Die H_2-D_2 Austauschreaktion als Charakterisierungsmethode für verschiedene Katalysatorsysteme

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

vorgelegt von

Felix Torsten Ott, M.Sc.

aus

Grapevine, USA

Berichter: Univ.-*Prof. Dr. rer. nat. Regina Palkovits*

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Simon

Tag der mündlichen Prüfung: *22.09.2026*

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde angefertigt im Zeitraum von Juni 2022 bis März 2026 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen University am Lehrstuhle für Heterogene Katalyse und Technische Chemie unter der Leitung von Univ.- Prof. Dr. Regina Palkovits und war Teil des Exzellenzclusters „Fuel Science Center (FSC)“, einer Exzellenzinitiative des Deutschen Bundes und der Länder zur Förderung deutscher Wissenschaftsstandorte.

Eidesstattliche Erklärung

Felix Torsten Ott erklärt hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbstständig, als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt:

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Doktorand dieser Fakultät und Universität angefertigt;

2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;

3. Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;

4. Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;

5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;

6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;

7. Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in Form von Konferenzbeiträgen und Postern veröffentlicht. Eine detaillierte Aufstellung dieser Beiträge findet sich in Kapitel 7 Publikationen und Konferenzbeiträge. Weitere Teile dieser Arbeit wurden zum Zeitpunkt der Einreichung noch nicht veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

_____ _____

Ort, Datum (Unterschrift)

Danksagungen

Zunächst möchte ich Frau Prof. Dr. Regina Palkovits dafür danken, dass ich meine Promotion in ihrem Arbeitskreis machen durfte. Ich habe die Freiheiten und das mir entgegengebrachte Vertrauen in meine Arbeit sehr genossen. Während meiner Promotionszeit fühlte ich mich stets sehr gut betreut und wurde durch viele gute Ratschläge in meinem Werdegang unterstützt. Abschließend wird für mich diese Promotionszeit immer eine Zeit bleiben, auf die ich mit sehr guten Gefühlen zurückschaue.

Weiterhin möchte ich meinem Zweitprüfer Prof. Dr. Ulrich Simon danken, mit dessen Arbeitskreis ich auch viel im Rahmen des FSC kooperiert habe.

Ein besonderer Dank geht auch an viele derzeitige oder ehemalige ITMC-Mitarbeiter, namentlich besonders Noah Avraham-Radermacher, Stefan Aey, Heike Bergstein, Jörg Fischer, Stephan Gasterich, Ali Hammoud, Thomas Müller, Sascha Schulze und Ralf Thelen. Ohne eure analytischen Messungen, IT- und Technikkenntnisse, Ratschläge und Hilfen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Auch möchte ich meinen Forschern Felix Friedt und Imam Umarov danken, deren Betreuung mir viel Spaß gemacht hat und diese Arbeit unterstützt haben.

Ein riesiges Dankeschön geht an meinen Gruppenleiter Dr. Chalachew Asmelash, bei welchem ich stets ein offenes Ohr hatte für alle möglichen Anliegen und welcher mir immer wieder neue Ansätze und Anstöße für meine Arbeit geliefert hat.

Im Allgemeinen möchte ich dem gesamten Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit danken, aber vor allem auch dafür, dass ich mich stets auf der Arbeit wohlgefühlt habe und viele gute Erinnerungen auf und neben der Arbeit sammeln konnte. Viele meiner Kollegen kann ich nun als Freunde bezeichnen. Besonderer Dank geht sowohl an meine Bürokollegen Nick Hausen, Marie Grundmann, Julia Nikodemus und Rebecca Sebers, als auch an Sarah Brettschneider, Fabian Müller und Matthias Urban. Ein weiteres Dankeschön auch an den AK Liauw, insbesondere Philipp Huth, Manuel Sanchez Pape und Thomas Upadek, für unzählige Doppelkopfrunden. Hierbei will ich auch der Magic-Runde danken, solche Ablenkungen haben die Arbeit stets leichter gemacht. Auch möchte ich meinen Freunden aus der Schulzeit danken, auf die ich auch seit Jahren zählen kann, insbesondere Patrick Weiand.

Ein besonderer Dank geht natürlich an meine Familie, meine Eltern Bodo und Kerstin, meine Schwester Tanja und meine Großeltern Elsbeth, Volker, Hildegard und Peter. Ihr habt es mir erst ermöglicht; so weit zu kommen, habt mich stets angetrieben und mir den Rücken freigehalten.

