750 °C nicht. Durch Anpasten und anschließendes Kalzinieren zur Herstellung der Sensoren (siehe Kapitel 3.3.2.1) entstanden farblich unveränderte, dichte Schichten, die gegenüber Erschütterungen mechanisch stabil waren, durch leichte Scherbelastungen jedoch einfach gelöst werden konnten.
Eine Ausnahme hiervon bildete die Probe Fe30, die nach Herstellerangabe mit 4 wt% Eisen(III)oxid beladen war. Diese war im Ausgangszustand leicht orange-braun gefärbt. Diese Färbung inten-

sivierte sich durch thermische Behandlung unter Atmosphärenbedingungen sichtbar. Dies weist darauf hin, dass im Ausgangsmaterial Eisenspezies vorhanden waren, die durch thermische Behandlung zu Eisen(III)oxid oxidiert werden konnten. In einer TGA Untersuchung konnte dies nicht nachvollzogen werden. Dies weist darauf hin, dass im Ausgangsmaterial Eisen nicht ausschließlich in der Oxidationsstufe +II, sondern in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt. Folglich lag die durch Oxidation zu Eisen(III)oxid verursachte Gewichtsveränderung unterhalb der Detektionsgrenze der TGA.

4.1.2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Kristallinität und der Struktur wurden alle Proben mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht. In Abbildung 4.2a sind die Diffraktogramme der Zeolithe H25, H30, Fe30, H80 und H1000, sowie der Vergleich mit Referenzreflexen nach [342] dargestellt. Alle Proben weisen eine hohe Kristallinität auf und es sind keine kristallinen Fremdphasen

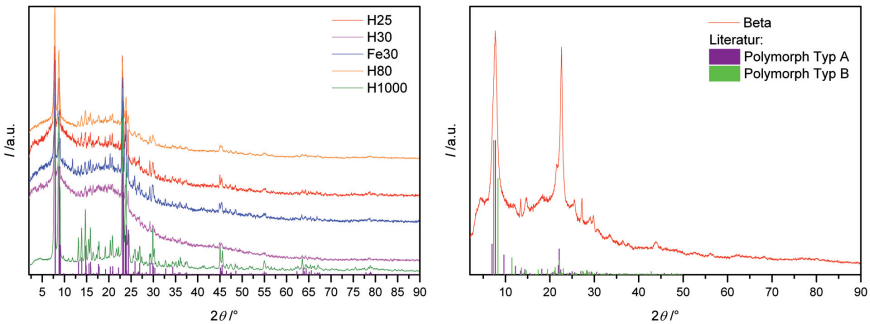


Abb. 4.2.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben mit (a) MFI-Struktur (Referenz nach [342])und (b) *BEA-Struktur (Referenz nach [226])

erkennbar. In Abbildung 4.2b ist das Diffraktogramm der Probe Beta im Vergleich mit Referenzreflexen für Polymorpoh Typ A und Typ B nach [226] dargestellt. Die Struktur kann hier nicht eindeutig einem der beiden polymorphen Typen zugeordnet werden, wie es bei diesem Zeolithen häufig der Fall ist [227]. Es ist keine kristalline Fremdphase erkennbar.

Zur genaueren Betrachtung der im Zeolithen Fe30 vorliegenden Eisenspezies wurden Diffrakto-

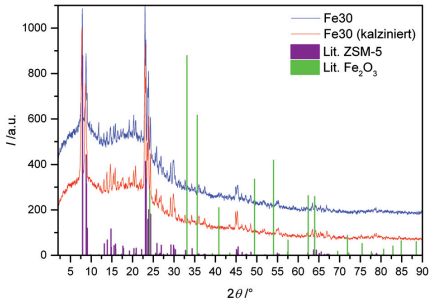


Abb. 4.3.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe Fe30 (Referenz nach [342, 343])

gramme des Ausgangsmaterials und einer kalzinierten Probe verglichen (siehe Abbildung 4.3). Die Diffraktogramme weisen nahezu keine Unterschiede auf und in beiden Diffraktogrammen können keine Reflexe gefunden werden, die einer kristallinen Eisen(III)oxid-Phase zuzuordnen sind (Literaturreflexe nach [343]).

4.1.2.3. Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. In Abbildung 4.4 sind Übersichtsaufnahmen aller Zeolithe in niedriger Vergrößerung zu sehen. Hierfür wurde der SE-Detektor genutzt. Dieser ist seitlich oberhalb der Probe angebracht und bildet gut die Topographie der Probe ab. Zusätzlich sind in Abbildung 4.5 Detailaufnahmen in fünfmal höherer Vergrößerung zu sehen. Hierfür wurde der InLens-Detektor genutzt. Dieser Detektor ist direkt oberhalb der Probe angeordnet, er bildet im Vergleich zum SE-Detektor den Materialkontrast besser ab und erreicht eine höhere Auflösung. Für alle Aufnahmen wurde eine Beschleunigungsspannung von 5 kV benutzt.

Die Probe H25 weist eine sehr heterogene Größenverteilung auf, wie gut in der Übersichtsaufnahme (siehe Abbildung 4.4a) zu sehen ist. Es sind deutlich Kristallite in der Größenordnung oberhalb von 10 µm, im Wesentlichen jedoch Kristallite um 2 µm, entlang der längsten Raumrichtung, erkennbar. Viele der Kristallite weisen die, für den Zeolithen ZSM-5 typische Form eines in eine Raumrichtung gestreckten Hexagons (Sargdeckel-Form) auf. Oft sind auch nur Bruchstücke dieser Form oder ineinander verwachsene Kristallite zu sehen (siehe auch Abbildung 4.5a).

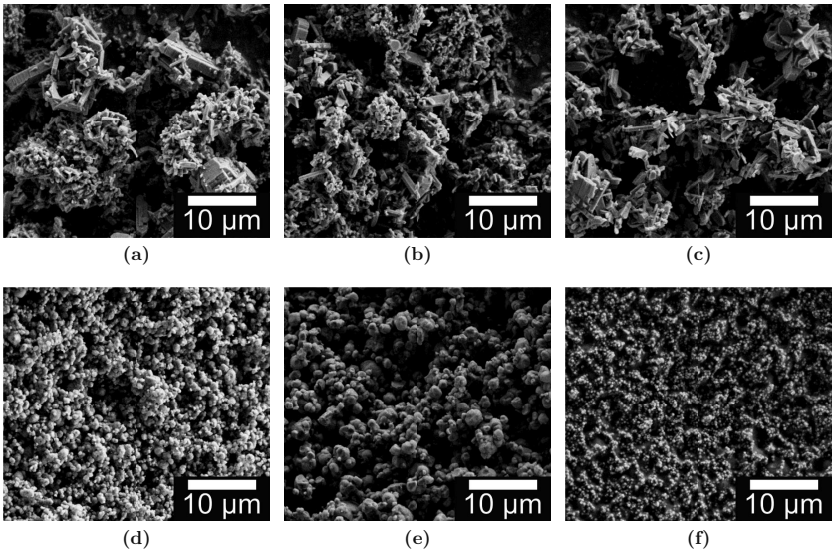


Abb. 4.4.: Übersichts-REM-Aufnahmen (niedrige Vergrößerung) der verwendeten Zeolithe (SE-Detektor): (a) H25; (b) H30; (c) Fe30; (d) H80; (e) H1000; (f) Beta

Die Probe H30 weist im Vergleich zur Probe H25 eine ähnliche Größenverteilung, sowie eine identische Morphologie der Kristallite auf (siehe Abbildung 4.4b). In Abbildung 4.5b ist deutlich zu erkennen, dass sowohl Kristallite mit einer Länge über 10 µm und einer Dicke um 1 µm, als auch deutlich kleinere Kristallite um 2 µm die typische Sargdeckel-Form aufweisen.
Ebenfalls die Probe Fe30 (siehe Abbildungen 4.4c und 4.5c) weist im Vergleich zu den bereits beschriebenen Proben H25 und H30 keine Abweichungen auf. Die Kristallite liegen in einer sehr weiten, heterogenen Größenverteilung vor, sie zeigen überwiegend die typische Sargdeckel-Form.
Eine abweichende Morphologie weisen die drei übrigen Proben auf. Die Kristallite der Probe H80 weisen eine nahezu sphärische Morphologie auf. Die Größenverteilung ist hier ebenfalls polydispers, die meisten Kristallite weisen einen Durchmesser von etwa 1 µm auf, es lassen sich jedoch auch Kristallite mit Durchmessern von bis zu 5 µm finden (siehe Abbildungen 4.4d und 4.5d).
Die Probe H1000 weist eine sehr ähnliche Morphologie auf. Die Abbildungen 4.4e und 4.5e zeigen ebenfalls Kristallite mit annähernd sphärischer Morphologie, wobei auch Ansätze von kubischen

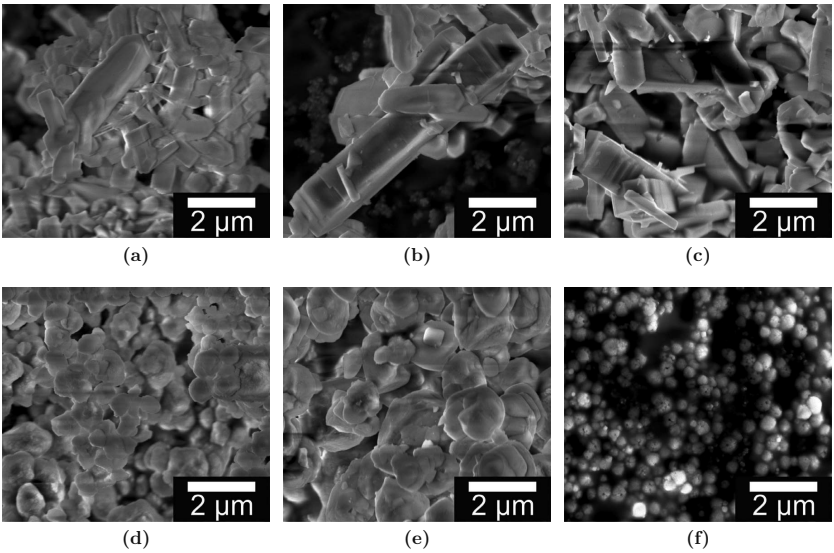


Abb. 4.5.: Detail-REM-Aufnahmen (hohe Vergrößerung) der verwendeten Zeolithe (InLens-Detektor): (a) H25; (b) H30; (c) Fe30; (d) H80; (e) H1000; (f) Beta

Formen erkennbar sind. Auch diese Probe weist eine weite Größenverteilung auf, während ein Großteil der Kristallite mit einem Durchmesser von 1,5 µm bis 2 µm vorliegen, sind ebenfalls sehr kleine, als auch Kristallite mit Durchmessern über 5 µm erkennbar.
In den Abbildungen 4.4f und 4.5f sind die REM-Aufnahmen der Probe Beta zu sehen. Die Kristallite dieser Probe weisen eine sphärische Morphologie auf. Im Vergleich zu den Proben H80 und H1000 sind die Kristallite deutlich kleiner. Nur wenige zeigen Durchmesser oberhalb von 500 nm. In der Detailaufnahme (Abbildung 4.5f) ist zu erkennen, dass viele Partikel Mesoporen aufweisen. In Abbildung 4.6 ist eine weitere REM-Aufnahme (InLens-Detektor) der Probe Beta in 4fach höherer Vergrößerung, im Vergleich zur Detail-Aufnahme 4.5f, gezeigt. Es sind in mehreren Kristalliten deutlich Mesoporen mit Öffnungen im Bereich von 10 nm bis 20 nm zu sehen.

Unterschiede in der Kristallitmorphologie der verschiedenen Proben sind durch verschiedene Syntheserouten bedingt. In der Synthese von Zeolithen wird die Kristallitmorphologie durch ver-

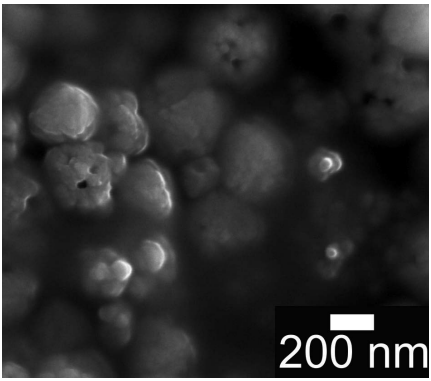


Abb. 4.6.: Detail-REM -Aufnahme der Probe Beta (sehr hohe Vergrößerung)

schiedene Einflüsse wie beispielsweise Zusatz von organischen Templatmolekülen, Wassergehalt, Temperatur sowie Verhältnis der Silizium- und Aluminiumquelle bestimmt [344–348].
Die Untersuchung der Kristallitmorphologie durch REM-Aufnahmen lässt Schlüsse auf die Packungsdichte und somit die relative Sensitivität auf Ammoniak der jeweiligen Schichten zu (siehe Kapitel A.1).

4.1.2.4. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Für alle Proben wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im REM das Modul überprüft. Für die Proben H25, H30, Fe30, H80 und Beta konnte das vom Hersteller angegebene Modul durch die EDX-Untersuchung bestätigt werden. Die Probe H1000 wies einen solch geringen Aluminiumanteil auf, dass dieser mit Hilfe der EDX-Analyse nicht ermittelt und somit das Modul nicht überprüft werden konnte. Aus einem Aluminiumgehalt unterhalb der Detektionsgrenze ergibt sich ein hohes Modul.
Neben der Überprüfung des Moduls wurde die EDX-Analyse zur Kontrolle auf Verunreinigungen der Proben durchgeführt. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten in allen Proben keine Verunreinigungen festgestellt werden.

Zur detaillierteren Analyse der Eisenverteilung in der Probe Fe30 wurde zunächst eine EDX-Untersuchung einer unkalzinierten Probe im REM durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.7

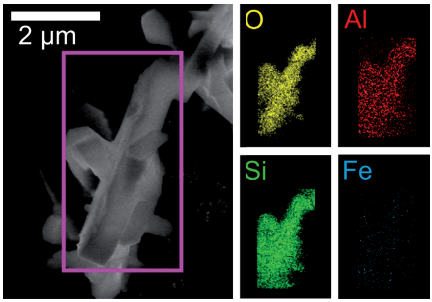


Abb. 4.7.: REM-EDX-Analyse von Fe30 (Ausgangsmaterial): (links) REM-Aufnahme (SE-Detektor), (rechts) Element-Mapping für Sauerstoff (gelb), Aluminium (rot), Silizium (grün), Eisen (blau) im eingerahmten Bereich

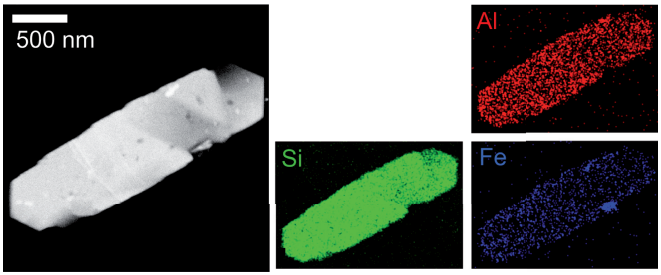


Abb. 4.8.: TEM-EDX-Analyse von Fe30 (Ausgangsmaterial): (links) TEM-Aufnahme (SE-Detektor), (rechts) Element-Mapping für Aluminium (rot), Silizium (grün), Eisen (blau)

zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass die Elemente Sauerstoff, Silizium und Aluminium in homogener Verteilung über den gesamten Kristalliten vorliegen. Die Signalintensität für Eisen war in dieser Untersuchung insgesamt sehr gering. Es scheint jedoch eine weitestgehend homogene Verteilung vorzuliegen.

Zur Verifizierung dieses Ergebnisses wurde eine unkalzinierte, sowie eine kalzinierte Probe des Materials Fe30 im TEM mittels EDX untersucht. Hierbei liegt der Vorteil der EDX-Analyse im TEM in der besseren Ortsauflösung und der geringeren Drift der Probe, was eine größere Anzahl Scans und somit zu einer höheren Signalintensität führt. Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis für die unkalzinierte Probe. Sowohl für Aluminium und Silizium, als auch für Eisen lässt sich eine homogene Verteilung innerhalb der Zeolith-Kristallite finden. Es lassen sich in dieser Probe auch

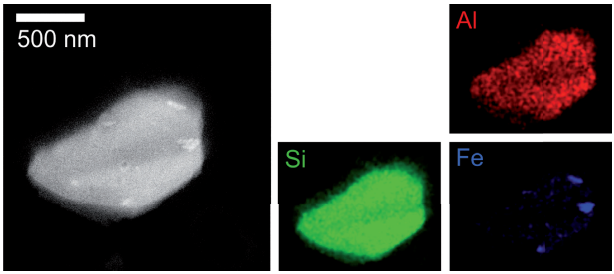


Abb. 4.9.: TEM-EDX-Analyse von Fe30 (kalziniert): TEM-Aufnahme (SE-Detektor), (rechts) Element-Mapping für Aluminium (rot), Silizium (grün), Eisen (blau)

einzelne Bereiche, in der Größenordnung mehrerer 10 nm, mit deutlich erhöhter Eisenkonzentration finden. Diese liegen jedoch außerhalb der Zeolith-Kristallite oder wie in Abbildung 4.8 zu sehen an Stellen, an denen der Zeolith deutliche Bruchkanten aufweist.

In der kalzinierten Probe des Material Fe30 (siehe Abbildung 4.9) ist die homogene Verteilung von Aluminium und Silizium unverändert. Die Verteilung von Eisen weist über die gesamte Probe deutlich erkennbare Bereiche mit hoher Eisenkonzentration auf. Diese Bereiche liegen innerhalb der Zeolith-Kristallite oder zumindest auf der Oberfläche dieser. Dies weist auf eine vermehrte Bildung von Eisen(III)oxid-Kristalliten oder Eisenoxid-Clustern innerhalb der Zeolithe durch den Kalziniervorgang unter oxidierenden Bedingungen hin. Allerdings verbleibt eine wesentliche Menge des Eisens fein verteilt innerhalb des Zeolithen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, in der berichtet wird, dass auch in gealterten Eisen-Zeolithen immer ein Anteil an mono- oder oligonuklearen Eisenspezies vorliegen [38, 40]. Diese werden als katalytisch aktivste Eisenspezies angesehen (siehe Kapitel 2.1.2).

4.1.3. Temperaturabhängige Untersuchung

Zur Untersuchung des thermischen Einflusses auf die Protonenleitfähigkeit der Materialien wurden zunächst die verschiedenen zeolithischen Materialien in temperaturabhängigen Messreihen untersucht. Hierzu wurden von allen Materialien Schichten auf IDE-Chips hergestellt (siehe Kapitel 3.3.2). Die unsolvatisierten Proben wurden dann bei Raumtemperatur durch einstündige Beaufschlagung mit 100 ppm_v Ammoniak in Stickstoff beladen. Anschließend wurden die Proben

von 100 °C bis 500 °C erhitzt. Zur Betrachtung der thermischen Desoption des Ammoniak erfolgte dies im Stickstoff-Strom, zur Analyse der SCR-Katalyse unter SCR-Reaktionsbedingungen (siehe Kapitel 3.3.3). Die verwendete Temperaturrampe verlief über unterschiedliche Temperaturschritte: Zwischen 100 °C bis 300 °C in Schritten von 5 K, zwischen 300 °C bis 400 °C in Schritten von 10 K und zwischen 400 °C bis 500 °C in Schritten von 20 K. Bei jedem Temperaturschritt wurde nach einer Äquilibrationszeit von 15 min ein Impedanzspektrum zwischen 10^{-1} Hz bis 10^{6} Hz mit 10 Messpunkten pro Dekade und einer Messspannung von 100 mV (rms) aufgenommen. Als Referenz und zur Betrachtung des rein thermisch aktivierten Protonenhoppings im unsolvatisierten Zustand der Proben, wurde jeweils eine Messreihe der unbeladenen Probe im Stickstoff-Strom aufgenommen.

Zur Analyse der Protonenleitfähigkeit der Materialien wurden Arrhenius-Diagramme aufgetragen, die eine einfache Unterscheidung von verschiedenen Leitfähigkeitsprozessen anhand der verschiedenen Aktivierungsenergien ermöglichen. Für diese Auftragung nach Gl. 2.15 (siehe Seite 21) wurde für jeden Messpunkt die Admittanz der Resonanzfrequenz $Y'(\nu_{res})$ bestimmt. Hierzu wurde die Modulusauftragung (siehe Kapitel 2.2.3) verwendet, in der die Resonanzfrequenz als Maximum klar ablesbar ist.
In Abbildung 4.10 ist die Modulusauftragung exemplarisch an fünf verschiedene Temperaturen für den Zeolithen H80 unter NH_3-Desorptionsbedingungen gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass jedes der fünf Spektren zwei Maxima aufweist, jeweils ein gut ausgeprägtes niederfrequentes Maximum und ein schwächer ausgeprägtes hochfrequentes Maximum. Wie in der exemplarischen Abbildung für eine Temperatur von 500 °C erkennbar, lag das hochfrequente Maximum nicht für alle Messungen dieser Arbeit im Messbereich und war daher nicht für alle Messungen bestimmbar. In früheren Arbeiten wurde vermutet, dass das niederfrequente Maximum die Protonenbeweglichkeit innerhalb von Zeolithen repräsentiert, während das hochfrequente Maximum auf Leitfähigkeitsprozesse an den Oberflächen der Zeolith-Kristallite zurückzuführen ist [349]. Diese Zuordnung wird durch den Vergleich mit in der Literatur beschriebenen ähnlichen porösen Systemen bekräftigt [350].
Für beide Maxima ist eine vergleichbare Abhängigkeit von Temperatur und Ammoniakkonzentration zu beobachten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zumeist das niederfrequente Maximum

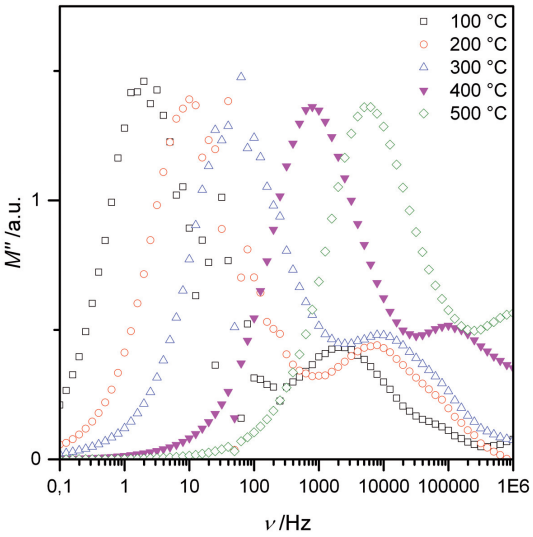


Abb. 4.10.: Modulusauftragung des Zeolithen H80 unter NH_3-Desorptionsbedingungen

betrachtet. Wie in der Abbildung erkennbar verschiebt sich dieses Maximum mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen.

Ebenfalls gut zu erkennen ist, dass alle Spektren im Bereich um 50 Hz ein verschieden stark ausgeprägtes Rauschen zeigen, dass durch die Frequenz der Wechselspannung im Stromnetz hervorgerufen wird. Dies kann bei Resonanzfrequenzen in diesem Frequenzbereich die Auswertung erschweren.

Bei schlecht leitfähigen Proben, die ein starkes Rauschen zeigen, bzw. bei Resonanzfrequenzen sehr nahe an den Grenzen des Messbereichs kann die Auftragung des Phasenwinkels (siehe Kapitel 2.2.3) hilfreich sein, da hier die Resonanzfrequenz durch die Bestimmung des Wendepunktes einer Näherungsfunktion mathematisch einfacher zugänglich ist.

4.1.3.1. Zeolith ZSM-5

Für diese Arbeit wurden drei verschiedene Zeolith ZSM-5 Proben anhand von temperaturabhängigen Messreihen untersucht, die sich hinsichtlich ihres Moduls, ihrer Kristalit-Morphologie und ihres Eisengehaltes unterscheiden (siehe Kapitel 4.1.2).

Zeolith H80 In Abbildung 4.11 ist das resultierende Arrhenius-Diagramm für den Zeolithen

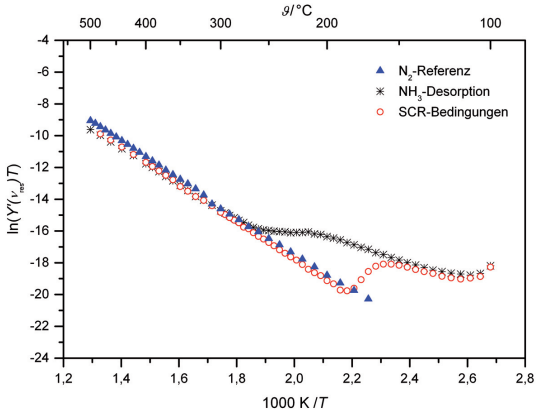


Abb. 4.11.: Arrhenius-Diagramm für den Zeolithen H80

H80 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass man für die drei verschiedenen Gasbedingungen Kurvenverläufe erhält, die sich grundsätzlich von einander unterscheiden.

Für die Referenzmessung im reinem Stickstoff-Strom (blaue Dreiecke) erhält man einen streng linearen Verlauf. Ein solcher Verlauf steigender Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ist charakteristisch für rein thermisch aktiviertes Protonenhopping. Die Aktivierungsenergie des Protonenhoppings beträgt für diese Probe 99 kJ mol^{-1}. Dieses Verhalten für unsolvatisierte Proben wurde bereits in früheren Arbeiten mit vergleichbarer Aktivierungsenergie von 90 kJ mol^{-1}– 97 kJ mol^{-1} gefunden [256, 260].

Im Gegensatz dazu zeigt der Kurvenverlauf für die Messungen der mit Ammoniak beladenen Probe (Sterne) Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen, was auf verschiedene Leitfähigkeitsmechanismen hinweist. Für die Messung unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen ist die Leitfähigkeit des Materials bei Temperaturen unterhalb von 275 °C deutlich erhöht. Dies kann durch

solvatunterstützte Protonenleitfähigkeitsmechanismen mit geringerer Aktivierungsenergie (siehe Kapitel 2.4.1.2) erklärt werden. Bis zu einer Temperatur von maximal 150 °C weist die Kurve einen sehr flachen Verlauf, gleichbedeutend mit einer geringen Aktivierungsenergie, auf. Dies wird durch eine hohe Ammoniak-Konzentration im Zeolithen, der als leicht gebundene Spezies in $(NH_3)_n$-Ketten zwischen den Brønsted-Zentren vorliegt, ermöglicht. Entlang dieser Ketten erfolgt der Protonentranport in einem Grotthus-artigen Mechanismus.

Oberhalb von 150 °C ist der überwiegende Teil dieser leicht gebundenen Ammoniak-Spezies desorbiert und der Protonentransport erfolgt über einen Vehikel-Mechanismus, bei dem direkt an den Brønsted-Zentren stark gebundene Ammoniak-Moleküle als NH_4^+-Vehikel die Protonen transportieren. Ab einer Temperatur von etwa 200 °C nimmt der Effekt der erhöhten Protonenleitfähigkeit zunehmend ab, da auch wesentliche Teile des stark gebundenen Ammoniaks desorbiert werden. Ist eine Temperatur von 275 °C erreicht, fällt die Kurve für die Messung unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen mit der Referenz-Messung im reinen Stickstoffstrom zusammen. An diesem Punkt ist der gesamte Ammoniak aus dem Zeolithen desorbiert und der Protonentransport erfolgt, wie im unsolvatisierten Material, über ein thermisch aktiviertes Protonenhopping. Diese Zuordnung konnte in früheren Arbeiten mit Hilfe von TPD-Experimenten verifiziert werden [260].

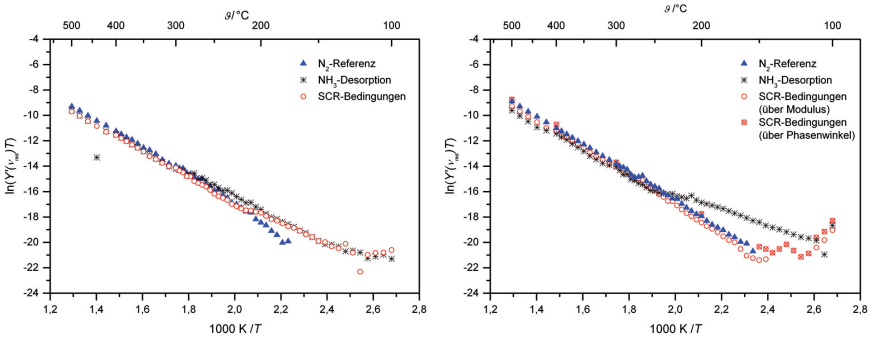
Bei der Messung unter SCR-Bedingungen (rote Kreise) verläuft die Kurve zunächst analog zur Messung unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen. Bei einer Temperatur von 140 °C flacht die Kurve zunächst leicht ab und zeigt bei 150 °C einen deutlichen Leitfähigkeitsverlust. Schon bei 190 °C entspricht der Kurvenverlauf dem der unsolvatisierten Probe. Dies deutet auf einen Verlust der solvatunterstützten Protonenleitfähigkeit deutlich unterhalb der Ammoniak-Desorptionstemperatur hin. Messungen in Gasströmen, die neben Stickstoff nur Sauerstoff bzw. nur Stickstoffmonoxid in gleichen Volumenanteilen wie unter SCR-Bedingungen enthalten, führen zu Kurvenverläufen analog zur Ammoniak-Desorption. Daraus lässt sich schließen, dass der Verlust der Protonenleitfähigkeit bei rund 150 °C nicht auf einen Ammoniak-Verlust durch Oxidation oder durch Verdrängung durch Stickstoffmonoxid, sondern durch das Einsetzen der SCR-Reaktion und damit einen katalytischen Verbrauch von Ammoniak hervorgerufen wird. Der Beginn des Leitfähigkeitsverlustes bei 150 °C wird daher als on-set-Temperatur der SCR-Reaktion angesehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit als on-set-Temperaturen bezeichneten Werte sind nicht mit tech-

nisch relevanten light-off- oder on-set-Temperaturen vergleichbar, für vergleichbare Werte müssten Umsatzraten bestimmt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten on-set-Temperaturen geben an, ab wann eine katalytische Umsetzung von Ammoniak über Leitfähigkeitsverluste beobachtbar wird. Dies kann auch schon bei technisch nicht relevanten, niedrigen Umsätzen oder sehr langen Reaktionszeiten auftreten.

Zeolithe H30 und Fe30 In weiteren Messreihen wurden die Zeolithe H30 und Fe30 untersucht. Diese unterscheiden sich, bei gleicher Kristallit-Morphologie und Modul, in der Beladung mit Eisen (siehe Kapitel 4.1.2).

In Abbildung 4.12 sind die resultierenden Arrhenius-Diagramme für diese Proben dargestellt.



(a) (b)

Abb. 4.12.: Arrhenius-Diagramme für die Zeolithe (a) H30 und (b) Fe30

Für die H-Form Probe (siehe Abbildung 4.12a) findet sich ein zu H80 ähnlicher Verlauf. Die Stickstoff-Referenz weist auch hier einen linearen Verlauf auf. Die Aktivierungsenergie beträgt hier jedoch nur 87 kJ mol^{-1}, dies ist wiederum vergleichbar mit früheren Arbeiten,in denen für einen vergleichbaren Zeolithen Aktivierungsenergien von 75 kJ mol^{-1}– 89 kJ mol^{-1} gefunden wurden [256, 260]. Die Kurve unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen weist im Vergleich zur Probe H80 eine schwächer ausgeprägte Leitfähigkeitsverbesserung durch Ammoniak auf. Die Desorptionstemperatur, bei der die Kurve unter Desorptionsbedingung mit der Referenz zusammenfällt, ist mit 270 °C annähernd mit H80 identisch. Die Kurve unter SCR-Bedingungen verläuft bei der Probe H30 im niedrigen Temperaturbereich bis 190 °C erneut identisch mit der Kurve der Mes-

sung unter Desorptionsbedingungen. Oberhalb dieser Temperatur flacht sie ab und erreicht bei 215 °C die Werte der Referenzmessung. Gegenüber der Probe H80 zeigt sich eine geringfügig zu höheren Temperaturen verschobene on-set-Temperatur.
Für die Eisen beladene Probe Fe30 (siehe Abbildung 4.12b) weisen die Messungen im Stickstoffstrom, sowie unter Desorptionsbedingungen keine wesentlichen Änderungen gegenüber der Probe H30 auf. Die Aktivierungsenergie für das Protonenhopping beträgt 92 kJ mol^{-1}, die Desorptionstemperatur beträgt 245 °C. Für die Kurve der Messung unter SCR-Bedingungen beobachtet man für die ersten Messpunkte bei sehr tiefen Temperaturen ebenfalls ein identisches Verhalten zur Ammoniak-Desorption, oberhalb von 115 °C tritt eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit auf. Dies führte zu Resonanzfrequenzen sehr nahe am unteren Ende des Frequenzmessbereichs, so dass die Resonanzfrequenz nicht über den Modulus-Plot bestimmt werden konnte. Die Bestimmung der Resonanzfrequenz erfolgte bei diesen Spektren über den Phasenwinkel, da diese Bestimmungsmethode durch Extrapolation des Verlaufs auch sehr nahe an der Messbereichsgrenze verwertbare Ergebnisse liefert (siehe Kapitel 2.2.3). Diese Methode ergibt aufgrund der nicht idealen Relaxationszeit-Verteilung eine von der Bestimmung über den Modulus leicht verschiedene Resonanzfrequenz. Schon bei Temperaturen um 150 °C folgt die Kurve dem linearen Verlauf der Referenzmessung.
Bei der Probe Fe30 kann erneut ein Leitfähigkeitsverlust unterhalb der Desorptionstemperatur, aber nun auch deutlich unterhalb der on-set-Temperaturen für H-Form Zeolithe beobachtet werden. Es kann hier eine on-set-Temperatur der SCR-Reaktion von 115 °C gefunden werden. Dies steht im Einklang mit der Literatur, dort wird ebenfalls eine höhere katalytische Aktivität und eine geringere on-set-Temperatur für eisenbeladene Zeolithe in der SCR-Katalyse beschrieben [112, 124, 145, 351, 352].

Zeolith H25 Der Zeolith H25 weist eine vergleichbare Kristallit-Morphologie zum Zeolith H80 auf, unterscheidet sich von diesem jedoch durch sein geringeres Modul, das annähernd dem des Zeolith H30 entspricht. Allerdings zeigt der Zeolith H25 eine nahezu sphärische Kristallit-Morphologie, während der Zeolith H30 die typische Sargdeckel-Form zeigt (siehe Kapitel 4.1.2). Das Arrhenius-Diagramm für die Messreihen am Zeolith H25 ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Die Kurvenverläufe stimmen gut mit denen, der bisher gezeigten Arrhenius-Diagrammen der H-Form

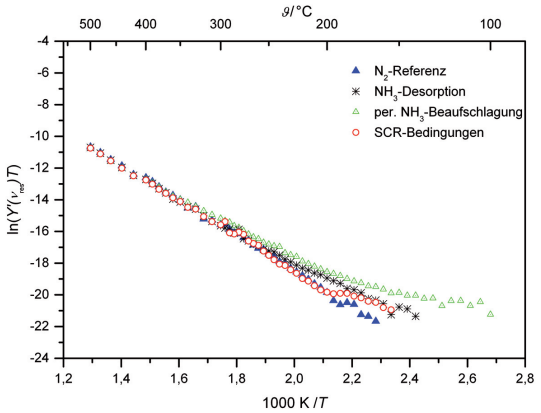


Abb. 4.13.: Arrhenius-Diagramm für den Zeolithen H25

Zeolithe H80 und H30, überein. Die Stickstoff-Referenzmessung weist einen linearen Verlauf mit einer resultierenden Aktivierungsenergie von 93 kJ mol^{-1} auf. Die Ammoniak-Desorptionstemperatur liegt bei etwa 255 °C. Für SCR-Bedingungen lässt sich eine on-set-Temperatur von 165 °C bestimmen, die Kurve erreicht bei etwa 200 °C die Werte der Referenz.
Bei dieser Probe wurde, vor dem Hintergrund der Verwendung zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung (siehe Kapitel 4.1.6), zusätzlich das Verhalten unter permanenter Ammoniak-Beaufschlagung betrachtet. Hierbei konnte für Temperaturen unterhalb von 325 °C eine erhöhte Leitfähigkeit, verglichen mit allen anderen Gasbedingungen festgestellt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ammoniak-Desorption ein Gleichgewichtsvorgang ist und bei hoher Ammoniak-Konzentration im Gasstrom die Desorption somit verlangsamt wird. Oberhalb von 315 °C liegt das Gleichgewicht jedoch soweit auf Seiten der desorbierten Spezies, dass keine Unterstützung des Protonentransportes mehr festgestellt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass temperaturabhängige IS-Messungen geeignet sind, am Zeolithen ZSM-5 thermische Ammoniak-Desorption von der katalytischen Umsetzung des Ammoniaks zu unterscheiden. Mit Hilfe dieser Messungen kann die on-set-Temperatur der Zeolithe bestimmt werden. Für H-Form Zeolithe konnten on-set-Temperaturen im Bereich von 150 °C bis 190 °C gefunden werden, während eine eisenbeladene Probe bereits bei einer Temperatur von

115 °C den Beginn der SCR-Reaktion zeigt.

Die Leitfähigkeit, sowie die Sensitivität auf Ammoniak variiert innerhalb der Proben. Dies lässt sich auf einen Einfluss der Struktur der Zeolith-Schicht bzw. des Kontaktes zwischen Zeolithschicht und den Elektroden der IDE (siehe Kapitel A.1) zurückführen. Desorptionstemperatur, sowie on-set-Temperatur der SCR-Reaktion sind nicht oder nur unwesentlich von dieser Beeinflussung betroffen.

4.1.3.2. Zeolith Beta

Analog zu den temperaturabhängigen Untersuchungen an Zeolithproben der Struktur MFI (siehe Kapitel 4.1.3.1) wurde auch eine Probe der Struktur *BEA untersucht (für Details der Probe Beta siehe Kapitel 4.1.2). Neben Zeolithen der Struktur MFI sind auch Zeolithe der Struktur *BEA interessante Materialien für die SCR-Katalyse [90, 108, 353, 354] und somit auch für die *in situ*-Reaktionsbeobachtung mittels IS.

Das Arrhenius-Diagramm der Probe Beta ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Der Verlauf der Kur-

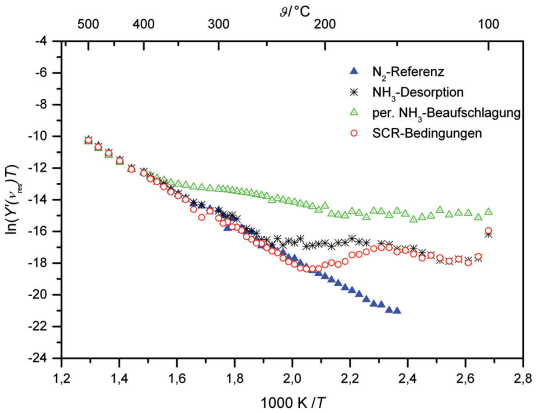


Abb. 4.14.: Arrhenius-Diagramm für den Zeolithen Beta

ven ist in weiten Teilen vergleichbar mit den Ergebnissen zu Zeolithen der Struktur MFI. Für die Referenzmessung im Stickstoffstrom zeigt sich eine linear verlaufende Kurve, für das thermisch aktivierte Protonenhopping lässt sich eine Aktivierungsenergie von 86 kJ mol^{-1} berechnen.

Die Kurve für die Messung unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen weist eine erhöhte Leitfähigkeit im Bereich unterhalb von 250 °C auf. Unter SCR-Bedingungen findet sich ein Beginn der SCR-Reaktion bei 160 °C, die Kurve erreicht die Werte der Referenz bei einer Temperatur von 210 °C. Obwohl die on-set-Temperatur der SCR-Reaktion bei dieser Probe bei vergleichbaren Temperaturen, wie bei den beschriebenen MFI Proben, liegt, verläuft der Verlust der Leitfähigkeit unter SCR-Bedingungen bei der Probe Beta flacher. Dies könnte ein Hinweis auf eine geringere Aktivität dieses Katalysatormaterials sein.

Analog zur Probe H25 wurde auch bei der Probe Beta, vor dem Hintergrund der Verwendung zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung (siehe Kapitel 4.1.6), zusätzlich das Verhalten unter permanenter Ammoniak-Beaufschlagung betrachtet. Auch hier lässt sich eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit unterhalb einer Temperatur von 375 °C beobachten. Erst bei höheren Temperaturen hat Ammoniak im Gasstrom keinen Einfluss mehr auf die Protonenleitfähigkeit der Probe.

Die insgesamt sehr gute Sensitivität gegenüber Ammoniak kann durch die Mesoporen, die die Kristallite dieser Probe aufweisen (siehe S. 65), hervorgerufen werden. Diese vergleichsweise großen Poren erlauben möglicherweise eine verbesserte Diffusion von Ammoniak gegenüber den rein mikro- und nanoporösen Zeolithen. Zur Zeit liegen hierzu noch keine systematischen Untersuchungen vor, jedoch legen Untersuchungen an anderen mesoporösen Systemen diesen Schluss nahe [285, 354–356].

Die insgesamt schlechtere Leitfähigkeit, sowie deutlich verrauschtere Spektren bei der Probe Beta lassen sich mit der, im Vergleich zur Struktur MFI, weniger hochgeordneten Struktur des Zeolith *BEA, die sowohl Anteile amorpher Strukturen, als auch eine ausgeprägte Polymorphie aufweist, erklären (siehe Seite 33) [224, 226, 227].

4.1.4. Zeitabhängige Untersuchung

Im Rahmen der temperaturabhängigen Messungen (siehe Kapitel 4.1.3) konnte gezeigt werden, dass die on-set-Temperatur der SCR-Reaktion an Zeolithen impedanzspektroskopisch erfasst werden kann. Um den zeitlichen Verlauf, sowohl der Ammoniak-Desorption, als auch der SCR-Reaktion detailliert zu beobachten, sowie um Veränderungen auf einer Zeitskala größer 15 min und somit geringer Aktivität zu erfassen, wurden zeitabhängige Untersuchungen an zwei ausgewählten Materialien durchgeführt.

Als Materialien wurden die Zeolithe H30 und Fe30 ausgewählt, die in temperaturabhängigen Studien ein vergleichbares Ammoniak-Desorptionsverhalten, jedoch ein deutlich unterschiedliches Verhalten unter SCR-Reaktionsbedingungen zeigten.

Für diese zeitabhängigen Untersuchungen wurden die Proben bei konstanten Temperaturen im Bereich von 85 °C bis 200 °C untersucht. Die Protonenleitfähigkeit wurde hierbei durch Messung des Betrages der Impedanz $|Z|$ bei einer Messfrequenz von 1 Hz im Abstand von je 5 min verfolgt. Diese Messfrequenz wurde ausgewählt, da hier für beide Proben über den gesamten Temperaturbereich die Veränderung des niederfrequenten Maximums des Moduls-Plots erfasst werden konnte. Zunächst wurde der Wert $|Z|_0$ durch Messung der unsolvatisierten Probe bei der jeweiligen Messtemperatur bestimmt, so dass durch Auftragung von $|Z| \cdot |Z|_0^{-1}$ gegen die Zeit t die zeitliche Entwicklung des Signals relativ zur unsolvatisierten Probe betrachten lies (siehe Abbildungen 4.15 und 4.16).