Als Letztes möchte ich meiner Freundin Joyce danken, die, seitdem wir uns kennen, stets an mich glaubt und mich unterstützt. Du gibst mir Kraft und Motivation und bist ein Anker in meinem Leben. Ohne dich hätte ich es nicht geschafft, vielen Dank für alles!

You win some, lose some.

- Motörhead*, Ace of Spades* (1980)

Abstract

In the field of heterogeneous catalysis, single atom catalysts are a subgroup with the potential of making the usage of rare and expensive metals more efficient. The structural analysis of these materials is difficult however and still under development. In this work, various materials are investigated with a focus on the method of H_2-D_2 exchange as a tool of structural identification and overall catalyst assessment. In combination with further analytics, in some cases a clarification of the dynamics of a species is possible. The work is separated into three bigger parts, where each one focuses on one material class.

First, perovskite materials are investigated. These are La-Co based materials, also doped with elements like Al, Ni, Zn, or Pd. A trend can be seen in the hydrogen activation ability, which is investigated in the H_2-D_2 exchange, depending on the doping. But the trend does not necessarily correlate with the activity in a more complex reaction such as the NO-reduction with H_2. Furthermore, there are signs of a dependency of the activity on the phase dynamics after certain treatments (non-reductive or reductive), which have a significant influence on the performance.

In the second part, SCALMS (supported catalytically active liquid metal solutions) are investigated, in which the single atom structure should be achieved due to the interplay of low melting Ga and noble metals (Pt or Pd) on a support. Various supports are investigated (CeO_2, SiO_2, Al_2O_3). The activity in the H_2-D_2 exchange varies, depending on the pretreatment, and indicates that in certain materials at certain points or conditions a single atom structure is unlikely, but at others in the realm of possibility. For clarification, further analysis via XAS (X-ray absorption spectroscopy) is necessary.

In the last part, a potential Single Atom Alloy material with Pd-Cu/CeO_2 is investigated to answer the question if Pd-Single Atoms (Pd-SA) are present in Cu. Again, the H_2-D_2 exchange was used and here supported by XAS experiments. It shows a clear picture of the presence of Pd-SA, which are inactive in H_2-D_2 exchange, but on CeO_2 and not on Cu. These SA are also visible for Pd/CeO_2 and agglomerate at certain temperatures and reductive conditions to Pd-nanoparticles (Pd-NP), which are active in the H_2-D_2 exchange. The trends of the dynamics and behaviours are confirmed in the NO-reduction with H_2.

In general, this work shows the value of the H_2-D_2 exchange in clarifying material dynamics and assessing its behaviour. But it is not a standalone technique for identifying single atom species, but it does lower the experimental effort of follow-up analytics, such as XAS.

Kurzfassung

Im Feld der heterogenen Katalyse bilden Einzelatomkatalysatoren eine Unterkategorie mit Potential, die Nutzung seltener und teurerer Metalle effizienter zu gestalten. Die strukturelle Aufklärung dieser Materialien gestaltet sich jedoch schwierig und befindet sich noch in der Entwicklung. In dieser Arbeit werden verschiedene Materialien hinsichtlich ihrer Struktur und Wasserstoffaktivität untersucht, wobei ein Fokus auf den H_2-D_2 Austausch als Untersuchungsmethode gelegt wird. In Kombination mit weiterführenden Analysemethoden ist hier mitunter sogar eine Einschätzung über die Dynamiken von aktiven Spezies möglich. Die Arbeit gliedert sich dabei in drei große Teile, welche sich jeweils mit einer Materialklasse beschäftigen.

Zunächst werden Perovskitmaterialien untersucht, wobei die Basis der Materialien aus La und Co aufgebaut ist und weitere Dotierelemente wie Al, Ni, Zn oder Pd eingeführt werden. Dabei zeigt sich ein deutlicher Trend, dass die Fähigkeit zur Wasserstoffaktivierung, welche im H_2-D_2 Austausch untersucht wird, von der Dotierung abhängt, jedoch nicht zwangsläufig mit der Aktivität in komplexeren Reaktionen wie der NO-Reduktion mit H_2 korreliert. Weiterhin zeigen sich Anzeichen für eine Abhängigkeit der Aktivität von der Phasendynamik der Materialien in Folge von Behandlungen (nicht reduktiv oder reduktiv), welche auch einen signifikanten Einfluss auf die Performance haben.

Im zweiten Teil werden Supported Catalytically Active Liquid Metal Solutions (SCALMS) untersucht, bei welchen eine Einzelatomstruktur durch das Zusammenspiel aus niedrig schmelzendem Ga und Edelmetallen (Pt oder Pd) auf einem Träger zustande kommen soll. Es wurden dabei verschiedene Träger (CeO_2, SiO_2, Al_2O_3) untersucht. Die Aktivität im H_2-D_2 Austausch schwankt dabei stark, besonders in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und Trägermaterial. So deuten die Experimente mit einer nicht-reduktiven Vorbehandlung daraufhin, dass vor allem für SiO_2 und Al_2O_3 geträgerte Materialien eine Einzelatomstruktur nicht zu erwarten ist. Jedoch im Falle einer reduktiven Vorbehandlung liegt eine solche Struktur für SiO_2 und Al_2O_3 geträgerte Materialien im Rahmen des Möglichen und ist für CeO_2 geträgerte Systeme eher auszuschließen. Hier sind jedoch zur weiteren Aufklärung weitere XAS-Experimente (Röntgenabsorptionsspektroskopie, engl. X-ray absorption spectroscopy) nötig.

Im letzten Teil wird ein potenzielles Einzelatomlegierungsmaterial (Pd-Cu/CeO_2) untersucht und die Frage beantwortet, ob Pd-Einzelatome (Pd-SA) in Cu vorliegen. Erneut wurde hierfür vor allem auf den H_2-D_2 Austausch zurückgegriffen und durch XAS-Experimente ergänzt. Dabei zeigt sich ein klares Bild vom Vorliegen von Pd-SA, welche im H_2-D_2 Austausch inaktiv sind. Diese liegen jedoch auf CeO_2 und nicht auf Cu vor. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für Pd/CeO_2. Die gefundenen Pd-SA agglomerieren ab 150 °C unter H_2 zu Pd-Nanopartikeln (Pd-NP), welche Aktivität im H_2-D_2 Austausch aufweisen. Die Trends zu den Dynamiken und dem Verhalten werden in der NO-Reduktion mit H_2 bestätigt.

Im Allgemeinen zeigt diese Arbeit den Wert des H_2-D_2 Austausches für die Aufklärung von Materialdynamiken und die Einschätzung des Verhaltes von Materialien. Zwar ist es mit dieser Methode allein nicht möglich eine Aufklärung von Einzelatomstrukturen durchzuführen, aber sie senkt den experimentellen Aufwand von nachfolgenden Analysemethoden wie XAS.

Abkürzungen

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CL-NEB	climbing-image-nudged-elastic-band
COF	Kovalente organische Gerüste (covalent organic frameworks)
deNO_x	Rauchgasentstickung
DFT	Dichtefunktionaltheorie (spin-polarized density functional theory)
DOS	Zustandsdichte (densitiy of state)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
EXAFS	Erweiterte Röntgenadsorptionsspektroskpie-Nahkanten-Feinstruktur-Spektroskopie (extended X-ray absorption near edge spectroscopy)
GHSV	Gas-Stundensatzgeschwindigkeit (gas hourly space velocity)
HAADAF-STEM	Hochwinkel-Ringdunkelfeld- Raster-Transmissionselektronenmikroskop (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma)
IR	Infrarotspektroskopie
LCO	$LaCoO_3$
LCM-XY	$LaCo_{0.x}M_{0.y}$ (M = Al, Ni, Zn, Pd)
MOF	Metallorganische Gerüste (metal organic frameworks)
ML	Monolage (monolayer)
NOx	Stickoxide (NO, NO_2, N_2O)
NP	Nanopartikel
OES	Optische Emissions Spektroskopie (optical emission spectrometry)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (oxygen reduction reaction)
PAW	projector-augmented-wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PVP	Polyvinylpyrrolidon

SAA	Einzelatomlegierungen (single atom alloys)
SA	Einzelatom (single atom)
SAC	Einzelatomkatalysatoren (single atom catalysts)
SCALMS	Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen (supported catalytically active liquid metal solutions)
SCR	Selektive katalytische Reduktion (selective catalytic reduction)
SERS	Oberflächenverstärkte Raman Streuung (surface-enhanced Raman scattering)
SILP	Geträgerte ionische Flüssigkeiten (supported ionic liquid phase)
SOMC	Organometallkatalyse auf Oberflächen (surface organometallic catalysis)
STM	Rastertunnelmikrospkop (scanning tunneling microscope)
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (thermal conductivity detector)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop (transmission electron microscopy)
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion (temperature programmed reduction)
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorption-Feinstruktur (X-ray absorption near edge spectroscopy)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. X-ray absorption spectroscopy)
XC	Austauschkorrelation (exchange correlation)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung ... 1