Die Proben wurden jeweils auf die Messtemperatur aufgeheizt und nach einer Äquilibrationszeit von 30 min für 45 min mit Ammoniak (100 ppm_v in Stickstoff) beaufschlagt. Anschließend wurde jeweils die zeitliche Entwicklung von $|Z|$ unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen und unter SCR-Reaktionsbedingungen gemessen. In den Abbildungen ist der Zeitpunkt t_0 jeweils das Ende der Ammoniak-Beaufschlagung. Die Beladungsphase ist hier dementsprechend nicht dargestellt.

4.1.4.1. Ammoniak-Desorptionsbedingungen

In Abbildung 4.15 sind die Kurven der Messungen unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen dargestellt. Die Symbole repräsentieren die gemessenen Daten, die Linien mathematische Daten-Fits. Abbildung 4.15a zeigt die Daten für den Zeolithen H30, Abbildung 4.15b entsprechend

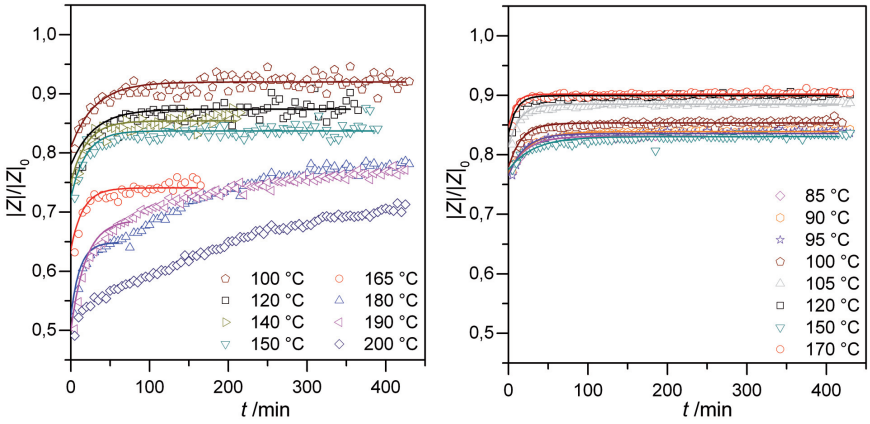


Abb. 4.15.: Zeitabhängige Messungen der Ammoniak-Desorption an (a) Zeolith H30 und (b) Zeolith Fe30

die für den Zeolithen Fe30. Alle Kurven beginnen bei niedrigen Werten für den normierten Betrag der Impedanz, d. h. bei hohen Leitfähigkeiten verglichen mit dem unsolvatisierten Zustand. Dies wird durch die hohe Konzentration an leicht gebundenem Ammoniak, der einen Grotthus-artigen Protonentransport ermöglicht, hervorgerufen. Im weiteren Verlauf zeigen die Kurven einen asymptotischen Anstieg ohne jedoch den Ausgangswert $|Z|_0$ der unsolvatisierten Probe zu erreichen. Dies lässt sich durch die Desorption des leicht gebundenen Ammoniak und der damit einhergehenden Leitfähigkeitsverschlechterung erklären. Bei den hier verwendeten Temperaturen, unterhalb der Desorptionstemperatur, verbleiben große Teile des stark gebundenen, aber auch Teile des leicht gebundenen Ammoniaks im Zeolithen, so dass der Protonentransport weiterhin durch einen solvatunterstützten Mechanismus erfolgen werden kann.

In Abbildung 4.15a zeigen die die Messreihen für Temperaturen oberhalb von 180 °C den Trend nach einem kurzen asymptotischen Anstieg in einen sigmoidalen Verlauf überzugehen. Dies kann durch die beginnende Desorption des stark gebundenen Ammoniaks erklärt werden. Die mathematischen Daten-Fits wurden auf den klar asymptotischen Verlauf begrenzt. Weitere Messungen wurden auf den Bereich unterhalb von 180 °C begrenzt, da in diesem Temperaturbereich im Wesentlichen schwach gebundener Ammoniak desorbiert wird.

Die Kurven beider Zeolithproben H30 und Fe30 zeigen in diesem niedrigen Temperaturbereich vergleichbare asymptotische Verläufe. Zum besseren Vergleich der Kurvenverläufe wurde der asymptotische Verlauf mit Hilfe eines Daten-Fits, basierend auf einer Exponentialfunktion (siehe Gl. 4.1), modeliert.

$$y = y_0 + A_1 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{t_{0,5}}\right)\right) \tag{4.1}$$

Hierbei ist vor Allem der Parameter $t_{0,5}$ von Bedeutung, er gibt die Zeit bis zum Erreichen des Halbmaximum des asymptotischen Anstiegs an. Der Parameter A_1 gibt zusätzlich den Grenzwert der Funktion an.

Ein Vergleich des thermischen Verhaltens beider Materialien, basierend auf dem Daten-Fit, findet sich in Kapitel 4.1.4.3.

4.1.4.2. SCR-Reaktionsbedingungen

Abbildung 4.16 zeigt die Ergebnisse für die Messreihen unter SCR-Reaktionsbedingungen für beide Proben. Die Symbole repräsentieren die gemessenen Daten, die Linien einen mathematischen Daten-Fit.

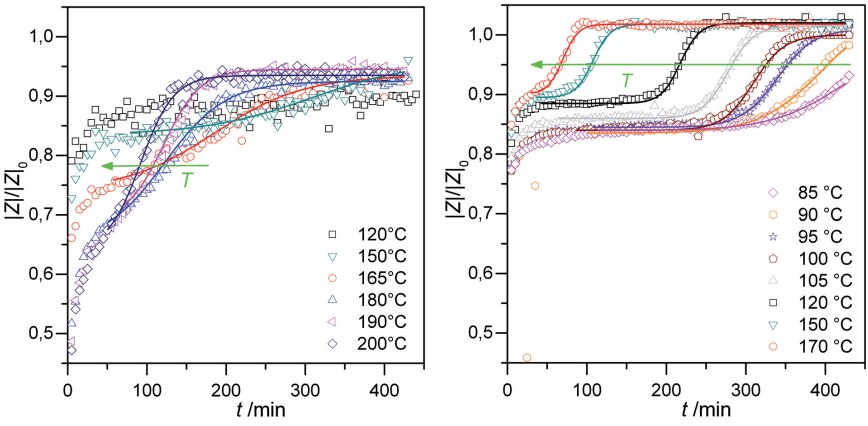


Abb. 4.16.: Zeitabhängige Messungen der SCR-Reaktion an (a) Zeolith H30 und (b) Zeolith Fe30

In Abbildung 4.16a sind die Ergebnisse für den Zeolithen H30 dargestellt. Im Temperaturbereich unterhalb von 150 °C zeigen die Kurven einen rein asymptotischen Anstieg, der nahezu vollständig mit den Messungen unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen übereinstimmt. Bei höheren Temperaturen zeigen die Kurven zunächst ebenfalls einen asymptotischen Anstieg, der aber im weiteren Verlauf in ein sigmoidales Verhalten übergeht. Der sigmoidale Kurvenverlauf erreicht ab einer Temperatur von 165 °C innerhalb der Messdauer von 450 min den Ausgangswert $|Z|_0$. Mit steigender Temperatur wird der Kurvenverlauf steiler und der Wert $|Z|_0$ wird früher erreicht.
Dieses Verhalten kann nicht mehr durch die rein thermische Desorption von Ammoniak erklärt werden. Zusammen mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Messungen (siehe Kapitel 4.1.3) wird der Verlust der Leitfähigkeit hier mit der katalytischen Umsetzung von Ammoniak in der SCR-Reaktion erklärt. Der asymptotische Anstieg zu Beginn der Messreihen deutet an, dass leicht gebundener Ammoniak zunächst thermisch desorbiert wird, im weiteren Verlauf kann dann stark gebundener Ammoniak, der bei diesen Temperaturen noch nicht thermisch desorbiert wird, katalytisch umgesetzt werden und steht somit nicht mehr für den solvatunterstützten Protonentransport zur Verfügung.
Das Ergebnis für den Zeolith Fe30 ist in Abbildung 4.16b dargestellt. Für alle Temperaturen zwischen 85 °C bis 170 °C weisen die Kurvenverläufe zunächst ein asymptotisches Verhalten, vergleichbar mit der thermischen Desorption von leicht gebundenem Ammoniak, mit einem anschließenden sigmoidalen Anstieg auf. Bereits bei einer Temperatur von 85 °C kann innerhalb der Messdauer ein Beginn des sigmoidalen Anstiegs beobachtet werden, was auf einen Beginn der SCR-Reaktion bei sehr niedrigen Temperaturen hinweist. Im Rahmen dieser Arbeit konnten aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses keine Temperaturen unterhalb von 85 °C betrachtet werden. Diese im Vergleich zur H-Form zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschobene on-set-Temperatur des eisenbeladenen Materials steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, auch wenn die geringe Aktivität des Materials bei sehr niedrigen Temperaturen in technisch relevanten Untersuchungen gewöhnlich nicht erfasst wird.
Deutlicher als bei den Messreihen zum Zeolith H30 erkennt man in den Messreihen zum Zeolithen Fe30 die Temperaturabhängigkeit des sigmoidalen Kurvenverlaufes. Mit steigender Temperatur wird zunächst der Kurvenverlauf steiler, anschließend verschiebt sich der Wendepunkt des Kurvenverlaufes immer weiter zu kürzeren Reaktionszeiten.

Zum Vergleich der Kurvenverläufe beider Materialien wurde der sigmoidale Anteil der Kurvenverläufe jeweils mit einem Daten-Fit, basierend auf einer Boltzmann-ähnlichen Funktion (siehe Gl. 4.2), modeliert.

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{x - t_{0,5}}{\mathrm{d}x}\right)} \tag{4.2}$$

In diesem Fall gibt $t_{0,5}$ die Zeit, die zum Erreichen des Wendepunktes nötig ist, an. Die Parameter A_1 und A_2 geben den Startwert bzw. den Grenzwert der sigmoidalen Charakteristik wieder.
Ein Vergleich des thermischen Verhaltens beider Materialien, basierend auf dem Daten-Fit, findet sich in Kapitel 4.1.4.3.

4.1.4.3. Vergleich von Desorption und SCR-Reaktion

Zum Vergleich der thermischen Aktivierung der beiden Proben H30 und Fe30 für den jeweiligen Prozess, Ammoniak-Desorption oder SCR-Reaktion, wurden die Daten der jeweiligen mathematischen Daten-Fits genutzt. Es wurde jeweils der Parameter $t_{0,5}$ verglichen, da dieser direkt von der Temperatur abhängt. In Abbildung 4.17 sind alle Ergebnisse zum Vergleich des thermischen Verhaltens in Arrhenius-artigen Diagrammen dargestellt. Es ist hierbei jeweils der natürliche Logarithmus des Fit-Parameters $t_{0,5}$ gegen die inverse Temperatur aufgetragen.

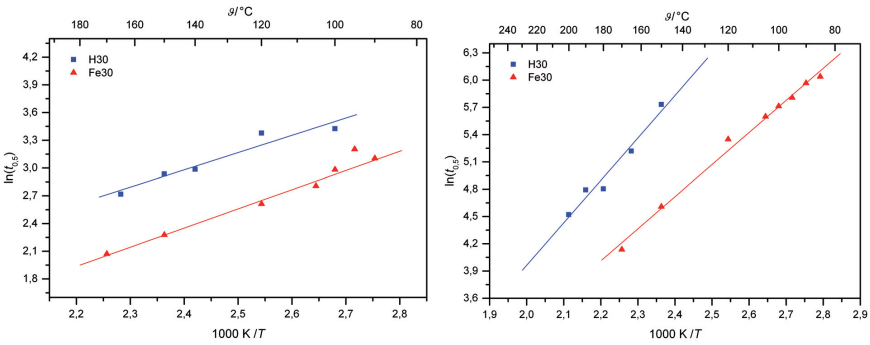


Abb. 4.17.: Vergleich der Arrhenius-artigen Diagramme der (a) Ammoniak-Desorption und (b) SCR-Reaktionsbedingungen (blaue Quadrate: Zeolith H30, rote Dreiecke: Zeolith Fe30)

In Abbildung 4.17a sind die Ergebnisse für die Ammoniak-Desorption für die Zeolithe H30 und Fe30 dargestellt. Für beide Materialien lies sich jeweils eine lineare Regression durchführen. Ein Students t-Test ergab für den Vergleich beider Regressionen einen P-Wert von 0,196. Die Steigungen der beiden Messpunktscharen weisen folglich keinen signifikanten Unterschied auf. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass der thermisch aktivierte Prozess, der unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen beobachtet wurde, bei beiden Materialien identisch ist.
In Abbilddung 4.17b sind analog die Ergebnisse für SCR-Reaktionsbedingungen aufgetragen. Auch hier lässt sich für die Messreihen jeweils eine lineare Regression durchführen. Der Students t-Test erbringt in diesem Fall jedoch einen P-Wert unterhalb von 0,001. Folglich sind beide Steigungen nicht identisch. Durch diesen Vergleich lässt sich folgern, dass für die SCR-Reaktion H30 und Fe30 signifikant verschiedene thermische aktivierte Prozesse und somit Reaktionsmechanismen vorliegen.

Aus den Fit-Parametern $t_{0,5}$ lassen sich Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmen und durch eine Arrhenius-Auftragung können aus diesen die Aktivierungsenergien der Prozesse abgeschätzt werden.
Für die Ammoniak-Desorption ergibt sich für beide Materialien eine Aktivierungsenergie von 20 kJ mol^{-1}. Diese entspricht annähernd der Desorptionsenthalpie des leicht gebundenen Ammoniak nach Reaktion 4.10 mit 15 kJ mol^{-1} [357, 358].

$$\mathrm{Zeol^-{-}NH_4^+ \cdot (NH_3)_2 \longrightarrow Zeol^-{-}NH_4^+ \cdot NH_3 + NH_3} \qquad (\mathrm{R}\ 4.10)$$

Hierbei ist Zeol$^-$−NH_4^+ der am Brønsted-Zentrum stark gebundene Ammoniak und $(NH_3)_n$ daran koordinierter, leicht gebundener Ammoniak.
Unter SCR-Reaktionsbedingungen ergeben sich Aktivierungsenergien von 45 kJ mol^{-1} für H30 und 35 kJ mol^{-1} für Fe30. Für die Standard SCR-Reaktion am ZSM-5 finden sich in der Literatur Aktivierungsenergien von 35 kJ mol^{-1}– 70 kJ mol^{-1}, abhängig von der Eisenbeladung und der Art der Eisenzentren. Für die H-Form liegen die Aktivierungsenergien im gleichen Bereich, im direkten Vergleich jeweils höher als bei eisenbeladenen Proben [44, 93, 133, 359–361].

Dies zeigt, dass sich sowohl die thermische Ammoniak-Desorption, als auch die katalytische Umsetzung von Ammoniak in der SCR-Reaktion mittels IS zeitaufgelöst erfassen lassen. Die thermische Desorption von Ammoniak ist hierbei unabhängig von der Metallbeladung.

Im Gegensatz dazu zeigt sich für die SCR-Reaktion eine signifikant unterschiedliche thermische Aktivierung der Prozesse. Für die Probe Fe30 findet sich, neben einer deutlich erniedrigten onset-Temperatur, eine niedrigere Aktivierungsenergie. Dies steht in Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen (siehe Kapitel 2.1.3). Die geschwindigkeitsbestimmende NO-Oxidation erfolgt für H-Form bzw. metallausgetauschte Zeolithe an verschiedenen aktiven Zentren und unterscheidet sich klar in der Aktivierungsenergie.

Für beide Proben zeigt sich in der IS-Messung unter SCR-Reaktionsbedingungen bei kurzen Reaktionszeiten ein Verlauf, der der thermischen Desorption von Ammoniak zuzuordnen ist. Für die Probe H30 steht dies in Übereinstimmung mit dem Reaktionsmechanismus, da die NO-Oxidation an H-Form Zeolithen durch an Brønsted-Zentren gebundenen Ammoniak inhibiert wird. Im Gegensatz dazu ist für die SCR-Reaktion an metallbeladenen Zeolithen eine Desorption von Ammoniak mechanistisch nicht notwendig.

Durch alleinige zeitaufgelöste IS-Messungen lässt sich trotzdem keine genau Aussage auf den Reaktionsmechanismus der SCR-Reaktion treffen. Es ist durch diese Messungen nicht möglich zu differenzieren, ob Veränderungen der Ammoniak-Beladung durch die SCR-Reaktion oder durch katalytisch nicht-aktiven, leicht gebundenen Ammoniak hervorgerufen werden.

4.1.5. Simultane IS- und DRIFTS-Messungen

Ergänzend zur zeitabhängigen IS (siehe Kapitel 4.1.4) wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Methode zur simultanen *in situ*-IS und -DRIFTS entwickelt. Die Abbildung 4.18 zeigt ein Schema

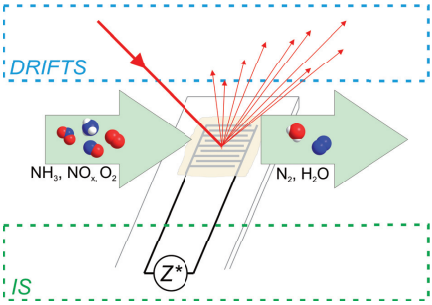


Abb. 4.18.: Schematische Darstellung der simultanen *in situ*-Impedanz- und -DRIFT-Spektroskopie an einer Zeolithschicht

des verwendeten Messaufbaus. Dieser ermöglichte eine detaillierte Untersuchung, welche im Zeolithen adsorbierten Spezies zu welchem Zeitpunkt der Reaktion bzw. der Desorption vorliegen. Die Korrelation mit simultan aufgenommenen IS-Daten ermöglichte erstmals die Verknüpfung der IS-Daten mit der molekularen Ebene und somit die Überprüfung der Leitfähigkeitsmodelle des solvatunterstützten Protonentransportes (siehe Kapitel 2.4.1.2).

Zur Verifizierung der Beobachtungen des vorangegangenen Kapitels wurden die Zeolithe H30 und Fe30 in simultanen *in situ*-IS- und -DRIFTS-Messungen, jeweils unter Ammoniak-Desorptions- und SCR-Reaktionsbedingungen, untersucht.

Zur Aufnahme der IS- und DRIFTS-Messungen wurde der bereits beschriebene Messaufbau verwendet (siehe Kapitel 3.2.4). Die DRIFT-Spektren wurden im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Für jedes Spektrum wurden dabei 128 Messungen aufgezeichnet. Die Intensität der Reflektion ist in Kubelka-Munk-Einheiten angegeben (siehe Kapitel 2.3.1.1). Die Spektren wurden als Differenzspektren aufgenommen. Für jede Messreihe wurde der IDE-Chip auf die Messtemperatur aufgeheizt und nach eine Äquilibrationszeit von 15 min zunächst ein Spektrum der unsolvatisierten Probe aufgenommen. Dieses wurde für alle weiteren Spektren der Messreihe als Hintergrund verwendet, so dass die Spektren nur die Schwingungsbanden der adsorbierten Spezies zeigen. Gerüstschwingungen, sofern sie ge-

genüber der unsolvatisierten Probe unverändert sind, sind im Spektrum nicht sichtbar. In diesen Differenzspektren ist anhand der Intensität nicht erkennbar, ob sich die Intensität gegenüber der Hintergrundmessung positiv oder negativ verändert, es ist nur der Betrag der Intensitätsänderung ablesbar. Zur Untersuchung der Richtung der Intensitätsänderung wurden Messungen der relativen Reflektion ohne Kubelka-Munk-Transformation durchgeführt, in diesen Messungen geht jedoch die Linearität zwischen Intensität und Konzentration verloren (siehe Kapitel 2.3.1.1).

4.1.5.1. Auftragung der zeitaufgelösten Daten

Für die Darstellung der zeitaufgelösten DRIFTS-Daten werden in den folgenden Kapiteln zwei sich ergänzende Auftragungen parallel verwendet.
Zum einen ist dies die Höhenprofildarstellung. In dieser zweidimensionalen Projektion der Messdaten ist die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gegen die Messzeit t aufgetragen, die am jeweiligen Messpunkt erfasste Intensität in KM ist farblich dargestellt. Die Farbskala variiert hierbei von violett für geringe Intensitäten bis hin zu tiefrot für hohe Intensitäten. Um auch Signale mit geringer Intensität darstellen zu können, schneidet die Farbskala sehr hohe Intensitäten für die Schwingungsbande bei $1450\,\mathrm{cm}^{-1}$ ab (in der Auftragung: weiße Flächen). Der Verlauf dieser intensiven Schwingungsbande kann aber in der zweiten, komplementären Darstellung gut verfolgt werden. In der Höhenprofildarstellung sind die verschiedenen Gasbedingungen durch weiße, gestrichelte Linien voneinander abgegrenzt, am rechten Rand der Darstellung ist die Art der Gasbedingung angegeben.
Als ergänzende Auftragung der Messdaten wird eine dreidimensionale Wasserfalldarstellung verwendet. Diese Auftragung erlaubt einen besseren Vergleich der Intensitäten der verschiedenen Schwingungsbanden sowie eine einfachere Erkennbarkeit des zeitlichen Verlaufs. Schwache Signale werden allerdings teilweise von Schwingungsbanden mit hoher Intensität verdeckt. In dieser Darstellung sind die verwendeten Gasbedingungen durch unterschiedliche Einfärbung der Spektren erkennbar. Rote Spektren sind im Stickstoff-Strom, blaue Spektren unter Ammoniak-Beaufschlagung und grüne Spektren unter SCR-Reaktionsbedingungen aufgenommen. Hiervon abweichende Farbangaben sind in der Beschreibung der Spektren zu finden (siehe Abbildung 4.31).

Zur simultanen Aufnahme der IS-Daten wurde die Admittanz Y^* alle 90 s je fünfmal gemessen und darüber arithmetisch gemittelt. In diesem Kapitel wurde die Admittanz Y^* anstelle der Impedanz Z^* verwendet, da sich diese analog zur Intensität der Schwingungsbanden im Differenz-DRIFT-Spektrum verhält. Sowohl Y^* als auch die Intensität zeigen mit zunehmender Ammoniak-Konzentration positive Werteveränderungen.

Für diese Messreihen bot Messung bei einer Festfrequenz von 1 Hz und darunter, d. h. im Bereich des bisher betrachteten niederfrequenten Maximums, keine ausreichende Zeitauflösung. Daher wurde überprüft, ob Messungen bei Festfrequenzen nahe dem hochfrequenten Maximums vergleichbare Ergebnisse liefern. Hierzu wurden zeitabhängige Messungen von Festfrequenzen im Bereich des niederfrequenten und des hochfrequenten Relaxationsprozesses durchgeführt und es zeigte sich, dass keine qualitativen Unterschiede in der zeitabhängigen Auftragung vorliegen. Somit wurde eine Messfrequenz von 10 kHz für die folgenden Messungen verwendet. Diese

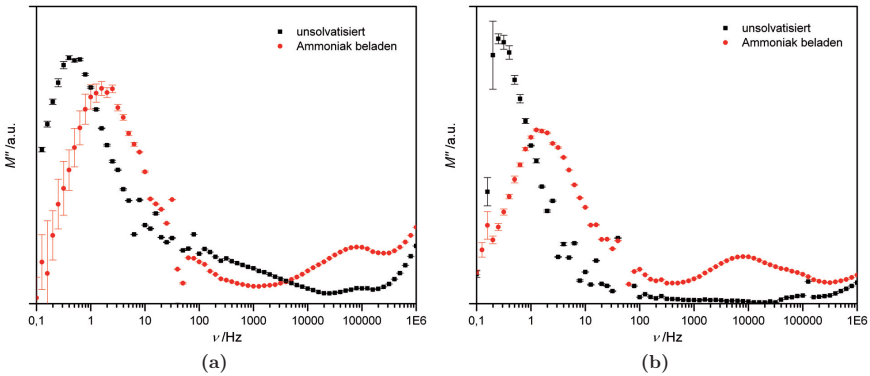


Abb. 4.19.: Modulus-Auftragungen im unsolvatisierten und Ammoniak beladenen Zustand bei 175 °C von (a) H30 und (b) Fe30

liegt bei allen Proben und allen Temperaturen im Bereich des hochfrequenten Maximums des Modulus-Plots (siehe Abbildung 4.19) und somit nahe der Resonanzfrequenz des zugehörigen Protonentransportprozesses. Im Vergleich zum Kapitel 4.1.4 erlaubte die höhere Messfrequenz eine schnellere Messwertaufnahme und somit eine höhere Zeitauflösung der Daten, bei gleichzeitig akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Zur Korrelation von DRIFTS- und IS-Messdaten (siehe Kapitel 4.1.5.4) wurden die Messdaten einer Normierung unterzogen. Hierbei wurden jeweils die Werte der unsolvatisierten Probe als 0 und die Werte bei maximaler Ammoniak-Aufnahme als 1 angenommen. Diese normierten Werte werden im Folgenden als I_{DRIFTS} bzw. I_{IS} bezeichnet.

4.1.5.2. Interpretation der DRIFT-Spektren

Für eine detaillierte Untersuchung der zeitaufgelösten DRIFT-Spektren war es notwendig, zunächst die Schwingungsbanden der adsorbierten Spezies in den Differenzspektren zu identifizieren. In Abbildung 4.20 sind hierzu die Differenz-DRIFT-Spektren der beiden Proben H30 und

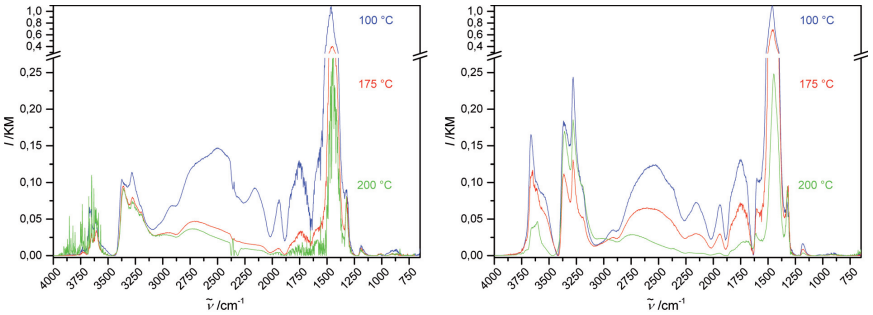
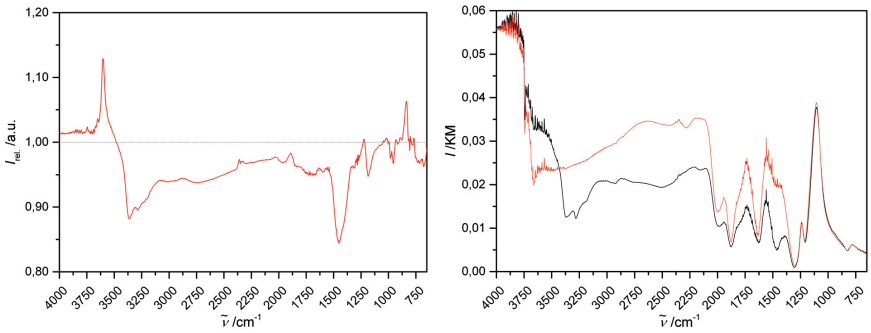


Abb. 4.20.: DRIFT-Spektren der Ammoniak beladenen Proben (a) H30 und (b) Fe30 bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen: 100 °C (blau), 175 °C (rot), 200 °C (grün)

Fe30 jeweils bei den Temperaturen 100 °C, 175 °C und 200 °C gezeigt. Für beide Proben zeigt sich in Übereinstimmung mit der Literatur [42, 101, 139, 362, 363], dass die Temperatur lediglich die Intensität der Banden, nicht jedoch ihre spektrale Lage beeinflusst. Die Intensitätsveränderung weist auf die Änderung der Konzentration der adsorbierten Spezies mit der Temperatur hin.

Für die Probe H30 (siehe Abbildung 4.20a) lassen sich die Banden im Bereich von 3800 cm^{-1}–3500 cm^{-1} den Streckschwingungen der OH-Gruppen zuordnen. Im Einzelnen sind dies terminale Silanole [49, 99, 139], Brønsted-Zentren [49, 363–365] und Al−OH-Gruppen von Aluminium, das nicht im Zeolithgitter eingebaut ist [49, 363, 365]. Durch zusätzliche Messung der relativen



(a) (b)

Abb. 4.21.: Alternative DRIFT-Spektren zur Verifizierung der Qualität der Intensitätsänderung bei 100 °C: (a) relative Intensitätsänderung gegenüber der unsolvatisierten Probe, ohne Kubelka-Munk-Transformation, für Zeolith H30; (b) DRIFT-Spektren ohne Hintergrundkorrektur für Zeolith Fe30, (rot) unsolvatisierte Probe, (schwarz) nach Ammoniak-Beaufschlagung

Reflektion ohne Kubelka-Munk-Transformation (siehe Abbildung 4.21a) erkennt man für den Zeolithen H30, dass dieser Wellenzahlbereich durch Ammoniak-Beaufschlagung eine Intensitätserhöhung gegenüber der unsolvatisierten Probe, und somit eine Verringerung der Konzentration der OH-Gruppen, zeigt. Im weiteren Spektrum der Messung zeigt die Ammoniak-Beaufschlagung eine Intensitätserniedrigung. Alle weiteren Schwingungsbanden sind daher auf Spezies, die während der Beaufschlagung adsorbiert werden, zurückzuführen. Nur im Bereich der Gitterschwingungen, unterhalb von 1250 cm^{-1} ist noch ein weiterer Bereich mit Intensitätserhöhung erkennbar. Da in diesem Bereich jedoch keine Beeinflussung durch Ammoniak-Spezies zu erwarten ist und eine detaillierte Auswertung der Gitterschwingungen durch den Messaufbau nicht möglich war, wird diese im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Zusätzlich wurden für den Zeolithen Fe30 bei 100 °C DRIFT-Spektren ohne Hintergrundkorrektur aufgenommen (siehe Abbildung 4.21b). Auch in dieser Auftragung ist erkennbar, dass sich die Spektren der unsolvatisierten Probe (rot) und der Ammoniak beladenen Probe (schwarz) vor und nach dem OH-Schwingungsbereich überschneiden und sich somit die Intensitätsveränderung hier vom restlichen Spektrum hinsichtlich ihrer Richtung unterscheidet. Die Spektren ohne Hintergrundkorrektur zeigen gut, dass die Spektren für Zeolithe durch die vielfältigen Gitter-

schwingungen sehr komplex werden und Schwingungen von adsorbierten Spezies oftmals schwer erkennbar sind.

Die Schwingungsbanden in der Region von 3400 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} können den Streckschwingungen des in der 3H-Struktur an das Zeolithgitter gebundenem Ammoniak zugeordnet werden [44, 50, 101, 270]. Die Streckschwingungen des in der 2H-Struktur gebundenen Ammoniaks ergeben eine Schwingungsbande mit dem Maximum bei 2920 cm^{-1}, sowie einer breiten Bande mit einem wenig ausgeprägten Maximum bei 2750 cm^{-1} [42, 100, 101, 270, 358, 363]. Der in der 2H-Struktur direkt an ein Brønsted-Zentrum gebundene Ammoniak bildet die Anknüpfungspunkte für schwach gebundene Ammoniak-Spezies, die als Ketten zwischen den Brønsted-Zentren vorliegen (vergleiche Kapitel 2.4.1.2), daher korreliert die Konzentration dieser stark gebundenen Spezies auch mit der Konzentration des schwach gebunden Ammoniaks [99, 358, 363].

Die Region von 2700 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1} zeigt eine sehr breite Schwingungsbande mit einem Maximum bei 2520 cm^{-1}. Diese Schwingungsbande zeigt eine sehr deutliche Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 4.20). Während die Bande bei beiden Zeolithen bei 100 °C deutlich erkennbar ist, verschwindet sie mit zunehmender Temperatur. Zum Vergleich wurden DRIFT-Spektren des Zeolithen H1000 aufgenommen (siehe Abbildung 4.22). Dieser wies durch sein hohes Modul von $M = 1000$ eine sehr geringe Zahl an Brønsted-Säurezentren auf. Damit sollte

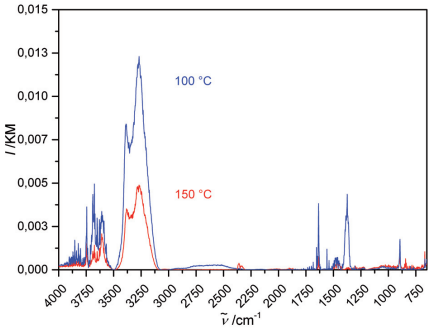


Abb. 4.22.: DRIFT-Spektren des mit Ammoniak beladenen Zeolithen H1000 bei 100 °C (blau) und 150 °C (rot)

hier keine oder nur eine geringe Konzentration von schwach gebundenem Ammoniak nachweisbar sein. Tatsächlich lies sich nur bei geringer Temperatur eine Schwingungsbande im Bereich von

2700 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1} finden, diese war schon bei einer Temperatur von 150 °C nicht mehr nachzuweisen.
Daraus folgt, dass die Zuordnung dieser Schwingungsbande zu Ammoniak, der nicht direkt an Brønsted-Zentren, sondern in Ketten zwischen diesen oder in einer Solvatisationssphäre an stark gebunden Ammoniak vorliegt, auch für H30 verifiziert werden konnte [45, 101, 153, 363].
Die beiden Maxima bei 2200 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} lassen sich durch Kombinationsschwingungen von mehreren Schwingungsbanden bzw. verhinderten Rotationen erklären [139, 363].
Das ausgeprägte Maximum bei 1450 cm^{-1} ist auf die Deformationsschwingungen von NH_4^+, d. h. direkt am Brønsted-Zentrum stark gebundenem Ammoniak zurückzuführen [42, 45, 139, 269, 270, 363]. Schwache Schultern bei 1610 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} korrespondieren mit Streckschwingungen von Ammoniak an Lewis-Zentren [42, 50, 139].
Bei Wellenzahlen unterhalb von 1250 cm^{-1} treten keine weiteren für Ammoniak charakteristischen Schwingungsbanden mehr auf. Banden in dieser Region sind typischerweise Schwingungen des Zeolith-Gitters [42, 366].

Das DRIFT-Spektrum für die Probe Fe30 ist in Abbildung 4.20b zu sehen. Im Vergleich mit dem Zeolithen H30 sind leichte spektrale Verschiebungen der Banden, jedoch keine zusätzlichen Banden erkennbar. Die Intensitäten unterscheiden sich in verschiedenen Bereichen. In der Region der OH-Streckschwingungen sind die Banden im Vergleich zu H30 deutlich ausgeprägter, was durch zusätzliche Fe−OH-Gruppen im Eisen-beladenen Material erklärt werden kann [49, 117, 135, 139]. Desweiteren sind die Schwingungsbanden bei 1610 cm^{-1} und 1300 cm^{-1}, die den Streckschwingungen des an Lewis-Zentren gebundenem Ammoniaks zugeordnet werden können, klarer ausgeprägt. Dies ist auf Eisen-Ionen, die als zusätzliche Lewis-Zentren dienen, zurückzuführen (siehe Seite 34) [139].

Für beide Proben wurden ebenfalls Untersuchungen zur Adsorption von Stickoxiden durchgeführt. Hierzu wurde zum einen mit 100 ppm_v NO in Stickstoff, zum anderen mit 90 ppm_v und 10 % Sauerstoff in Stickstoff, jeweils ohne Vorherige Ammoniak-Adsorption, beaufschlagt.
Für H30 können im Differenzspektrum keine Schwingungsbanden und somit auch keine Adsorption von Stickoxiden beobachtet werden. Wohingegen sich für Fe30 ausgeprägte Schwingungsbanden zeigen (siehe Abbildung 4.23).

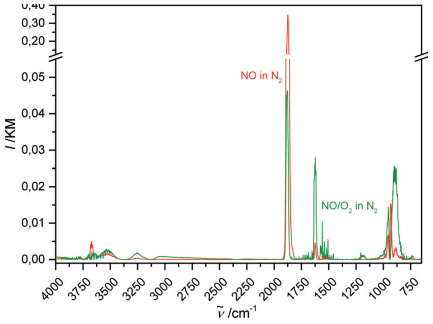


Abb. 4.23.: DRIFT-Spektren zur Adsorption von Stickoxiden an Zeolith Fe30 bei 130 °C: Beaufschlagung mit (rot) 100 ppm_v NO in Stickstoff und (grün) 90 ppm_v NO, 10 % Sauerstoff in Stickstoff

Unter Stickstoffmonoxid-Beaufschlagung kann eine deutliche Absorptionsbande bei 1875 cm^{-1} gefunden werden. Diese wird durch die NO-Streckschwingung des am Eisen adsorbierten Stickstoffmonoxids hervorgerufen [49, 136, 137, 139, 153, 367–370]. Wird zusätzlich zu Stickstoffmonoxid auch Sauerstoff zudosiert (vergl. SCR-Bedingungen) ist die Intensität dieser Bande deutlich reduziert, gleichzeitig kann eine zusätzliche Bande bei 1630 cm^{-1} beobachtet werden. Diese wird durch die NO_2-Streckschwingung des am Eisen adsorbierten Stickstoffdioxids hervorgerufen [49, 99, 136, 137, 139, 367–370]. Im Spektrum fällt ein verstärktes Rauschen im Bereich 1700 cm^{-1}– 1500 cm^{-1} auf, dieses wird durch die Absorption von verschiedenen Oberflächen--Nitrat-Spezies hervorgerufen [44, 137]. Weitere Banden in der Region der T−O−T Gerüstschwingungen bei etwa 900 cm^{-1} lassen sich durch Änderungen der Oxidationsstufe des Eisens erklären [49, 365, 369, 371].
Daraus folgt, dass die Adsorption von verschiedenen Stickoxid-Spezies sowohl über die absorbierenden Spezies, als auch über die Reduktion der Eisenionen nachvollziehbar ist.

Eine Beeinflussung der DRIFT-Spektren durch nicht adsorbierten Ammoniak in der Gasphase über der Zeolith-Schicht wurde durch den Vergleich mit Spektren von gassförmigen Ammoniak untersucht. In Abbildung 4.24 ist ein IR-Spektrum von Ammoniak in der Gasphase gezeigt [372]. In diesem Spektrum sind die Rotationsschwingungsbanden der freien Ammoniakmoleküle, Streckschwingungen im Bereich von ca. 3600 cm^{-1}– 3200 cm^{-1} und Deformationsschwingungen

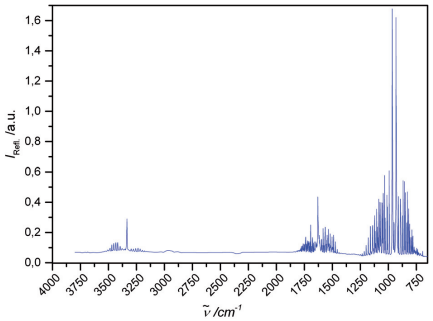


Abb. 4.24.: IR-Spektrum von Ammoniak in der Gasphase bei RT (nach [372])

im Bereich von ca. 1800 cm^{-1}– 700 cm^{-1} sichtbar. Diese sind in den oben gezeigten DRIFT-Spektren der Zeolithproben nicht erkennbar. Folglich sind alle diskutierten Schwingungsbanden der DRIFT-Spektren nur von adsorbierten Spezies abhängig.
Eine Übersicht über die Schwingungsbanden ist in Tabelle 4.1 zu finden.

Tab. 4.1.: Zuordnung der Schwingungsbanden von an Zeolithen adsorbierten Ammoniak- und Stickoxid-Spezies

Position	**Schwingungs-Zuordnung**		**Referenzen**
$3800\,cm^{-1}$–$3500\,cm^{-1}$	$\nu(OH)$	Silanole, Al−OH, Brønsted-Zentren	[49, 99, 139, 363–365]
$3400\,cm^{-1}$–$3100\,cm^{-1}$	$\nu(NH_3)$	stark gebundener Ammoniak (3H Struktur)	[44, 50, 101, 270]
$2920\,cm^{-1}$	$\nu(NH_3)$	stark gebundener Ammoniak (2H Struktur)	[100, 270, 358, 363, 364]
$2750\,cm^{-1}$	$\nu(NH_3)$	stark gebundener Ammoniak (2H Struktur)	[100, 270, 358, 363, 364]
$2700\,cm^{-1}$–$2300\,cm^{-1}$ (Max.: $2520\,cm^{-1}$)	$\nu(NH_3)$	schwach gebundener Ammoniak	[45, 101, 153, 363]
$2200\,cm^{-1}$		Kombinationsschwingungen, verhinderte Rotationen	[40, 139]
$1875\,cm^{-1}$	$\nu(NO)$	Stickstoffmonoxid an Eisen-Zentren	[136, 137, 153, 367–370]
$1710\,cm^{-1}$		Kombinationsschwingungen, verhinderte Rotationen	[40, 139]
$1630\,cm^{-1}$	$\nu(NO_2)$	Stickstoffdioxid an Eisen-Zentren	[99, 136, 137, 367–370]
$1610\,cm^{-1}$	$\nu(NH_3)$	Ammoniak an Lewis-Zentren	[42, 139]
$1450\,cm^{-1}$	$\delta(NH_4^+)$	stark gebundener Ammoniak an Brønsted-Zentren	[45, 139, 270, 271, 363]
$1310\,cm^{-1}$	$\nu(NH_3)$	Ammoniak an Lewis-Zentren	[42, 139]

4.1.5.3. Zeitaufgelöste DRIFTS-Untersuchungen

Für beide Zeolithproben, H30 und Fe30, wurden zeitaufgelöste Messungen unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen sowie unter SCR-Reaktionsbedingungen durchgeführt. Als Messtemperaturen wurden hierzu für beide Zeolithe unterschiedliche Temperaturen gewählt. Die jeweils ausgewählten Temperaturen lagen jeweils knapp oberhalb der in vorhergehenden Untersuchungen (siehe Kapitel 4.1.4 bzw. [339]) gefundenen on-set-Temperatur der SCR-Reaktion. Für H30 war dies 175 °C und für Fe30 100 °C.

Die Proben wurden jeweils im Stickstoffstrom auf die Messtemperatur gebracht und für 1 h im Stickstoffstrom gehalten. Nach dieser initialen Äquilibrationszeit wurden sie für ca. 1 h mit 100 ppm_v Ammoniak beaufschlagt. Im Anschluss folgte jeweils eine Phase unter Desorptions- oder SCR-Reaktionsbedingungen. Während der gesamten Dauer wurden im Abstand von 105 s DRIFT-Spektren aufgenommen.

H30 Desorptionsbedingungen bei 175 °C In Abbildung 4.25 sind die beiden komplementären Auftragungen (siehe Kapitel 4.1.5.1) der Messung von H30 unter Desorptionsbedingungen bei 175 °C dargestellt. Nach Ende der initialen Stickstoff-Phase und Beginn der Ammoniak-

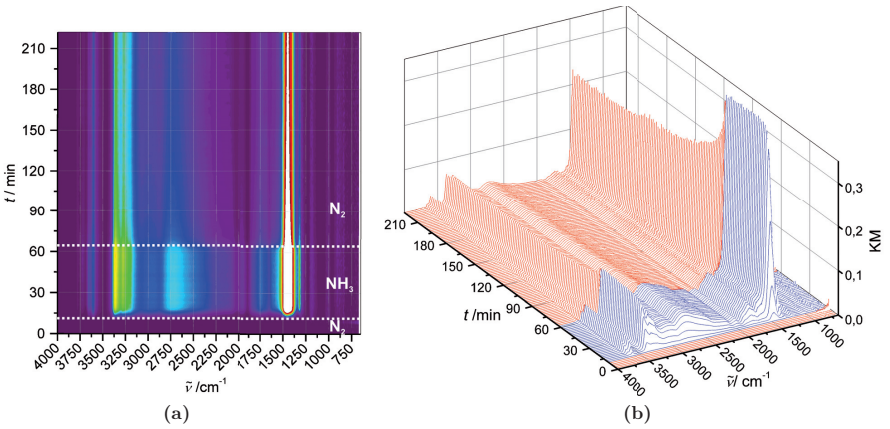


Abb. 4.25.: Zeitaufgelöste DRIFT-Spektren von H30 unter Desorptionsbedingungen bei 175 °C: (a) Höhenprofildarstellung, (b) Wasserfalldarstellung (rot: Stickstoff-, blau: Ammoniak-Beaufschlagung)

Beaufschlagung werden die charakteristischen Schwingungsbanden des am Zeolith-Gitter adsorbierten Ammoniaks (siehe Kapitel 4.1.5.2) erkennbar. Es ist auffällig, dass Schwingungsbanden, die Schwingungen des stark gebundenem Ammoniak zuzuordnen sind (insbesondere 1450 cm^{-1}), deutlich schneller an Intensität zunehmen und schon nach sehr kurzer Zeit stabile Werte erreichen. Im Gegensatz dazu erfolgt eine langsamere Intensitätszunahme der Schwingungsbanden bei 2920 cm^{-1}, 2750 cm^{-1} und 2520 cm^{-1}, die der Konzentration des leicht gebundenem Ammoniaks zuzuordnen sind.

Nach rund 60 min wird die Ammoniak-Beaufschlagung beendet und zur Beobachtung der thermischen Desorption von Ammoniak mit Stickstoff gespült. Für alle charakteristischen Schwingungsbanden des Ammoniaks ist unmittelbar nach Ende der Ammoniakbeaufschlagung eine asymptotische Abnahme der Intensität zu beobachten. Innerhalb von rund 20 min erreicht diese Abnahme für alle Schwingungsbanden stabile Grenzwerte. Die Abnahme der Intensität fällt für Schwingungsbanden, die stark gebundenem Ammoniak zuzuordnen sind, deutlich geringer aus, als für solche, die schwach gebundenem Ammoniak zuzuordnen sind. Dieses Verhalten wird durch die thermische Desorption des im Zeolithen gebunden Ammoniak hervorgerufen. Hierbei wird bei einer mäßigen Temperatur von 175 °C vor allem schwach gebundener und nur wenig stark gebundener Ammoniak desorbiert. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit vorhergehenden Ergebnissen (siehe Kapitel 4.1.3.1 und 4.1.4) sowie der Literatur [50, 245, 260, 261, 268, 271, 365, 373, 374].

H30 SCR-Reaktionsbedingungen bei 175 °C Für die Messung von H30 unter SCR-Reaktionsbedingungen bei 175 °C sind die resultierenden Diagramme in Abbildung 4.26 dargestellt. Hierbei wurde zunächst analog zur Messung unter Desorptionsbedingungen vorgegangen, im Anschluss an die Ammoniak-Beaufschlagung wurden nun SCR-Reaktionsbedingungen eingestellt. Erwartungsgemäß konnte für die Ammoniakadsorption ein identisches Ergebnis zu vorhergehenden Messung beobachtet werden. Nach Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen ist zunächst für alle Schwingungsbanden ein schneller Verlust der Intensität zu beobachten. Diese schnelle Intensitätsabnahme geht nach ca. 7 min in einen scheinbar linearen Verlauf über. Dieser lineare Verlauf bleibt erhalten, bis die Intensität der Schwingungsbanden verschwindet und der initiale Wert der unsolvatisierten Probe erreicht ist. Das Signal bei 1450 cm^{-1} zeigt bei Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen zunächst eine leichte Intensitätszunahme und eine leichte Rotverschie-

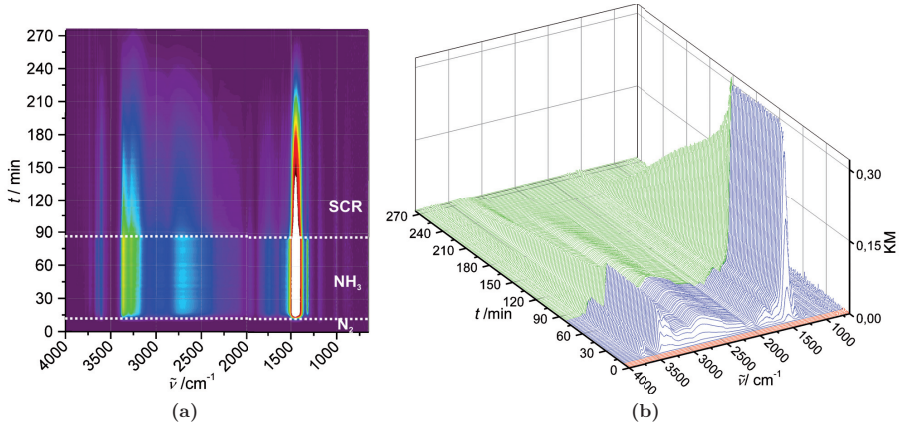


Abb. 4.26.: Zeitaufgelöste DRIFT-Spektren von H30 unter SCR-Reaktionsbedingungen bei 175 °C: (a) Höhenprofildarstellung, (b) Wasserfalldarstellung (rot: Stickstoff-, blau: Ammoniak-Beaufschlagung, grün: SCR-Reaktionsbedingungen)

bung. Wie bereits in Kapitel 4.1.5.2 beschrieben, lassen sich bei H30 keine Schwingungsbanden, die adsorbierten N_xO_y-Spezies zuzuordnen sind, beobachten. Dies steht in Übereinstimmung mit der Literatur [44, 365].

Die leichte Zunahme und Rotverschiebung des Signals bei 1450 cm^{-1} ist auf die Bildung von $NH_4^+-NO_x$-Spezies an Brønsted-Zentren zurückzuführen [44, 132]. Da dieses Verhalten in den Spektren von Fe30 besser erkennbar ist, erfolgt eine detaillierte Beschreibung im Rahmen der Messung von Fe30 unter SCR-Bedingungen (siehe Seite 100). Die zunächst auftretende schnelle Intensitätsabnahme der Schwingungsbanden weist einen sehr ähnlichen Verlauf wie die thermische Desorption auf und wird daher einer initialen Ammoniak-Desorption unabhängig von der SCR-Reaktion zugeordnet. Die Beobachtung, dass bei der SCR-Reaktion an H-ZSM-5 zunächst thermische Desorption des Ammoniaks auftritt, ist literaturbekannt [99, 148].

Der Rückgang aller Ammoniak Schwingungsbanden auf das Niveau der unsolvatisierten Probe, bei einer Temperatur unterhalb der Desorptionstemperatur, zeigt hier das Einsetzen der SCR-Reaktion. Der lineare Verlauf der Intensitätsabnahme deutet auf eine Reaktion 0. Ordnung hin, wie sie für heterogen katalysierte Reaktionen häufig vorkommt [375, 376]. Dies steht im Ein-

klang mit der Literatur [93, 140, 148, 150, 153] Da die Reaktion des adsorbierten Ammoniaks mit adsorbierten NO_x-Spezies nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann die Gesamtreaktion eine von 0 verschiedene Reaktionsordnung aufweisen (oft wird eine Reaktion 1. Ordnung vorgeschlagen [93, 129, 130, 150–152]). Das Einsetzen des linearen Verlaufs erst nach partieller thermischer Desorption von an Brønsted-Zentren gebundenem Ammoniak steht in Übereinstimmung mit dem Mechanismus des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der SCR-Reaktion. Diese NO-Oxidation an Brønsted-Zentren wird durch adsorbierten Ammoniak inhibiert (siehe Kapitel 2.1.3) [44, 123, 129, 146–148].
Ein Verlust des adsorbierten Ammoniaks durch Oxidation in der sauerstoffhaltigen SCR-Reaktionsatmosphäre wurde durch Messungen in sauerstoffhaltiger, aber stickoxidfreier Atmosphäre ausgeschlossen. Auch dies steht im Einklang mit der Literatur [153, 377].

H30 SCR-Reaktionsbedingungen bei 100 °C Zusätzlich wurde eine Messung des Zeolithen H30 unter SCR-Reaktionsbedingungen bei 100 °C durchgeführt (siehe Abbildung 4.27). In dieser Messung fällt das geänderte Adsorptionsverhalten auf. Besonders deutlich wird dies durch die

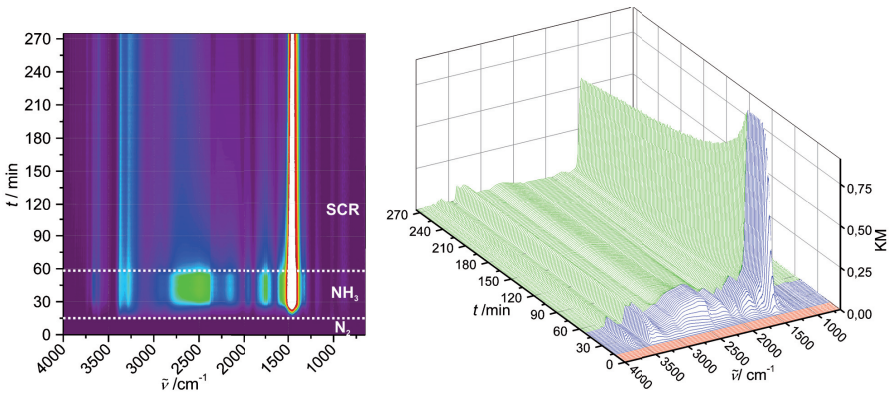


Abb. 4.27.: Zeitaufgelöste DRIFT-Spektren von H30 unter SCR-Reaktionsbedingungen bei 100 °C: (a) Höhenprofildarstellung, (b) Wasserfalldarstellung (rot: Stickstoff-, blau: Ammoniak-Beaufschlagung, grün: SCR-Reaktionsbedingungen)

deutlich stärker ausgeprägte Schwingungsbande bei 2520 cm^{-1}. Dies wird durch die höhere Konzentration an schwach gebundenem Ammoniak bei der tieferen Temperatur hervorgerufen (vergl. Abbildung 4.20). Der Verlauf nach Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen unterscheidet sich erkennbar vom Verlauf unter SCR-Reaktionsbedingungen bei 175 °C (siehe Abbildung 4.26). Die Intensitäten nehmen nicht linear bis auf den Ausgangswert ab, sondern die Intensitätsabhnahme ist nur gering und verläuft asymptotisch. Dies entspricht gut dem Verlauf unter Desorptionsbedingungen. Ein Unterschied zur Desorption bei 175 °C ist, dass die Intensitätsabnahme für alle Schwingungsbanden geringer ausfällt. Dies ist auf die geringere Desorption bei der geringeren Temperatur zu erklären.
Bei 100 °C findet die SCR-Reaktion an H30 im betrachteten Zeitrahmen von 270 min nicht statt.

Fe30 Desorptionsbedingungen bei 100 °C In Abbildung 4.28 sind die beiden Auftragungen der Messung von Fe30 unter Desorptionsbedingungen bei 100 °C dargestellt. Nach Beginn der

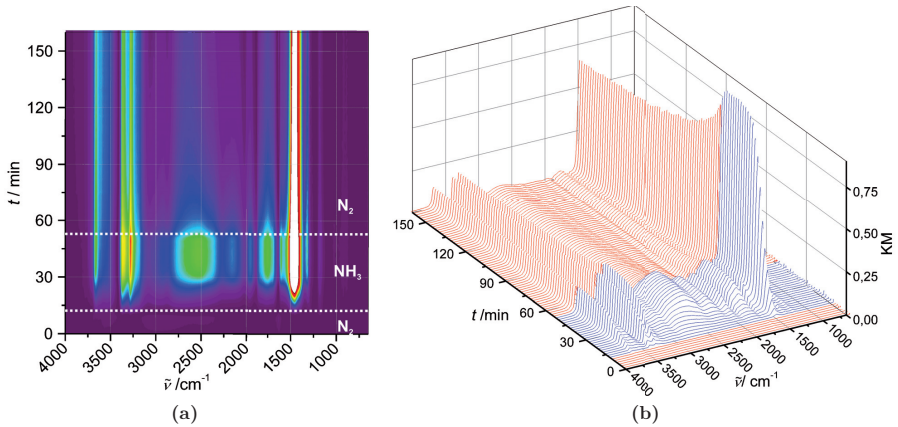


Abb. 4.28.: Zeitaufgelöste DRIFT-Spektren von Fe30 unter Desorptionsbedingungen bei 100 °C: (a) Höhenprofildarstellung, (b) Wasserfalldarstellung (rot: Stickstoff-, blau: Ammoniak-Beaufschlagung)

Ammoniak-Beaufschlagung kann auch in dieser Messung die Zunahme der Intensitäten der charakteristischen Schwingungsbanden beobachtet werden. Das Adsorptionsverhalten zeigt keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zur Messung von H30 bei 100 °C (siehe Abbildung 4.27). Es

treten ausschließlich Unterschiede in der Intensität der Schwingungsbanden auf. Die Gründe hierfür wurden im Einzelnen im Kapitel 4.1.5.2 diskutiert. Nach Ende der Ammoniak-Beaufschlagung und Start der Desorptions-Phase tritt für alle Schwingungsbanden eine asymptotische Abnahme der Intensität auf. Diese erreicht nach etwa 30 min stabile Werte deutlich oberhalb der Intensitäten der unsolvatisierten Probe.
Wie bereits für den Zeolithen H30 beschrieben, tritt auch bei Fe30 thermische Desorption des Ammoniaks auf. Dies ist vor allem für den schwach gebundenen Ammoniak, in geringerem Maße aber auch für den stark gebundenen Ammoniak erkennbar.

Fe30 SCR-Reaktionsbedingungen bei 100 °C Das Ergebnis der Messung von Fe30 unter SCR-Reaktionsbedingungen bei 100 °C ist in Abbildung 4.29 zu sehen. Wie schon für H30 beob-

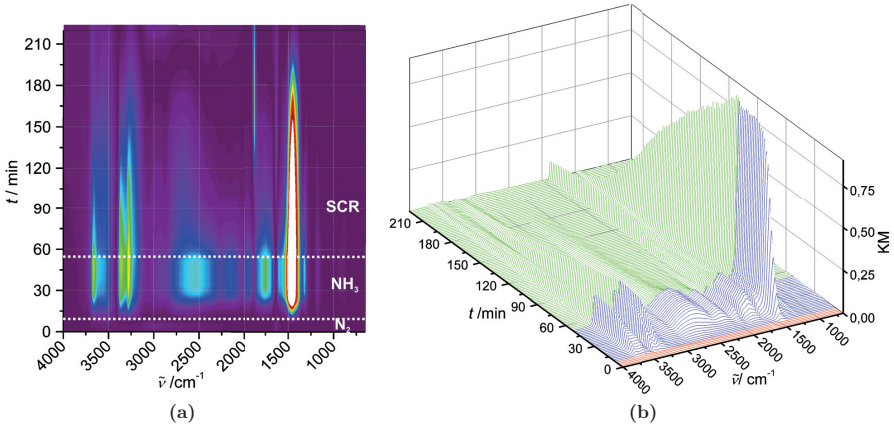


Abb. 4.29.: Zeitaufgelöste DRIFT-Spektren von Fe30 unter SCR-Reaktionsbedingungen bei 100 °C: (a) Höhenprofildarstellung, (b) Wasserfalldarstellung (rot: Stickstoff-, blau: Ammoniak-Beaufschlagung, grün: SCR-Reaktionsbedingungen)

achtet weist die Ammoniak-Beaufschlagung für Fe30 keine Unterschiede im Vergleich von beiden Messungen auf. Zu Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen ist deutlich eine Intensitätszunahme der Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1} erkennbar. In Abbildung 4.30 ist eine Detaildarstellung der hohen Intensitäten des Höhenprofils gezeigt. Es ist erkennbar, dass diese Intensitätszunahme mit

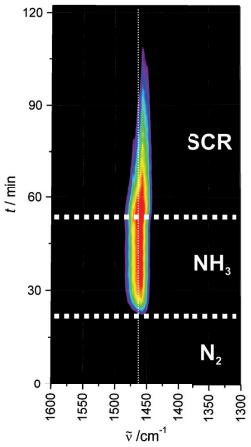
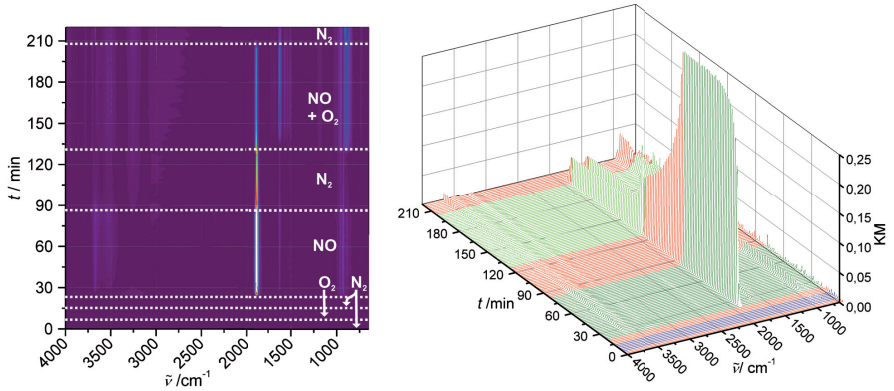


Abb. 4.30.: Vergrößerte Höhenprofildarstellung der Rotverschiebung der Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1}(Fe30, 100 °C)

einer leichten Rotverschiebung des Maximums verbunden ist (siehe vertikale gestrichelte Linie). Alle Schwingungsbanden des Spektrums, die stark gebundenem Ammoniak zuzuordnen sind (besonders ausgeprägt 1450 cm^{-1}), zeigen unmittelbar nach Beginn der SCR-Reaktionsbegingungen eine fast lineare Abnahme der Intensität. Schwingungsbanden, die leicht gebundenem Ammoniak zuzuordnen sind, zeigen zunächst eine asymptotische, gefolgt von einer linearen Abnahme der Intensität. Die Schwingungsbanden, die an Lewis-Zentren gebundenem Ammoniak zuzuordnen sind (insbesondere 1610 cm^{-1}) zeigen eine sehr schnelle Intensitätsabnahme. Diese Schwingungsbande erreicht den Ausgangswert der unsolvatisierten Probe bereits 30 min nach Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen. Die Schwingungsbanden für leicht gebundenen Ammoniak erreichen diesen Wert erst nach ca. 120 min, für stark gebundenen Ammoniak erst nach über 140 min.

Im Gegensatz zu H30 treten während der Messung von Fe30 unter SCR-Reaktionsbedingungen neue Schwingungsbanden, die unter Ammoniak-Beaufschlagung nicht beobachtet wurden, auf. Unmittelbar nach Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen wird eine intensitätsschwache Schwingungsbande bei 1630 cm^{-1} sichtbar, die nach Durchlaufen eines Maximums bei ca. 65 min stabile Werte erreicht. Nach rund 30 min wird eine zusätzliche Schwingungsbande bei 1875 cm^{-1} sichtbar, die nach etwa 120 min stabile Werte erreicht.

Wie bereits für H30 beschrieben, lässt sich die in Abbildung 4.30 gezeigt Intensitätszunahme und Rotverschiebung des Maximums der Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1} durch die Bildung von $NH_4^+-NO_x$-Spezies an Brønsted-Zentren zurückzuführen [44, 132]. Die unmittelbare lineare Abnahme der Intensitäten der Schwingungsbanden des stark gebundenen Ammoniaks deuten an, dass die Reaktion in Bezug auf Ammoniak weiterhin 0. Ordnung ist, jedoch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ohne vorherige Desorption des stark gebundenen Ammoniaks auftritt. Für leicht gebundenen Ammoniak ist das Verhalten vergleichbar mit den Ergebnissen an H30.
Die sehr schnelle Abnahme der Intensität der Schwingungsbanden des an Lewis-Zentren (hier besonders Eisen-Zentren) gebundenen Ammoniaks ist durch die zentrale Rolle der Eisen-Zentren in der Oxidation von NO zu NO_2 zu erklären. Obwohl es in der Literatur kein einheitliches Bild über den Gesamtmechanismus der SCR-Reaktion an Übergangsmetall-ausgetauschten Zeolithen gibt (siehe Kapitel 2.1.3), herrscht weitgehende Einigkeit darüber, dass entweder die Oxidation von NO zu NO_2 oder die Re-Oxidation des in dieser Reaktion reduzierten Eisens den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der SCR-Reaktion darstellt [34, 35, 39, 46, 93, 117, 132, 139–141]. Die in diesem Schritt gebildeten oxidierten NO_x-Spezies liegen am Eisen-Zentrum adsorbiert vor und reagieren im nächsten schnellen Reaktionsschritt mit adsorbiertem Ammoniak. Dies bedeutet, dass der an Lewis-Zentren gebundene Ammoniak sowohl katalytisch umgesetzt, als auch durch adsorbierte NO_x-Spezies verdrängt wird, was zu der beobachteten schnellen Intensitätsabnahme der Schwingungsbande bei 1610 cm^{-1} führt.
Die Schwingungsbanden bei 1875 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} sind, wie bereits im Kapitel 4.1.5.2 beschrieben, Streckschwingungen von an Eisen-Zentren adsorbierten NO_x-Spezies zuzuordnen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.31 ist die zeitliche Entwicklung dieser Schwingungsbanden bei verschiedenen Gasbedingungen bei 150 °C gezeigt. Es ist zunächst erkennbar, dass eine reine Sauerstoffbeaufschlagung keine Schwingungsbanden gegenüber der unsolvatisierten Probe verändert. Wird Fe30 mit Stickstoffmonoxid (100 ppm_v in Stickstoff) beaufschlagt, ist nahezu unmittelbar eine intensive Schwingungsbande bei 1875 cm^{-1}, sowie sehr schwache Schwingungsbanden um 900 cm^{-1} erkennbar. Wird im Anschluss mit Stickstoff gespült, ist eine schnelle Intensitätsabnahme der Banden zu beobachten.
Nach Beginn der Umströmung der Probe mit SCR-Bedingungen verringert sich die Intensität der Schwingungsbande bei 1875 cm^{-1}, nach wenigen Minuten erreicht sie ein stabiles Niveau. Eine



(a) (b)

Abb. 4.31.: Zeitaufgelöste DRIFT-Spektren von Fe30 unter Stickoxidbeaufschlagung bei 150 °C: (a) Höhenprofildarstellung, (b) Wasserfalldarstellung (rot: Stickstoff-, dunkelblau: Sauerstoff, dunkelgrün: Stickstoffmonoxid in Stickstoff, grün: SCR-Reaktionsbedingungen)

zusätzliche Schwingungsbande bei 1630 cm^{-1} wird nach ca. 10 min sichtbar, diese erreicht nach 30 min stabile Werte. Die Schwingungsbande um 900 cm^{-1} nimmt sehr schnell an Intensität zu und hat annähernd unmittelbar nach Beginn der SCR-Bedingungen stabile Werte erreicht.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den in Kapitel 4.1.5.2 beschriebenen Zuordnungen. Bei der Beaufschlagung mit Stickstoffmonoxid ist fast ausschließlich die Schwingungsbande der NO-Streckschwingung erkennbar, sehr schwache Schwingungsbanden bei 1630 cm^{-1} und 900 cm^{-1} sind auf minimale Verunreinigungen des Testgases mit Stickstoffdioxid zurückzuführen. Unter SCR-Bedingungen wird das am Eisen adsorbierte Stickstoffmonoxid oxidiert, so dass die Schwingungsbande der NO_2-Streckschwingungen im Spektrum sichtbar wird. Ebenfalls erkennbar wird die Veränderung der T−O−T-Gerüstschwingung, die durch die Reduktion der Eisen-Spezies beeinflusst wird [49, 99, 117, 136, 137, 139, 153, 365, 367–371].

Für die Interpretation der zeitaufgelösten Messung an Fe30 (Abbildung 4.29) bedeutet dies, dass zunächst adsorbierte NO_2-Spezies erkennbar sind. Die Schwingungsbanden für adsorbiertes Stickstoffmonoxid ist erst im späteren Verlauf der Reaktion erkennbar. Eine detaillierte Betrachtung hierzu findet sich auf Seite 107.

4.1.5.4. Korrelation der simultanen DRIFTS- und IS-Messungen

Zur Korrelation der DRIFTS- und IS-Messungen wurden die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen zeitaufgelösten DRIFTS-Daten simultan aufgenommenen IS Daten gegenübergestellt. Hierzu wurden die im Kapitel 4.1.5.1 eingeführten, normierten Intensitäten I_{IS} und I_{DRIFTS} verwendet. Für die Auftragung von I_{DRIFTS} wurden Wellenzahlen verwendet, die möglichst eindeutig einzelnen adsorbierten Spezies zuzuordnen sind (Details zur Zuordnung siehe Kapitel 4.1.5.2). Dies waren 1450 cm^{-1} (stark gebundener Ammoniak an Brønsted-Zentren) und 2520 cm^{-1} (schwach gebundener Ammoniak). Für Fe30 wurde zusätzlich 1610 cm^{-1} (Ammoniak an Lewis-Zentren), sowie unter SCR-Bedingungen 1875 cm^{-1} (NO an Eisen) und 1630 cm^{-1} (NO_2 an Eisen) aufgetragen. Im vorhergegangen Kapitel wurde das Verhalten dieser Wellenzahlen unter verschiedenen Gasbedingungen bereits vor dem Hintergrund der Beschreibung des gesamten Spektrums beschrieben. Im Folgenden wird der zeitliche Verlauf dieser wenigen, ausgewählten Wellenzahlen zur Korrelation mit IS-Daten detailliert diskutiert.

In Abbildung 4.32 sind die Ergebnisse für H30 bei 175 °C unter Desorptions-, sowie SCR-

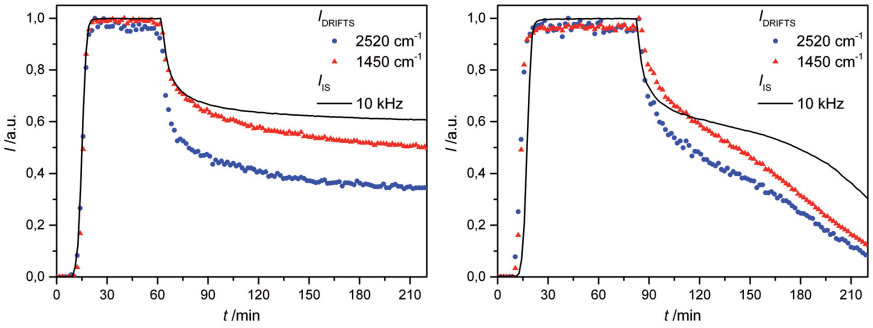


Abb. 4.32.: Korrelation der zeitlichen Intensitätsverläufe der IS (10 kHz) und DRIFTS (ausgewählte Wellenzahlen) für H30 bei 175 °C unter (a) Ammoniak-Desorptions- und (b) SCR-Reaktions-Bedingungen (rot: Stickstoff-, blau: Ammoniak-Beaufschlagung, grün: SCR-Reaktionsbedingungen)

Reaktions-Bedingungen dargestellt. Betrachtet man zunächst die Auftragung der Messungen unter Desorptionsbedingungen (siehe Abbildung 4.32a), erkennt man, dass alle aufgetragenen

Intensitäten (I_{IS} und I_{DRIFTS}) zu Beginn der Ammoniak-Beaufschlagung (13 min) zunächst sehr schnell ansteigen und innerhalb weniger Minuten stabile Messwerte erreichen. Nach Ende der Ammoniak-Beaufschlagung und Beginn der Desorptionsbedingungen (62 min) zeigen alle drei Intensitätsverläufe einen asymptotischen Abfall und erreichen nach ca. 30 min stabile Werte.
Dieses Ergebnis steht für I_{IS} in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.4, wo für Ammoniak-Desorptionsbedingungen ein vergleichbares asymptotisches Verhalten gezeigt wurde. Der Vergleich mit I_{DRIFTS} zeigt, dass die vorgeschlagene Erklärung der partiellen Desorption des im Zeolithen gebundenen Ammoniaks auch durch die DRIFTS-Messung bestätigt wird.

Unter SCR-Bedingungen (siehe Abbildung 4.32b) ergibt sich zunächst, bis zum Ende der Ammoniak-Beaufschlagung (86 min), ein analoges Bild. Betrachtet man ab Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen den Verlauf von I_{IS}, erkennt man zunächst einen schnellen asymptotischen Abfall, der mit dem unter Desorptionsbedingungen vergleichbar ist. Kurz nach Erreichen von zunächst stabilen Werten (135 min) fällt I_{IS} weiter ab, und folgt einer Charakteristik, die, über den gemessenen Bereich hinaus, zu einem sigmoidalen Verlauf extrapoliert werden kann. Für I_{DRIFTS} beobachtet man für 1450 cm^{-1} zunächst einen schnellen Verlust der Intensität gefolgt von einem linearen Abfall der Intensität. Bei 2520 cm^{-1} beobachtet man zunächst einen asymptotischen Abfall, der schließlich in einen sigmoidalen Intensitätsverlust übergeht. Im Vergleich zu Desorptionsbedingungen erreichen alle Intensitäten schlussendlich die Werte der unsolvatisierten Probe.
Auch hier steht der Verlauf von I_{IS} in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.4. Zunächst wird Ammoniak thermisch desorbiert, was zu dem zunächst asymptotischen Verlauf führt. Anschließend wird die katalytische Umsetzung des Ammoniaks durch den sigmoidalen Verlauf bis hin zu Werte der unsolvatisierten Probe angezeigt. Im Vergleich mit den Werten für I_{DRIFTS} erkennt man, dass dieser Verlauf für 2520 cm^{-1} (schwach gebundener Ammoniak) in nahezu gleicher Weise erhalten wird. Der stark gebundene Ammoniak am Brønsted-Zentrum (1450 cm^{-1}) hingegen weist nach kurzer Desorptionsphase den linearen Verlauf einer Reaktion 0. Ordnung auf. Dies zeigt erneut die notwendige thermische Desorption von stark gebundenem Ammoniak um die katalytische NO-Oxidation an Brønsted-Zentren zu ermöglichen (vergleiche Seite 97).

In Abbildung 4.33 sind die Ergebnisse für Fe30 bei 100 °C unter Desorptions-, sowie SCR-Reaktionsbedingungen dargestellt. Für Fe30 unter Desorptionsbedingungen (siehe Abbildung 4.33a) ergibt sich ein vergleichbares Bild zu H30 unter Desorptionsbedingungen (siehe Abbildung 4.32a). Für alle Intensitäten zeigt sich nach Beginn der Desorptionsbedingungen (57 min) ein asymptotischer Abfall. Dieser erreicht innerhalb der Messzeit keine stabilen Werte. Vergleicht man I_{DRIFTS} für 1450 cm^{-1} (stark gebundener Ammoniak an Brønsted-Zentren) mit I_{DRIFTS} für 2520 cm^{-1} (schwach gebundener Ammoniak) und 1630 cm^{-1} (an Lewis-Zentren gebundener Ammoniak) ist erkennbar, dass sich die Intensitäten für 2520 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} sehr ähnlich verhalten. Es ist ein starker Abfall zu beobachten, dieser verläuft im Weiteren asymptotisch gegen einen

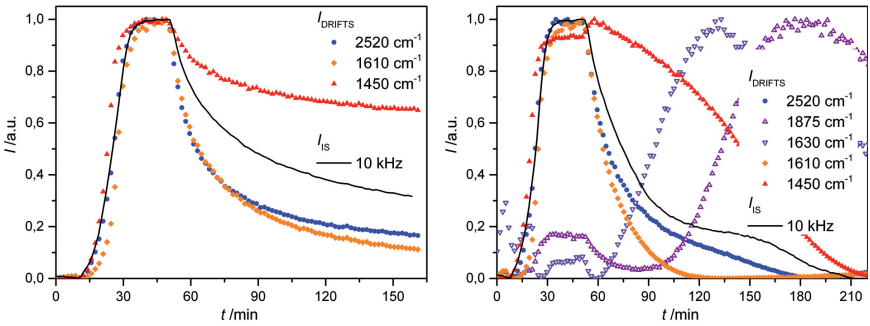


Abb. 4.33.: Korrelation der zeitlichen Intensitätsverläufe der IS (10 kHz) und DRIFTS (ausgewählte Wellenzahlen) für Fe30 bei 100 °C unter (a) Ammoniak-Desorptions- und (b) SCR-Reaktions-Bedingungen (rot: Stickstoff-, blau: Ammoniak-Beaufschlagung, grün: SCR-Reaktionsbedingungen)

Grenzwert. Hingegen fällt die Intensität für 1450 cm^{-1} deutlich schwächer ab. Bezieht man nun I_{IS} mit in den Vergleich ein, fällt eine bessere Übereinstimmung des Verlaufs mit den Signalen für 2520 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} auf. Auch hier ist eine zunächst sehr deutliche Abschwächung des Signals erkennbar. Zum besseren Vergleich wurde an alle drei Verläufe eine Exponentialfunktion per mathematischem Fit angepasst und die Zeitkonstante des Abfalls verglichen. Für 2520 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} liegt diese bei etwa 10 min, für 1450 cm^{-1} bei 14 min. Die Zeitkonstante für I_{IS} liegt bei 11 min und ist der Desorption des leicht gebundenen Ammoniaks deutlich ähnlicher.

Der Verlauf der Intensitäten lässt sich gut mit den bisher gefundenen Erklärungen in Einklang bringen. Bei der vergleichsweise tiefen Temperatur von 100 °C wird Ammoniak partiell desorbiert, der leicht gebundene Ammoniak ist hiervon stärker betroffen als der stark gebundene Ammoniak am Brønsted-Zentrum. Dies zeigt sich gut im Verlauf von I_{DRIFTS}. Am Lewis-Zentrum gebundener Ammoniak verhält sich vergleichbar mit leicht gebundenem Ammoniak, wie es in TPD-Studien gezeigt wurde [243, 374, 378] . Der Verlauf von I_{IS} zeigt eine hohe Abhängigkeit zur Konzentration des im Zeolithen gebunden Ammoniaks. Bei dieser tiefen Temperatur und somit vergleichsweise hohen Ammoniakkonzentration wird I_{IS} erwartungsgemäß wesentlich von der Konzentration des leicht gebundenen Ammoniaks, der den Protonentransport über den Grotthus-artigen Transportmechanismus ermöglicht (vergl. Kapitel 2.4.1.2), beeinflusst.

Die Ergebnisse der Messung von Fe30 unter SCR-Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 4.33b zu sehen. Erneut weisen die Intensitäten für die Adsorptionsphase keine wesentlichen Unterschiede zur vorhergehenden Messung auf. Die beiden Wellenzahlen, die Schwingungsbanden der Stickoxide zuzuordnen sind, zeigen während der Adsorptionsphase eine leichte Intensitätszunahme, die jedoch weit unter den Intensitäten der Ammoniakschwingungsbanden liegen. Nach Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen zeigt die Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1} eine Intensitätszunahme und anschließend eine lineare Abnahme. Die Schwingungsbande bei 1610 cm^{-1} nimmt rasant ab und erreicht nach wenigen Minuten Werte der unsolvatisierten Probe. Hingegen weist die Schwingungsbande bei 2520 cm^{-1} zunächst einen asymptotische Abfall vergleichbar mit der vorangegangenen Messung auf, der ohne Erreichen von stabilen Werten in einen flachen linearen Abfall übergeht. Die Intensität bei 1630 cm^{-1} (NO_2 an Eisen) nimmt zunächst schnell zu, durchläuft ca. 65 min nach Beginn der SCR-Bedingungen ein Maximum und nimmt anschließend asymptotisch ab. Die Intensität bei 1875 cm^{-1} (NO an Eisen) steigt erst nach 30 min erkennbar an und erreicht nach Durchlaufen eines Maximums (ca. 120 min) stabile Werte. Der Verlauf für I_{IS} zeigt einen steilen asymptotischen Verlauf, der im Anschluss in eine sigmoidale Charakteristik übergeht, bis er den Wert der unsolvatisierten Probe erreicht.
Die Intensitätszunahmen der Wellenzahlen 1875 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} während der Adsorptionsphase können nicht auf die zugeordneten NO-Schwingungsbanden zurückzuführen sein, da dies im Gas gar nicht vorhanden ist. Vielmehr lassen sie sich durch die Nachbarschaft zu Schwingungs-

banden des adsorbierten Ammoniaks erklären (siehe Kapitel 4.1.5.2). Schultern dieser Banden führen zu den beobachteten leichten Intensitätszunahmen. Die Intensitätszunahme der Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1} nach Beginn der SCR-Reaktion wurde bereits im vorangehenden Kapitel detailliert beschrieben (siehe Seite 100). Der folgende lineare Verlauf deutet, wie schon für H30, auf eine Reaktion 0. Ordnung in Bezug auf Ammoniak hin. Im Vergleich zu H30 setzt dieser Verlauf jedoch unmittelbar nach Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen ein, was auf eine erkennbar schnellere Oxidation von NO zu NO_2 hindeutet. Die rasante Abnahme der Intensität für 1610 cm^{-1} wurde im vorangehenden Kapitel diskutiert. Ähnlich wie für H30 lässt sich die zunächst asymptotische Abnahme der Intensität bei 2520 cm^{-1} durch die thermische Desorption erklären. Im Folgenden wird der leicht gebundene Ammoniak schnell desorbiert. Dies ist durch die katalytische Umsetzung des stark gebundenen Ammoniaks (siehe I_{DRIFTS} für 1450 cm^{-1}) bedingt. Dieser ist als Bindungsstelle für die $(NH_3)_n$-Ketten (schwach gebundener Ammoniak) nötig, wird stark gebundener Ammoniak katalytisch umgesetzt, gehen diese Bindungsstellen verloren.

Die schnelle Zunahme der Intensität bei 1630 cm^{-1} deutet auf eine sehr schnelle Oxidation von NO zu NO_2 hin. Die folgende Abnahme, nach Durchlaufen des Maximums, bei gleichzeitiger Intensitätszunahme bei 1875 cm^{-1} lässt sich durch die langsame Reoxidation der Eisen-Spezies erklären. Im Folgenden bildet sich ein Gleichgewicht zwischen adsorbiertem NO und der adsorbierten, oxidierten Spezies NO_2, erkennbar am Erreichen stabiler Werte für beide Schwingungsbanden. Diese langsame Reoxidation bildet unter den hier verwendeten Bedingungen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die SCR-Reaktion. Diese Deutung steht mit Literaturdaten im Einklang [34, 35, 39]. Es findet sich in der Literatur jedoch keine einheitliche Aussage über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der SCR-Reaktion, da dieser wesentlich von der Art der reaktiven Eisen-Spezies sowie von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, NO/NO_2-Verhältnis, Sauerstoffgehalt, etc.) abhängt [34, 36, 93, 125].

Die Intensität I_{IS} folgt in dieser Messung zunächst der I_{DRIFTS} des leicht gebundenen Ammoniaks, erreicht aber zeitweise stabile Werte. Dies deutet darauf hin, das nach Unterschreiten einer kritischen Konzentration an leicht gebundenem Ammoniak die Protonenleitfähigkeit nicht mehr vom leicht gebundenen Ammoniak abhängt. In diesem Bereich wird die Protonenleitfähigkeit durch stark gebundenen Ammoniak über den Vehikelmechanismus (vergleiche Kapitel 2.4.1.2)

ermöglicht. Erreicht auch die Konzentration des stark gebundenen Ammoniaks geringe Werte folgt I_{IS} der linearen Abnahme von I_{DRIFTS} und erreicht ebenfalls bei ca. 150 min nach Beginn der SCR-Bedingungen Werte der unsolvatisierten Probe.

Zusammenfassend zeigt die Korrelation der simultanen, zeitaufgelösten DRIFTS- und IS-Messungen, dass eine klare Abhängigkeit der I_{IS} von der I_{DRIFTS} bezüglich der Ammoniak zugehörigen Schwingungsbanden existiert. Bei den betrachteten relativ geringen Temperaturen wird I_{IS} im Wesentlichen durch die Konzentration des schwach gebundenen Ammoniaks beeinflusst, erst bei geringen Konzentrationen dieser Spezies tritt ein merklicher Einfluss des stark gebundenen Ammoniaks auf.

4.1.5.5. Konzentrationsabhängige Messungen

Zur weiteren Untersuchung der Einflussfaktoren auf I_{IS} während der SCR-Reaktion wurde eine Reihe von Messungen mit variabler Stickstoffmonoxid-Konzentration bei konstanter Temperatur und konstantem Sauerstoffgehalt durchgeführt. Hierfür wurde die katalytisch aktivere Probe Fe30 ausgewählt. Als Messtemperatur wurde 125 °C verwendet, da diese Temperatur auch bei geringeren Stickstoffmonoxid-Konzentrationen akzeptable Messzeiten ermöglichte. Für alle Messungen wurde die Probe, analog zum vorhergehenden Kapitel, für 45 min mit Ammoniak beaufschlagt. Anschließend wurden bei einem konstanten Sauerstoffgehalt von 10 % verschiedene Stickstoffmonoxid-Konzentrationen zwischen 0 ppm_v bis 90 ppm_v gewählt.
Da in dieser Messreihe das Augenmerk auf der SCR-Reaktion lag, ist der Zeitpunkt t_0 in den folgenden Diagrammen der Beginn der SCR-Reaktionsbedingungen. Für I_{DRIFTS} wurde die Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1} ausgewählt, da diese im vorhergehenden Kapitel eine eindeutige Korrelation mit der SCR-Reaktion mit geringem Einfluss der thermischen Desorption gezeigt hat.
In den Abbildungen 4.34a und 4.34b sind die Intensitätsverläufe für die Stickstoffmonoxid-Konzentrationen 0 ppm_v, 15 ppm_v, 30 ppm_v, 50 ppm_v, 70 ppm_v und 90 ppm_v gezeigt. Die Verläufe für I_{IS} (siehe Abbildung 4.34a) zeigen unabhängig von der NO-Konzentration in den ersten 12 min der Messung einen identischen steilen Abfall der Intensität, gefolgt von verschiedenen asymptotischen Übergängen auf stabile Werte. Diese Werte bleiben mit zunehmender NO-Konzentration immer kürzere Zeitspannen lang stabil, wobei sie jeweils von einem sigmoi-

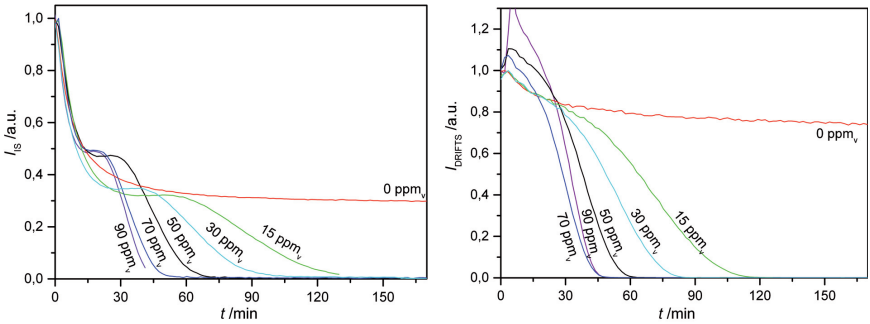


Abb. 4.34.: NO-Konzentrationsabhängige Intensitätsverläufe für (a) I_{IS} (10 kHz) und (b) I_{DRIFTS} (1450 cm^{-1}) bei 125 °C

dalen Kurvenverlauf bis zu Werten der unsolvatisierten Probe beendet werden. Zusätzlich wird der sigmoidale Verlauf mit zunehmender NO-Konzentration immer steiler. Während I_{IS} bei einer NO-Konzentration von 15 ppm_v innerhalb von ca. 70 min von den zunächst stabilen Werten auf 0 abfällt, dauert dies bei 90 ppm_v nur rund 15 min. Eine Ausnahme bildet die Messung ohne Stickstoffmonoxid, hier bleiben die Werte bis zum Ende der Messzeit stabil.