1.1 Klassen von Einzelatomkatalysatoren – Anwendungen und Eigenschaften ... 3

1.1.1 Einzelatomlegierungen ... 4

1.1.2 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen ... 7

1.1.3 Perovskite ... 8

1.2 Charakterisierung von Einzelatomkatalysatoren ... 12

1.3 H_2-D_2 Austausch ... 14

1.4 Anwendungsbeispiel NO-Reduktion ... 17

2 Zielsetzung ... 21

3 Ergebnisse und Diskussion ... 23

3.1 Perovskite ... 24

3.1.1 Synthese von Perovskiten ... 24

3.1.2 Charakterisierung von Perovskiten ... 24

3.1.2.1 Phasen- und Elementaranalyse ... 24

3.1.2.2 Reduktionsverhalten ... 30

3.1.3 Aktivierung von Wasserstoff im H_2-D_2 Austausch ... 33

3.1.3.1 H_2-D_2 Austausch nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung ... 34

3.1.3.2 H_2-D_2 Austausch nach einer reduktiven Vorbehandlung ... 37

3.1.3.3 LCO und LCN-82 – Phasenvergleich nach H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver und reduktiver Vorbehandlung ... 42

3.1.4 Katalytische Anwendung: NO-Reduktion mit Wasserstoff ... 44

3.1.4.1 H_2 induzierte NO-Reduktion nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung ... 44

3.1.4.2 H_2 induzierte NO-Reduktion nach einer reduktiven Vorbehandlung ... 46

3.1.5 Perovskite: Zwischenfazit und mögliche weitere Schritte ... 49

3.2 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen ... 50

3.2.1 Synthese von geträgerten katalytisch aktiven Flüssigmetalllösungen ... 50

3.2.2 Charakterisierung von geträgerten katalytisch aktiven Flüssigmetalllösungen ... 50

3.2.2.1 Elementaranalyse ... 51

3.2.2.2 Oberflächenanalyse ... 51

3.2.3 H_2-D_2 Austausch von geträgerten katalytisch-aktiven Flüssigmetall-Lösungen ... 53

3.2.3.1 H_2-D_2 Austausch nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung ... 53

3.2.3.2 H_2-D_2 Austausch nach einer reduktiven Vorbehandlung ... 59

3.2.4 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllegierungen Zwischenfazit 65

3.3 Einzelatomlegierungen 66

3.3.1 Synthese von Einzelatomlegierungen 66

3.3.2 Charakterisierung von Einzelatomlegierungen 67

3.3.2.1 Elementaranalyse 67

3.3.2.2 Röntgendiffraktometrie 67

3.3.2.3 H_2-D_2 Austausch 70

3.3.2.4 XAS und DFT 74

3.3.3 Katalytische Anwendung von Einzelatomlegierungen 80

3.3.4 Zwischenfazit Einzelatomlegierungen 83

4 Fazit und Ausblick 85

5 Experimenteller Teil 89

5.1 Verwendete Chemikalien 89

5.2 Synthese 90

5.2.1 Perovskite 90

5.2.1.1 LCA-Materialien 90

5.2.1.2 LCN-Materialien 90

5.2.1.3 LCZ-Materialien 91

5.2.1.4 LCPd 91

5.2.1.5 LCO 92

5.2.1.6 Pd/LCO 92

5.2.2 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen 92

5.2.2.1 Ga-modifizierte Träger (Ga/CeO_2, Ga/SiO_2, Ga/Al_2O_3) 92

5.2.2.2 Pt- oder Pd-Dotierung von Ga-modifizierten Trägern ($Pd\text{-}Ga/CeO_2$, $Pd\text{-}Ga/SiO_2$, $Pd\text{-}Ga/Al_2O_3$, $Pt\text{-}Ga/Al_2O_3$) 93

5.2.3 Einzelatomlegierungen 94

5.2.3.1 Cu/CeO_2 94

5.2.3.2 $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ 94

5.2.4 Pd-beladene Träger 94

5.2.4.1 Pd/CeO_2 94

5.2.4.2 $Pd\text{-}NP/CeO_2$ 95

5.2.4.3 Pd/SiO_2 95

5.2.4.4 Pd/Al_2O_3 95

5.3 Charakterisierung 95

5.3.1 H_2-TPR ... 95
5.3.2 XRD ... 96
5.3.3 Stickstoff Physisorption ... 96
5.3.4 Elementaranalyse ... 96
5.3.5 XAS ... 96
5.3.6 DFT ... 97
5.4 Katalyse ... 97
5.4.1 H_2-D_2 Austausch ... 98
5.4.2 NO-Reduktion mit H_2 ... 99
6 Literatur ... 101
7 Publikationen und Konferenzbeiträge ... 107
7.1 Zeitschriftenaufsätze ... 107
7.2 Konferenzbeiträge ... 107
8 Anhang ... 109
8.1 Perovskite ... 110
8.2 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen ... 113
8.3 Einzelatomlegierungen ... 115