Die initiale, von der NO-Konzentration unabhängige, Intensitätsverminderung weist darauf hin, dass dieser Vorgang nicht über die SCR-Reaktion zu erklären ist. Im Einklang mit dem vorangegangenen Kapitel lässt sich dieser initiale Schritt als rein thermische Desorption des leicht gebundenen Ammoniaks erklären, der in diesem Temperaturbereich I_{IS} maßgeblich bestimmt. Nach Unterschreiten einer kritischen Konzentration an leicht gebundenem Ammoniak verläuft der Protonentransport über den Vehikelmechanismus, also über stark gebundenen Ammoniak. Dieser wird mit zunehmender NO-Konzentration schneller katalytisch umgesetzt, so dass I_{IS} den Bereich stabiler Werte früher verlässt und einen steileren Abfall zeigt.

In Abbildung 4.34b sind die Verläufe für I_{DRIFTS} aufgetragen. Nach Beginn der SCR-Bedingungen zeigen alle Kurven, mit Ausnahme der NO-freien Messung, zunächst eine verschieden starke Intensitätszunahme. Im Anschluss kann für die Messungen bei NO-Konzentrationen von 90 ppm_v, 70 ppm_v und 50 ppm_v eine nahezu lineare Abnahme der Intensität bis auf Werte der unsolvatisierten Probe beobachtet werden. Diese Abnahme zeigt mit steigender NO-Konzentration einen

steileren Verlauf. Die Messungen bei NO-Konzentrationen von 30 ppm_v and 15 ppm_v zeigen zunächst einen asymptotischen Abfall, gefolgt von einer linearen oder sigmoidalen Charakteristik. Die Messung unter NO-freien Bedingungen zeigt ausschließlich einen asymptotischen Abfall, der nach rund 45 min stabile Werte erreicht. Der asymptotische Verlauf der Messungen bei NO-Konzentrationen von 0 ppm_v, 15 ppm_v und 30 ppm_v ist identisch.

Die Intensitätssteigerung von I_{DRIFTS} wurde bereits im Kapitel 4.1.5.4 detailliert beschrieben, sie ist durch die Bildung von $NH_4^+ - NO_x$-Spezies an Brønsted-Zentren zurückzuführen [44, 132]. Im Anschluss ist, für hohe NO-Konzentrationen, der, ebenfalls bereits beschriebene, lineare Abfall einer Reaktion 0. Ordnung erkennbar. Mit zunehmender Stickstoffmonoxid-Konzentration verläuft dieser steiler, da die Oxidation des NO und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt schneller verläuft.

Unterhalb von 50 ppm_v NO verläuft die Reaktion zunächst so langsam, dass die thermische Desorption des stark gebundenen Ammoniaks beobachtbar wird. Ist kein Stickstoffmonoxid vorhanden tritt nur thermische Desorption auf. Dass in Gegenwart von 10 % Sauerstoff ausschließlich thermisches Desorptionsverhalten auftritt, bestätigt, dass unter den verwendeten Bedingungen

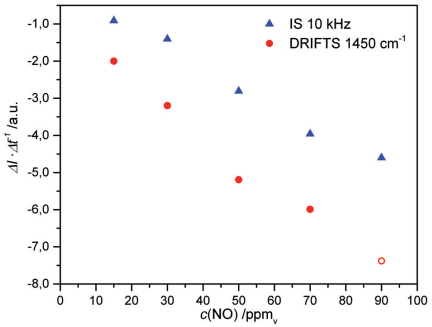


Abb. 4.35.: Vergleich der Steigungen der Intensitätsverläufe in Abhängigkeit der NO-Konzentration

keine Oxidation des Ammoniaks stattfindet.

Zum Vergleich des NO-konzentrationsabhängigen Verlaufs von I_{IS} und I_{DRIFTS} (1450 cm^{-1}) wird der durch die katalytische Umsetzung des Ammoniaks hervorgerufene Teil der Intensitätsverläufe betrachtet. Für I_{IS} wurde der Mittelteil des sigmoidalen Abfalls, für I_{DRIFTS} wurde

der lineare Abfall jeweils über eine lineare Funktion angepasst. In Abbildung 4.35 wurden die erhaltenen Steigungen dieser Funktionen gegen die NO-Konzentration aufgetragen. Man erhält zwei Punktescharen mit annähernd gleicher Steigung. Dies deutet darauf hin, dass über beide Methoden zur Reaktionsbeobachtung, IS und DRIFTS, der gleiche Vorgang betrachtet wird. In Kombination der vorhergegangenen zeit- und temperaturabhängigen Messungen wird gefolgert, dass es sich dabei um die katalytische Umsetzung des Ammoniaks handelt.

Die Korrelation von simultanen DRIFTS- und IS-Messungen ermöglicht nun eine, im Vergleich zu Kapitel 4.1.4, differenziertere Betrachtung der thermischen Ammoniak-Desorption und SCR-Reaktion an H-Form bzw. metallbeladenen Zeolithen. Mittels IS wird integral der Protonentransport innerhalb der Probe erfasst. Die bereits in früheren Arbeiten untersuchte Solvatunterstützung des Protonentransportes lässt sich gut erfassen, jedoch ist eine Unterscheidung zwischen den Anteilen von stark bzw. leicht gebundenem Ammoniak nicht einfach möglich.
Die simultane DRIFTS-Messung ermöglicht die Zuordnung der verschiedenen Ammoniak-Spezies zu den erfassten Veränderungen in der IS-Messung. Zunächst erfolgt der Protonentransport mittels Solvatunterstützung des leichtgebundenen Ammoniaks. Ist dieser zu weiten Teilen desorbiert, erfolgt der Protonentransport über Unterstützung durch stark gebunden Ammoniak. Dies ist unabhängig von der Metallbeladung. Daher findet sich für beide Proben in der IS-Messung zunächst die thermische Desorption des leicht gebundenen Ammoniaks wieder.
Der Unterschied zwischen beiden Proben besteht in der NO-Oxidation und damit im Einfluss des stark gebundenen Ammoniaks. Diese Oxidation findet in der eisenbeladenen Probe an den Metallzentren statt und das gebildete NO_2 kann anschließend mit adsorbiertem Ammoniak über $NH_4^+ - NO_x$-Spezies reagieren. Bei H-Form Zeolithen muss zunächst eine partielle Desorption des stark gebundenen Ammoniaks erfolgen um die für die NO-Oxidation nötigen Brønsted-Zentren freizugeben. Dieser Einfluss des stark gebundenen Ammoniaks findet sich im, sich der Desorption anschließenden, sigmoidalen Anteil des Verlaufs der IS-Messung wieder.

4.1.6. Ammoniakkonzentrationsbestimmung

Im Rahmen eines gemeinsamen Projektes mit dem Werkzeugmaschinenlabor (WZL) der RWTH Aachen University bzw. dem Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik (IPT) wurden die Zeolithe H25 und Beta auf ihre Eignung als Ammoniakkonzentrations-Sensoren hin überprüft. Neben der IS als bekannte Methode der Ammoniakkonzentrationsbestimmung mit Zeolithen [258, 261] sollte ein neuartiges faseroptisches System zur Konzentrationsbestimmung entwickelt werden. In dieser *Proof of Concept*-Studie stand weniger die genaue Konzentrationsbestimmung, sondern die Erfassung diskreter Werte für verschiedene Ammoniakkonzentrationen im Vordergrund.

4.1.6.1. Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels IS

Zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels IS wurden je ein Sensorchip mit den Zeolithen H25 und Beta hergestellt und in temperaturabhängigen Messungen charakterisiert (siehe Kapitel 4.1.3). Aus diesen Messungen wurde als Messtemperatur für Konzentrationsmessungen

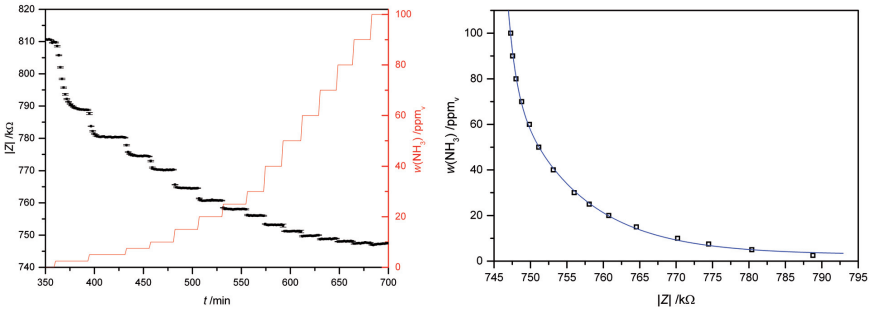


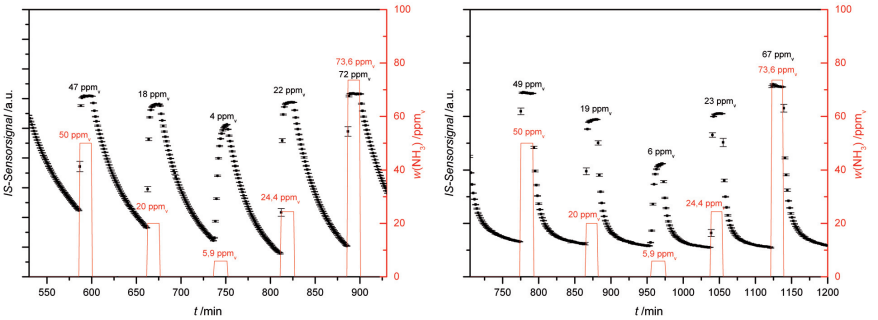
Abb. 4.36.: Kalibrierung zur Ammoniak-Konzentrationsbestimmung mittels IS am Zeolithen Beta: (a) Kalibrierung über stufenweise Veränderung der Ammoniakkonzentration und (b) zugehöriger Daten-Fit zur Konzentrationsbestimmung von unbekannten Ammoniakkonzentrationen, bei einer Messtemperatur von 300 °C und einer Messfrequenz von 100 kHz

eine Temperatur von 300 °C identifiziert. Diese Temperatur lag bei beiden Materialien oberhalb der Ammoniakdesorptionstemperatur unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen. Dies ist Voraussetzung für Konzentrationsmessungen, da unterhalb dieser Temperatur keine diskreten Werte

messbar sind. Zusätzlich lag diese Temperatur unterhalb der Temperatur, bei der die Materialien, bei permanenter Ammoniak-Beaufschlagung, ein von der Referenz-Messung verschiedenes Signal zeigen. Aus den Modulus-Spektren beider Materialien wurde eine Messfrequenz von 100 kHz als Messfrequenz ausgewählt, da diese Frequenz bei beiden Materialien nahe der Resonanzfrequenz des hochfrequenten Maximums liegt und zusätzlich ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist. Für die Konzentrationsbestimmung wurde der Betrag der Impedanz $|Z|$ alle 90 s je fünfmal aufgenommen, woraus Mittelwert und Standardabweichung für jeden Messpunkt berechnet wurden.

Für beide Materialien wurde zunächst eine Kalibrierung über eine stufenweise Veränderung der Ammoniakkonzentration zwischen 0 ppm_v bis 100 ppm_v durchgeführt (exemplarisches Ergebnis für den Zeolith Beta siehe Abbildung 4.36a). Beide Materialien weisen ein nicht lineares Verhalten des Betrages der Impedanz zur Ammoniak-Konzentration auf. Daher wurde die Kalibrierung durch eine exponentielle Funktion durchgeführt (exemplarisches Ergebnis für den Zeolith Beta siehe Abbildung 4.36b).

Anschließend wurden für beide Materialien fünf verschiedene Werte zwischen 5 ppm_v und 75 ppm_v



(a) (b)

Abb. 4.37.: Ammoniak-Konzentrationsbestimmung mittels IS für (a) H25 und (b) Beta, bei einer Messtemperatur von 300 °C und einer Messfrequenz von 100 kHz

als Ammoniak-Konzentration eingestellt. Zwischen zwei Konzentrationsmessungen lag je eine Regenerationsphase von 60 min im reinen Stickstoffstrom. Das Sensorsignal wurde ausgelesen und über die zuvor erstellte Kalibrierfunktion der Ammoniakkonzentrationswert für die Bestimmung

mittels IS errechnet.

Die Sensorsignale beider Materialien ergeben im mittleren Konzentrationsbereich sehr gute Übereinstimmungen mit den erwarteten Werten (siehe Abbildung 4.37). Abweichungen im unteren Konzentrationsbereich liegen im Wesentlichen an der Messungenauigkeit der Volumenstromregler, die bei den hier verwendeten Gasen bis zu Ammoniakkonzentration von 10 ppm_v Ungenauigkeiten bis zu 10 % aufweisen. In den Kalibrierungsmessungen (siehe Abbildung 4.36) ist gut zu erkennen, dass im hohen Konzentrationsbereich die Werte für $|Z|$ nahe beieinander liegen, so dass nur Wertebereiche und keine diskreten Werten bestimmt werden können.

Vergleicht man beide Materialien, ist ersichtlich, dass der Zeolith Beta gegenüber dem Zeolith H25 ein schnelleres Regenerationsverhalten aufweist. Bei der gewählten Messtemperatur von 300 °C ist die Regeneration nach Ammoniak-Beaufschlagung nach etwa 30 min beendet. Beim Zeolith H25 kann die Regeneration nicht innerhalb der gewählten 60 min abgeschlossen werden. Aufgrund des nicht linearen Ansprechverhaltens ist die Regeneration beim Zeolithen H25 jedoch innerhalb von ca. 30 min soweit fortgeschritten, dass erneut diskrete Werte im gewählten Konzentrationsbereich erfasst werden konnten.

Das verbesserte Regenerationsverhalten des Zeolithen Beta kann vermutlich auf die, in diesem Material zusätzlich vorhandenen Mesoporen (siehe S. 65) und die dadurch verbesserte Diffusion von Ammoniak durch die Probe zurückgeführt werden. Systematische Untersuchungen hierzu fehlen jedoch zur Zeit, Untersuchungen an anderen mesoporösen Systemen legen den Schluss aber zumindest nahe [285, 354–356].

4.1.6.2. Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels faseroptischer Methoden

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Ergebnisse der Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels faseroptischer Methoden vorgestellt.

Hierzu sollten faseroptische Linsen mit Zeolithmaterial beschichtet und die Änderung des Brechungsindex der Zeolithschicht während der Adsorption bzw. Desorption von Ammoniak erfasst werden. Zu diesem Zweck wurde die, über Kreuzkorrelation erhaltene, Tiefeninformation über die Messgröße M_1 betrachtet. Weitere Details zum diesem Messprinzip, sowie der detaillierte Aufbau der faseroptischen Sensoren liefert Kapitel A.2. Weitere Ergebnisse finden sich in den Forschungs- und Bachelorarbeiten, die im Rahmen dieses Projektes erstellt wurden [379, 380].

Die verwendeten faseroptische Sensoren wurden aus dem Zeolithen H25 hergestellt. Da diese Sensoren nicht direkt geheizt werden konnten, wurde die gesamte Messkammer mit Hilfe eines Heizbandes temperiert. In Abbildung 4.38 sind die Ergebnisse von zwei exemplarischen Messun-

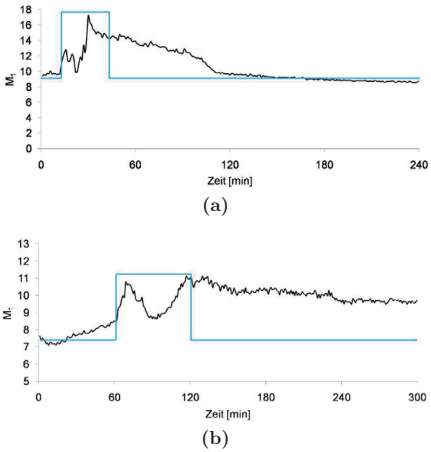


Abb. 4.38.: Ergebnisse von zwei exemplarischen faseroptischen Messungen mit Zeolith H25: (a) Messung 01 und (b) Messung 02 (entnommen aus [380])

gen gezeigt. Hierzu wurde die Messgröße M_1, die die Änderung des Brechungsindex der Probe zusammenfasst, gegen die Zeit aufgetragen. Während der Messung wurden die Proben jeweils mit 100 ppm_v Ammoniak beaufschlagt (siehe blaue Linie in Abbildung 4.38), um das Adsorptions- und anschließend das Desorptionsverhalten der Probe zu beobachten. Die Abbildungen zeigen, dass bei beiden Messungen während der Adsorptionsphase zwar ein Anstieg der Messgröße M_1, jedoch kein Erreichen eines stabilen Wertes zu beobachten ist. Ebenfalls kann bei beiden Messungen während der Desorptionsphase eine Verringerung von M_1 beobachtet werden. In *Messung 01* (siehe Abbildung 4.38a) setzt mit Ende der Ammoniak Beaufschlagung eine langsame Verringerung von M_1 ein, die nach ca. 100 min einen deutlichen Abfall erleidet. Nach ca. 120 min erreicht M_1 einen konstanten Wert, der dem Ausgangswert der unsolvatisierten Probe entspricht. Im Gegensatz dazu kann in *Messung 02* (siehe Abbildung 4.38b) nach Ende der Ammoniak Beaufschlagung ebenfalls eine leichte Abnahme der Intensität von M_1 beobachtet werden, innerhalb der Messzeit von 300 min erreicht das Signal jedoch nicht den Ausgangswert.

Diese, in beiden Proben, beobachtete Abnahme der Intensität von M_1 könnte durch die Desorption von Ammoniak hervorgerufen werden. Jedoch traten während der Messreihen experimentelle Probleme auf, die eine eindeutige Zuordnung verhinderten. Zum einen erwiesen sich die verwendeten Zeolithschichten teilweise als sehr instabil, so dass sich die Schichten von den faseroptischen Linsen lösten. Aufgrund des Aufbaus konnte allerdings nicht festgestellt werden, ob dies während der Messung oder erst bei Ausbau des optischen Sensors aus der Messkammer geschah. Ein weiteres Problem war, dass die Temperatur innerhalb der Messkammer und somit der sensitiven Zeolithschicht nicht erfasst werden konnte. Eine Aussage über die Temperatur während der Messungen ist daher nicht möglich. Insbesondere aufgrund dieser Temperaturproblematik war ein Vergleich des faseroptischen Signals mit dem Signal eines IS-basierten Sensors (aktiv beheizt), in einer zusätzlichen seriell angeordneten Messkammer, nicht sinnvoll.

In Kapitel 4.1.6.1 konnte die, im Rahmen früherer Arbeiten [260, 261] entwickelte, Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels IS reproduziert und erstmals ein Zeolith Beta auf diesen Einsatzzweck hin untersucht werden. Die Ergebnisse eines neuartigen faseroptischen Systems hingegen lieferten kein einheitliches Bild. Zwar wurde ein Aufbau entwickelt, der erste Hinweise auf eine mögliche Verwendung als Konzentrationssensor lieferte, jedoch konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden.
Für zukünftige Arbeiten an diesem System müssen insbesondere Verbesserungen an der Stabilität der sensitiven Schicht, als auch an der Temperaturkontrolle des Sensors im Vordergrund stehen. Ebenfalls sollte die Verwendung eines parallelen IS-basierten Sensors in der selben Messkammer in Betracht gezogen werden. Wird dieser Sensor nicht aktiv geheizt, kann der temperaturabhängige Widerstand der Heizwendel zur Temperaturkontrolle der Kammer und das IS-Signal als Referenz für die faseroptische Messung genutzt werden.

4.1.7. Zusammenfassung

In Kapitel 4.1 konnte gezeigt werden, dass die IS eine *in situ*-Reaktionsbeobachtung der Ammoniak SCR-Reaktion an zeolithischen Materialien ermöglicht. Mit Hilfe von temperaturabhängigen Messungen über einen weiten Frequenzbereich konnte gezeigt werden, dass für verschiedene Zeolithe eine Unterscheidung der thermischen Ammoniak-Desorption von der katalytischen Umsetzung des Ammoniaks mittels IS möglich ist.
Darauf aufbauend wurde durch zeitabhängige Einzelfrequenzmessungen die thermische Desorption von Ammoniak, sowie die SCR-Reaktion an je einem H-Form und einem Eisen-ausgetauschtem Zeolithen detailliert untersucht. Hierbei konnte mittels IS gezeigt werden, dass sich die thermische Desorption des Ammoniaks bei beiden Materialien nicht grundsätzlich unterscheidet, wohingegen die SCR-Reaktion ein verschiedenes Verhalten aufweist.

Weiterhin wurden durch Kombination von IS mit simultaner DRIFTS erstmals zeitaufgelöste Untersuchungen zur Korrelation der IS mit den zugrundeliegenden molekularen Prozessen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die IS im untersuchten Temperaturbereich eine gute Korrelation mit der Konzentration des leicht gebundenen Ammoniaks zeigt. Erst bei geringen Konzentrationen an leicht gebundenem Ammoniak lässt sich eine eindeutige Beeinflussung durch stark gebundenen Ammoniak finden.
Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Modellen, die im Rahmen früherer Arbeiten als Mechanismen für die solvatunterstützte Protonenleitung beschrieben wurden (siehe Kapitel 2.4.1.2). Die Korrelation ermöglichte eine Zuordnung der verschieden Ammoniakspezies und ihres jeweiligen Solvateffektes auf die Protonenleitfähigkeit zu den Beiträgen zum Kurvenverlauf der IS-Messung unter SCR-Bedingungen.
Die Kombination von IS und DRIFTS erlaubte darüber hinaus molekulare Einblicke in den Reaktionsmechanismus der SCR-Reaktion.

Zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung wurde neben der IS im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode, basierend auf einem faserotischen System, getestet. Es konnten erste, grundlegende Erfahrungen mit diesem System gesammelt werden, welche zukünftig bei der Optimierung eines solchen innovativen Ansatz hilfreich sein werden.

4.2. Zirconium-Phosphat-basierte poröse Heterostrukturen zur Gassensorik

4.2.1. Einleitung

Die Materialklasse PPH weist im Bezug auf Porosität und Brønsted-Azidität Parallelen zu Zeolithen auf. Aus diesem Grunde wurde im Rahmen dieser Arbeit überprüft, ob sich von Zeolithen bekannte Prinzipien zur Protonenleitfähigkeit auf PPH übertragen lassen. Zunächst wurde überprüft, ob sich PPH als impedometrischer Ammoniak-Sensor verwenden lässt. Dazu wurde im Vergleich mit den beiden Vorläufermaterialien (MCM-41 und ZrP) die temperaturabhängige Protonenleitfähigkeit und das Ansprechverhalten auf Ammoniak getestet. Für PPH wurden anschließend Ammoniakkonzentrationsabhängige Sensor-Messungen durchgeführt. Desweiteren sollte überprüft werden ob sich die Erkenntnisse der vorhergehenden Kapitel zur *in situ*-Betrachtung der $DeNO_x$-SCR auch auf PPH anwenden lassen.
Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [381].

Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle Experimente mit dem Einzelsensormessplatz „Solartron“(siehe Kapitel 3.2.2) durchgeführt. Alle Experimente wurden bei einem konstanten Gasfluss von 100 sccm durchgeführt. Vor jeder Messreihe wurden die Sensorchips für mind. 1 h im trockenen Stickstoffstrom bei 400 °C gehalten.

4.2.2. Charakterisierung der verwendeten Materialien

Die im folgenden Kapitel verwendeten Materialien waren entweder in der Arbeitsgruppe vorhanden (PPH, MCM-41) oder wurden kommerziell bezogen (ZrP). Zur Überprüfung der Zusammensetzung und Reinheit wurden sie mit Hilfe von Standardanalytikmethoden untersucht.

4.2.2.1. Beschreibung und thermisches Verhalten der Proben

Die Proben PPH und MCM-41 lagen als farbloser, fein pulvriger Feststoff vor. Es konnten optisch keine Inhomogenitäten festgestellt werden. Aussehen und Konsistenz veränderten sich durch thermische Behandlung bis 750 °C nicht. Durch Anpasten und anschließendes Kalzinieren zur Her-

stellung der Sensoren (siehe Kapitel 3.3.2.1) entstanden farblich unveränderte, dichte Schichten, die gegenüber Erschütterungen mechanisch stabil waren, durch leichte Scherbelastung jedoch einfach gelöst werden konnten.
Das kommerzielle Zirconium(IV)hydrogenphosphat $Zr(HPO_4)_2$, das als Ausgangsstoff für das untersuchte ZrP diente, lag ebenfalls als farbloser, fein kristalliner Feststoff vor. Durch Anpasten, anschließendes Kalzinieren und Ausheizen im Stickstoffstrom wurde es *in situ* in ZrP überführt [289, 295]. Dies führte zu Sensorschichten, die in Aussehen und Stabilität den Schichten von PPH und MCM-41 glichen.

4.2.2.2. Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 4.39 sind REM-Aufnahmen der verwendeten Materialien zu sehen. In der oberen Reihe der Abbildung sind alle Materialien in niedriger, in der unteren Reihe in 10fach höherer Vergrößerung abgebildet. Für ZrP (Abbildungen 4.39a und 4.39d) ist zu erkennen, dass das Material als Agglomerate sehr fein kristalliner Partikel vorlag. Bei der Aufnahme in höherer Vergrößerung ist die Schichtstruktur des Materials erkennbar. Die Aufnahmen für MCM-41 (Abbildungen 4.39b und 4.39e) zeigen in der geringeren Vergrößerung ein ähnliches Bild zu ZrP, in höherer Vergrößerung ist jedoch keine Schichtstruktur des Materials zu erkennen, wie es für das mesoporöse Material zu erwarten war. Für PPH (Abbildungen 4.39c und 4.39f) ist in der geringeren Vergrößerung deutlich eine Schichtstruktur des Materials erkennbar. Dies ist auf den um etwa eine Größenordnung höheren Schichtabstand, verglichen mit ZrP, zurückzuführen. Im Material PPH liegen durch Silika-Gallerien aufgeweitete ZrP-Schichten vor (siehe Kapitel 2.5).
Zusätzlich zu den gezeigten REM-Aufnahmen wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt. Durch diese konnte nachgewiesen werden, dass alle Materialien, im Rahmen der Messgenauigkeit, ohne Verunreinigung, vorlagen. Während für MCM-41 nur Si und O und für ZrP die Elemente Zr, P und O nachgewiesen werden konnten, enthielt das Hybridmaterial PPH alle Elemente der Ausgangsmaterialien.

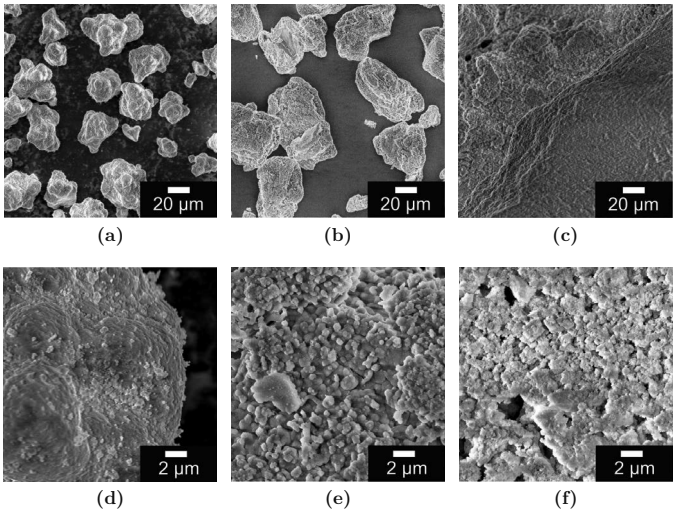


Abb. 4.39.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (InLens-Detektor) der gassensitiven Materialien: (a) ZrP (niedrige Vergrößerung), (b) MCM-41 (niedrige Vergrößerung), (c) PPH (niedrige Vergrößerung), (d) ZrP (hohe Vergrößerung), (e) MCM-41 (hohe Vergrößerung), (f) PPH (hohe Vergrößerung)

4.2.3. Protonenleitfähigkeit im Vergleich

Zum Vergleich der drei Materialien (ZrP, MCM-41, PPH) wurde in einem ersten Schritt die Protonenleitfähigkeit verglichen. Für ZrP und MCM-41 ist bekannt, dass sie Protonenleiter sind. Während ZrP durch seine aziden Zentren an der Oberfläche ein guter Protonenleiter ist [289, 297], zeigt MCM-41 nur eine sehr geringe Protonenleitfähigkeit, da nur eine geringe Anzahl schwach azider Silanol-Gruppen zur Verfügung steht [350, 382]. Für PPH wurde die Protonenleitfähigkeit erstmals untersucht. Dies geschah über die Aktivierungsenergie des thermisch aktivierten Protonenhoppings im Temperaturbereich von 100 °C bis 500 °C, die aus den Arrhenius-Diagrammen, analog zu Kapitel 4.1.3, ermittelt wurde.

Alle drei Materialien wurden als Schichten von 50 µm Dicke auf IDE-Chips aufgetragen (siehe Kapitel 3.3.2). Anschließend wurden die Proben im Stickstoffstrom mit unterschiedlichen Temperaturschritten aufgeheizt. Im niedrigen Temperaturbereich von 100 °C bis 300 °C in Schritten von

5 K, im mittleren Temperaturbereich von 300 °C bis 400 °C in Schritten von 10 K und im hohen Temperaturbereich von 400 °C bis 500 °C in Schritten von 20 K. Bei jedem Temperaturschritt wurde nach einer Äquilibrationszeit von 15 min die elektrische Impedanz im Frequenzbereich von 10^{-1} Hz bis 10^{6} Hz mit 10 Messpunkten pro Dekade und einer Messspannung von 100 mV (rms) aufgenommen.

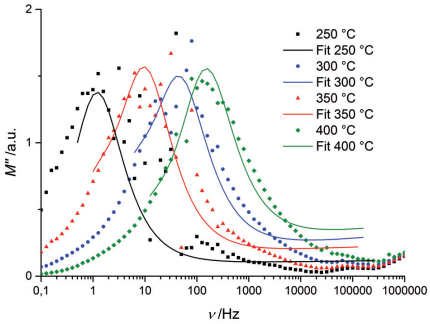


Abb. 4.40.: Modulus-Auftragung der Impedanzspektren von PPH und dazugehörige Daten-Fits zur Verdeutlichung der Maxima für 250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C.

Zur Bestimmung der jeweiligen Resonanzfrequenz der Ladungsträger (hier: Protonen) und der zugehörigen Admittanz $Y'(\nu_{\mathrm{res}})$ wurde analog zu Kapitel 4.1.3 vorgegangen. Hierbei wurde die Modulus-Auftragung (siehe Kapitel 2.2.3) der Spektren verwendet.

In Abbildung 4.40 ist diese Auftragung für vier ausgewählte Temperaturen (250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C) dargestellt. Die ebenfalls in der Abbildung enthaltenen Daten-Fits wurden zur Verdeutlichung der jeweiligen Maxima eingefügt. Für diese Daten-Fits wurde in einer ersten Abschätzung ein einfaches Schaltbildäquivalent, bestehend aus einem Widerstand in Parallelschaltung zu einem „constant phase element"(CPE)-Glied angenommen. Dieses Schaltbildäquivalent wurde bereits in vorhergehenden Studien zur Beschreibung von zeolithischen Materialien verwendet [260]. Für jede Temperatur lässt sich ein ausgeprägtes Maximum finden, das der jeweiligen Resonanzfrequenz der Ladungsträger zuzuordnen ist. Bei niedrigen Temperaturen sind die Spektren aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der Proben sehr verrauscht, ein ebenfalls starkes Rauschen tritt im Frequenzbereich um 50 Hz aufgrund der Störung durch die Netzfrequenz des lokalen

Stromnetzes auf.

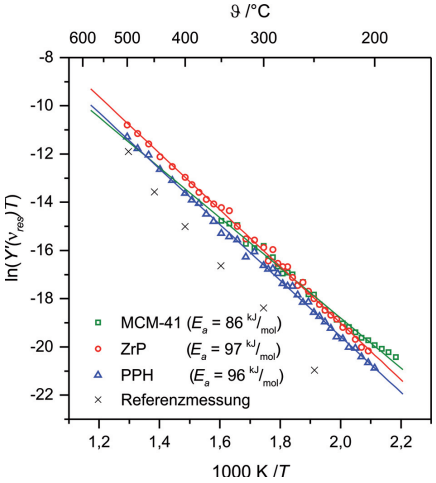


Abb. 4.41.: Arrhenius-Diagramm für PPH, ZrP und MCM-41, sowie die zugehörigen Aktivierungsenergien E_a für das thermisch aktivierte Protonenhopping Kreuze zeigen die Referenzmessung einer leeren IDE-Struktur

Aus der jeweils an der Resonanzfrequenz bestimmten Admittanz lässt sich durch Auftragung von $\ln(Y'(\nu_{\mathrm{res}})T)$ gegen die inverse Temperatur nach Gl.2.15 (siehe Seite 21) ein Arrhenius-Diagramm erstellen [174]. Das resultierende Arrhenius-Diagramm für die drei Materialien, sowie die zugehörigen Aktivierungsenergien für das thermisch aktivierte Protonenhopping, die nach Gl.2.15 berechnet wurden, ist in Abbildung 4.41 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass für alle drei Materialien lineare Kurvenverläufe erhalten werden. Dies weist darauf hin, dass in allen drei Materialien jeweils nur ein Prozess für den Ladungsträgertransport verantwortlich ist. Vergleicht man die berechneten Aktivierungsenergien E_a, ist erkennbar, dass PPH und ZrP eine annähernd identische Aktivierungsenergie von 97 kJ mol^{-1} aufweisen, während MCM-41 eine geringere Aktivierungsenergie von 86 kJ mol^{-1} aufweist.

Für ZrP findet sich in der Literatur ein Vergleich der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Feuchte, für eine trockene Probe wird eine Aktivierungsenergie von über 90 kJ mol^{-1} gefolgert [289]. Somit ist die hier gemessene Aktivierungsenergie der Energiebarriere des Protonenhopping-Prozesses zwischen P−OH Brønsted-Zentren zuzuordnen. Daher kann angenommen werden,

dass diese Aktivierungsenergie auch für PPH dem Protonenhopping zwischen P−OH Brønsted-Zentren entlang der Phosphat-Schichten des Materials zuzuordnen ist. Die geringere Aktivierungsenergie von MCM-41 lässt sich dadurch erklären, dass MCM-41 ein reines Silika-Material ist. Es enthält kein Aluminium oder andere Fremdmetalle und daher weist es auch keine Brønsted-Zentren auf. Daraus resultiert, dass der Protonenhopping-Prozess hier ein anderer ist. Er findet zwischen den wenigen terminalen Si−OH-Gruppen, mit geringer Azidität, statt und ist daher sowohl von ZrP und PPH, als auch von Zeolithen verschieden [350, 356, 382, 383].

4.2.4. Ansprechverhalten auf Ammoniak im Vergleich

In einem nächsten Schritt zum Vergleich von PPH mit seinen beiden Ausgangsmaterialien, ZrP und MCM-41, wurde das Ansprechverhalten der drei Materialien gegenüber Ammoniak verglichen. Hierzu wurde eine Reihe zeitabhängiger Messungen bei konstanten Temperaturen im Bereich von 100 °C bis 200 °C durchgeführt. Dieser Temperaturbereich wurde gewählt, da PPH, wie aus TPD-Experimenten in der Literatur hervorgeht, bereits bei Temperaturen um 200 °C eine vollständige Desorption zeigt [301]. Zeolithbasierte Ammoniaksensoren hingegen zeigen eine vollständige Desorption des Ammoniaks von den starken Bindungszentren typischerweise erst bei Temperaturen oberhalb von 300 °C. Daher ist der Temperaturbereich unterhalb von 200 °C auch im Hinblick auf technische Applikationen sehr interessant.

In diesen Messungen wurde der Betrag der Impedanz $|Z|$ alle 70 s aufgenommen um das Ansprechverhalten zu beobachten. Hierbei wurde $|Z|$ jeweils fünfmal gemessen, woraus Mittelwert und Standardabweichung für jeden Messpunkt berechnet wurden. Als feste Messfrequenz wurde 10 kHz gewählt, da durch eine Testmessung für alle Proben, auch im tiefen Temperaturbereich, ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei dieser Frequenz erhalten wurde. In jeder Messreihe wurden die Sensor-Chips im Stickstoffstrom auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und der Wert $|Z|_0$ als Referenzwert bestimmt. Im Anschluss wurden die Proben mit 100 ppm_v Ammoniak in Stickstoff beaufschlagt und $|Z|$ wie beschrieben bestimmt. Die Ammoniak-Beaufschlagung wurde zwischen 50 min und 70 min gestoppt. Um das Rückstellverhalten, das heißt das Ammoniak Desorptionsverhalten, zu beobachten wurde auf reinen Stickstoffstrom gewechselt. Wenn $|Z|$

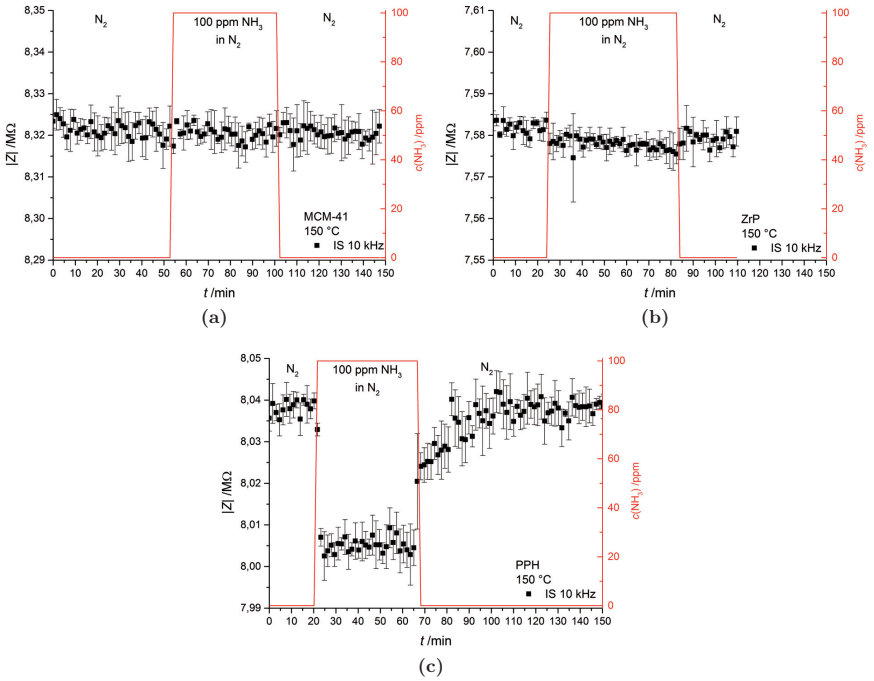


Abb. 4.42.: Messung des Ansprechverhaltens auf Ammoniak (150 °C, 10 kHz, 100 ppm_v NH_3 für (a) MCM-41, (b) ZrP, (c) PPH

den Ausgangswert $|Z|_0$ erreicht hatte, wurde die Messung beendet.

In Abbildung 4.42 sind die resultierenden Diagramme für alle Materialien bei einer Temperatur von 150 °C zu sehen. Diese Temperatur wurde für diese Abbildung ausgewählt, da dies die tiefste Temperatur war, bei der PPH eine vollständige Ammoniak-Desorption zeigte. Im Diagramm ist jeweils der Mittelwert von $|Z|$ mit der errechneten Standardabweichung gegen die Zeit aufgetragen. Des Weiteren ist die Ammoniak-Beaufschlagung durch die Auftragung der Ammoniakkonzentration im Gasstrom erkennbar.

Für das poröse Silika-Material MCM-41 konnte kein Einfluss von Ammoniak auf die Impedanz $|Z|$ beobachtet werden (siehe Abbildung 4.42a). Dies lässt sich durch die fehlenden Brønsted-Zentren erklären, die für einen solvatunterstützten Protonentransport, wie er in Zeolithen beobachtet wird,

nötig sind. Ebenso wie das von PPH und ZrP verschiedene Verhalten im Arrhenius-Diagramm (siehe Abbildung 4.41) zeigt dies den im Vergleich zu den anderen Materialien unterschiedlichen Protonentransportmechanismus, der von Solvatmolekülen wie Ammoniak unabhängig ist.
Für das unporöse Schichtmaterial ZrP wird, wie in Abbildung 4.42b zu sehen, ein geringer Einfluss von $|Z|$ auf die Ammoniak-Beaufschlagung ersichtlich. Dieser kann jedoch nur schwer vom Rauschen unterschieden werden. Nach Ende der Ammoniak-Beaufschlagung erreicht $|Z|$ den Ausgangswert bereits nach wenigen Minuten. Diese geringe Erhöhung der Leitfähigkeit durch Solvatmoleküle lässt sich aufgrund der Annahme, dass der solvatunterstützte Protonentransport im Wesentlichen entlang der geringen Anzahl an zugänglichen Brønsted-Zentren erfolgt, erklären. Nur zwischen den Brønsted-Zentren an den Oberflächen des unporösen Materials kann eine Leitfähigkeits-Unterstützung durch Ammoniak erfolgen. Die Brønsted-Zentren zwischen den Schichten sind nicht zugänglich.
Im Gegensatz dazu kann man bei PPH mit seiner hoch porösen Struktur und somit erhöhter Brønsted-Azidität ein ausgeprägtes Ansprechverhalten auf Ammoniak erkennen, das auf eine erhöhte Protonenleitfähigkeit zurückzuführen ist (siehe Abbildung 4.42c). Auch für PPH kann bei einer Temperatur von 150 °C eine vollständige Desorption beobachtet werden, hierfür werden etwa 30 min benötigt. Im Vergleich zu den beiden anderen Materialien lässt sich das ausgeprägte Ansprechverhalten von PPH auf Ammoniak-Beaufschlagung durch die erhöhte Anzahl an zugänglichen Brønsted-Zentren durch Aufweitung der Schichtstruktur erklären. Obwohl die terminalen Si−OH-Gruppen der Silika-Gallerien des PPH durchaus in der Katalyse als schwache Säure-Zentren dienen können, tragen sie nicht zum Ammoniak unterstützten Protonentransport bei. Dieser erfolgt nur zwischen den Brønsted-Zentren des Metall-Phosphates.

Zum Vergleich der sensorischen Eigenschaften der drei Materialien gegenüber Ammoniak-Beaufschlagung bei 150 °C wurde jeweils die relative Änderung im Betrag der Impedanz $\Delta\,|Z|_{\mathrm{rel}}$ nach folgender Formel berechnet:

$$\Delta\,|Z|_{\mathrm{rel}} = \frac{|Z|_0 - |Z|}{|Z|_0} \cdot 1000 \tag{4.3}$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.43 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass PPH eine rund siebenmal höhere Sensitivität gegenüber Ammoniak zeigt als ZrP, während für MCM-41 keine Sensitivität beobachtet werden kann.

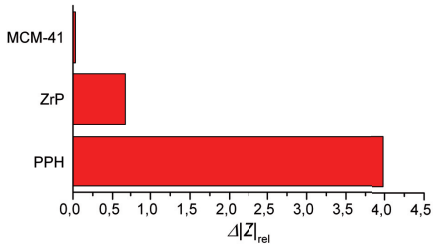


Abb. 4.43.: Vergleich der relative Änderung im Betrag der Impedanz $\Delta\,|Z|_{\mathrm{rel}}$ für MCM-41, ZrP und PPH bei 150 °C

4.2.5. Konzentrationsabhängige Messungen

Um die potentielle Nutzung von PPH als Ammoniak-Konzentrations-Sensor zu überprüfen, wurde eine Reihe von Messungen im Temperaturbereich von 120 °C bis 200 °C durchgeführt. Hierbei wurde jeweils der Einfluss von 30 $\mathrm{ppm_v}$, 60 $\mathrm{ppm_v}$ und 100 $\mathrm{ppm_v}$ Ammoniak auf den Betrag der Impedanz $|Z|$ überprüft. Wie zuvor wurde dazu der Betrag der Impedanz $|Z|$ alle 70 s fünfmal bei einer festen Messfrequenz von 3 kHz gemessen. Wie bei den Messungen zum Ansprechverhalten (siehe Kapitel 4.2.4) wurden die Sensor-Chips im Stickstromstrom aufgeheizt. Anschließend wurde für jeweils 60 min mit 30 $\mathrm{ppm_v}$, 60 $\mathrm{ppm_v}$ und 100 $\mathrm{ppm_v}$ Ammoniak beaufschlagt. Um das Desorptionsverhalten zu beobachten wurde zum Abschluss für 90 min im Stickstroffstrom weiter gemessen.

In Abbildung 4.44 sind die Diagramme für 120 °C, 150 °C, 175 °C und 200 °C dargestellt. Die Ergebnisse sind in gleicher Weise wie die Messungen zum Ansprechverhalten aufgetragen, die Mittelwerte von $|Z|$ mit Standardabweichung, sowie Ammoniak-Konzentration im Gasstrom gegen die Zeit. Es ist erkennbar, dass, auch wenn das Elektroden-Design aktuell noch nicht für sensorische Zwecke optimiert ist, bei allen Temperaturen für alle drei Ammoniak-Konzentrationsstufen unterscheidbare Messwerte für $|Z|$ erhalten werden. Der Sensor reagiert jeweils unmittelbar auf eine Erhöhung der Ammoniak-Konzentration und erreicht gewöhnlich innerhalb weniger Messpunkte ein stabiles Niveau. Nur für die höchste gemessene Temperatur von 200 °C (siehe Abbildung 4.44d) kann ein leichter Drift hin zu höheren Werten von $|Z|$ beobachtet werden, der die mittleren Werte für die einzelnen Konzentrationsstufen in den Bereich der Standardabweichung der nächsten Konzentrationsstufen bringt.

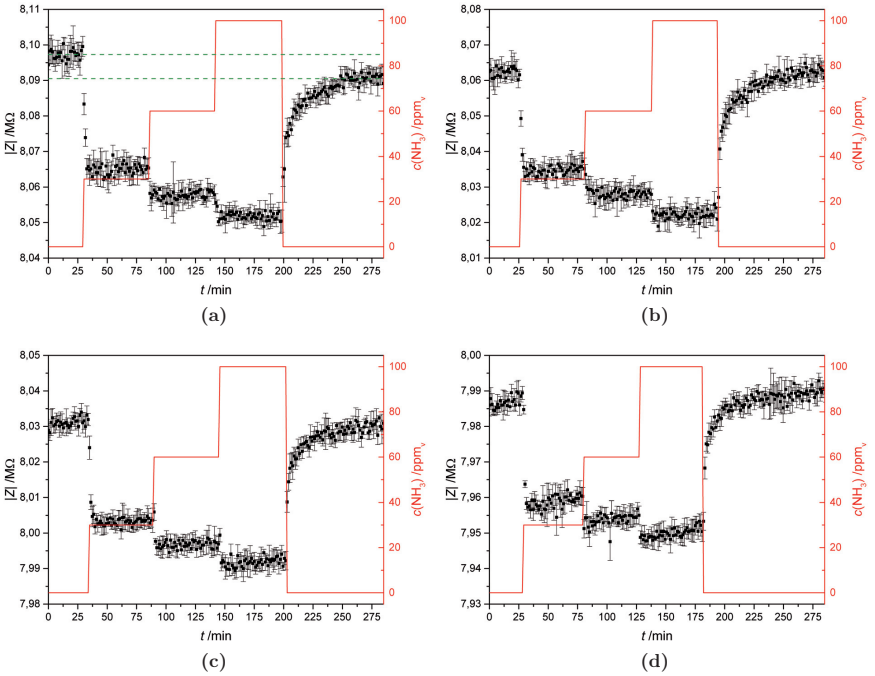


Abb. 4.44.: Ammoniak-Konzentrationsabhängige Messungen mit PPH für (a) 120 °C, (b) 150 °C, (c) 175 °C, (d) 200 °C bei einer Messfrequenz von 10 kHz

Bei der niedrigsten gemessenen Temperatur von 120 °C ist das Rückstellverhalten des Sensors nicht vollständig (siehe grüne, gestrichelte Linien in Abbildung 4.44a). Dies weist auf eine unvollständige Desorption des an die Brønsted-Zentren gebundenen Ammoniaks hin und steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.4 und den TPD Ergebnissen aus der Literatur [301]. Obwohl auch bei dieser niedrigen Temperatur unterscheidbare Werte für $|Z|$ bei den verschiedenen Ammoniak-Konzentrationsstufen gefunden werden, verhindert die unvollständige Desorption eine verlässliche und sicher reproduzierbare Ammoniak-Konzentrationsmessung. Bei Temperaturen von 150 °C und höher wird hingegen eine vollständige Ammoniak Desorption erreicht.

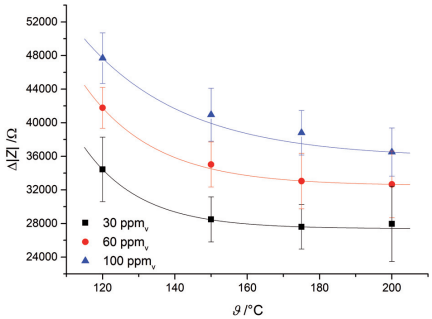


Abb. 4.45.: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Differenz des Betrages der Impedanz $\Delta|Z|$ von PPH für verschiedene Ammoniak-Konzentrationen: 30 ppm_v (schwarze Quadrate), 60 ppm_v (rote Punkte), 100 ppm_v (blaue Dreiecke)

Um die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität des PPH im untersuchten Temperaturbereich von 120 °C bis 200 °C zu vergleichen, wurde die Differenz des Betrages der Impedanz im Stickstoffstrom $|Z|_0$ und unter Ammoniakbeaufschlagung $|Z|$ errechnet. Die erhaltenen Werte $\Delta|Z|$ wurden jeweils für 30 ppm_v, 60 ppm_v und 100 ppm_v im Diagramm 4.45 aufgetragen. Wie von den TPD Ergebnissen [301] erwartet, nimmt die Menge an Ammoniak, der an Brønsted-Zentren gebunden ist, mit steigender Temperatur und somit auch $\Delta|Z|$ ab. Dieses Verhalten kann bei allen Konzentrationsstufen im gleichen Maße beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 200 °C sind die Standardabweichungen so groß, dass eine Bestimmung von diskreten Werten erschwert wird. Dies ist durch die in der Messung aufgetretene Drift der Werte von $|Z|$ (siehe Abbildung 4.44(d)) zu erklären.

4.2.6. PPH zur *in situ*-Beobachtung der SCR-Reaktion

In der Literatur [119] wird gezeigt, dass reines PPH, das keine Fremdmetalle enthält, nur eine sehr geringe SCR-Aktivtät aufweist. Hingegen kann bei Cu^{+}- bzw. Cu^{2+}-PPH eine hohe Tieftemperatur-Aktivität für die $DeNO_x$-SCR festgestellt werden.

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellte Methode zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung reagiert im Vergleich zu herkömmlichen Methoden, die auf Reaktionsumsatzmessungen basieren, deutlich sensitiver auf kleine Ammoniak-Konzentrationsänderungen. Daher sollte mittels dieses

Konzeptes das reine PPH auf SCR-Aktivität hin überprüft werden. Hierzu wurde zunächst aus

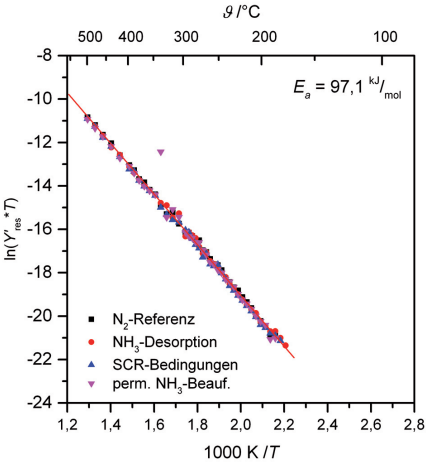


Abb. 4.46.: Arrhenius-Diagramm von PPH bei verschiedenen Gasbedingungen

Messungen bei verschiedenen Gasbedingungen ein Arrhenius-Diagramm erstellt (siehe Abbildung 4.46).

Hierzu wurden analog zu Kapitel 4.1 und 4.2.3 Modulus-Spektren aufgenommen, daraus die Resonanzfrequenz und die zugehörige Admittanz $Y'(\nu_{\mathrm{res}})$ bestimmt und hiermit nach Gl. 2.15 das Arrhenius-Diagramm erstellt. Es wurde analog zu Kapitel 4.1 bei vier verschiedenen Gasbedingungen gemessen.

Zuerst wurde im reinen Stickstoffstrom eine Referenz für das rein thermisch aktivierte Protonenhopping (schwarze Quadrate) gemessen. Anschließend wurde bei Raumtemperatur mit Ammoniak beladen und jeweils unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen (rote Punkte) und SCR-Reaktionsbedingungen (blaue Dreiecke) gemessen. Abschließend wurde unter permanenter Ammoniak-Beaufschlagung gemessen (rosa Dreiecke). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.46 zu sehen. Zusätzlich zu den einzelnen Messungen wurde ein linearer Fit der Referenzmessung im Stickstoffstrom eingefügt, aus welchem die Aktivierungsenergie berechnet wurde (rote Linie).

Man erkennt, dass alle Messungen annähernd den gleichen, linearen Verlauf aufweisen. Leichte Abweichungen in einzelnen Punkten sind durch die teilweise sehr verrauschten Modulus-Spektren

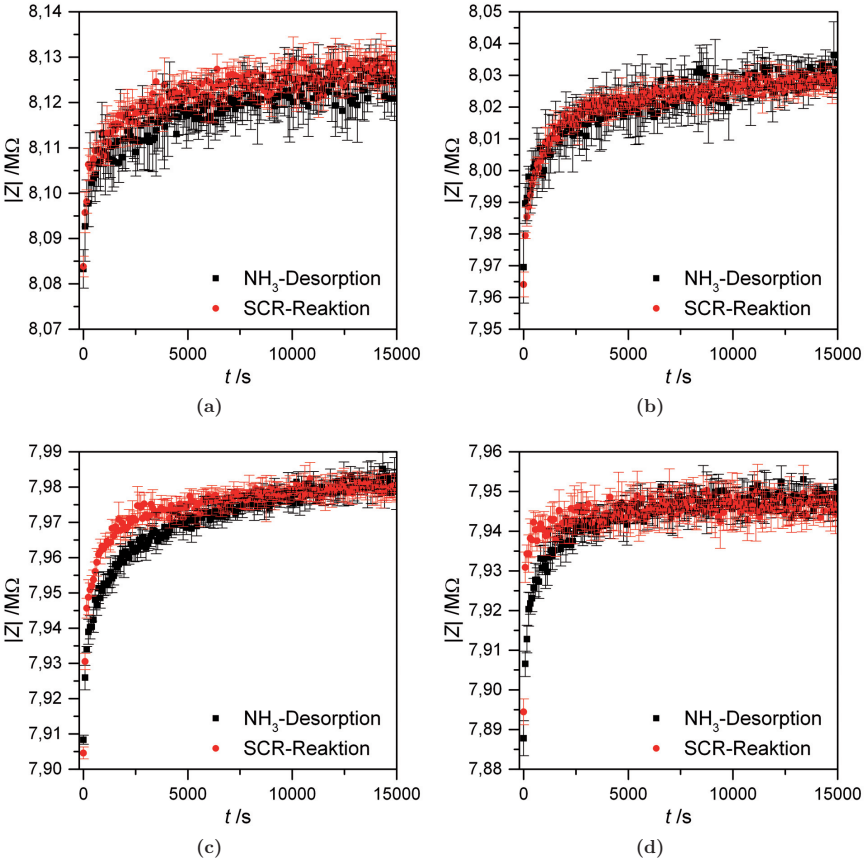


Abb. 4.47.: Vergleich der zeitabhängigen Messungen von PPH unter Ammoniak-Desorptions- und SCR-Reaktionsbedingungen (Messfrequenz: 3 kHz) bei (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C

(siehe Abbildung 4.40) zu erklären. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch Ammoniak kann in dieser Auftragung nicht beobachtet werden. Da der solvatunterstütze Protonentransport hier nicht beobachtet werden kann, kann auch die on-set-Temperatur der SCR-Reaktion hier nicht beobachtet werden.

Um zu überprüfen, ob eine *in situ*-Beobachtung der DeNO$_x$-SCR trotz der, im Arrhenius-Diagramm

nicht erkennbaren Beeinflussung durch Ammoniak, möglich ist, wurden zeitabhängige Messungen unter Ammoniak-Desorptions- und SCR-Reaktionsbedingungen im Temperaturbereich von 80 °C bis 300 °C durchgeführt. Auf Grundlage der Modulus-Spektren wurde eine Messfrequenz von 10 kHz gewählt, da diese bei allen Temperaturen ein aktzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis bot. In Abbildung 4.47 sind jeweils die Ergebnisse der Messungen unter Ammoniak-Desorptions- und SCR-Reaktionsbedingungen für die Temperaturen 100 °C, 150 °C, 200 °C und 250 °C zu sehen. Analog zu Kapitel 4.2.4 wurde alle 70 s der Wert $|Z|$ fünfmal bestimmt und Mittelwert, sowie Standardabweichung aufgetragen. Der Zeitpunkt t_0 ist jeweils das Ende der Ammoniak-Beaufschlagung (jeweils etwa 60 min). Man erkennt, dass bei allen Temperaturen schon nach einigen Minuten ein konstanter Wert für $|Z|$ erreicht wird, der auch jeweils dem der unbeladenen Probe entspricht. Dies deutet auf eine vollständige Ammoniak-Desorption bereits bei niedrigen Temperaturen hin (vergleiche Kapitel 4.2.4). Durch dieses Ergebnis lassen sich die zunächst unerwarteten Arrhenius-Diagramme erklären, denn bereits bei Temperaturen, bei denen die Resonanzfrequenz noch nicht im Modulus-Spektrum erfasst wird, wird der gesamte Ammoniak desorbiert. Vergleicht man nun jeweils Ammoniak-Desorptions- und SCR-Reaktionsbedingungen miteinander, sieht man zunächst, dass sich bei niedrigen Temperaturen von 100 °C and 150 °C (siehe Abbildung 4.47a und 4.47b) die Kurvenverläufe nicht unterscheiden. Ab einer Temperatur von 200 °C gibt es eine leichte Differenz und die Kurve unter SCR-Reaktionsbedingungen weist einen steileren Verlauf auf. Dies deutet auf eine beginnende SCR-Reaktion hin. Jedoch kann der Kurvenverlauf auch bei einer höheren Temperatur von 250 °C nur schwer von der thermischen Ammoniak-Desorption unterschieden werden. Dies ist zum einen auf die geringe Ammoniak-Speicherfähigkeit des Materials, zum anderen auf die geringe SCR-Aktivität des reinen PPHs zurückzuführen.

4.2.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass PPH im Vergleich zu den beiden Vorläufermaterialien, schichtartigem ZrP und mesoporösem MCM-41, eine deutlich verbesserte Ammoniak-Sensitivität zeigt. Diese lässt sich auf eine erhöhte Protonenleitfähigkeit, bedingt durch die erhöhte Zugänglichkeit der Brønsted-Zentren durch die Aufweitung der Schichtstruktur erklären.

Die Schichtaufweitung sorgt dafür, dass auch Brønsted-Zentren innerhalb der Schichten zur Protonenleitfähigkeit beitragen können.
Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass konzentrationsabhängige Messungen mit diesem Material möglich sind. Im Konzentrationsbereich von 30 ppm_v bis 100 ppm_v waren diskrete Ammoniak-Konzentrationen im Temperaturbereich zwischen 150 °C bis 200 °C messbar. Dieser Temperaturbereich liegt deutlich unter dem Temperaturbereich, in dem vergleichbare Messungen mit zeolithischen Materialien möglich sind. Hier könnten technische Applikationen dieses Verfahrens ansetzen.

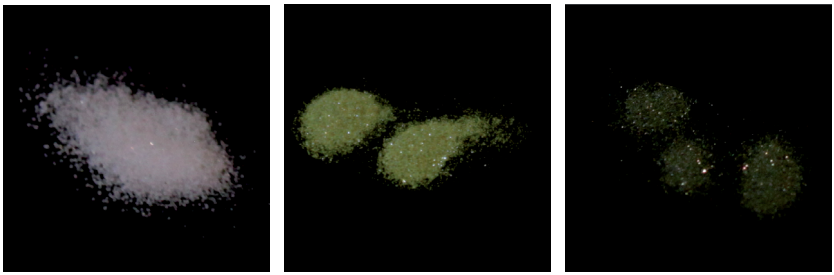
Diese Untersuchungen zeigen, dass die Transformation eines schichtartigen Metall(IV)-Phosphates in ein hybrides, mesoporöses Material ein vielversprechendes Konzept zur Herstellung neuer gassensorisch aktiver Materialien darstellen kann.

Für das vorliegenden PPH-Material keine SCR-Aktivität gefunden werden. Dies steht in Übereinstimmung mit der Literatur [119], dort konnte ebenfalls keine relevante SCR-Aktivität für reines PPH, d.h. ohne Fremdmetallbeladung, gefunden werden konnte. Somit war eine Übertragung der Ergebnisse zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der $DeNO_x$-SCR mit zeolithischen Materialien (siehe Kapitel 4.1) nicht möglich.

4.3. Ammoniumparawolframat Tetrahydrat in der *in situ*-Reaktionsbeobachtung

4.3.1. Einleitung

Neben porösen Materialien, wie Zeolithen (siehe Kapitel 4.1) oder phosphatbasierten Heterostrukturen (siehe Kapitel 4.2), die Ammoniak in ihrem Porengefüge speichern können, existieren auch kompakte Materialien die Ammoniak bei höheren Temperaturen unter Zersetzung ihrer Struktur freisetzen. Ein Beispiel hierfür ist das Ammoniumparawolframat Tetrahydrat (APT-4, $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4\,H_2O$, siehe Kapitel 2.6).
Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich die Ergebnisse zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung



(a) (b) (c)

Abb. 4.48.: Photographien zur thermischen Zersetzung von APT-4 (a) Ausgangsmaterial, (b) Material nach Behandlung unter oxidierenden Bedingungen, (c) Material nach Behandlung unter inerten Bedingungen

der SCR-Reaktion an Zeolithen auf diese Materialklasse übertragen lassen. Hierzu wurde zunächst die thermische Zersetzung von APT-4 unter oxidierenden und inerten Gasbedingungen mit Hilfe der IS untersucht. Anschließend wurde untersucht, ob mit Hilfe der IS unter SCR-Bedingungen eine *in situ*-Reaktionsbeobachtung ermöglicht werden kann.
Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle Experimente mit dem Einzelsensormessplatz „Novocontrol“ (siehe Kapitel 3.2.3) durchgeführt. Alle Experimente wurden bei einem konstanten Gasfluss von 100 sccm durchgeführt.

4.3.2. Charakterisierung des verwendeten Materials

Das verwendete Ausgangsmaterial lag als fein kristalliner, farbloser Feststoff vor (siehe Abbildung 4.48a). Die durch Sedimentation erhaltenen, dichten Schichten zeigten keine Farbveränderung des Materials. Die Schichten waren gegenüber Erschütterungen mechanisch stabil, durch leichte Scherbelastung konnten sie jedoch einfach gelöst werden.
Zur weiteren Charakterisierung des verwendeten APT-4 wurden REM-, EDX- und XRD-Analysen

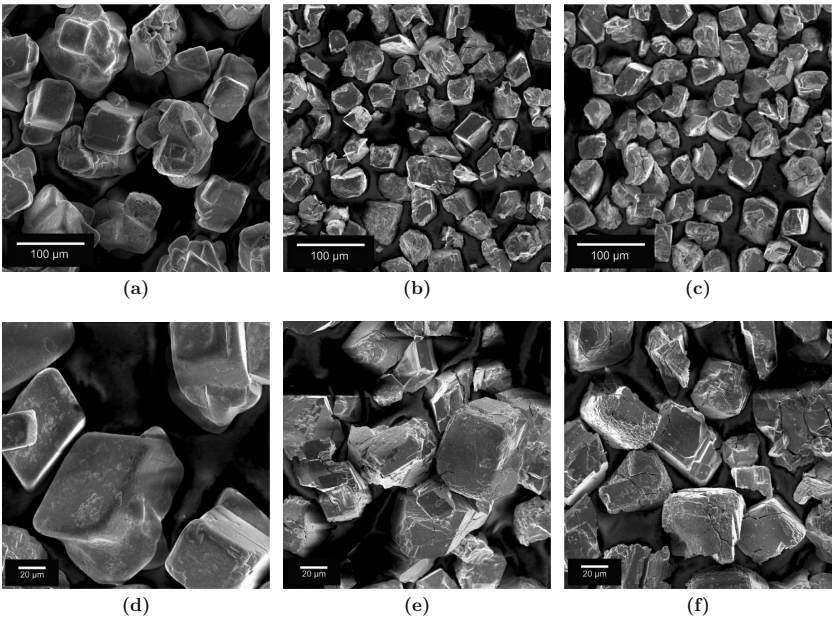


Abb. 4.49.: Übersichts REM-Aufnahmen (niedrige Vergrößerung) zur thermischen Zersetzung von APT-4 (a) Ausgangsmaterial, (b) Material nach Behandlung unter oxidierenden Bedingungen, (c) Material nach Behandlung unter inerten Bedingungen und
Detail REM-Aufnahmen (höhere Vergrößerung) zur thermischen Zersetzung von APT-4 (d) Ausgangsmaterial, (e) Material nach Behandlung unter oxidierenden Bedingungen, (f) Material nach Behandlung unter inerten Bedingungen (alle: InLens-Detektor)

durchgeführt. In den Abbildungen 4.49a und 4.49d sind jeweils REM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials zu sehen. Die Morphologie der Kristallite ist überwiegend rhomboedrisch, wobei viele

Kristallite starke Verwachsungen zeigen. Die einzelnen Rhomboeder zeigen zumeist Kantenlängen im Bereich von 20 µm bis 100 µm. Kanten und Ecken der Kristallite sind deutlich abgerundet. In der EDX-Analyse konnte Wolfram eindeutig identifiziert werden. Die Emissionslinien der Elemente Stickstoff und Sauerstoff liegen sehr nahe beieinander, so dass eine detaillierte Analyse der Signalintensitäten nicht möglich war. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte eine Verunreinigung durch Fremdatome ausgeschlossen werden.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Ausgangsmaterials APT-4 ist in Abbildung 4.50a zu se-

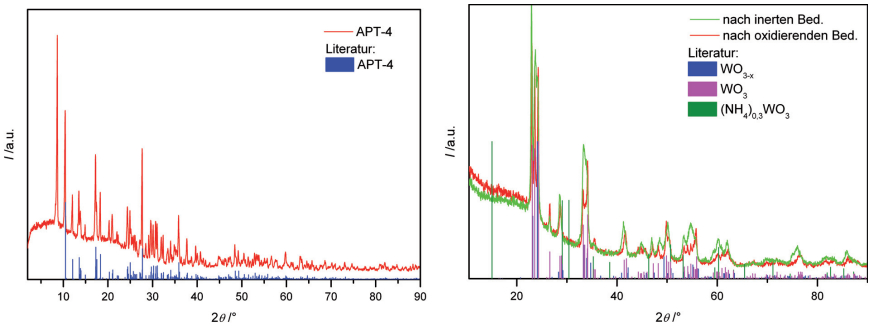


Abb. 4.50.: Röntgenpulverdiffraktogramme: (a) Ausgangsmaterial APT-4 (Referenz nach [317]) (b) nach thermischer Zersetzung von APT-4 unter inerten (grün) bzw. oxidierenden (rot) Bedingungen (Referenzen: WO_3 [384], WO_{3-x} [385], $(NH_4)_{0,3}WO_3$ [386])

hen. Im Vergleich mit den Literaturreflexen (nach [317]) ist klar zu erkennen, dass es sich um reines APT-4 ohne kristalline Fremdphase handelte.

4.3.3. Elektrische Eigenschaften von APT-4 in der thermischen Zersetzung

Zur Analyse der thermischen Zersetzung von APT-4 unter verschiedenen Gasbedingungen wurden IDE-Chips nach der Sedimentationsmethode (siehe Kapitel 3.3.2.2) beschichtet. Hierzu wurde je 50 mg APT-4 in 1 ml Wasser suspendiert und zur Herstellung der Schichten benutzt.

Diese Schichten wurden anschließend in Schritten von 10 K im Temperaturbereich von 50 °C bis

550 °C aufgeheizt. Bei jedem Temperaturschritt wurde eine Äquilibrationszeit von 5 min eingehalten. Nach dieser Zeit wurden für jede Temperatur Messergebnisse im Frequenzbereich von 10^{-1} Hz bis 10^{6} Hz mit 10 Messpunkten pro Dekade und einer Messspannung von 1 V (rms) aufgenommen. In Abbildung 4.51 sind, exemplarisch für die Messung unter inerten Bedingungen, zwei Auftragungen der Impedanzspektren zu sehen. In Abbildung 4.51a sind ausgewählte

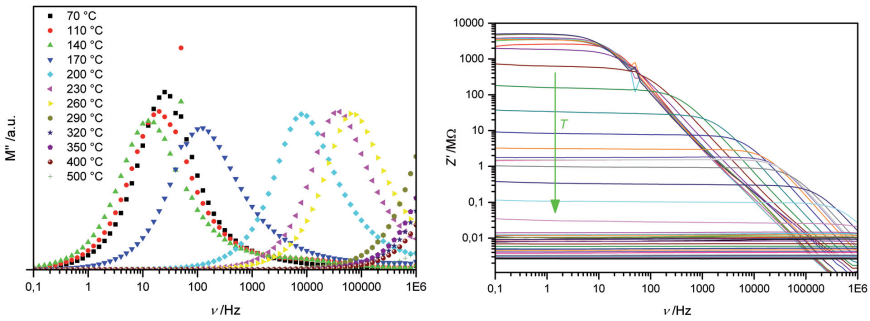


Abb. 4.51.: Zwei Auftragungen der Messdaten für APT-4 unter inerten Bedingungen: (a) Modulus-Spektrum, (b) doppelt logarithmische Auftragung der Resistanz Z'

Modulus-Spektren im Temperaturbereich von 70 °C bis 500 °C dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass für alle Temperaturen unterhalb von 280 °C ein klares Maximum und somit ein einziger Relaxationsprozess erkennbar ist. Bei höheren Temperaturen liegt die Resonanzfrequenz dieses Prozesses Oberhalb des gemessenen Frequenzbereiches. Daher war eine Analyse der Messdaten analog zu den Kapiteln 4.1 und 4.2 nicht möglich. Als Alternative wurde der Vergleich des DC-Widerstandes R gewählt. Der Wert von R war über zwei Wege zugänglich. Zum einen über die doppelt logarithmische Auftragung der Resistanz Z' gegen die Frequenz ν (siehe Abbildung 4.51b). In dieser Auftragung kann für jede Messung im niedrigen Frequenzbereich ein DC-Plateau mit $Z' = R$ gefunden werden. Bei hohen Temperaturen kann dieses DC-Plateau für den gesamten Messbereich gefunden werden. Zum anderen kann die Bestimmung von R ebenfalls über das Anpassen eines Schalkreisäquivalents, bestehend aus einem Widerstand R parallel zu einem Constant Phase Element (CPE), erfolgen. Dieser Ansatz wurde bereits in früheren Arbeit zu Zeolithen angewendet [260].

Das von den bisher gezeigten Materialien deutlich verschiedene Verhalten des APT-4 in der IS zeigt, dass hier ein grundlegend anderer Ladungstransport vorliegt. Während Zeolithe, ZrP und PPH zwar elektronische Isolatoren, aber gute Protonenleiter sind, ist APT-4 bzw. seine Zersetzungsprodukte Wolframoxid und -suboxid Elektronenleiter (n-Typ Halbleiter). Dies ist an dem ausgeprägtem DC-Plateau in der doppelt logarithmischen Darstellung erkennbar.

Zum Vergleich der thermischen Zersetzung bei verschiedenen Umgebungsbedingungen wurden die so ermittelten Werte als natürlicher Logarithmus des Leitwertes $\ln(R^{-1})$ gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Auftragungsweise ermöglichte zum einen eine übersichtliche Darstellung über den gesamten Widerstandsbereich (R nimmt Werte von 1000 Ω bis 5×10^9 Ω und $\ln(R^{-1})$ somit Werte von -23 bis -7 an), zum anderen einen direkten Vergleich mit weiteren Untersuchungen zur *in situ*-Betrachtung der thermischen Zersetzung von APT-4 (siehe Abbildung 4.53). In Abbildung 4.52 ist diese Auftragung für die thermische Zersetzung von APT-4 unter inerten

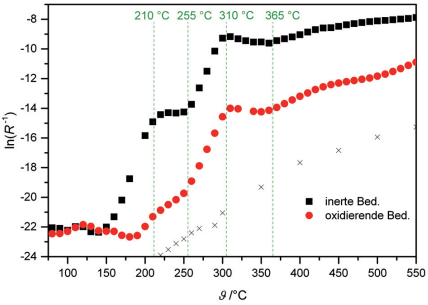


Abb. 4.52.: Vergleich der der IS-Daten zur thermischen Zersetzung von APT-4 unter inerten (schwarze Quadrate) und oxidierenden (rote Punkte) Bedingungen, (Referenzmessung einer unbeschichteten IDE: schwarze Kreuze)

und unter oxidierenden Bedingungen dargestellt.

Betrachtet man den Kurvenverlauf unter inerten Bedingungen (schwarze Quadrate in Abbildung 4.52) erkennt man bei tiefen Temperaturen zunächst ein Plateau, in dem sich der Leitwert der Probe kaum ändert. Oberhalb von ca. 150 °C beginnt der Leitwert anzusteigen. Dieser Anstieg flacht oberhalb von 210 °C ab. Ein erneuter deutlicher Anstieg des Leitwertes der Probe ist bei einer Starttemperatur von rund 260 °C zu beobachten. Diese Leitwertszunahme ist bei einer Temperatur von etwa 310 °C beendet. Es folgt eine leichte Abnahme des Leitwerts und oberhalb

von 365 °C ein leichter, nahezu linear Anstieg bis zum Erreichen der Endtemperatur der Messung von 550 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man auf dem Sensor-Chip eine lockere Packung eines dunkelgrünen, fein kristallinen Feststoffs (siehe Abbildung 4.48c).
Die Kurve unter oxidierenden Bedingungen (rote Punkte in Abbildung 4.52) weist einen vergleichbaren Verlauf auf. Bei tiefen Temperaturen ist ebenfalls ein Plateau mit geringem Leitwert zu beobachten. Ein erster Anstieg des Leitwerts startet bei 175 °C und dieser flacht oberhalb von 210 °C leicht ab. Bei 260 °C ist ein erneuter Anstieg des Leitwerts zu beobachten, der oberhalb von 310 °C von einer leichten Leitwertsabnahme beendet wird. Bei Temperaturen oberhalb von 365 °C folgt ein nahezu linearer Anstieg bis zum Erreichen der Endtemperatur der Messung von 550 °C. Dieser lineare Anstieg ist unter oxidierenden Bedingungen steiler, als unter inerten Bedingungen. Ab dem ersten Anstieg liegt der Leitwert der Probe bei oxidierenden Bedingungen im gesamten Temperaturbereich unterhalb des Leitwerts unter inerten Bedingungen. Nach Abkühlen erhielt man unter oxidierenden Bedingungen auf dem Sensor-Chip eine lockere Packung eines gelben, fein kristallinen Feststoffs (siehe Abbildung 4.48b).

Zur Analyse der erhaltenen grünen bzw. gelben Materialien, wurden diese *ex situ* mittels XRD und REM untersucht. In Abbildung 4.50b sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden durch thermische Zersetzung von APT-4 erhaltenen Substanzen zu sehen. Als Referenz sind Literaturreflexe für hexagonales Wolframtrioxid WO_3 [384], Wolframsuboxid WO_{3-x} [385] und eine Ammoniumbronze des Wolframtrioxids $(NH_4)_{0,3}WO_3$ [386] dargestellt. Man erkennt, dass beide Materialien aus einer Mischung von Wolframtrioxid WO_3 und Wolframsuboxid WO_{3-x} bestehen. Für die unter inerten Bedingungen erhaltene Substanz (grünes Diffraktogramm) ist ein höherer Anteil Suboxid, sowie ein Anteil Ammoniumbronzen erkennbar. Die unter oxidierenden Bedingungen erhaltene Substanz besteht aus Wolframtrioxid mit einem geringeren Anteil Suboxid.
Vergleicht man die REM-Aufnahmen der beiden Produkte der thermischen Zersetzung (siehe Abbildungen 4.49e, 4.49b, 4.49f und 4.49c) mit denen des Ausgangsmaterials (siehe Abbildungen 4.49d und 4.49a) erkennt man, dass die Produkte aus wesentlich kleineren Kristalliten bestehen. Diese Kristallite weisen deutlich schärfere Ecken und Kanten als das Ausgangsmaterial, sowie klar erkennbare Risse auf. Dies deutet darauf hin, dass die APT-4 Kristalle während der

thermischen Zersetzung großen internen Spannungen durch Phasenumwandlungen ausgesetzt waren, die zu einem Zerbrechen der ursprünglichen APT-4 Kristalle führte.

Die gefundenen Stufen der Leitwertsänderungen korrespondieren gut mit den aus der Literatur bekannten Temperaturschritten der thermischen Zersetzung von APT-4 (siehe Kapitel 2.6). Bis zu einer Temperatur von rund 250 °C werden Kristallwasser und erste Anteile Ammoniak aus der Struktur entfernt. Diese Zersetzungsschritte erfolgen ohne wesentliche Strukturänderung des Materials.
Während dieses Zersetzungsschrittes nimmt der Leitwert unter inerten Bedingungen deutlich stärker als unter oxidierenden Bedingungen zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass während dieses Schrittes Sauerstoff benötigt wird, der unter oxidierenden Bedingungen zur Verfügung steht. Unter inerten Bedingungen wird hier Gittersauerstoff unter Zurücklassung von Sauerstoff-Leerstellen verbraucht. Dies führt zu dem erhöhten Leitwert (siehe Kapitel 2.6.2).
Oberhalb von 250 °C ist der Verlust der Parawolframatstruktur und die Bildung einer amorphen Phase aus Ammoniummetawolframat zu erwarten. Schließlich tritt ab etwa 380 °C Rekristallisation und Bildung von Wolframtrioxid und Wolframbronzen auf. In Abbildung 4.53 ist der Vergleich der IS-Daten mit den von Fait et. al. [316] über DRS-Spektren gewonnen Daten (unter oxidierenden Bedingungen) zur Anzahl der W−O−W-Bindungen bei der thermischen Zersetzung von

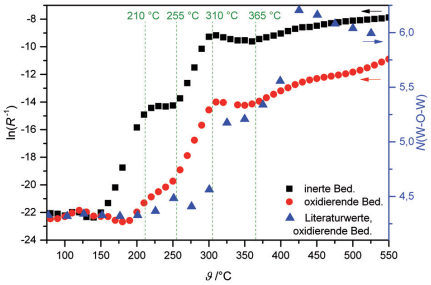


Abb. 4.53.: Vergleich der IS-Daten mit Daten zur Anzahl der W−O−W-Bindungen bei der thermischen Zersetzung von APT-4 (nach [316])

APT-4 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Daten unter oxidierenden Bedingungen einen vergleichbaren Verlauf zeigen. Alle wesentlichen Änderungen in der Anzahl der W−O−W-Bindungen lassen sich auch in einer Änderung des Leitwertes wiederfinden. Dies deutet darauf

hin, dass der zugrundeliegende Mechanismus der Leitwertänderung mit der Erhöhung der Anzahl der W−O−W-Bindungen korreliert.
Dies lässt sich mit Hilfe eines Vergleichs der Bindungsverhältnisse erklären. Für WO_3 ist durch die hohe Fernordnung und homogene Verteilung der WO_6-Okateder jedes Oxid-Ion gleichartig, bivalent gebunden. Somit lässt sich dort die ideale Anzahl von sechs W−O−W-Bindungen finden. Im APT-4 hingegen gibt es drei verschiedenartig koordinierte Oxid-Ionen. Monovalente Oxid-Ionen, die nur an ein Wolframatom koordiniert sind, bivalente Oxid-Ionen, die an zwei Wolframatome koordiniert sind und wenige trivalente Oxid-Ionen, die an drei Wolframatome koordiniert sind. Es ergibt sich über alles eine Anzahl von 4,33 W−O−W-Bindungen [387]. Da die Anzahl der Leitungspfade direkt von der W−O−W-Koordination abhängt, ist die Korrelation des Leitwertes und der Zahl der W−O−W-Bindungen erklärbar.

Trotzdem lassen sich die Änderungen des Leitwerts des Materials, mit den vorliegenden Daten, nicht eindeutig einzelnen Prozessen zuordnen. Zum einen ändert sich während der Zersetzung die Kristallitmorphologie erheblich, was zu einem veränderten Kontakt zwischen Probe und Elektroden führt. Dies kann durch Verschlechterung des Elektrode-Probe Kontaktes zu Leitwertsverschlechterungen, durch Erhöhung der Packungsdichte und damit einem verbessertem Kontakt innerhalb der Probe aber auch zu Leitwertsverbesserungen führen. Zum anderen sind die Leitwerte der während der Zersetzung auftretenden Material-Phasen verschieden. Diese Phasen treten nicht phasenrein auf, so dass eine klare Zuordnung nicht möglich ist.
Ein weiterer erheblicher Beitrag zur Veränderung des Leitwerts ist auf die Sauerstoff-Leerstellen des Materials zurückzuführen. Innerhalb des betrachteten Systems wird zum einen durch Temperaturerhöhung die Mobilität dieser Ladungsträger verändert, zum anderen wird durch die jeweils verwendete Gasumgebung die Konzentration der Sauerstoff-Leerstellen verändert. Es ist jedoch gut erkennbar, dass inerte Bedingungen zu einer erhöhten Anzahl an Sauerstoff-Leerstellen und somit einem erhöhten Leitwert führen.

Die ursprüngliche Parawolframatstruktur lies sich aus den Produkten Wolframtrioxid bzw. Wolframsuboxid auch durch Beaufschlagung mit Ammoniak nicht zurückgewinnen, die thermische Zersetzung ist irreversibel.

Jedoch lies sich Wolframsuboxid, durch Erhitzen in oxidierender Atmosphäre, zum Wolframtrioxid transformieren. Dies konnte, wie in Abbildung 4.54 gezeigt, mittels IS *in situ* beobachtet werden. Hierzu wurde, analog zu den vorherigen Versuchen, APT-4 unter inerten Bedingungen zu

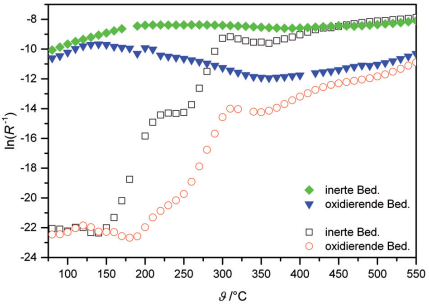


Abb. 4.54.: IS-Daten zur Transformation von Wolframsuboxid WO_{3-x} zu Wolframtrioxid WO_3 (IS-Daten zur thermischen Zersetzung zum Vergleich)

Wolframsuboxid zersetzt (offene, schwarze Quadrate). Nach Abkühlen unter inerten Bedingungen, wurde das Material erneut unter inerten Bedingungen aufgeheizt (grüne Rauten). Zunächst erkennt man, dass das erhaltene Suboxid bei Raumtemperatur einen deutlich erhöhten Leitwert gegenüber APT-4 aufweist. Während des Aufheizens nimmt dieser Leitwert zu und bleibt oberhalb von 200 °C nahezu konstant. Der bei 550 °C erreichte Wert entspricht dem Wert, der für die initiale Zersetzung von APT-4 zum Suboxid erreicht wurde. Nach erneutem Abkühlen wurde das Material nun unter oxidierenden Bedingungen erhitzt (blaue Dreiecke). Zunächst ist der Verlauf der Kurve identisch zu der vorherigen. Ab einer Temperatur von 150 °C nimmt der Leitwert ab, oberhalb von 350 °C steigt sie wieder an. Hierbei zeigt sich eine Steigung vergleichbar zur thermischen Zersetzung von APT-4 unter oxidierenden Bedingungen (rote Kreise) in diesem Temperaturbereich. Zum Ende des Messung liegt der Leitwert auf dem Niveau des Wolframtrioxides. Diese Transformation lässt sich in beide Richtungen durchführen und mittels IS *in situ* betrachten.

4.3.4. Untersuchungen zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der SCR-Reaktion

Im Anschluss an die Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von APT-4 wurden Untersuchungen zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der SCR-Reaktion durchgeführt. Hierbei sollte untersucht werden, ob sich ein Erhitzen des Materials unter SCR-Bedingungen von der thermischen Zersetzung unterscheidet, ähnlich wie es bei der Unterscheidung der thermischen Desorption und der katalytischen Konversion von Ammoniak an Zeolithen (siehe Kapitel 4.1) möglich ist. Dies erscheint möglich, da APT-4 auf der einen Seite Ammoniak in seiner Struktur beinhaltet, zum anderen Wolframoxide als katalytisch aktive Materialien für die SCR-Reaktion bekannt sind [77, 87].

Hierzu wurden, analog zur thermischen Zersetzung, IDE-Chips mittels Sedimentationsmethode mit APT-4 beschichtet. Anschließend wurde unter SCR-Bedingungen in Schritten von 10 K im Temperaturbereich von 50 °C bis 500 °C aufgeheizt. Analog zur thermischen Zersetzung wurden die Werte für R bestimmt. In Abbildung 4.55 sind die erhaltenen Werte im Vergleich zu

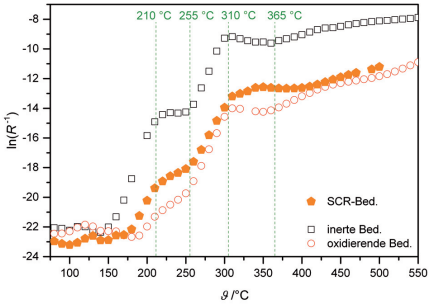


Abb. 4.55.: IS-Daten zum Verhalten von APT-4 unter SCR-Bedingungen (IS-Daten zur thermischen Zersetzung zum Vergleich)

den Werten der thermischen Zersetzung aufgetragen. Die erhaltene Kurve (orange Rauten) zeigt einen vergleichbaren Verlauf zu den unter oxidierenden Bedingungen aufgenommenen Daten (rote Kreise). Alle Leitwertsänderungen treten bei vergleichbaren Temperaturen auf und das erhaltene Produkt zeigt einen zum unter oxidierenden Bedingungen erhaltenem Wolframtrioxid identischen Leitwert. Das erhaltene Produkt entsprach optisch wie auch in *ex situ* durchgeführten REM- und

XRD-Untersuchungen dem zuvor erhaltenen Oxid.
Ein Erhitzen von APT-4 unter SCR-Bedingungen liefert keine Hinweise auf eine einsetzende SCR-Reaktion. Die Ergebnisse der *in situ*-Reaktionsbetrachtung legen den Schluss nahe, dass ausschließlich eine thermische Zersetzung von APT-4 stattfindet.

4.3.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die thermische Zersetzung von APT-4 mittels IS *in situ* betrachtet werden kann. Mit Hilfe der temperaturabhängigen IS können alle Zwischenstufen der thermischen Zersetzung von APT-4, wie sie aus Studien mittels weiterer spektroskopischer *in situ*-Verfahren bekannt sind, nachvollzogen werden. Die Möglichkeit der *in situ*-Beobachtung basiert hierbei auf der Veränderung des Leitwerts, deren zugrunde liegende Mechanismen im Rahmen dieser Arbeit nicht detaillierter untersucht wurden. Eine wichtige Rolle spielt sicher die Konzentration und Mobilität der vorhandenen Sauerstoff-Leerstellen, sowie die Sauerstoff-Koordination innerhalb der Zwischenstufen und Produkte.

Ebenfalls untersucht wurde die Transformation von Wolframsuboxid WO_{3-x} zu Wolframtrioxid WO_3 durch Erhitzen in oxidierender Atmosphäre. Hierbei konnte die Änderung des Leitwerts klar auf die Konzentration der Sauerstoff-Leerstellen zurückgeführt werden.

Eine Unterscheidung zwischen thermischer Zersetzung von APT-4 in oxidierender Atmosphäre und einer katalytischen Konversion des Material unter SCR-Bedingungen konnte nicht gefunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine Hinweise gefunden werden, dass während der Zersetzung von APT-4 unter SCR-Bedingungen eine SCR-Reaktion stattfand.

Eine *in situ*-Methode zur Beobachtung der Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration kann in Zukunft auch zur Analyse katalytischer Verfahren eingesetzt werden. Eine Vielzahl katalytischer Mechanismen hängen wesentlich von der Konzentration und Mobilität der Sauerstoff-Leerstellen ab, ein Beispiel hierfür ist der Mars-van-Krevelen-Mechanismus [388–391].

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Einsatzmöglichkeit der IS als Methode zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung untersucht.
Als Modellreaktion von großem akademischem, aber auch industriellem Interesse diente die $DeNO_x$-SCR-Katalyse mit Ammoniak als Reduktionsmittel. In dieser katalytischen Umsetzung werden Stickoxide aus mageren Verbrennungsabgasen mit Hilfe von Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reduziert. Eine wichtige Katalysatorklasse für diese Reaktion bilden Zeolithe.

Frühere Arbeiten zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels IS dienten als Ausgangsbasis zur Entwicklung der *in situ*-Reaktionsbeobachtung an zeolithbasierten SCR-Katalysatoren. Grundlage bildeten Modelle zum Protonentransport in Zeolithen, der durch Solvatmoleküle wie Ammoniak unterstützt werden kann, was zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit der Zeolithschichten führt.
Zunächst wurde mit Hilfe von Impedanzspektren im Frequenzbereich von 10^{-1} Hz bis 10^{6} Hz das temperaturabhängige Verhalten von Zeolithen, sowohl unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen, als auch unter SCR-Reaktionsbedingungen untersucht. Die verwendeten Zeolithe unterschieden sich sowohl hinsichtlich ihres Moduls (M = 25 bis 1000), ihrer Struktur (MFI und *BEA) als auch hinsichtlich ihrer Metallbeladung (H-Form und Fe-ausgetauscht). Diese temperaturabhängigen Untersuchungen zeigten, dass eine Unterscheidung der thermischen Ammoniak-Desorption von der katalytischen Konversion in der SCR-Reaktion möglich ist. In Arrhenius-artigen-Auftragungen konnte unter SCR-Reaktionsbedingungen für alle untersuchten Zeolithen ein Leitfähigkeitsverlust unterhalb der Desorptionstemperatur für Ammoniak beobachtet werden. Dieser Leitfähigkeitsverlust weist auf die on-set-Temperatur der SCR-Reaktion und somit die katalytische Umsetzung des Ammoniaks hin. Die temperaturabhängigen Untersuchungen lieferten bereits klare Hinweise auf die erhöhte katalytische Aktivität der Fe-beladenen Probe.

Für detaillierte zeitabhängige Untersuchungen wurden je ein H-Form und ein eisenbeladener Zeolith gleichen Moduls ausgewählt. Durch Einzelfrequenzmessungen bei konstanten Temperaturen wurde das zeitabhängige Verhalten der Impedanz unter Ammoniak-Desorptionsbedingungen, sowie SCR-Reaktionsbedingungen untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die erhöhte katalytische Aktivität des eisenbeladenenen Zeolithen zu on-set-Temperaturen klar unterhalb denen der H-Form führen. Ein Vergleich der beiden Zeolithe zeigte, dass die für die thermische Desorption des Ammoniaks an beiden Zeolithen ein identisches Temperaturverhalten in der IS-Analyse finden lässt. Die Analyse unter SCR-Bedingungen zeigte hingegen, dass die katalytische Reaktion an beiden Materialien eine von einander verschiedene Temperaturabhängigkeit aufweist. Dieses Temperaturverhalten wurde durch Korrelation von simultanen IS und DRIFTS Messungen weitergehend untersucht. Mit Hilfe der *in situ*-DRIFTS wurde jeweils die Ammoniak-Desorption und SCR-Reaktion, im Temperaturbereich knapp oberhalb der on-set-Temperatur, zeitaufgelöst betrachtet. Mit Hilfe dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der mechanistische Unterschied in der SCR-Reaktion bei diesen H-Form und eisenausgetauschen Zeolithen in der Oxidation von NO zu NO_2 liegt. In Bezug auf Ammoniak weisen beide Zeolithe eine Reaktionsordnung nahe 0 auf. Bei H-Form Zeolithen tritt zunächst Desorption von stark gebundenem Ammoniak auf, da ansonsten die NO-Oxidation an Brønsted-Zentren inhibiert ist.

Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit durch Korrelation mit DRIFTS erstmals zeitaufgelöste Untersuchungen zur molekularen Grundlage der IS-Messung durchgeführt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass, in dem hier betrachteten, relativ niedrigen Temperaturbereich, der leicht gebundene Ammoniak die wesentliche Spezies ist, die durch IS-Messungen erfasst wird. Der stark gebundene Ammoniak beeinflusst die IS-Messung weitestgehend erst nach Desorption der leicht gebundenen Spezies. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Mechanismen der solvatunterstützten Protonenleitfähigkeit, wie sie im Rahmen früherer Arbeiten entwickelt wurden.

Der Vergleich des Verlaufs des stark gebundenen Ammoniaks in DRIFTS und IS zeigt eine klare Korrelation, so dass in diesen simultanen Messungen der Beweis erbracht wurde, dass eine *in situ*-Reaktionsbetrachtung der SCR-Reaktion mittels IS an Zeolithen möglich ist.

Des Weiteren wurden grundlegende Untersuchungen zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung mittels zeolithischer Sensoren durchgeführt. Hierbei kamen zum einen impedometrische Sensoren, auf Basis von MFI und erstmals *BEA, zum anderen eine faseroptische Methode zum Einsatz.

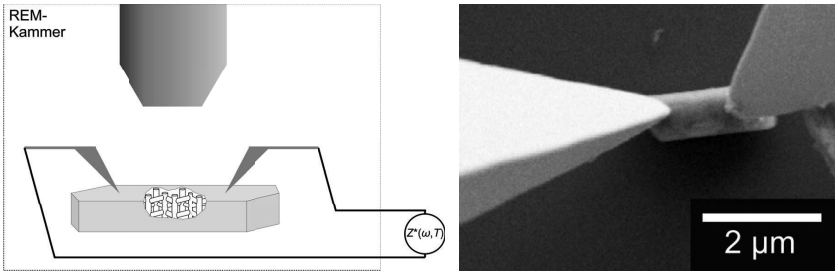
Es konnte gezeigt werden, dass impedometrische Sensoren auf Basis von Zeolithen der Struktur *BEA zur Ammoniak-Konzentartionsbestimmung geeignet sind. Das untersuchte faseroptische System lieferte keine eindeutigen Ergebnisse. Jedoch wurden im Rahmen dieser Arbeit Grundlagen geschaffen, die die Entwicklung und Optimierung dieses vielversprechenden Ansatzes möglich erscheinen lassen.

Neben zeolithischen Materialien wurde in der vorliegenden Arbeit PPH, ein hybrides, mesoporöses Material, mittels IS untersucht.
Dieses Material basierte auf der Aufweitung von aziden schichtartigen Zirkoniumphosphaten mittels Silikastrukturen. Hierbei entstand ein neuartiges poröses Material mit aziden Funktionalitäten, ähnlich den bekannten Zeolithen. Durch IS Untersuchungen zur Protonenleitfähigkeit konnte gezeigt werden, dass diese durch die Metallphosphatschichten in das Material eingebracht wurde. Durch vergleichende IS basierte Untersuchungen an ZrP, MCM-41 und PPH zum Ansprechverhalten auf Ammoniak konnte die erhöhte Zugänglichkeit der aziden Zentren durch die Aufweitung des Materials nachgewiesen werden.
Diese Erkenntnis ermöglichte Untersuchungen, analog zu Zeolithen, zur Ammoniak-Konzentrationsbestimmung. Im Rahmen dieser Arbeit entstanden erste vielversprechende Konzentrationsmessungen in einem niedrigen Temperaturbereich, der mit Zeolithen aufgrund ihrer höheren Desorptionstemperatur nicht erreicht werden kann.
Eine Übertragung der *in situ*-Reaktionsbetrachtung der SCR-Reaktion von Zeolithen auf PPH gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das verwendete PPH Material keine bzw. nur geringe SCR-Aktivität zeigt.

Darüber hinaus wurde APT-4 mittels IS untersucht. Dieses kompakte Material auf Wolframoxid-Basis beinhaltet Ammoniak auf regulären Gitterplätzen. Im Rahmen der temperaturabhängigen Untersuchungen konnte keine SCR-Aktivität festgestellt werden. Jedoch konnte die thermische Zersetzung des Materials mittels IS *in situ* verfolgt werden. Es konnte die stufenweise thermische Zersetzung des APT-4, wie sie in der Literatur beschrieben ist, erstmals mittels *in situ*-IS beobachtet werden. Diese Beobachtung zeigt unter oxidierenden Bedingungen eine von inerten Bedingungen verschiedene Zersetzung, welche zu ebenfalls verschiedenen Wolframoxiden bzw. -suboxiden führt.

Neben der thermischen Zersetzung gelang es mittels *in situ*-IS-Untersuchungen die Transformation der beiden thermischen Zersetzungsprodukte in das jeweils andere Oxid bzw. Suboxid zu beobachten. Grundlage hierfür bildete die verschiedene Konzentration und Mobilität der Sauerstoff-Leerstellen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die IS an zeolithischen Katalysatorschichten eine Möglichkeit zur *in situ*-Reaktionsbeobachtung der DeNO$_x$-SCR-Reaktion ermöglichen kann. Dies bildet eine Grundlage für aktuelle skalenübergreifende Untersuchungen im Rahmen eines DFG geförderten Projekts in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos (Universität Bayreuth).
Im Rahmen dieses Projektes werden MFI-Zeolithe, mit verschiedenen Modulen, über einen klas-



(a) (b)

Abb. 5.1.: Messungen an zeolithischen Einzel-Kristalliten: (a) Schema des Nanomanipulatoraufbaus im REM, (b) REM-Aufnahme eines kontaktierten Zeolith-Kristalliten

sischen Ionenaustausch mit verschiedenen Beladungsgraden an Kupfer und Eisen hergestellt. Innerhalb dieser Materialmatrix werden sensorische und katalytische Eigenschaften mit Hilfe der IS und DRIFTS, sowie über Hochfrequenztechnik (bis ca. 10 GHz) untersucht und nach Möglichkeit korreliert. Der skalenübergreifende Ansatz des Projektes besteht darin, dass neben polykristallinen Katalysatorschichten, wie sie in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, sowohl Untersuchungen an Einzelkristalliten, als auch an makroskopischen Wabenkatalysatoren, die dem technisch eingesetztem Bauteil entsprechen, durchgeführt werden.
Für Untersuchungen an Einzelkristalliten kommt ein Nanomanipulatoraufbau zum Einsatz, der

die Kontaktierung einzelner Kristallite im REM ermöglicht (siehe Abbildung 5.1). Diese Messungen, in der Größenskala einiger zehn Nanometer bis maximal wenigen zehn Mikrometern, dienen durch die Unterscheidung von Volumen- und Korngrenzeneffekten dem mikroskopischen Verständnis des Ladungstransportes des Systems. Ergänzend soll dieses Verständnis für die Optimierung des makroskopischen Sensorlayout (z.B. weiterentwickelte IDE-Strukturen) genutzt werden.

Am entgegengesetzten Ende der betrachteten Längenskala stehen Bohrkerne von Wabenkatalysatoren, die im Aufbau industriell genutzten Bauteilen gleichen. Hieran sollen auf der einen Seite über integrale Hochfrequenzmessungen Beladungsgrad und Alterungszustand des Katalysators untersucht werden. Andererseits soll über die Anordnung mehrerer lokaler Sensorelemente (z.B. IDE-Strukturen) eine räumlich und zeitlich aufgelöste Analyse des Zustandes des Wabenkatalysators (z.B. Beladungsfronten, Durchbrüche, Alterungseffekte) erfolgen.

Den Brückenschlag zwischen diesen beiden Längenskalen bilden Ergebnisse an polykristallinen Katalysatorschichten, wie sie in dieser Arbeit eingehend untersucht wurden.

Anhang

A. ergänzende Ergebnisse

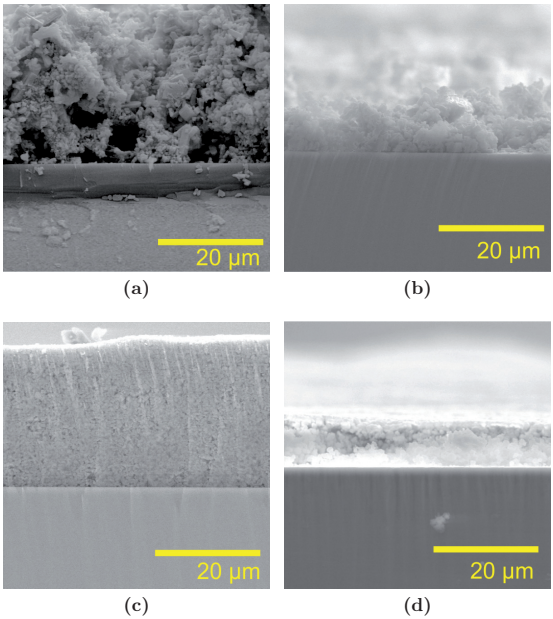
In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Studienarbeiten, die im engen Zusammenhang mit der vorliegenden Dissertation entstanden sind, zusammengefasst.

A.1. Mikrostruktureller Einfluss bei zeolithischen Ammoniaksensoren

In diesem Kapitel sollen die wesentlichen Ergebnisse der von Susana Solano Arana erstellten Abschlussarbeit der Universidad de Málaga [392] zusammengefasst werden.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob die Mikrostruktur der Sensorschicht einen Einfluss auf die Ammoniak-sensitiven Eigenschaften von Zeolithen hat. Hierzu wurden Zeolithe mit unterschiedlicher Kristallitmorphologie (siehe Kapitel 4.1.2) in unterschiedlichen Beschichtungsmethoden (siehe Kapitel 3.3.2) auf IDE-Strukturen aufgebracht. Anschließend wurde die Mikrostruktur der Schicht in elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Querschnitte analysiert und die relative Sensitivität S_{rel} (siehe Gl. A.1) bei einer Temperatur von 180 °C als Maß für die sensitiven Eigenschaften verglichen. Die relative Sensitivität S_{rel} wurde aus den Werten der Arrhenius-Diagramme errechnet und ergab sich hierbei nach

$$S_{rel} = \frac{\ln(Y'T)_{\mathsf{NH_3}} - \ln(Y'T)_{\mathsf{N_2}}}{\ln(Y'T)_{\mathsf{N_2}}} \tag{A.1}$$

Eine hohe Sensitivität für Ammoniak ergibt für diese Größe somit höhere negative Werte.
Zur Analyse der Querschnitte von Zeolith-Schichten wurden die Schichten auf Siliziumdioxid-Wafern aufgebracht (das Aufbringen erfolgte analog zu Kapitel 3.3.2), durch vorsichtiges Brechen der Wafer konnten die Schichten unter minimalen mechanischen Stress in zwei Hälften gebrochen werden. Die entstandenen Bruchkanten wurden anschließend im Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen University (GFE) durch Ion Beam Polishing unter Verwendung einer Wolfram-Maske poliert, so dass ebene Querschnitte für die REM-Analyse zur Verfügung standen.
Im Rahmen der Arbeit wurden die Zeolithe H30 und H80, sowie eine durch einen anotop Filter (1 µm) homogenisierte Probe von H30, jeweils als Schicht nach dem Siebdruck- und dem



(a) (b)

(c) (d)

Abb. A.1.: REM-Aufnahmen von vier exemplarischen Querschnitten durch Zeolith-Schichten: (a) Zeolith H30 nach Siebdruckverfahren; (b) Zeolith H30 nach Sedimentationsverfahren; (c) Zeolith H30 (filtriert) nach Siebdruckverfahren; (d) Zeolith H80 nach Siebdruckverfahren

Sedimentationsverfahren untersucht. In Abbildung A.1 sind exemplarisch vier REM-Aufnahmen angegeben. Es zeigte sich, dass es einen Trend hin zu Schichten mit höherer Packungsdichte und besserem Substrat-Kontakt für homogenere Kristallite und für Proben nach dem Sedimentationsverfahren gab. Dieser Trend ist auch gut in der Abbildung nachzuvollziehen. Die Probe H30 weist eine sehr heterogene Größenverteilung auf, es existieren große Kristallite über 10 µm neben kleinen unterhalb von 1 µm. Die im Siebdruckverfahren erhaltene Schicht (siehe Abbildung A.1a) zeigt dementsprechend eine sehr inhomogene Schichtstruktur und zum Teil große Löcher innerhalb der Struktur, besonders an der Grenzfläche Substrat-Schicht fallen diese Löcher auf. Im Vergleich hierzu zeigt die Schicht des selben Materials, die über das Sedimentationsverfahren hergestellt wurde (siehe Abbildung A.1b), eine ebenfalls inhomogene, aber deutlich dichter gepackte Schicht. Die höhere Packungsdichte fällt besonders im Kontakt zum Substrat auf. In Abbildung A.1c ist die durch Siebdruckverfahren hergestellte Schicht des filtrierten Zeolithen H30 zu sehen. Hier fällt die hohe, relativ homogene Packungsdichte auf, jedoch weist die Schicht

nahe dem Substrat größere Lücken auf. Die Probe H80 mit ihren nahezu sphärischen, relativ homogenen Partikeln weist in der Schicht, die im Siebdruckverfahren erhalten wurde (siehe Abbildung A.1d), eine durchgehend homogene Packungsdichte und einen guten Kontakt zwischen Substrat und Zeolith-Schicht auf.
Dieser Trend zeigte sich in gleicher Weise für die Werte von S_{rel}, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Vergleich der relativen Sensitivität

Probe	Methode	S_{rel}	Packung
H30	Siebdruck	0	inhomogen, schlechter Probe-Substrat-Kontakt
H30	Sedimentation	−0,14	inhomogen, dicht gepackt
H30(filtriert)	Siebdruck	−0,04	homogen, schlechter Probe-Substrat-Kontakt
H80	Siebdruck	−0,15	homogen, dicht gepackt

Proben mit homogenerer Größenverteilung gegenüber inhomogenen Proben, sowie sedimentierte Schichten gegenüber Schichten aus dem Siebdruckverfahren wiesen jeweils höhere Sensitivitätswerte auf.
Schichten nach dem Sedimentationsverfahren zeigten jedoch eine wesentlich geringere mechanische Stabilität, so dass die Handhabung und der Transport solcher Schichten Herausforderungen barg.

A.2. Aufbau von faseroptischen Sensoren zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung

Im Rahmen des Projektes „Fiber optical chemical sensors for the detection of Ammonia“ wurde der Einsatz der Fourier Domänen Optischen Kohärenztomographie (FD-OCT) zur Ammoniak-Sensorik getestet. Dieses Kapitel fasst das Messprinzip und den Aufbau des verwendeten faseroptischen Sensors kurz zusammen. Weiterführende Informationen können der Bachelorarbeit, die im Rahmen des Projektes entstanden ist [380], sowie der in diesem Kapitel zitierten Literatur entnommen werden. Die in diesem Kapitel verwendeten Abbildungen entstammen der genannten Bachelorarbeit [380].
Optische Verfahren zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung sind vielversprechende Verfahren, da sie durch Miniaturisierung sehr geringe Baugrößen, durch die verwendeten Materialien eine hohe Langzeitstabilität, durch die geringen Übertragungsverluste in faseroptischen Leitern eine sehr große Übertragungsweite und durch das optische Messverfahren eine Unanfälligkeit gegenüber elektromagnetischen Störsignalen aufweisen [393]. Die optische Kohärenztomographie ist ein zerstörungsfreies Analyseverfahren, das im Wesentlichen in der Medizin und biomedizinschen Technik, aber auch in den Materialwissenschaften eingesetzt wird [394–398]. Die OCT ist ein

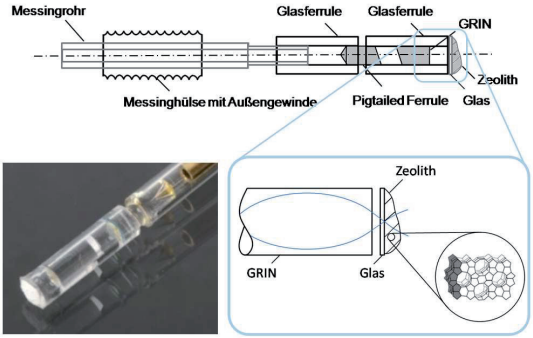


Abb. A.2.: Aufbau des faseroptischen Prototypen: (oben) Schema des Prototypen, (unten links) Photo der GRIN-Linse mit sensitiver Zeolith-Schicht, (unten rechts) Schema der GRIN-Linse mit Strahlengang und Zeolith ZSM-5 als sensitive Schicht

bildgebendes Verfahren, welches die Reflektion bzw. Interferenz von kurzkohärenten Licht an den verschiedenen Schichten des untersuchten Materials nutzt. Diese ergeben Tiefeninformationen der Probe (Tomographie). Bei der FD-OCT wird die Interferenz des an der Probe reflektierten Lichtes mit einem Referenzlichtstrahl spektral analysiert. Durch Fourier Transformation dieses Interferenzspektrums wird die Tiefeninformation gewonnen.

Zur Konzentrationsbestimmung von Ammoniak wurde ein Prototyp hergestellt, in dem eine Zeolith-Schicht auf eine Gradienten-Index-Linse (GRIN-Linse) aufgebracht war. Als Messprinzip diente die Erfassung der Änderung des Brechungsindex der sensitiven Schicht durch Adsorption von Ammoniak. Der Aufbau des Prototypen ist in Abbildung A.2 dargestellt. Als Lichtquelle diente eine Superlumineszenzdiode (SLD) mit einem Wellenlängenbereich von 780 $\pm$ 50 nm. Das verwendete Spektrometer hatte einen Wellenlängenbereich von 710 nm bis 830 nm mit einer Auflösung von 49 pm. Die GRIN-Linse hatte einen Durchmesser von 2 mm, der Strahl wurde auf die Grenzfläche von Zeolith und Glasträger fokussiert. Als Referenz für das Interferenzspektrum wird in diesem Prototypen die Reflektion am verwendeten Glasträger genutzt.
In Abbildung A.3 ist das Prinzip der Signalauswertung gezeigt. Im oberen Teil der Abbildung

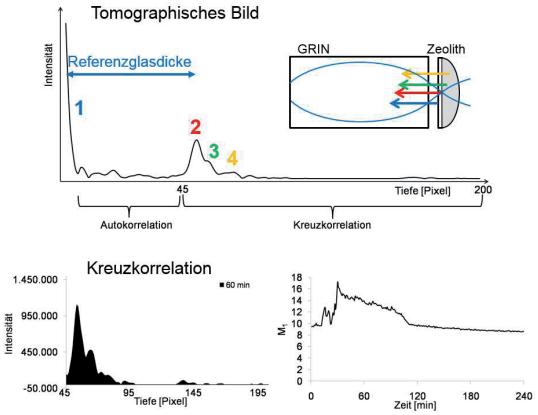


Abb. A.3.: Signalauswertung des faseroptischen Prototypen: (oben) Tomographisches Bild mit Auto- und Kreuzkorrelation, (unten links) Detailliertere Ansicht der Kreuzkorrelation (unten rechts) resultierende Messgröße M_1

ist zunächst das fouriertransformierte FD-OCT Signal an einem exemplarischen Zeitpunkt der Messung dargestellt. Auf der Ordinate ist die Lichtintensität der Reflektion, auf der Abszisse eine Längenangabe der Tiefeninformation aufgetragen. Das Signal setzt sich aus zwei Bereichen zusammen, zum einen aus der Autokorrelation, die durch die Interferenz des Referenzlichtstrahls mit sich selbst entsteht, zum anderen aus der Kreuzkorrelation, die hier näher betrachtet werden soll. Bei der Kreuzkorrelation handelt es sich um die Interferenz des an der Probe reflektierten und des an der Referenz reflektieren Lichtes (markiert mit Ziffer 1). Der Bereich der Kreuzkorrelation enthält daher die Tiefeninformation zur Änderung des Brechungsindex der sensitiven Schicht. Innerhalb der Kreuzkorrelation entspricht der Peak mit der höchsten Amplitude, am äußersten linken Rand des Bereichs der Kreuzkorrelation (Ziffer 2), einem Signal, das nicht klar nur der Referenzreflektion oder nur der Probenreflektion zugeordnet werden kann. Weitere Peaks

(Ziffern 3 und 4) sind ausschließlich auf Reflektionen innerhalb der Zeolithschicht zurückzuführen. Zur zeitlichen Analyse des Signals wurde die Messgröße M_1 nach Gl. A.2 definiert, die alle Intensitätsänderungen im Bereich der Kreuzkorrelation summiert erfasst.

$$M_1(t) = \frac{\sum_{p=45}^{200} I_t(p)}{I_t(\text{Glas})} \tag{A.2}$$

Im Rahmen dieses Projektes wurde der beschriebene Prototyp in einer, mit Hilfe eines Heizbandes, passiv beheizbaren Messkammer verwendet. Diese Messkammer wurde in den Aufbau des Einzelsensormessplatzes „Solartron“(siehe Kapitel 3.2.2) integriert. Dabei befand sich die Messkammer des faseroptischen Systems vor der Messkammer des IS Sensors. Die Gassteuerung für die beiden seriell angeordneten Messkammern erfolgte wie im Kapitel 3.2.2 beschrieben.

B. Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AC	Wechselstrom
AMT	Ammoniummetawolframat
APT-4	Ammoniumparawolframat Tetrahydrat
a.u.	willkürliche Einheit
CODATA	„Committee on Data for Science and Technology“
CPE	„constant phase element“
DC	Gleichstrom
DEF	„diesel exhaust fluid“, AdBlue
DPF	Dieselpartikelfilter
$DeNO_x$	Entfernung von Stickoxiden
DRIFTS	fouriertransfomierte Infrarotspektroskopie in diffuser Reflektion
DRS	Spektroskopie in diffuser Reflektion
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EU	Europäische Union
EPR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
EXAFS	„extended X-ray absorption fine structure“-Spektroskopie
FCC	„Fluid Catalytic Cracking“
(FD)-OCT	(Fourier Domänen)-Optische Kohärenztomographie
FT-IR	fouriertransfomierte Infrarotspektroskopie
GFE	Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen University
GRIN	Gradientenindex
HC	Kohlenwasserstoffe
IDE	Interdigital-Elektrodenstruktur
IPT	Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik (Aachen)
IS	Impedanzspektroskopie
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
IZA	„International Zeolite Association“
LNT	„lean NO_x trap“, NO_x-Speicherkatalysator
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MIR	mittlerer Infrarotbereich
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
NSK	NO_x-Speicherkatalysator
P-Wert	Signifikanzwert
PBU	primäre Baueinheit (eines Zeolithen)
PM	Feinstaub
PPH	Phosphat-basierte Heterostrukturen

REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SAPO	Silzium-Alumiunium-Phosphat
SCR	selektive katalytische Reduktion
SE	Sekundärelektronen
SLD	Superlumineszenzdiode
SI	„Système International d'Unités“
TBO	Wolframblauoxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TGA	thermogravimetrische Analyse
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
T-Platz	Tetraeder-Platz (innerhalb der Zeolithstruktur)
TWC	Dreiwegekatalysator
UBA	Umweltbundesamt
UV/VIS	Spektroskopie mit ultraviolettem und sichtbarem Licht
WZL	Werkzeugmaschinenlabor der RWTH Aachen University
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszens-Spektroskopie
ZrP	Zirconium(IV)phosphat

Symbole

α, β, γ	Winkelbezeichnungen
δ	Verlustwinkel
ε	molarer Extinktionskoeffizient
ε	Permittivität
ε_0	Vakuumpermittivität
ε^*	elektr. Permittivität
ε'	Realteil der Permittivität
ε''	Imaginärteil der Permittivität
ϑ	Braggwinkel
ϑ	Celsius-Temperatur
ϑ_P	Pyrometertemperatur
λ	Verbrennungsluftzahl
ν	Frequenz
ν_{res}	Resonanzfrequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
σ	Leitfähigkeit
τ	Relaxationszeit
φ	Phasenverschiebung, -winkel
ω	Kreisfrequenz
a, b, c	kristallographische Achsen
A	Fläche
A_1, A_2	Koeffizienten
c	Konzentration
C	elektr. Kapazität
C_0	Leerkapazität
d	Höhe (Probengeometrie)
$\boldsymbol{D}$	dielektrische Verschiebung
$\boldsymbol{E}$	elektr. Feld
E_A	Aktivierungsenergie
G	Leitwert
I	Stromstärke
I	Intensität
I_{DRIFTS}	normierte Intensität des zeitaufgelösten DRIFT Spektrums
I_{IS}	normierte Admittanz der zeitaufgelösten IS Messung

$\boldsymbol{i}$	Stromdichte
k	Absorptionsmodul
KM	Kubelka-Munk-Funktion/-Einheit
L	elektr. Induktivität
M	Modul (eines Zeolithen)
M^*	Modulus
M'	Realteil des Modulus
M"	Imaginärteil des Modulus
M_1	Messgröße der optischen Kohärenztomographie
n	Anzahl
ppm_v	„parts per million“ (Volumenanteile)
$\boldsymbol{P}$	Polarisierbarkeit
Q	Volumenstrom
R	Widerstand
R	allg. Gaskonstante
R_∞	Reflektionsgrad einer halbunendlichen Schicht
s	Streumodul
S_{rel}	relative Sensitivität
t	Zeit
$t_{0,5}$	Halbwertszeit
T	absolute Temperatur
U	Spannung
Y^*	Admittanz, komplexer Leitwert
Y'	Realteil der Admittanz, Konduktanz, Wirkleitwert
Y"	Imaginärteil der Admittanz, Suszeptanz, Blindleitwert
Z^*	Impedanz, komplexer Widerstand
Z'	Realteil der Impedanz, Resistanz, Scheinwiderstand
Z"	Imaginärteil der Impedanz, Reaktanz, Blindwiderstand
$\lvert Z\rvert$	Betrag der Impedanz
$\text{Zeol}^- – \text{H}^+$	Brønsted-Zentrum innerhalb der Zeolith-Struktur

Einheiten und Größen sind entsprechend dem „Système International d'Unités“ (SI-System) und den Empfehlungen (*Green Book*) der „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) [399] angegeben.
Für verwendete Konstanten wurden die vom „Committee on Data for Science and Technology“ (CODATA) angegebenen Werte in ihrer aktuellsten Empfehlung [400, 401] genutzt.
Chemische Elemente und Verbindungen sind, soweit möglich, entsprechend den Richtlinien (*Red Book*) der IUPAC [402] benannt.
Die Benennung der Zeolith-Strukturen erfolgte nach den Empfehlungen der IZA [209, 403].

C. Verwendete Chemikalien, Materialien und Geräte

C.1. Chemikalien und Materialien

Tab. C.1.: Verwendete Zeolithe (Detailbeschreibung)

	Struktur	Material	Modul	Produkt	Hersteller
H25	MFI	H-ZSM-5	26	TZP-303	Süd-Chemie (*jetzt*: Clariant)
H30	MFI	H-ZSM-5	27-30	TZP-302E	Süd-Chemie (*jetzt*: Clariant)
H30	MFI	Fe-ZSM-5	27-30	Fe-TZP302	Süd-Chemie (*jetzt*: Clariant)
H80	MFI	H-ZSM-5	80	CBU 8020	Zeolyst Int.
H1000	MFI	H-ZSM-5	1000	CBU 10002	Zeolyst Int.
Beta	*BEA	H-Beta	37	TZB-223L	Süd-Chemie (*jetzt*: Clariant)

Tab. C.2.: Weitere gassensorische Materialien (Detailbeschreibung)

	Zusammensetzung	Hersteller
PPH	ZrP_2O_7 ; SiO_2	
	[3.SiPPH(0.2)]	AG E. Rodríguez Castellón, Universidad de Málaga
ZrP	ZrP_2O_7	wird *in situ* erzeugt
	aus: $Zr(HPO_4)_2$	Aldrich
MCM-41	SiO_2	AG U. Simon, RWTH Aachen University
APT-4	$(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4\,H_2O$	Wolfram Bergbau und Hütten AG

Tab. C.3.: Verwendete Gase

Gas	Reinheit	Konzentration	Trägergas	Hersteller
Stickstoff	5.0			Westfalen
Sauerstoff	5.5			Air Liquide
Ammoniak	3.8W	100 ppm_v	N_2 (5.0)	Westfalen
Stickstoffmonoxid	2.5	10 ppm_v	N_2 (5.0)	Westfalen
Stickstoffmonoxid	2.0	100 ppm_v	N_2 (6.0)	Westfalen

C.2. Verwendete Geräte und Software

Tab. C.4.: Verwendete Geräte zur Messdatenaufnahme und Steuerung

Typ	Modell	Hersteller	Einsatz
Impedance Gain/Phase Analyzer	SI 1260	Solartron	Impedanz Analysator
Dielectric Interface	SI 1296	Solartron	Messbereichserweiterung
Sourcemeter	K2400	Keithley Instruments	Temperatursteuerung
Strahlungspyrometer	KT19.82	Heitronics	Temperaturkontrolle
4-Kanalgassteuergerät	MKS-647C	MKS Instruments	Gassteuerung
Mass Flow Controller	MKS 1179A	MKS Instruments	Gasflussregler
Mass Flow Controller	MKS 1259C	MKS Instruments	Gasflussregler
HR Dielectric Analyzer	Alpha-N	Novocontrol Technologies	Impedanz Analysator
Spektrometer	Vertex 70	Bruker Optik	IR-Spektrometer
Spiegeleinheit	Praying Mantis	Harrick Scientific Products	DRIFT Spektroskopie

Tab. C.5.: Weitere Geräte (Analytik)

Bezeichnung	Geräte-Typ	Modell, Hersteller
REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop	LEO Supra 35VP, Zeiss SMT
EDX (REM)	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	INCA-Energy200, Oxford
XRF	Röntgenfluoreszenspektrometer	Eagle μ-Probe II, EDAX Inc.
XRD	Pulverröntgendiffraktometer	STOE Stadi MP, Stoe & Cie
TGA	Thermogravmetrie	TGA/SDTA 851a, Mettler Toledo
TEM	Transmissionselektronenmikroskop	Libra 200FE, Zeiss
EDX (TEM)	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	XFlash 5030, Bruker
Muffelofen	Ofen	P320, Nabertherm
Trockenschrank	Ofen	UNE400, Memmert
Reinstwasseranlage		PURELAB Ultra, ELGA

Tab. C.6.: Verwendete Software

Bezeichnung (Version)	Hersteller/Bemerkung
Origin (V 8/9)	OriginLab
ZView (V 3.2)	Scribner
eCA (V 1.7)	IAC, RWTH Aachen University (G. Mantsch)
EisTemp (V 1.0)	IAC, RWTH Aachen University (D. Sanders)
MKS Gassteuerung (V 1.0)	IAC, RWTH Aachen University (D. Sanders)
Impedance Measurement Software (V 3.1)	Solatron
Opus (V 6.5)	Bruker Optik
Win XPow (V 2.23)	Stoe & Cie
LEO 32 (V 04.00.10)	LEO Electron Microscopy
INCA Microanalysis Suite (V 1.00)	Oxford

Abbildungsverzeichnis

1.1. Relevanz der Abgasnachbehandlung in Nutzfahrzeugen mit Dieselmotor 2
1.2. Karten zur Stickoxid-Belastung 3

2.1. Beispielhafte Zusammensetzung von modernem Dieselabgas 7
2.2. Abhängigkeit der Emissionsmenge von der Luftzahl 8
2.3. Schematische Darstellung verschiedener Eisenverteilungen in Zeolithen 12
2.4. Darstellung des grundlegenden Mechanismus 14
2.5. Schematischer Aufbau eines SCR-Katalysatorsystems 15
2.6. Strom-Spannungs-Zeitverläufe und Phasenverschiebung 18
2.7. Zeiger-Diagramm in der komplexen Ebene 23
2.8. Verschiedene Auftragungen der Impedanz 25
2.9. Häufig verwendete Auftragungen der Messdaten 26
2.10. Vorgänge bei der Entstehung von diffus gestreutem Licht 29
2.11. Genereller Aufbau von Zeolithen am Beispiel ZSM-5 (MFI) 32
2.12. Verschiedene Säurezentren in Zeolithen 34
2.13. Darstellung der solvatunterstützten Protonentransportmechanismen 36
2.14. Aufbau der Schichtstruktur von ZrP 38
2.15. Struktur von ZrP, MCM-41 und PPH 39
2.16. Schema zur Synthese von PPH 40
2.17. Polyeder-Darstellung des Parawolframat-Anions 41
2.18. Darstellung der Struktur von APT-4 42
2.19. Polyeder-Darstellung der WO_3-Modifikationen 44

3.1. Aufbau eines IDE-Chips 48
3.2. Schematische Darstellung der verwendeten Messkammern 49
3.3. Schematische Darstellung des Messaufbaus für beide Messplätze 50
3.4. Strahlengang des DRIFTS Aufbaus im Praying Mantis Design 51
3.5. Messaufbau des kombinierten DRIFTS und IS Messplatz 52
3.6. Teflonhalter zur Beschichtung im Sedimentationsverfahren 55

4.1. Grundlegender Aufbau der verwendeten Sensoren 60

4.2. Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolith-Proben 61
4.3. Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe Fe30 62
4.4. REM-Aufnahmen der Zeolithe (Übersicht) 63
4.5. REM Aufnahmen der Zeolithe (Detail) 64
4.6. Detail-REM-Aufnahme der Probe Beta 65
4.7. REM-EDX-Analyse von Fe30 (Ausgangsmaterial) 66
4.8. TEM-EDX-Analyse von Fe30 (Ausgangsmaterial) 66
4.9. TEM-EDX-Analyse von Fe30 (kalziniert) 67
4.10. Modulusauftragung vom H80 unter NH_3-Desorptionsbedingungen 69
4.11. Arrhenius-Diagramm für H80 70
4.12. Arrhenius-Diagramme für H30 und Fe30 72
4.13. Arrhenius-Diagramm für H25 74
4.14. Arrhenius-Diagramm für Beta 75
4.15. Zeitabhängige Messungen der Ammoniak-Desorption an H30 und Fe30 78
4.16. Zeitabhängige Messungen der SCR-Reaktion an H30 und Fe30 79
4.17. Vergleich der Arrhenius-Diagramme für NH_3-Desorption und SCR-Reaktion . . . 81
4.18. Darstellung der simultanen IS und DRIFTS 84
4.19. Modulus-Auftragungen von H30 und Fe30 bei 175 °C 86
4.20. DRIFT-Spektren der Ammoniak beladenen Proben H30 und Fe30 87
4.21. Alternative DRIFT-Spektren von H30 und Fe30 88
4.22. DRIFT-Spektren des mit Ammoniak beladenen Zeolithen H1000 89
4.23. DRIFT-Spektren zur Adsorption von Stickoxiden an Zeolith Fe30 91
4.24. IR-Spektrum von Ammoniak in der Gasphase 92
4.25. Zeitaufgelöste DRIFTS H30 Desorptionsbedingungen 175 °C 94
4.26. Zeitaufgelöste DRIFTS H30 SCR-Reaktionsbedingungen 175 °C 96
4.27. Zeitaufgelöste DRIFTS H30 SCR-Reaktionsbedingungen 100 °C 97
4.28. Zeitaufgelöste DRIFTS Fe30 Desorptionsbedingungen 100 °C 98
4.29. Zeitaufgelöste DRIFTS Fe30 SCR-Reaktionsbedingungen 100 °C 99
4.30. Rotverschiebung der Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1} (Fe30, 100 °C) 100
4.31. Zeitaufgelöste DRIFTS Fe30 Stickoxidbeaufschlagung 150 °C 102
4.32. Zeitliche Intensitätsverläufe der IS und DRIFTS für H30 (175 °C) 103
4.33. Zeitliche Intensitätsverläufe der IS und DRIFTS für Fe30 (100 °C) 105
4.34. Intensitätsverläufe in Abhängigkeit der NO-Konzentration 109
4.35. Vergleich der Steigungen der Intensitätsverläufe 110
4.36. Kalibrierung zur Ammoniak-Konzentrationsbestimmung 112
4.37. Ammoniak-Konzentrationsbestimmung mittels IS 113
4.38. Ergebnisse der faseroptischen Messungen mit H25 115

4.39. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der gassensitiven Materialien 120
4.40. Modulus-Spektren von PPH 121
4.41. Arrhenius-Diagramm für PPH, ZrP und MCM-41 122
4.42. Ammoniak-Ansprechverhalten für PPH, ZrP und MCM-41 124
4.43. Relative Änderung von $\Delta |Z|_{\mathrm{rel}}$ 126
4.44. Ammoniak-Sensormessungen für PPH 127
4.45. Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Ammoniak Sensormessungen 128
4.46. Arrhenius-Diagramm von PPH bei verschiedenen Gasbedingungen 129
4.47. Zeitabhängige Messungen von PPH bei Desorption und SCR-Reaktion 130
4.48. Photographien zur thermischen Zersetzung von APT-4 133
4.49. REM-Aufnahmen zur thermischen Zersetzung von APT-4 134
4.50. Röntgenpulverdiffraktogramme zur thermischen Zersetzung von APT-4 135
4.51. Auftragungen der Messdaten für APT-4 136
4.52. Vergleich der IS-Daten zur thermischen Zersetzung von APT-4 137
4.53. Vergleich der IS-Daten mit Literaturdaten 139
4.54. IS-Daten zur Transformation von Wolframsuboxid zu Wolframtrioxid 141
4.55. IS-Daten zum Verhalten von APT-4 unter SCR-Bedingungen 142

5.1. Messungen an zeolithischen Einzel-Kristalliten 148

A.1. REM-Aufnahmen von vier Querschnitten durch Zeolith-Schichten 154
A.2. Aufbau des faseroptischen Prototypen 156
A.3. Signalauswertung des faseroptischen Prototypen 157

Tabellenverzeichnis

2.1. Messgrößen der Impedanz 21
2.2. Beziehungen zwischen Impedanz und verwandten Funktionen 22

3.1. Verwendete Zeolithe 45
3.2. Weitere gassensorische Materialien 46
3.3. Temperaturprofil zur Kalzinierung von beschichteten IDE-Chips 55

4.1. Zuordnung der Schwingungsbanden 93

C.1. Verwendete Zeolithe (Detailbeschreibung) 163
C.2. Weitere gassensorische Materialien (Detailbeschreibung) 163
C.3. Verwendete Gase 164
C.4. Verwendete Geräte zur Messdatenaufnahme und Steuerung 164
C.5. Weitere Geräte (Analytik) 165
C.6. Verwendete Software 165

Literaturverzeichnis

[1] M. Lackner, F. Winter, B. Geringer, Chemie im Motor: Verbrennungsmotoren versus Brennstoffzelle und Elektromotor, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*(4), 246–254.

[2] K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, Trends in NO_x abatement: A review, *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*(19), 3976–3989.

[3] J. B. Heywood, in *Handbook of Air Pollution From Internal Combustion Engines*, (Hrsg. E. Sher), Academic Press, Kap. 1 - Motor Vehicle Emissions Control: Past Achievements, Future Prospects, **1998**, S. 3–23.

[4] M. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials, *Environ. Int.* **2005**, *31*(3), 445–467.

[5] C. Kurz, V. Grewe, Lightning and thunderstorms, Part I: Observational data and model results, *Meteor. Z.* **2002**, *11*(6), 379–393.

[6] T. J. Wallington, J. L. Sullivan, M. D. Hurley, Emissions of CO_2, CO, NO_x, HC, PM, HFC-134a, N_2O and CH_4 from the global light duty vehicle fleet, *Meteor. Z.* **2008**, *17*(2), 109–116.

[7] H. Tschoeke, A. Graf, J. Stein, M. Krüger, J. Schaller, N. Breuer, K. Engeljehringer, W. Schindler, in *Handbook of Diesel Engines*, (Hrsg. K. Mollenhauer, H. Tschoeke), Springer, Kap. 15 Diesel Engine Exhaust Emissions, **2010**, S. 417–485.

[8] P. Mock, European Vehicle Market Statistics - Pocketbook 2013, *Techn. Ber.*, International Council on Clean Transportation Europe, **2013**.

[9] T. Zachariadis, Gasoline, diesel and climate policy implications: Insights from the recent evolution of new car sales in Germany, *Energy Policy* **2013**, *54*, 23–32.

[10] C. Stan, in *Alternative Antriebe für Automobile*, Springer Vieweg, Kap. 5. Kombinationen von Antriebsmaschinen, 3. Aufl., **2012**, S. 313–384.

[11] Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des europäischen Parlamentes und des Rates, Amtsblatt der Europäischen Union, **2007**.

[12] P. Eckert, S. Rakowski, in *Grundlagen Verbrennungsmotoren*, (Hrsg. G. P. Merker, R. Teichmann), Vieweg+Teubner, Kap. 6 Schadstoffbildung, **2014**, S. 471–523.

[13] R. Bauder, Hat der Pkw-Diesel eine Zukunft?, *ATZextra* **2008**, *13*, 50–55.

[14] C. Teetz, Der Dieselmotor wird effizienter und umweltverträglicher, *ATZextra* **2008**, *13*, 76–80.

[15] T. Johnson, Diesel Engine Emissions and Their Control, *Platin. Met. Rev.* **2008**, *52*(1), 23–37.

[16] T. V. Johnson, Review of diesel emissions and control, *Int. J. Engine Res.* **2009**, *10*(5), 275–285.

[17] M. Oliveira, C. Silva, R. Moreno-Tost, T. Farias, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, Modelling of NO_x emission factors from heavy and light-duty vehicles equipped with advanced aftertreatment systems, *Energy Convers. Manage.* **2011**, *52*(8-9), 2945–2951.

[18] P. Granger, V. I. Parvulescu, Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies, *Chem. Rev.* **2011**, *111*(5), 3155–3207.

[19] Umweltbundesamt, Luftschadstoffbelastung in Deutschland, Web-GIS (http://gis.uba.de/Website/luft/index.html), **2014**, abgerufen am 15. August 2014.

[20] W. Jörß, L. Emele, M. Scheffler, V. Cook, V. Handke, J. Theloke, B. Thiruchittampalam, F. Dünnebeil, W. Knörr, C. Heidt, M. Jozwicka, J. Kuenen, H. Denier van der Gon, A. Visschedijk, R. van Gijlswijk, B. Osterburg, B. Laggner, R. Stern, J. Appelhans, Luftqualität 2020/2030: Weiterentwicklung von Prognosen für Luftschadstoffe unter Berücksichtigung von Klimastrategien, *Techn. Ber. 35/2014*, Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, **2014**.

[21] V. Franco, F. Posada Sánchez, J. German, P. Mock, Real-World Exhaust Emission from Modern Diesel Cars, *Techn. Ber.*, International Council on Clean Transportation Europe, **2014**.

[22] M. G. Lawrence, P. J. Crutzen, Infuence of NO_x emissions from ships on tropospheric photochemistry and climate, *Nature* **1999**, *402*, 167–171.

[23] D. S. Lee, B. Brunner, A. Döpelheuer, R. S. Falk, R. M. Gardner, M. Lecht, M. Leech, D. H. Lister, P. J. Newton, Aviation emissions: present-day and future, *Meteor. Z.* **2002**, *11*(3), 141–150.

[24] A. Wegmann, T. Fuchs, in *14. Internationales Stuttgarter Symposium*, (Hrsg. M. Bargende, J. Wiedemann, H.-C. Reuss), Springer Science + Business Media, Kap. Future diesel engines for rail applications - efficient and low-emission, **2014**, S. 771–781.

[25] T. V. Johnson, in *Urea-SCR Technology for deNO$_x$ After Treatment of Diesel Exhausts*, (Hrsg. I. Nova, E. Tronconi), Springer Science+Business, Kap. 1 Review of Selective Catalytic Reduction (SCR) and Related Technologies for Mobile Applications, **2014**, S. 3–32.

[26] L. Lloyd, in *Handbook of Industrial Catalysts*, (Hrsg. M. V. Twigg, M. S. Spencer), Springer, Kap. 11 Enviromental Catalysts, **2011**, S. 439–470.

[27] P. Adomeit, R. Baar, M. Beck, D. Bönnen, R. Dorenkamp, I. Drescher, J. Greiner, G. Gumpoltsberger, E. Heinl, E. Jean, G. Kurz, H. Lanzer, H. Pecnik, B. Pingen, F. Pischinger, C. Sasse, K.-P. Schindler, K. Spindler, K. Steinel, in *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*, (Hrsg. H.-H. Braess, U. Seiffert), ATZ/MTZ-Fachbuch, Kap. 5 Antriebe, **2013**, S. 221–496.

[28] B. M. Weckhuysen, Determining the active site in a catalytic process: Operando spectroscopy is more than a buzzword, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*(20), 4351.

[29] A. Gurlo, R. Riedel, In Situ and Operando Spectroscopy for Assessing Mechanisms of Gas Sensing, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*(21), 3826–3848.

[30] U. Bentrup, Combining in situ characterization methods in one set-up: looking with more eyes into the intricate chemistry of the synthesis and working of heterogeneous catalysts, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4718–4730.

[31] B. M. Weckhuysen, Chemische Bildgebung von räumlichen Heterogenitäten in katalytischen Festkörpern auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*(27), 5008–5043.

[32] J. W. Niemantsverdriet, in *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH, Kap. 1.2 The Aim of Catalysts Characterization, **2007**, S. 4–6.

[33] P. Bazin, O. Marie, M. Daturi, in *Past and Present in DeNO$_x$ Catalysis*, (Hrsg. P. Granger, V. Parvulescu), Elsevier B.V., Kap. 4 General features of in situ and in operando spectroscopic investigation in the particular case of DeNO$_x$ reactions, **2007**, S. 97–152.

[34] A. Boubnov, H. W. P. Carvalho, D. E. Doronkin, T. Günter, E. Gallo, A. J. Atkins, C. R. Jacob, J.-D. Grunwaldt, Selective Catalytic Reduction of NO Over Fe-ZSM-5: Mechanistic Insights by Operando HERFD-XANES and Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*(37), 13006–13015.

[35] M. Hoj, M. J. Beier, J.-D. Grunwaldt, S. Dahl, The role of monomeric iron during the selective catalytic reduction of NO$_x$ by NH$_3$ over Fe-BEA zeolite catalysts, *Appl. Catal., B* **2009**, *93*(1-2), 166–176.

[36] S. M. Maier, A. Jentys, M. Janousch, J. A. van Bokhoven, J. A. Lercher, Unique Dynamic Changes of Fe Cationic Species under NH$_3$-SCR Conditions, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*(9), 5846–5856.

[37] S. M. Maier, A. Jentys, E. Metwalli, P. Müller-Buschbaum, J. A. Lercher, Determination of the Redox Processes in FeBEA Catalysts in NH$_3$ -SCR Reaction by Mössbauer and X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*(9), 950–955.

[38] F. Gao, M. Kollar, R. K. Kukkadapu, N. M. Washton, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. Peden, Fe/SSZ-13 as an NH$_3$-SCR catalyst: A reaction kinetics and FTIR/Mössbauer spectroscopic study, *Appl. Catal., B* **2015**, *164*, 407–419.

[39] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, U. Bentrup, A. Brückner, Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: Part II. Assessing the function of different Fe sites by spectroscopic in situ studies, *J. Catal.* **2006**, *239*(1), 173–186.

[40] R. Perez Velez, I. Ellmers, H. Huang, U. Bentrup, V. Schönemann, W. Grünert, A. Brückner, Identifying active sites for fast NH_3-SCR of NO/NO_2 mixtures over Fe-ZSM-5 by operando EPR and UV-vis spectroscopy, *J. Catal.* **2014**, *316*, 103–111.

[41] P. Pietrzyk, C. Dujardin, K. Gora-Marek, P. Granger, Z. Sojka, Spectroscopic IR, EPR, and operando DRIFT insights into surface reaction pathways of selective reduction of NO by propene over the Co-BEA zeolite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*(7), 2203.

[42] F. Giordanino, E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, A. Lazzarini, G. Agostini, E. Gallo, A. V. Soldatov, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, Interaction of NH_3 with Cu-SSZ-13 Catalyst: A Complementary FTIR, XANES, and XES Study, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*(9), 1552–1559.

[43] E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, F. Giordanino, H. Falsig, P. Beato, A. V. Soldatov, S. Bordiga, C. Lamberti, Revisiting the nature of Cu-sites in activated Cu-SSZ-13 catalyst for SCR reaction, *Chem. Sci.* **2014**, *6*, 548–563.

[44] J. Eng, C. H. Bartholomew, Kinetic and Mechanistic Study of NO_x Reduction by NH_3 over H-Form Zeolites - II. Semi-Steady-State and In Situ FTIR Studies, *J. Catal.* **1997**, *171*, 27–44.

[45] H. Sjövall, E. Fridell, R. J. Blint, L. Olsson, Identification of adsorbed species on Cu-ZSM-5 under NH_3 SCR conditions, *Top. Catal.* **2007**, *42-43*, 113–117.

[46] D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger, S. Wagloehner, S. Kureti, B. Kimmerle, A. Baiker, J.-D. Grunwaldt, On the mechanism of the SCR reaction on Fe/HBEA zeolite, *Appl. Catal., B* **2009**, *93*(1-2), 185–193.

[47] L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R. W. McCabe, L. Fu, J. Li, In situ DRIFTS and temperature-programmed technology study on NH_3-SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts, *Appl. Catal., B* **2014**, *156-157*, 428–437.

[48] D. Wang, L. Zhang, K. Kamasamudram, W. S. Epling, In Situ-DRIFTS Study of Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3 over Cu-Exchanged SAPO-34, *ACS Catal.* **2013**, *3*(5), 871–881.

[49] M. Iwasaki, H. Shinjoh, NO evolution reaction with NO_2 adsorption over Fe/ZSM-5: In situ FT-IR observation and relationships with Fe sites, *J. Catal.* **2010**, *273*(1), 29–38.

[50] I. Lezcano-Gonzalez, U. Deka, B. Arstad, A. Van Yperen-De Deyne, K. Hemelsoet, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, Determining the storage, availability and reactivity of NH_3 within Cu-Chabazite-based Ammonia Selective Catalytic Reduction systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *16*(4), 1639–1650.

[51] F. Lónyi, H. E. Solt, J. Valyon, H. Decolatti, L. B. Gutierrez, E. Miró, An operando DRIFTS study of the active sites and the active intermediates of the NO-SCR reaction by methane over In,H- and In,Pd,H-zeolite catalysts, *Appl. Catal., B* **2010**, *100*, 133–142.

[52] R. Moos, R. Müller, C. Plog, A. Knezevic, H. Leye, E. Irion, T. Braun, K.-J. Marquardt, K. Binder, Selective ammonia exhaust gas sensors for automotive applications, *Sens. Actuators, B* **2002**, *83*, 181–189.

[53] R. Moos, M. Wedemann, M. Spörl, S. Reiß, G. Fischerauer, Direct Catalyst Monitoring by Electrical Means: An Overview on Promising Novel Principles, *Top. Catal.* **2009**, *52*(13-20), 2035–2040.

[54] R. Moos, Catalysts as Sensors - A Promising Novel Approach in Automotive Exhaust Gas Aftertreatment, *Sensors* **2010**, *10*(7), 6773–6787.

[55] D. Schönauer, I. Sichert, R. Moos, Vanadia doped tungsten-titania SCR catalysts as functional materials for exhaust gas sensor applications, *Sens. Actuators, B* **2011**, *155*, 199–205.

[56] D. Schönauer-Kamin, R. Moos, in *IMCS 2012 - The 14th International Meeting on Chemical Sensors*, S. 387–390.

[57] W. Hauptmann, A. Schuler, J. Gieshoff, M. Votsmeier, Modellbasierte Optimierung der Harnstoffdosierung für SCR-Katalysatoren, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*(10), 1681–1687.

[58] M.-F. Hsieh, J. Wang, in *Urea-SCR Technology for deNO$_x$ After Treatment of Diesel Exhausts*, (Hrsg. I. Nova, E. Tronconi), Springer Science + Business Media, Kap. 14 Diesel Engine SCR Systems: Modeling, Measurements, and Control, **2014**, S. 425–451.

[59] Z. Zhang, J. D. Atkinson, B. Jiang, M. J. Rood, Z. Yan, NO Oxidation by Microporous Zeolites: Isolating the Impact of Pore Structure to Predict NO Conversion, *Appl. Catal., B* **2015**, *163*, 573–583.

[60] H. Zhang, J. Wang, Sensor Reduction in Diesel Engine Two-Cell Selective Catalytic Reduction (SCR) Systems for Automotive Applications, *IEEE/ASME Trans. Mechatronics* **2014**, *in Press*, in Press.

[61] C. M. Schar, C. H. Onder, H. P. Geering, Control of an SCR catalytic converter system for a mobile heavy-duty application, *IEEE Trans. Contr. Syst. Technol.* **2006**, *14*(4), 641–653.

[62] G. Zhou, J. B. Jørgensen, C. Duwig, J. K. Huusom, in *Preprints of the 8th IFAC Symposium on Advanced Control of Chemical Processes*, The International Federation of Automatic Control, Kap. State Estimation in the Automotive SCR DeNO$_x$ Process, **2012**, S. 501–506.

[63] X. Yuan, Y. Gao, X. Wang, A novel NH_3-slip control for diesel engine selective catalytic reduction aftertreatment system, *Int. J. Engine Res.* **2014**, *in Press*, in Press.

[64] A. Bonfils, Y. Creff, O. Lepreux, N. Petit, Closed-loop control of a SCR system using a NO_x sensor cross-sensitive to NH_3, *J. Process Control* **2014**, *24*(2), 368–378.

[65] S. Reiß, D. Schönauer, G. Hagen, G. Fischerauer, R. Moos, Monitoring the Ammonia Loading of Zeolite-Based Ammonia SCR Catalysts by a Microwave Method, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*(5), 791–796.

[66] D. Rauch, D. Kubinski, U. Simon, R. Moos, Detection of the ammonia loading of a Cu Chabazite SCR catalyst by a radio frequency-based method, *Sens. Actuators, B* **2014**, *205*, 88–93.

[67] D. J. Kubinski, J. H. Visser, Sensor and method for determining the ammonia loading of zeolite SCR catalyst, *Sens. Actuators, B* **2008**, *130*, 425–429.

[68] M. Shelef, Selective Catalytic Reduction of NO and with N-Free Reductants, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 209–225.

[69] P. A. Wright, in *Microporous Framework Solids*, The Royal Society of Chemistry, Kap. Ch. 9 Further Catalytic Applications of Microporous Solids, **2008**, S. 372–402.

[70] R. M. Heck, R. J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts, *Appl. Catal., A* **2001**, *221*, 443–457.

[71] M. V. Twigg, Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Appl. Catal., B* **2007**, *70*(1-4), 2–15.

[72] H. Gandhi, G. Graham, R. W. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *J. Catal.* **2003**, *216*(1-2), 433–442.

[73] P. Bera, S. M. Hegde, Recent advances in auto exhaust catalysis, *J. Indian Inst. Sci.* **2010**, *90*, 299–325.

[74] M. Shelef, R. W. McCabe, Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?, *Catal. Today* **2000**, *62*, 35–50.

[75] D. Gruden, in *Umweltschutz in der Automobilindustrie*, Vieweg+Teubner, Kap. 5 Umweltauswirkungen des Dieselmotors, **2008**, S. 175–214.

[76] E. Hums, Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic community and catalyst manufacturers, *Catal. Today* **1998**, *42*, 25–35.

[77] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust, *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *66*, 395–414.

[78] Y. Zel'dovich, K Teorii Gorenia Neperemeshannykh Gazov, *Zhur. Tekhn. Fiz.* **1949**, *19*, 1199, englische Übersetzung: „On the theory of combustion of initially unmixed gases“ in NACA Tech.Memo. 1296 (1951).

[79] M. P. Harold, P. S. Metkar, in *Urea-SCR Technology for deNO$_x$ After Treatment of Diesel Exhausts*, (Hrsg. I. Nova, E. Tronconi), Springer Science + Business Media, Kap. 11 Lean NO$_x$ Reduction by NH$_3$ on Fe-Exchanged Zeolite and Layered Fe/Cu Zeolite Catalysts: Mechanisms, Kinetics, and Transport Effects, **2014**, S. 247–270, DOI 10.1007/978-1-4899-8071-7_8.

[80] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, B. Krutzsch, Reactivity of NO/NO$_2$-NH$_3$ SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO$_2$ feed content, *Appl. Catal., B* **2007**, *70*(1-4), 80–90.

[81] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO$_x$ Reduction by Ammonia SCR, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*(15), 3512–3517.

[82] K. Reif, in *Dieselmotor-Managment*, Vieweg+Teubner, Kap. Abgasnachbehandlung, **2012**, S. 364–383.

[83] W. Appel, H. Brähler, S. Breuer, U. Dahlhaus, T. Esch, E. Hoepke, S. Kopp, B. Rhein, in *Nutzfahrzeugtechnik*, (Hrsg. E. Hoepke, S. Breuer), Vieweg+Teubner, Kap. 6.5 Abgasreinigung beim Nutzfahrzeug-Dieselmotor, **2013**, S. 422–440.

[84] G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO$_x$ with Various NO$_2$ Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*(16), 4008–4015.

[85] P. Warneck, J. Williams, in *The Atmospheric Chemist's Companion*, Springer, Kap. 4 Trace Gases, **2012**, S. 69–125.

[86] Y. Zhang, R. W. Cattrall, I. D. McKelvie, S. D. Kolev, Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters, *Gold Bull.* **2011**, *44*(3), 145–153.

[87] O. Kröcher, in *Past and Present in DeNO$_x$ Catalysis*, Bd. 171 von *Studies in Surface Science and Catalysis*, (Hrsg. P. Granger, V. Parvulescu), Elsevier B.V., Kap. 9 Aspects of catalyst development for mobile urea-SCR systems - From Vanadium-Titania catalysts to metal-exchanged Zeolites, **2007**, S. 261–291.

[88] W. Weisweiler, Entfernung von Stickstoffoxiden aus Sauerstoff enthaltenden Automobil-Abgasen, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, *72*, 441–449.

[89] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. Pérez-Ramírez, in *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, (Hrsg. J. A. Rodríguez, M. Fernández-Garcia), John-Wiley & Sons, Inc., Kap. Ch. 19 Nanostructured Oxides in DeNO$_x$ Technologies, **2007**, S. 603–632.

[90] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R. T. Yang, Low-temperature selective catalytic reduction of NO$_x$ with NH$_3$ over metaloxide and zeolite catalysts - A review, *Catal. Today* **2011**, *175*, 147–156.

[91] X. Mou, B. Zhang, Y. Li, L. Yao, X. Wei, D. S. Su, W. Shen, Stäbchenförmiges Fe_2O_3 als effektiver Katalysator für die selektive katalytische Reduktion von NO mit NH_3, *Angew. Chem.* **2012**, *124*(12), 3044–3048.

[92] Z. Huang, X. Gu, W. Wen, P. Hu, M. Makkee, H. Lin, F. Kapteijn, X. Tang, A Smart Hollandite DeNOx Catalyst: Self-Protection against Alkali Poisoning, *Angew. Chem.* **2013**, *125*(2), 688–692.

[93] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2008**, *50*(4), 492–531.

[94] W. van Kooten, B. Liang, H. Krijnsen, O. Oudshoorn, H. Calis, C. van den Bleek, Ce-ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x in stationary diesel exhaust gas, *Appl. Catal., B* **1999**, *21*, 203–213.

[95] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, H. Wang, R. Jin, DRIFT Study of Manganese/Titania-Based Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*(16), 5812–5817.

[96] F. Ayari, M. Mhamdi, J. Alvarez-Rodriguez, A. Guerrero Ruiz, G. Delahay, A. Ghorbel, Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Cr-ZSM-5 catalysts: General characterization and catalysts screening, *Appl. Catal., B* **2013**, *134-135*, 367–380.

[97] I. S. Moon, T. Yashima, Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over HZSM-5 Zeolite and Its Cu^{2+} Exchanged Zeolite, *J. Ind. Eng. Chem.* **1996**, *2*, 157–163.

[98] T. C. Brueggemann, M.-D. Przybylski, S. P. Balaji, F. J. Keil, Theoretical Investigation of the Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Dioxide with Ammonia on H-Form Zeolites and the Role of Nitric and Nitrous Acids as Intermediates, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*(14), 6567–6587.

[99] M. Wallin, C.-J. Karlsson, A. Palmqvist, M. Skoglundh, Selective catalytic reduction of NO_x over H-ZSM-5 under lean conditions using transient NH_3 supply, *Top. Catal.* **2004**, *1-4*, 107–113.

[100] V. Sanchez-Escribano, T. Montanari, G. Busca, Low temperature selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over H-ZSM-5: an IR study, *Appl. Catal., B* **2005**, *58*(1-2), 19–23.

[101] R. Long, R. Yang, Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe^{3+}-Exchanged Mordenite (Fe-MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study, *J. Catal.* **2002**, *207*(2), 274–285.

[102] D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo, The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites, *Appl. Catal., B* **2011**, *102*(3-4), 441–448.

[103] F. Gao, J. H. Kwak, J. Szanyi, C. H. F. Peden, Current Understanding of Cu-Exchanged Chabazite Molecular Sieves for Use as Commercial Diesel Engine DeNOx Catalysts, *Top. Catal.* **2013**, *56*(15-17), 1441–1459.

[104] F. Gao, E. D. Walter, E. M. Karp, J. Luo, R. G. Tonkyn, J. H. Kwak, J. Szanyi, C. H. Peden, Structure-activity relationships in NH_3-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies, *J. Catal.* **2013**, *300*, 20–29.

[105] C.-Y. Lee, K.-Y. Choi, B.-H. Ha, Catalytic decomposition of nitricoxide on copper/zeolites, *Appl. Catal., B* **1994**, *5*, 7–21.

[106] B. Moden, J. M. Donohue, W. E. Cormier, H.-X. Li, The Uses and Challenges of Zeolites in Automotive Applications, *Top. Catal.* **2010**, *53*(19-20), 1367–1373.

[107] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J. Moulijn, A. Overweg, A. Doménech, A. Ribera, I. Arends, Physicochemical Characterization of Isomorphously Substituted FeZSM-5 during Activation, *J. Catal.* **2002**, *207*(1), 113–126.

[108] B. Wichtelova, Z. Sobalik, J. Dedecek, Redox catalysis over metallo-zeolites and Contribution to environmental catalysis, *Appl. Catal., B* **2003**, *41*, 97–114.

[109] R. Q. Long, R. Yang, Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO and with NH_3 and a comparative study of different preparation techniques, *Catal. Lett.* **2001**, *74*, 201–205.

[110] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNOx catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach, *J. Catal.* **2004**, *227*(2), 384–397.

[111] M. Schwidder, M. Kumar, K. Klementiev, M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert, Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content I. Relations between active site structure and catalytic performance, *J. Catal.* **2005**, *231*(2), 314–330.

[112] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH_3, *Appl. Catal., B* **2010**, *95*(3-4), 348–357.

[113] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, Estimation of the fractions of different nuclear iron species in uniformly metal-exchanged Fe-ZSM-5-samples based on a Poisson distribution, *Appl. Catal., A* **2010**, *373*(1-2), 168–175.

[114] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, Effect of Structural and Preparation Parameters on the Activity and Hydrothermal Stability of Metal-Exchanged ZSM-5 in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*(8), 4308–4319.

[115] H. Liu, J. Wang, T. Yu, S. Fan, M. Shen, The role of various iron species in Fe-beta catalysts with low iron loadings for NH_3-SCR, *Catal. Sci. Tech.* **2014**, *4*(5), 1350–1356.

[116] A. Sultana, M. Sasaki, K. Suzuki, H. Hamada, Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH_3-SCR, *Catal. Commun.* **2013**, *41*, 21–25.

[117] P. Boron, L. Chmielarz, J. Gurgul, L. Kazimierz, B. Gil, B. Marszalek, S. Dzwigaj, Influence of iron state and acidity of zeolites on the catalytic activity of FeHBEA, FeHZSM-5 and FeHMOR in SCR of NO with NH_3 and N_2O decomposition, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 73–85.

[118] L. Chmielarz, P. Kustrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E. Vansant, Catalytic performance of various mesoporous silicas modified with copper or iron oxides introduced by different ways in the selective reduction of NO by ammonia, *Appl. Catal., B* **2006**, *62*(3-4), 369–380.

[119] R. Moreno-Tost, M. L. Oliveira, D. Eliche-Quesada, A. Jiménez-López, E. Rodríguez Castellón, Evaluation of Cu-PPHs as active catalysts for the SCR process to control NO_x emissions from heavy duty diesel vehicles, *Chemosphere* **2008**, *72*(4), 608–615.

[120] J. Xue, X. Wang, G. Qi, J. Wang, M. Shen, W. Li, Characterization of copper species over Cu/SAPO-34 in selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: Relationships between active Cu sites and de-NOx performance at low temperature, *J. Catal.* **2013**, *297*, 56–64.

[121] F. Gao, E. D. Walter, N. M. Washton, J. Szanyi, C. H. F. Peden, Synthesis and Evaluation of Cu-SAPO-34 Catalysts for Ammonia Selective Catalytic Reduction. 1. Aqueous Solution Ion Exchange, *ACS Catal.* **2013**, *3*(9), 2083–2093.

[122] T. Yu, T. Hao, D. Fan, J. Wang, M. Shen, W. Li, Recent NH_3 -SCR Mechanism Research over Cu/SAPO-34 Catalyst, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*(13), 6565–6575.

[123] S. M. Jung, O. Demoulin, P. Grange, The study of a synergetic effect over a H-ZSM-5/V_2O_5 hybrid catalyst on SCR reaction, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *236*, 94–98.

[124] O. Kröcher, M. Elsener, Combination of V_2O_5/WO_3-TiO_2 , Fe-ZSM5, and Cu-ZSM5 Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*(22), 8588–8593.

[125] P. S. Metkar, M. P. Harold, V. Balakotaiah, Experimental and kinetic modeling study of NH_3-SCR of NO_x on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts, *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *87*, 51–66.

[126] M. Salazar, R. Becker, W. Grünert, Hybrid catalysts - an innovative route to improve catalyst performance in the selective catalytic reduction of NO by NH_3, *Appl. Catal., B* **2015**, *165*, 316–327.

[127] F. Li, Y. Zhan, T.-H. Lee, X. Liu, A. Chikamatsu, T.-F. Guo, H.-J. Lin, J. C. A. Huang, M. Fahlman, Modified Surface Electronic and Magnetic Properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ Thin Films for Spintronics Applications, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*(34), 16947–16953.

[128] T. C. Brüggemann, F. J. Keil, Theoretical Investigation of the Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on H-Form Zeolites, *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*(44), 17378–17387.

[129] I. Ellmers, R. Velez Perez, U. Bentrup, A. Brückner, W. Grünert, Oxidation and selective reduction of NO over Fe-ZSM-5 - How related are these reactions?, *J. Catal.* **2014**, *311*, 199–211.

[130] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, NH_3/NO/NO_2-SCR for Diesel Exhausts Aftertreatment: Reactivity, Mechanism and Kinetic Modelling of Commercial Fe- and Cu-Promoted Zeolite Catalysts, *Top. Catal.* **2009**, *52*(13-20), 1837–1841.

[131] J.-Y. Luo, X. Hou, P. Wijayakoon, S. J. Schmieg, W. Li, W. S. Epling, Spatially resolving SCR reactions over a Fe/zeolite catalyst, *Appl. Catal., B* **2011**, *102*, 110–119.

[132] R. Q. Long, R. T. Yang, Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 over Fe-ZSM-5 Catalyst, *J. Catal.* **2002**, *207*, 224–231.

[133] P. S. Metkar, N. Salazar, R. Muncrief, V. Balakotaiah, M. P. Harold, Selective catalytic reduction of NO with NH_3 on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics, *Appl. Catal., B* **2011**, *104*, 110–126.

[134] T. C. Brüggemann, F. J. Keil, Theoretical Investigation of the Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide with Ammonia on Fe-Form Zeolites, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*(48), 23854–23870.

[135] J. Kim, A. Jentys, S. M. Maier, J. A. Lercher, Characterization of Fe-Exchanged BEA Zeolite Under NH_3 Selective Catalytic Reduction Conditions, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*(2), 986–993.

[136] M. Rivallan, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, Adsorption and reactivity of nitrogen oxides (NO_2, NO, N_2O) on Fe-zeolites, *J. Catal.* **2009**, *264*(2), 104–116.

[137] S. A. Skarlis, D. Berthout, A. Nicolle, C. Dujardin, P. Granger, Combined IR spectroscopy and kinetic modeling of NOx storage and NO oxidation on Fe-BEA SCR catalysts, *Appl. Catal., B* **2014**, *148-149*, 446–465.

[138] E. Tronconi, I. Nova, in *Urea-SCR Technology for deNO$_x$ After Treatment of Diesel Exhausts*, (Hrsg. I. Nova, E. Tronconi), Springer Science + Business Media, Kap. 9 The Role of NO_2 in the NH_3–SCR Catalytic Chemistry, **2014**, S. 247–270, DOI 10.1007/978-1-4899-8071-7_8.

[139] Q. Sun, Z.-X. Gao, B. Wen, W. M. H. Sachtler, Spectroscopic evidence for a nitrite intermediate in the catalytic reduction of NOx with ammonia on Fe/MFI, *Catal. Lett.* **2002**, *78*, 1–5.

[140] H. Huang, R. Long, R. Yang, Kinetics of selective catalytic reduction of NO with NH_3 on Fe-ZSM-5 catalyst, *Appl. Catal., A* **2002**, *235*, 241–251.

[141] G. Delahay, D. Valade, A. Guzmanvargas, B. Coq, Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods, *Appl. Catal., B* **2005**, *55*(2), 149–155.

[142] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, NO_2 adsorption on Fe- and Cu-zeolite catalysts: The effect of the catalyst red–ox state, *Appl. Catal., B* **2012**, *111 –112*, 433–444.

[143] V. Bacher, C. Perbandt, M. Schwefer, R. Siefert, T. Turek, Kinetics of the NO/NO_2 equilibrium reaction over an iron zeolite catalyst, *Appl. Catal., B* **2013**, *134-135*, 55–59.

[144] V. Bacher, C. Perbandt, M. Schwefer, R. Siefert, T. Turek, Corrigendum to: Kinetics of the NO/NO_2 equilibrium reaction over an iron zeolite catalyst, *Appl. Catal., B* **2014**, *148-149*, 607.

[145] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, A comparative study of the NH_3-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst, *Catal. Today* **2010**, *151*(3-4), 223–230.

[146] I. Halasz, A. Brenner, Active sites of H-ZSM5 catalysts for the oxidation of nitric oxide by oxygen, *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 151–161.

[147] J. Eng, C. H. Bartholomew, Kinetic and Mechanistic Study of NO_x Reduction by NH_3 over H-Form Zeolites - I. Kinetic and Mechanistic Insights into NO Reduction over H-ZSM-5, *J. Catal.* **1997**, *171*, 14–26.

[148] S. A. Stevenson, J. C. Vartuli, C. F. Brooks, Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO over HZSM-5, *J. Catal.* **2000**, *190*, 228–239.

[149] R. Matarrese, H. Harelindingelsten, M. Skoglundh, Aspects of reducing agent and role of amine species in the reduction of NO over H-ZSM-5 in oxygen excess, *J. Catal.* **2008**, *258*(2), 386–392.

[150] S. A. Stevenson, J. C. Vartuli, The Selective Catalytic Reduction of NO_2 by NH_3 over HZSM-5, *Journal of Catalysis* **2002**, *208*(1), 100–105.

[151] H. Sjövall, R. J. Blint, A. Gopinath, L. Olsson, A Kinetic Model for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 over an Fe-zeolite Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*(1), 39–52.

[152] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, The chemistry of the NO/NO_2-NH_3 - SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis, *J. Catal.* **2008**, *256*, 312–322.

[153] M. Iwasaki, in *Urea-SCR Technology for deNO$_x$ After Treatment of Diesel Exhausts*, (Hrsg. I. Nova, E. Tronconi), Springer Science + Business Media, Kap. 8 Mechanistic Aspect of NO-NH_3-O_2 Reactiong System, **2014**, S. 221–246, DOI $10.1007/978\text{-}1\text{-}4899\text{-}8071\text{-}7_8$.

[154] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x and emissions and from automotive diesel engines, *Catal. Today* **2000**, *59*, 335–345.

[155] W.-P. Trautwein, AdBlue als Reduktionsmittel für die Absenkung der NO_x-Emissionen aus Nutzfahrzeugen mit Dieselmotor Teil 1, *Techn. Ber. Forschungsbericht 616-1*, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK), **2003**.

[156] W.-P. Trautwein, AdBlue als Reduktionsmittel für die Absenkung der NO_x-Emissionen aus Nutzfahrzeugen mit Dieselmotor Teil 2, *Techn. Ber. Forschungsbericht 616-2*, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK), **2005**.

[157] E. Jacob, in *15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik*, Springer, Kap. Perspektiven der mobile SCR-Technik - Persperctives on Mobile SCR Technology, **2006**, S. 1–32.

[158] M. Koebel, E. O. Strutz, Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*(10), 2093–2100.

[159] S. D. Yim, S. J. Kim, J. H. Baik, I. Nam, Y. S. Mok, J.-H. Lee, B. K. Cho, S. H. Oh, Decomposition of Urea into NH_3 for the SCR Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*(16), 4856–4863.

[160] M. Eichelbaum, R. J. Farrauto, M. J. Castaldi, The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NOx - Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts, *Appl. Catal., B* **2010**, *97*, 90–97.

[161] U. Alkemade, B. Schumann, Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications, *Solid State Ionics* **2006**, *177*(26-32), 2291–2296.

[162] J. A. Sullivan, O. Keane, A combination of NO_x trapping materials and urea-SCR catalysts for use in the removal of NO_x from mobile diesel engines, *Appl. Catal., B* **2007**, *70*(1-4), 205–214.

[163] F. Can, X. Courtois, S. Royer, G. Blanchard, S. Rousseau, D. Duprez, An overview of the production and use of ammonia in NSR+SCR coupled system for NO_x reduction from lean exhaust gas, *Catal. Today* **2012**, *197*(1), 144–154.

[164] T. Ohrnberger, C. Becker, H. Härle, in *14. Internationales Stuttgarter Symposium*, (Hrsg. M. Bargende, J. Wiedemann, H.-C. Reuss), Springer Science + Business Media, Kap. Exhaust gas treatment with compact DEF mixing section and SCR coated DPF for future emission standards, **2014**, S. 893–909.

[165] T. Wittka, B. Holderbaum, P. Dittmann, S. Pischinger, Experimental Investigation of Combined LNT + SCR Diesel Exhaust Aftertreatment, *Emiss. Control Sci. Technol.* **2015**, in Press.

[166] J. Macdonald, Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis, *Solid State Ionics* **2005**, *176*(25-28), 1961–1969.

[167] Y. Barsukov, J. R. Macdonald, in *Characterization of Materials*, Bd. 2, (Hrsg. E. N. Kaufmann), John Wiley & Sons, Inc., Kap. Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2. Aufl., **2012**, S. 898–912.

[168] B. Boukamp, Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances, *Solid State Ionics* **2004**, *169*(1-4), 65–73.

[169] N. Bonanos, P. Pissis, J. R. Macdonald, in *Characterization of Materials*, Bd. 1, (Hrsg. E. N. Kaufmann), John Wiley & Sons, Inc., Kap. Impedance Spectroscopy of Dielectrics and Electronic Conductors, 2. Aufl., **2012**, S. 603–615.

[170] I. D. Raistrick, Application of Impedance Spectroscopy to Materials Science, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1986**, *16*, 343–370.

[171] J. Fleig, Impedance Spectroscopy on Solids: The Limits of Serial Equivalent Circuit Models, *J. Electroceram.* **2004**, *13*, 637–644.

[172] J. Jamnik, J. Maier, Treatment of the Impedance of Mixed Conductors Equivalent Circuit Model and Explicit Approximate Solutions, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*(11), 4183–4188.

[173] J. Janata, Electrochemical Sensors and Their Impedance: a Tutorial, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2002**, *32*, 109–120.

[174] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, in *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, (Hrsg. E. Barsoukov, J. R. Macdonald), John Wiley & Sons, Inc., Kap. 1. Fundamentals of Impedance Spectroscopy, **2005**, S. 1–27.

[175] J. F. McCann, S. P. S. Badwal, Equivalent Circuit Analysis of the Impedance Response of Semiconductor/Electrolyte/Counterelectrode Cells, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 551–559.

[176] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy - Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, **2012**.

[177] V. F. Lvovich, in *Impedance Spectroscopy - Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, Kap. 2 Graphical representation of impedance spectroscopy data, **2012**, S. 23–36.

[178] I. D. Raistrick, D. Franceschetti, J. R. Macdonald, in *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, (Hrsg. E. Barsoukov, J. R. Macdonald), John Wiley & Sons, Inc., Kap. Distributions of Relaxation Times, **2005**, S. 34–42.

[179] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Method in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Kap. 2 Infrarot- und Ramanspektren, 8. Aufl., **2005**, S. 39–82.

[180] B. Schrader, in *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, (Hrsg. B. Schrader), VCH, Kap. 2 General survey of vibrational spectroscopy, **1995**, S. 7–62.

[181] M. P. Fuller, P. R. Griffiths, Diffuse Reflectance and Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry, *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1906–1910.

[182] J. W. Niemantsverdriet, in *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH, Kap. 8 Vibrational Spectroscopy, **2007**, S. 217–250.

[183] G. Busca, The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction, *Catal. Today* **1996**, *27*, 323–352.

[184] D. Steele, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spektrometry*, (Hrsg. J. Lindon, G. Tranter, J. Holmes), ElSevier, Kap. IR Spectroscopy, Theory, **2000**, S. 1066–1071.

[185] P. W. Atkins, R. Friedman, in *Molecular Quantum Dynamics*, Oxford University Press, Kap. 10 Molecular rotations and vibrations, **2004**, S. 342–381.

[186] R. G. Mortimer, in *Physical Chemistry*, ElSevier, Kap. 22 Translational, Rotational, and Vibrational States of Atoms and Molecules, **2008**, S. 915–948.

[187] Y. Leng, in *Materials Characterization*, John Wiley & Sons, Kap. 9 Vibrational Spectroscopy for Molecular Analysis, **2009**, S. 253–300.

[188] H. Kuzmany, in *Solid-State Spectroscopy*, Springer, Kap. 10 Infrared Spectroscopy, **2009**, S. 217–249.

[189] H. Maulhardt, D. Kunath, Diffuse-Reflectance in the Infrared, *Talanta* **1982**, *29*, 237–241.

[190] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, in *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., Kap. Ch 16 Diffuse Reflection, 2. Aufl., **2007**, S. 349–362.

[191] T. Armaroli, T. Bécue, S. Gautier, Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ Analysis of Catalysts, *Oil Gas Sci. Technol.- Rev. IFP* **2004**, *59*, 215–237.

[192] J. G. Highfield, M. Prairie, A. Renken, in-situ DRIFT Spectrocopy in a continuous Recycle Reactor: A Versatile Tool for Ctalytic Process Research, *Catal. Today* **1991**, *9*, 39–46.

[193] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffmann, DRIFT studies of thick film un-doped and Pd-doped SnO_2 sensors: temperature changes effect and CO detection mechanism in the presence of water vapour, *Thin Solid Films* **2003**, *436*, 76–83.

[194] J. A. Lercher, A. Jentys, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, (Hrsg. J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier B.V., Kap. 13 Infrared and Raman Spectroscopy for Characterizing Zeolites, **2007**, S. 435–476.

[195] C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, Probing the surfaces of heterogeneous catalysts by in situ IR spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4951–5001.

[196] E.-H. Korte, in *Infrarotspektroskopie*, (Hrsg. H. Günzler, A. Bahadir, R. Borsdorf, K. Danzer, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, I. Lüderwald, G. Schwedt, G. Toig, H. Wisser), Springer, Kap. 2. Infrarot-Spektroskopie diffus reflektierender Proben, **1996**, S. 69–103.

[197] G. Kortüm, D. Oelkrug, Reflexionsspektren fester Stoffe, *Naturwissenschaften* **1962**, *53*, 600–609.

[198] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, R. A. Velapoldi, Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation, *Vib. Spectrosc.* **1995**, *9*, 19–27.

[199] G. Kortüm, J. Vogel, W. Braun, Reflexionsspektren chemisorbierter Substanzen an Pulveroberflächen, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 651–655.

[200] G. Kortüm, H. Delfs, Reflexionsspektrometrische Messungen im infraroten Spektralgebiet, *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 405–413.

[201] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Z. tech. Physik* **1931**, *12*, 593–601.

[202] P. Kubelka, New Contributions and to the Optics and of Intensely and Light-Scattering Materials. Part I, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 448–457.

[203] T. Eickhoff, P. Grosse, W. Theiss, Diffuse reflectance spectrocopy of powders, *Vib. Spectrosc.* **1990**, *1*, 229–233.

[204] F. Boroumand, J. E. Moser, H. van den Berg, Quantitative Diffuse Reflectance and Transmittance Infrared Spectroscopy of Nondiluted Powders, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 1874–1886.

[205] L. Yang, B. Kruse, S. J. Miklavcic, Revised Kubelka-Munk theory. II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media, *J. Opt. Soc. Am. A* **2004**, *21*, 1942–1952.

[206] P. Grosse, Conventional and unconventional infrared spectrometry and their quantitative interpretation, *Vib. Spectrosc.* **1990**, *1*, 187–198.

[207] J. Torrent, V. Barran, in *Methods of Soil Analysis*, (Hrsg. A. L. Ulery, L. R. Drees), Soil Science Society of America, Kap. Ch.13 - Diffuse Reflectance Spectroscopy, **2008**, S. 367–385.

[208] A. Cronstedt, Beschreibung und Untersuchung einer unbekannten Bergart, Zeolithes genannt, *Akad. Handl. Stockholm* **1756**, *18*, 120–123, Übersetzung von A.G. Kästner (1757).

[209] C. Baerlocher, L. McCusker, Database of Zeolite Structures, Website (http://www.iza-structure.org/databases/), **2015**, abgerufen am 09. März 2014.

[210] M. W. Deem, R. Pophale, P. A. Cheeseman, D. J. Earl, Computational Discovery of New Zeolite-Like Materials, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*(51), 21353–21360.

[211] Y. Li, J. Yu, New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations, *Chem. Rev.* **2014**, *114*(14), 7268–7316.

[212] W. Vermeiren, J.-P. Gilson, Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1131–1161.

[213] L. Puppe, Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117–127.

[214] F. Schüth, Nanoporose Kristalle als vielseitige Wirtsmatrices, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, *29*, 42–52.

[215] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, Nomenclature of structural and composional characteristics of orderes microporus and mesoporous materials with inorganic hosts, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 381–394.

[216] M. E. Davis, Zeolites from a Materials Chemistry Perspective, *Chem. Mater.* **2014**, *26*(1), 239–245.

[217] M. Niwa, N. Katada, K. Okumura, *Characterization and Design of Zeolite Catalysts*, Bd. 141 von *Springer Series in Materials Science*, (Hrsg.: R. Hull, C. Jagadish, R. Osgood, J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont), Springer-Verlag, **2010**.

[218] S. L. Suib, Zeolitic and Layered Materials, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 803–826.

[219] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, Meier, Structure of synthetic zeolite ZSM-5, *Nature* **1978**, *272*, 437–438.

[220] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2238–2243.

[221] A. Dyer, M. Saghal, Thermal studies on MFI zeolites - Part 1. Alkali metal and related exchanged forms of ZSM-5, *Thermochim. Acta* **1992**, *195*, 105–111.

[222] L. Wang, W. Jiang, L. Chen, Z. Shen, Formation of a unique glass by spark plasma sintering of a zeolite, *J. Mater. Res.* **2009**, *24*, 3241–3245.

[223] W. Löwenstein, M. Löwenstein, The Distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Mineralogist* **1954**, *39*, 92–96.

[224] R. W. Broach, in *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, (Hrsg. S. Kulprathipanja), Wiley-VCH, Kap. 2 Zeolite Types and Structures, **2010**, S. 27–60.

[225] L. B. McCusker, C. Baerlocher, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, (Hrsg. J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier B.V., Kap. 2 Zeolite Structures, **2007**, S. 13–39.

[226] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. Koetsier, C. de Gruyter, Structural characterization of zeolite beta, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1988**, *420*, 375–405.

[227] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2277–2280.

[228] E. M. Flaningen, R. W. Broach, S. T. Wilson, in *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, (Hrsg. S. Kulprathipanja), Wiley-VCH, Kap. 1 Introduction, **2010**, S. 1–26.

[229] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, Advanced Zeolite Materials Science, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 359–376.

[230] F. A. Mumpton, La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 3463–3470.

[231] S. A. Skarlis, D. Berthout, A. Nicolle, C. Dujardin, P. Granger, Modeling NH_3 Storage Over Fe- and Cu-Zeolite based, Urea-SCR Catalysts for Mobile Diesel Engines, *Procedia Soc. Behav. Sci.* **2012**, *48*, 1672–1682.

[232] A. Auroux, A. Brait, E. Brunner, F. Fajula, E. Garrone, A. Jentys, J. Lercher, J. Pfeifer, in *Acidity and Basicity*, Bd. 6 von *Molecular Sieves*, (Hrsg. H. G. Karge, J. Weitkamp), Springer-Verlag, **2008**, S. 1–267.

[233] G. Sastre, V. Fornes, A. Corma, On the Preferential Location of Al and Proton Siting in Zeolites: A Computational and Infrared Study, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*(3), 701–708.

[234] N. Danilina, F. Krumeich, S. A. Castelanelli, J. A. van Bokhoven, Where Are the Active Sites in Zeolites? Origin of Aluminum Zoning in ZSM-5, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*(14), 6640–6645.

[235] N. Katada, H. Igi, J. Kim, M. Niwa, Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5969–5977.

[236] M. Hunger, in *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*, Bd. 2, (Hrsg. J. Cejka, A. Corma, S. Zones), Wiley-VCH, Kap. 17.2 Acid Sites in Zeolites, **2010**, S. 494–498.

[237] G. L. Woolery, G. Kuehl, H. Timken, A. Chester, J. Vartuli, On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5, *Zeolites* **1997**, *19*(NJ), 288–296.

[238] J.-L. Guth, H. Kessler, in *Catalysis and Zeolites*, (Hrsg. J. Weitkamp, L. Puppe), Springer Berlin Heidelberg, Kap. Synthesis of Aluminosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials, **1999**, S. 1–52.

[239] W. E. Farneth, R. J. Gorte, Methods for Characterizing Zeolite Acidity, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615–635.

[240] M. Trombetta, G. Busca, On the Characterization of the External Acid Sites of Ferrierite and Other Zeolites: A Reply to Pieterse et al., *J. Catal.* **1999**, *187*, 521–523.

[241] J. Dedecek, Z. Sobalik, B. Wichterlova, Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2012**, *54*(2), 135–223.

[242] M. A. Marakova, V. L. Zholobenko, K. M. Al-Ghefalli, N. E. Thompson, J. Dewing, J. Dwyer, Brønsted acidic sites in zeolites, *J. Chem. Soc. Fraday Trans.* **1994**, *90*, 1047–1054.

[243] L. Damjanovic, A. Auroux, in *Zeolite Characterization and Catalysis*, (Hrsg. A. Chester, E. Derouane), Springer Science + Business Media B.V, **2009**, S. 107–168.

[244] E. Derouane, J. Vedrine, R. R. Pinto, P. Borges, L. Costa, M. Lemos, F. Lemos, F. R. Ribeiro, The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2013**, *55*(4), 454–515.

[245] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jimínez-López, U. Simon, The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH_3-TPD and ^{27}Al-MAS-NMR spectroscopy, *Appl. Catal., A* **2007**, *328*(2), 174–182.

[246] A. J. M. de Man, B. W. H. van Beest, M. Leslie, R. A. van Santen, Lattice Dynamics and of Zeolitic and Silica Polymorphs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2524–2534.

[247] J. B. Nicholas, A. J. Hopfinger, F. R. Trouw, L. E. Milton, Molecular Modeling and of Zeolite and Structure. 2. Structure and Dynamics of Silica Sodalite and Silicate Force Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4792–4800.

[248] K. S. Smirnov, D. Bougeard, Molecular Dynamics Study of the Vibrational Spectra of Siliceous Zeolites Built from Sodalite Cages, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9434–9440.

[249] K.-D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, Proton Conduction in Zeolites, *Mat. Res. Bull.* **1982**, *17*, 501–509.

[250] P. Sarv, T. Tuherm, E. Lippmaa, K. Keskinen, A. Root, Mobility of the Acidic Proton in Brsnsted Sites of H-Y and H-Mordenite and H-ZSM and Zeolites and Studied by High-Temperature 1H MAS NMR, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13763–13768.

[251] M. Sierka, J. Sauer, Proton Mobility in Chabazite, Faujasite, and ZSM-5 Zeolite Catalysts. Comparison Based on ab Initio Calculations, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(8), 1603–1613.

[252] J. A. Ryder, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, Density Functional Theory Study of Proton Mobility in Zeolites: Proton Migration and Hydrogen Exchange in ZSM-5, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(30), 6998–7011.

[253] U. Simon, U. Flesch, W. Maunz, R. Müller, C. Plog, The effect of NH_3 on the ionic conductivity of dehydrated zeolites Na beta and H beta, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 111–116.

[254] U. Simon, M. E. Franke, Electrical properties of nanoscaled host/guest compounds, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 1–36.

[255] M. E. Franke, U. Simon, Proton mobility in H-ZSM5 studied by impedance spectroscopy, *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 311–316.

[256] M. E. Franke, U. Simon, Characteristics of Proton Hopping in Zeolite H-ZSM-5, *Phys. Stat. Sol. (b)* **2000**, *287*, 287–290.

[257] M. E. Franke, M. Sierka, U. Simon, J. Sauer, Translational proton motion in zeolite H-ZSM-5. Energy barriers and jump rates from DFT calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*(20), 5207–5216.

[258] M. E. Franke, U. Simon, R. Moos, A. Knezevic, R. Müller, C. Plog, Development and working principle of an ammonia gas sensor based on a refined model for solvate supported proton transport in zeolites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5195–5198.

[259] M. E. Franke, U. Simon, Solvate-Supported Proton Transport in Zeolites, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*(4), 465–472.

[260] L. Rodríguez-González, E. Rodríguez Castellón, A. Jimínez-López, U. Simon, Correlation of TPD and impedance measurements on the desorption of NH_3 from zeolite H-ZSM-5, *Solid State Ionics* **2008**, *179*(35-36), 1968–1973.

[261] L. Rodríguez-González, U. Simon, NH_3 -TPD measurements using a zeolite-based sensor, *Meas. Sci. Technol.* **2010**, *21*(2), 027003.

[262] S. Chandra, Fast Proton Transport in Solids, *Mater. Sci. Forum* **1984**, *1*, 153–169.

[263] K.-D. Kreuer, Proton Conductivity: Materials and Applications, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 610–641.

[264] E. Krogh Anderson, I. G. Krogh Anderson, E. Skou, in *Proton Conductors*, (Hrsg. P. Colomban), Cambridge University Press, Kap. 14 Proton conduction in zeolites, **1992**, S. 210–223.

[265] B. Hunger, M. Heuchel, S. Matysik, K. Beck, W. Einicke, Adsorption of water on ZSM-5 zeolites, *Thermochim. Acta* **1995**, *269/270*(Germany), 599–611.

[266] M. Niwa, N. Katada, M. Saws, Y. Murakami, Temperature-Programmed Desorption of Ammonia with Readsorption Based on the Derived Theoretical Equation, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8812–8816.

[267] B. Hunger, S. Matysik, M. Heuchel, E. Geidel, H. Toufar, Adsorption of Water on Zeolites of different Types, *J. Therm. Anal.* **1997**, *49*, 553–565.

[268] R. Long, R. Yang, Temperature-Programmed Desorption/Surface Reaction (TPD/TPSR) Study of Fe-Exchanged ZSM-5 for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia, *J. Catal.* **2001**, *198*(1), 20–28.

[269] F. Lónyi, J. Valyon, On the Interpretation of the NH_3-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 293–301.

[270] E. H. Teunissen, R. A. van Santen, A. P. J. Jansen, F. B. van Duijneveldt, NH_4^+ in Zeolites: Coordination and Solvation Effects, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 203–210.

[271] F. Lónyi, J. Valyon, A TPD and IR study of the surface species formed from ammonia on zeolite H-ZSM-5, H-mordenite and H-beta, *Thermochim. Acta* **2001**, *373*, 53–57.

[272] I. A. Beta, H. Böhlig, B. Hunger, Structure of adsorption complexes of water in zeolites of different types studied by infrared spectroscopy and inelastic neutron scattering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*(8), 1975–1981.

[273] C. J. D. T. von Grotthuß, Mémoire - Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution á l'aide the l'électricité galvanique, *Ann. Chim.* **1806**, *LVIII*, 54– 74.

[274] C. I. T. de Grotthius, Memoir upon the Decomposition of Water, and of the Bodies which it holds in Solution, by means of Galvanic Electricity, *Philos. Mag.* **1806**, *25*, 330–339, engl. Übersetzung (man beachte die Transkriptionsfehler im Namen).

[275] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456–462.

[276] D. Marx, Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations, *ChemPhysChem* **2006**, *7*(9), 1848–1870.

[277] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, Vehikel-Mechanismus, ein neues Modell zur Deutung der Leitfahigkeit schneller Protonenleiter, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 224–225.

[278] P. Kurzweil, W. Maunz, C. Plog, Impedance of zeolite-based gas sensors, *Sens. Actuators, B* **1995**, *24-25*, 653–656.

[279] X. Xu, J. Wang, Y. Long, Zeolite-based Materials for Gas Sensors, *Sensors* **2006**, *6*, 1751–1764.

[280] D. Schönauer, I. Sichert, R. Moos, Zeolithe zur Ammoniakdetektion in Abgasen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*(11), 2077–2077.

[281] K. Sahner, G. Hagen, D. Schönauer, S. Reis, R. Moos, Zeolites - Versatile materials for gas sensors, *Solid State Ionics* **2008**, *179*(40), 2416–2423.

[282] F. Alberti, K.and Fetting, Zeolites as sensitive materials for dielectric gas sensors, *Sens. Actuators, B* **1994**, *21*, 39–50.

[283] R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi, in *Functional Materials in Amperometric Sensing*, Springer Berlin Heidelberg, Kap. Silica-Based Materials and Derivatives, **2014**, S. 183–220.

[284] M. E. Davis, Ordered porous materials and for emerging applications, *Nature* **2002**, *417*, 813–821.

[285] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann, Mesoporous materials as gas sensors, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*(9), 4036–4053.

[286] J. B. Moffat, Phosphates as Catalysts, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1978**, *18*(2), 199–258.

[287] A. Clearfield, D. S. Thakur, Zirconium and titanium phosphates as catalysts: a review, *Appl. Catal.* **1986**, *26*(0), 1–26.

[288] G. Alberti, M. Casciola, in *Proton Conductors*, (Hrsg. P. Colomban), Cambridge University Press, Kap. 16 Phosphates and phosphonates of tetravalent metals as proptonic conductors, **1992**, S. 238–253.

[289] G. Alberti, M. Casciola, S. Cavalaglio, R. Vivani, Proton conductivity of mesoporous zirconium phosphate and pyrophosphate, *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 91–97.

[290] G. Alberti, F. Cherubini, R. Palombari, Potentiometric and amperometric gas sensors based on the protonic conduction of layered zirconium phosphates and phosphonates, *Sens. Actuators, B* **1995**, *24-25*, 270–272.

[291] W. H. J. Hogarth, J. C. Diniz da Costa, J. Drennan, G. Q. Lu, Proton conductivity of mesoporous sol-gel zirconium phosphates for fuel cell applications, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*(7), 754–759.

[292] T. Ogawa, H. Ushiyama, J.-M. Lee, T. Yamaguchi, K. Yamashita, Theoretical Studies on Proton Transfer among a High Density of Acid Groups: Surface of Zirconium Phosphate with Adsorbed Water Molecules, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*(13), 5599–5606.

[293] T. Hattori, A. Ishiguro, Y. Murakami, Acidity of crystalline zirconium phosphate, *J. inorg. nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1107–1110.

[294] E. Krogh Anderson, I. Krogh Anderson, K. Knakkergard Möller, E. Skou, α-zirconium hydrogenphosphate, monohydrate. Preparation, chemical properties and AC conductivity, *Solid State Ionics* **1982**, *7*, 301–306.

[295] G. Alberti, M. Casciola, F. Marmottini, R. Vivani, Preparation of Mesoporous and Zirconium Phosphate-Pyrophosphate and with a Large and Amount of Thermally and Stable Acid and Groups, *J. Porous Mater.* **1999**, *6*, 299–305.

[296] A. Jiménez-López, J. Maza-Rodríguez, E. Rodríguez Castellón, P. Olivera Pastor, Mixed alumina chromia pillared layered α-zirconium phosphate materials: acidity and catalytic behaviour for isopropyl alcohol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *108*, 175–183.

[297] J.-E. Kim, S. B. Park, Y.-i. Park, Proton-conducting zirconium phosphate glass thin films, *Solid State Ionics* **2012**, *216*, 15–18.

[298] G. Alberti, A. Carbone, R. Palombari, Solid state potentiometric sensor at medium temperatures for detecting oxidable gaseous species in air, *Sens. Actuators, B* **2001**, *75*, 125–128.

[299] L. Han, N. Wang, H. He, D. Kong, H. Chen, Improved Gel Electrolyte by Layered α-Zirconium Phosphate for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Mater. Sci. Forum* **2011**, *685*, 71–75.

[300] P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez-López, Nanostructured Inorganically Pillared Layered Metal(IV) Phosphates, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1758–1769.

[301] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. E. Quesada, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez-López, Synthesis and characterisation of acid mesoporous phosphate heterostructure (PPH) materials, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*(34), 3466–3472.

[302] R. Piazuelo, E. Rodríguez Castellón, J. Jimínez-Jimínez, A. Jiménez-López, J. Benavente, Chemical surface and electrochemical characterization of zirconium phosphate heterostructures, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115*(1-2), 23–32.

[303] R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, A. Infantes-Molina, C. L. Cavalcante Jr., D. C. Azevedo, M. D. Soriano, J. M. López-Nieto, A. Jiménez-López, E. Rodríguez Castellón, in *Pillared Clays and Related Catalysts*, Springer Science+Business Media, LLC.

[304] G. Aguilar-Armenta, M. E. Patino-Iglesias, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez-López, Application of Porous Phosphate Heterostructure Materials for Gas Separation, *Langmuir* **2006**, *22*, 1260–1267.

[305] M. Algarra, I. Bobos, R. Jiménez-Jiménez, J.and Moreno-Tost, E. Rodríguez Castellón, J. C. G. Esteves da Silva, Porous phosphate heterostructures containing CdS quantum dots: assembly, characterization and photoluminescence, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2010**, *67*, 225–232.

[306] M. Algarra, K. Radotić, A. Kalauzi, D. Mutavdžić, A. Savić, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, J. C. Esteves da Silva, J. J. Guerrero-González, Fingerprint detection and using intercalated CdSe nanoparticles on non-porous surfaces, *Anal. Chim. Acta* **2014**, *812*, 228–235.

[307] J. Jiménez-Jiménez, M. Algarra, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-Lópeza, J. Esteves da Silva, Hybrid porous phosphate heterostructures as adsorbents of Hg(II) and Ni(II) from industrial sewage, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 2011.

[308] M. S. Lucas, M. Algarra, J. Jimínez-Jimínez, E. Rodríguez Castellón, J. A. Peres, Catalytic Activity of Porous Phosphate Heterostructures-Fe towards Reactive Black 5 Degradation, *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, 1–6.

[309] X. Wang, T. Wang, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, Synthesis of zirconia porous phosphate heterostructures (Zr-PPH) for Prins condensation, *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 97–101.

[310] A. Holleman, E. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Kap. Das Molybdän und Wolfram, 102. Aufl., **2007**, S. 1582–1600.

[311] E. Lassner, W.-D. Schubert, *Tungsten*, Springer, **1999**.

[312] M. T. Pope, A. Müller, Polyoxometalate Chemistry : An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 34–48.

[313] A. K. Basu, F. R. Sale, Characterization of various commercial and forms of ammonium paratungstate powder, *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 571–577.

[314] J. Walter, C. Briant, Tungsten wire for incandescent lamps, *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 2004–2022.

[315] N. E. Fouad, A. K. H. Nohman, M. I. Zaki, Thermoanalytic resolution of hydrogen-influenced reductive events in the decomposition course of ammonium paratungstate, *Thermochim. Acta* **1994**, *239*, 131–145.

[316] M. J. G. Fait, H.-J. Lunk, M. Feist, M. Schneider, J. Dann, T. Frisk, Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate under non-reducing conditions - Characterization by thermal analysis, X-ray diffraction and spectroscopic methods, *Thermochim. Acta* **2008**, *469*, 12–22.

[317] H. T. Evans Jr., in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, (Hrsg. M. T. Pope, A. Müller), Springer, Kap. Crystal Structure Studies of Isopoly and Heteropoly Oxometalates. Structure of the Paradodecatungstate Molecule and Its Environment in Crystals, **1994**, S. 71–86.

[318] H. d'Amour, R. Allmann, Die Kristallstruktur and des Ammoniumparawolframattetrahydrats, *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 23–47.

[319] R. Allmann, Die Struktur des Ammoniumparawoffframates $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]$ ▪ $10H_2O$, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 1393–1404.

[320] O. Kirilenko, F. Girgsdies, R. E. Jentoft, T. Ressler, In Situ XAS and XRD Studies on the Structural Evolution of Ammonium Paratungstate During Thermal Decomposition, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*(11), 2124–2133.

[321] G. J. French, F. R. Sale, A re-investigation of the thermal and decomposition of ammonium paratungstate, *J. Mater. Sci.* **1981**, *16*, 3427–3436.

[322] V. Spicyn, H.-J. Lunk, V. Cuvaev, I. Kolli, Untersuchung von Aqua- und Heteropolywolframaten, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1969**, *370*, 191–201.

[323] H. Evans Jr., E. Prince, Location of Internal Hydrogen Atoms in the Paradodecatungstate Polyanion by Neutron Diffraction, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4838–4839.

[324] A. K. Basu, F. R. Sale, The thermal decomposition of ammoniumparatungstate, *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 1115–1124.

[325] S. Mansour, M. A. Mohamed, M. Zaki, Thermal Decomposition and the Creation of Reactive Solid Surfaces. V. The Genesis Course of the WO_3 Catalyst from its Ammonium Paratungstate Precurser, *Thermochim. Acta* **1988**, *129*, 187–196.

[326] N. E. Fouad, A. K. Nohman, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, Characterization of ammonium tungsten bronze $[(NH_4)_{0.33}WO_3]$ in the thermal decomposition course of ammonium paratungstate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2000**, *56*, 23–31.

[327] N. E. Fouad, A. K. Nohman, M. I. Zaki, Spectro-thermal investigation of the decomposition intermediates and developed throughout reduction of ammonium paratungstate, *Thermochim. Acta* **2000**, *343*, 139–143.

[328] I. M. Szilagyi, J. Madarasz, F. Hange, G. Pokol, Partial thermal reduction of ammonium paratungstate, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 139–144.

[329] M. S. Marashi, J. Vahdati Khaki, S. M. Zebarjad, Comparing thermal and mechanochemical decomposition of ammonium paratungstate (APT), *Int. J. Refact. Met. H.* **2012**, *30*(1), 177–179.

[330] M. J. G. Fait, H.-J. Lunk, Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate Traced by In Situ UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*(2), 213–216.

[331] A. Kalpakli, A. Arabaci, C. Kahruman, I. Yusufoglu, Thermal decomposition of ammonium paratungstate hydrate in air and inert gas atmospheres, *Int. J. Refact. Met. H.* **2013**, *37*, 106–116.

[332] I. M. Szilagyi, J. Madarasz, G. Pokol, P. Kiraly, G. Tarkanyi, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Toth, A. Szabo, K. Varga-Josepovits, Stability and Controlled Composition of Hexagonal WO_3, *Chem. Mater.* **2008**, *20*(12), 4116–4125.

[333] M. Gillet, C. Lemire, E. Gillet, K. Aguir, The role of surface oxygen vacancies upon WO_3 conductivity, *Surf. Sci.* **2003**, *532-535*, 519–525.

[334] M. Gillet, K. Aguir, C. Lemire, E. Gillet, K. Schierbaum, The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO_3 thin films, *Thin Solid Films* **2004**, *467*(1-2), 239–246.

[335] A. Al Mohammad, Synthesis and Separation and Electrical Properties of WO_{3-x} and Nanopowders via Partial and Pressure High and Energy Ball-Milling, *Acta Phys. Pol., A* **2009**, *116*, 240–244.

[336] R. Vemuri, K. K. Bharathi, S. Gullapalli, C. Ramana, Effect of Structure and Size on the Electrical Properties of Nanocrystalline WO_3 Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*(9), 2623–2628.

[337] U. Oberhagemann, I. Kinski, I. Dierdorf, B. Marler, H. Gies, Synthesis and properties of boron containing MCM-41, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *197*, 145–153.

[338] U. Simon, D. Sanders, J. Jockel, C. Heppel, T. Brinz, Design Strategies for Multielectrode Arrays Applicable for High-Throughput Impedance Spectroscopy on Novel Gas Sensor Materials, *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*(5), 511–515.

[339] T. Simons, U. Simon, Zeolites as nanoporous, gas-sensitive materials for in situ monitoring of DeNOx -SCR, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 667–673.

[340] D. Koziej, N. Barsan, V. Hoffmann, J. Szuber, U. Weimar, Complementary phenomenogical and spectroscopic studies of propane sensing with tin dioxide based sensors, *Sens. Actuators, B* **2005**, *108*, 75–83.

[341] T. Simons, U. Simon, Zeolite H-ZSM-5: A Microporous Proton Conductor for the in situ Monitoring of DeNOx-SCR, *MRS Proceedings* **2011**, *1330*, J01–03.

[342] R. Szostak, in *X-Ray Powder Data for Zeolite and Molecular Sieve Structures and Compositions*, (Hrsg. R. Szostak), Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, Kap. Appendix, **1989**, S. 349–524.

[343] G. Goyal, A. Dogra, S. Rayaprol, S. D. Kaushik, V. Siruguri, H. Kishan, Structural and magnetization studies on nanoparticles of Nd doped α-Fe_2O_3, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *134*, 133–138.

[344] R. Mostowicz, J. Berak, in *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application*, (Hrsg. B. Držaj, S. Hocevar, S. Pejovnik), Elsevier Sience, Studies in Surface Science and Catalysis, Kap. Factors influencing the crystal morphology of ZSM-5 type zeolites, **1985**, S. 65–72.

[345] Y. S. Bhat, J. Das, K. V. Rao, A. B. Halgeri, Inactivation of External Surface of ZSM-5: Zeolite Morphology, Crystal Size, and Catalytic Activity, *J. Catal.* **1996**, *159*, 368–374.

[346] G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H.-K. Jeong, Y. Lee, D. G. Vlachos, Zeolite (MFI) Crystal Morphology Control Using Organic Structure-Directing Agents, *Chem. Mater.* **2004**, *16*(26), 5697–5705.

[347] J.-C. Lin, M. Z. Yates, Altering the Crystal Morphology of Silicalite-1 through Microemulsion-Based Synthesis, *Langmuir* **2005**, *21*(6), 2117–2120.

[348] L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi, The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, *43*(12), 1300–1306.

[349] M. E. Franke, Dissertation, RWTH Aachen University, **2002**, Kap.: 4.1 Zuordnung der Relaxationsprozesse, S. 60-68.

[350] S. Mikhailenko, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Solid electrolyte properties of sulfonic acid functionalized mesostructured porous silica, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *52*, 29–37.

[351] R. Q. Long, R. T. Yang, Catalytic Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia, *J. Catal.* **1999**, *188*, 223–339.

[352] M. Schwidder, F. Heinrich, M. S. Kumar, A. Brückner, W. Grünert, Fe-ZSM-5 Catalysts for the selective reduction of NO: Influence of preparation route on structure and catalytic Activity, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154*, 2484–2492.

[353] D. E. Doronkin, A. Y. Stakheev, A. V. Kucherov, N. N. Tolkachev, M. Kustova, M. Høj, G. N. Baeva, G. O. Bragina, P. Gabrielsson, I. Gekas, S. Dahl, Nature of Active Sites of Fe-Beta Catalyst for NO_x-SCR by NH_3, *Top. Catal.* **2009**, *52*(13-20), 1728–1733.

[354] P. N. Vennestrøm, M. Grill, M. Kustova, K. Egeblad, L. F. Lundegaard, F. Joensen, C. H. Christensen, P. Beato, Hierarchical ZSM-5 prepared by guanidinium base treatment: Understanding microstructural characteristics and impact on MTG and NH_3-SCR catalytic reactions, *Catal. Today* **2011**, *168*, 71–79.

[355] E. C. Dickey, O. K. Varghese, K. G. Ong, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, Room Temperature Ammonia and Humidity Sensing Using Highly Ordered Nanoporous Alumina Films, *Sensors* **2002**, *2*, 91–110.

[356] M. Sharifi, M. Wark, D. Freude, J. Haase, Highly proton conducting sulfonic acid functionalized mesoporous materials studied by impedance spectroscopy, MAS NMR spectroscopy and MAS PFG NMR diffusometry, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *156*, 80–89.

[357] M. Wallin, C.-J. Karlsson, M. Skoglundh, A. Palmqvist, Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over zeolite H-ZSM-5: influence of transient ammonia supply, *J. Catal.* **2003**, *218*(2), 354–364.

[358] B. Bonelli, M. Armandi, C. O. Areán, E. Garrone, Ammonia-Solvated Ammonium Species in the NH_4-ZSM-5 Zeolite, *Chem. Eur. J. of Chem. Phys.* **2010**, *11*(15), 3255–3261.

[359] M. Devadas, O. Kröcher, A. Wokaun, Catalytic investigation of Fe-ZSM5 in the selective catalytic reduction of NOx with NH3, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, *86*, 347–354.

[360] S. Brandenberger, O. Kröcher, M. Casapu, A. Tissler, R. Althoff, Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3, *Appl. Catal., B* **2011**, *101*, 649–659.

[361] Y. Mao, H.-F. Wang, P. Hu, Theoretical investigation of NH_3-SCR processes over zeolites: A review, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *in Press*, 1–13.

[362] R. Long, R. Yang, Characterization of Fe-ZSM-5-Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia, *J. Catal.* **2000**, *194*(1), 80–90.

[363] A. Zecchina, L. Marchese, S. Bordiga, C. Paze, E. Gianotti, Vibrational Spectroscopy of NH_3-Ions in Zeolitic Materials: An IR Study, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10128–10135.

[364] F. Giordanino, P. N. R. Vennestrom, L. F. Lundegaard, F. N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti, Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: a comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-beta with similar Si/Al and Cu/Al ratios, *Dalton Trans.* **2013**, *42*(35), 12741–12761.

[365] M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh, Characterization of Fe/ZSM-5 DeNOx catalysts prepared by different methods: Relationships between active Fe sites and NH_3-SCR performance, *J. Catal.* **2008**, *260*(2), 205–216.

[366] A. Miecznikowski, J. Hanuza, Infrared and Raman studies of ZSM-5 and silicalite-1 at room, liquid nitrogen and helium temperature, *Zeolites* **1987**, *7*, 249–254.

[367] M. Ahrens, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, Fe-H-BEA and Fe-H-ZSM-5 for NO_2 removal from ambient air - A detailed in situ and operando FTIR study revealing an unexpected positive water-effect, *J. Catal.* **2010**, *271*, 1–11.

[368] Z.-X. Gao, Q. Sun, W. M. Sachtler, Adsorption complexes of O_2 on Fe/MFI and their role and in the catalytic reduction of NO_x, *Appl. Catal., B* **2001**, *33*, 9–23.

[369] K. Hadjiivanov, J. Saussey, J. Freysz, J. Lavalley, FT-IR study of NO+O_2 co-adsorption on H-ZSM-5: re-assignment of the 2133 cm^{-1} band to NO^+ species, *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 103–108.

[370] I. Malpartida, O. Marine, P. Bazin, M. Daturi, X. Jeandel, The NO/NO_x ratio effect on the NH_3-SCR efficiency of a commercial automotive Fe-zeolite catalyst studied by operando IR-MS, *Appl. Catal., B* **2012**, *113-114*, 52–60.

[371] G. Delahay, E. Ayala Villagomez, J.-M. Ducere, D. Berthomieu, A. Goursot, B. Coq, Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 on Cu-Faujasite Catalysts: An Experimental and Quantum Chemical Approach, *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *2*, 686–692.

[372] A. Smith, *The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra*, (Hrsg.: C. Carver), The Coblentz Society, **1982**.

[373] X. Chen, W. Li, J. W. Schwank, Reactivity of NH_3 over (Fe)/H-ZSM-5 zeolite: Studies of temperature-programmed and steady-state reactions, *Catal. Today* **2011**, *175*(1), 2 – 11, the 6th International Conference on Environmental Catalysis (6th ICEC) Beijing, China, September 12-15, 2010.

[374] B. Greenhalgh, M. Fee, A. Dobri, J. Moir, R. Burich, J.-P. Charland, M. Stanciulescu, DeNOx activity - TPD correlations of NH_3-SCR catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *333*, 121–127.

[375] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Kap. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, **2000**.

[376] M. A. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer, **2005**.

[377] M. D. Amiridis, F. Puglisi, J. A. Dumesic, W. S. Millman, N.-Y. Topsøe, Kinetic and Infrared Spectroscopic Studies of Fe-Y Zeolites for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia, *J. Catal.* **1993**, *142*, 572–584.

[378] K. Krishna, G. Seijger, C. van den Bleek, M. Makkee, M. Mul, H. Calis, Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Fe-ZSM-5 catalysts prepared by sublimation of $FeCl_3$ at different temperatures, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 121–132.

[379] S.-J. Chong, Untersuchungen zur Entwicklung von faseroptischen und elektrischen Ammoniaksensoren auf Zeolith-Basis, **2012**, Forschungsarbeit, Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Elektrochemie, RWTH Aachen University.

[380] O. Behrens, Auslegung und Aufbau eines opto-chemischen Sensors für die Konzentrationserfassung von Ammoniak, **2013**, Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Fertigungsmesstechnik und Qualitätsmanagment, RWTH Aachen University.

[381] T. Simons, J. F. Blanco Villalba, J. Jimínez-Jimínez, E. Rodriguez-Castellon, U. Simon, Zirconium phosphate-based porous heterostructures: A new class of materials for ammonia sensing, *Sens. Actuators, B* **2015**, *217*, 175–180.

[382] R. Marschall, J. Rathouský, M. Wark, Ordered Functionalized Silica Materials with High Proton Conductivity, *Chem. Mater.* **2007**, *19*(26), 6401–6407.

[383] M. Sharifi, R. Marschall, M. Wilkening, M. Wark, Proton conductivity of ordered mesoporous materials containing aluminium, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7781–7786.

[384] B. O. Loopstra, H. M. Rietveld, Further refinement of the structure of WO_3, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1969**, *25*, 1420–1421.

[385] E. K. H. Salje, S. Rehmann, F. Pobell, D. Morris, K. S. Knight, T. Herrmannsdoerfer, M. Dove, Crystal structure and paramagnetic behaviour of ε-WO_{3-x}, *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 6563–6577.

[386] P. Y. Zavalii, J. Guo, M. S. Whittingham, R. A. Jacobson, V. K. Pecharskii, C. K. Bucher, S.-J. Hwu, Keggin cluster formation by hydrothermal reaction of tungsten trioxide with methyl substituted ammonium: The crystal structure of two novel compounds, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 83–92.

[387] M. J. G. Fait, H.-J. Lunk, Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate Traced by In Situ UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy - Supporting Information, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*(2), 213–216.

[388] P. Mars, D. van Krevelen, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3, Supplement 1*(0), 41–59, the Proceedings of the Conference on Oxidation Processes.

[389] C. Doornkamp, V. Ponec, The universal character of the Mars and Van Krevelen and mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *162*, 19–32.

[390] I. Efremenko, R. Neumann, Computational Insight into the Initial Steps of the Mars-van Krevelen Mechanism: Electron Transfer and Surface Defects in the Reduction of Polyoxometalates, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*(51), 20669–20680.

[391] C. J. Belle, U. Simon, High-throughput experimentation in resistive gas sensor materials development, *J. Mater. Res.* **2012**, *28*(04), 574–588.

[392] S. Solano Arana, Influences of the Microstructure on in situ Reaction Monitoring of $DeNO_x$ - SCR on Proton Conducting Zeolites, **2013**, Proyecto fin de Carrera (Abschlussarbeit), Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga.

[393] P. Gründler, in *Chemical Sensors - An Introduction for Scientists and Engineers*, Springer-Verlag, Kap. 8 Optical Sensors, **2007**, S. 199–227.

[394] B. H. Lee, E. J. Min, Y. H. Kim, Fiber-based optical coherence tomography for biomedical imaging, sensing, and precision measurements, *Opt. Fiber Technol.* **2013**, *19*, 729–740.

[395] E. N. Morel, M. V. Gutierrez, H. M. Miranda, E. L. Sambrano, J. R. Torga, Optical coherence tomography-based scanning system for shape determination, wall thickness mapping, and inner inspection of glass containers, *Appl. Opt.* **2013**, *52*, 1793–1798.

[396] P. Meemon, J. Yao, K.-S. Lee, K. P. Thompson, M. Ponting, E. Baer, J. P. Rolland, Optical Coherence Tomography Enabling Non Destructive Metrology of Layered Polymeric GRIN Material, *Nature Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–10.

[397] G. Hutiu, V.-F. Duma, D. Demian, A. Bradu, A. G. Podoleanu, Surface imaging of metallic material fractures using optical coherence tomography, *Appl. Opt.* **2014**, *53*(26), 5912–5916.

[398] R. K. Wang, V. V. Tuchin, P. E. Andersen, L. Thrane, H. T. Yura, A. Tycho, T. M. Jørgensen, A. Podoleanu, J. F. de Boer, Z. Chen, G. Liu, A. V. Bykov, J. Kalkman, B. A. Standish, A. Mariampillai, M. K. K. Leung, I. A. Vitkin, T. Schmoll, R. A. Leitgeb, L. S. Dolin, G. V. Gelikonov, V. M. Gelikonov, N. D. Gladkova, R. R. Iksanov, V. A. Kamensky, R. V. Kuranov, A. M. Sergeev, N. M. Shakhova, I. V. Turchin, R. A. McLaughlin, D. Lorenser, D. D. Sampson, M. G. Ghosn, M. Mashiatulla, J. D. Morrisett, K. V. Larin, in *Handbook of Coherent-Domain Optical Methods - Biomedical Diagnostics, Environmental Monitoring, and Materials Science*, (Hrsg. V. V. Tuchin), Springer, Kap. Optical Coherence Tomography, **2013**, S. 663–1123.

[399] E. Cohen, T. Cvitas, J. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, A. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry - IUPAC Green Book*, 3. Aufl., RSC Publishing, **2008**.

[400] P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell, CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010, *Rev. Mod. Phys.* **2012**, *84*(4), 1527–1605.

[401] P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell, CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2012**, *41*(4), 043109– 1–84.

[402] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Martshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005 (Red Book)*, RSC Publishing, **2005**.

[403] C. Baerlocher, L. McCusker, D. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. Aufl., Elsevier, **2007**.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen September 2010 und Februar 2015 im Fachbereich Chemie der RWTH Aachen University, Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ulrich Simon angefertigt.
Ergebnisse dieser Arbeit waren Teil von verschiedenen Projekten bei öffentlichen Trägern. Dies waren im Einzelnen:

- „Korrelation sensorischer und katalytischer Eigenschaften zeolithischer NH_3/SCR-Katalysatoren"– *Seed Fund RWTH Aachen University* (11/2011-10/2012)
- „Fiber optical chemical sensors for the detection of Ammonia"– *Seed Fund RWTH Aachen University* (05/2012-05/2013)
  Kooperation mit WZL RWTH Aachen University/ Fraunhofer IPT Aachen
- „Korrelation der breitbandigen elektrischen und katalytischen Eigenschaften zeolithischer NH_3/SCR-Katalysatormaterialien"– *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)* (06/2013-andauernd)
  Kooperation mit Prof. Ralf Moos, Universität Bayreuth
- „Center for Automotive Catalytic Systems Aachen (ACA)"- *Projekthaus der RWTH Aachen University* (02/2014-andauernd)
  Kooperation mit VKA, WSA, ITV, ITMC RWTH Aachen University, IEK1 Forschungszentrum Jülich

Bei den jeweiligen Trägern bedanke ich mich für die Bewilligung und Finanzierung dieser Projekte.

Ich möchte Herrn Prof. Simon für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit interdisziplinäre Projekte voranzutreiben danken. Weiterhin danke ich ihm für die Betreuung meiner Arbeit.

Frau Prof. Palkovits danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Ich danke weiterhin meinen Bürokollegen Clemens, Stefan, Tobias, André, Olli, Felix, Peirong, Shuo und ganz besonders Brigitte für die gute Zusammenarbeit, die vielen fruchtbaren Diskussion, fachliche wie persönliche Ratschläge und das gute Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt Michael, Olli, Felix und Brigitte für die Anfertigung REM- und TEM-Aufnahmen, sowie EDX-, XRD- und XRF-Analysen.
Monika danke ich für die wertvolle Unterstützung in allen organisatorischen und bürokratischen Belangen.
Den Forschungs- bzw. Masterstudenten Seung-Jae, Olaf, José und Susana danke ich für ihre Beiträge zu dieser Arbeit. Weiterhin auch meinen HiWis Gerhard und Matthias für ihre Arbeiten rund um Programmierung und DRIFTS-Messungen.
Guilherme, Olaf, Peter, Johannes, Dieter und allen anderen für die konstruktive Zusammenarbeit an „unseren“ Projekten.
Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die stetige Bereitschaft bei allen Problemchen und Problemen mit anzupacken - geistig oder auch mal physisch.

Tobi und Michael danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Meinen Eltern danke ich, da ohne sie ein Studium nicht möglich gewesen wäre.
Meinem Vater danke ich auch für das orthographische Lektorat dieser Arbeit.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Lydia.
Ohne Deine Unterstützung und Ermunterung wäre diese Arbeit nie möglich gewesen. Danke, dass ich die Zeit in diese Arbeit investieren konnte. Danke, dass ich bei Dir zur Ruhe finden kann, wann immer es nötig ist.

Lebenslauf

Persönliche Daten	
Name	Simons
Vorname	Thomas
Geburtsdatum/-ort	08.12.1980 in Eschweiler
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schul- und Universitätsausbildung	
1987-1991	Besuch der Katholischen Grundschule Broichweiden (Würselen)
1991-2000	Besuch des Heilig-Geist-Gymnasiums (Würselen)
Juli 2000	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife/Abitur (Note: 2,0)
2001-2010	Chemiestudium (Diplom) an der RWTH Aachen University
August 2010	Abschluss als Diplom-Chemiker (Note 2,0)
	Titel der Diplomarbeit:
	„*Impedanzspektroskopische Untersuchungen am Zeolithen ZSM-5 zur in-situ Beobachtung der SCR-Reaktion*“(Note 1,0)
ab 2010	Beginn der vorliegenden Promotion

Wehrdienst	
2000-2001	Grundwehrdienst