1 Einführung

Für unsere heutige Gesellschaft spielt die heterogene Katalyse eine integrale Rolle in Prozessanwendungen, wie dem Haber-Bosch-Verfahren (Ammoniak-Synthese[1]), verschiedensten Petrolchemieprozessen (z.B. Methan-Steam-Reforming[2]) oder Abgasreinigung von Verbrennungsprozessen (z.B. selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (NO_x)[3]), und auch zukünftige Prozesse abseits der Nutzung fossiler Rohstoffe werden Gebrauch von heterogenen Katalysatoren machen.

Eine Unterscheidung in der heterogenen Katalyse wird zwischen Träger- und Vollkatalysatoren gemacht. Bei Vollkatalysatoren besteht das gesamte Katalysatormaterial aus der aktiven Spezies (z.B. Eisenoxid im Haber-Bosch-Verfahren[4]) während bei Trägerkatalysatoren die Aktivkomponente auf einem Trägermaterial aufgebracht ist, wie beispielsweise bei Dreiwegekatalysatoren in der Autoabgaskatalyse.[5] Bei beiden Klassen ist eine möglichst effiziente Nutzung des Materials wichtig und dies äußert sich in dem Bestreben die Katalysatorenoberfläche zu erhöhen, aber auch durch die gezielte Strukturierung der Aktivkomponenten in Trägerkatalysatoren. Dadurch wird ein möglichst effektives Verhältnis zwischen Gesamtatomen und Oberflächenatomen (Dispersion) erzeugt, was wichtig ist, da lediglich die Oberflächenatome in der Regel aktiv sind und an der Reaktion teilnehmen. Auch hat die chemische Umgebung eines Atoms einen entscheidenden Einfluss auf Aktivität und Selektivität.[6] Basierend auf der Dispersion eines Elementes auf einem Träger ändert sich die Zahl bzw. das Verhältnis von Eckatomen und Flächenatomen und somit die Interaktionsmöglichkeiten von in der Reaktionsmischung vorliegenden Substanzen. Auch intrinsische bzw. elektronische Eigenschaften können sich, je nach Konfiguration, ändern. In der Vergangenheit wurden dabei oft nur die Wechselwirkungen von Atomen der Aktivkomponente untereinander betrachtet, wobei mit wachsender Dispersion die Interaktionen mit dem Trägermaterial oder mit anderen Elementen in der Umgebung der Aktivkomponente steigen.[6] Insbesondere bei der Verwendung seltener und kostspieligerer Metalle, wie Rhodium (Rh), Platin (Pt) oder Palladium (Pd), ist die Dispersion von Bedeutung. Diese Metalle spielen eine wichtige Rolle in industriellen Anwendungen, zeichnen sich jedoch auch durch einen hohen Rohstoffpreis aus.[7] Dadurch ist es oft Ziel von Optimierungsprozessen von Katalysatorsystemen, die Dispersion der Aktivkomponente zu

erhöhen und die Nutzung dieser zu maximieren. Diese Optimierung mündet dabei in der Herstellung und Nutzung von Einzelatomen der aktiven Spezies, verteilt auf der Trägeroberfläche. Diese Klasse an Katalysatoren kann als Einzelatomkatalysatoren (single atom catalysts, SAC) bezeichnet werden. Bei der Synthese von SAC-Systemen lag der Fokus zunächst bei auf Trägermaterialien immobilisierten, homogenen Katalysatoren, mit dem Ziel die Vorteile von homogenen (optimale Zugänglichkeit des aktiven Zentrums) und heterogenen Katalysatoren (einfachere Abtrennbarkeit) zu kombinieren.[8] Aufgrund aufwendiger Synthesen und Probleme im Katalysatordesign ist die Anwendung von immobilisierten, homogenen Katalysatorsystemen in der Praxis herausfordernd. Daher gibt es Ansätze, statt immobilisierte Edelmetall-Ligand-Komplexe, lediglich einzelne Metallatome auf Trägern (z.B. metall-oxidisch) aufzubringen und zu nutzen, welche durch deutlich simplere Herstellungsmethoden, wie co-Fällungen[9], synthetisiert werden können.[10] Heute existieren im Feld der heterogenen Einzelatomkatalysatoren eine Vielzahl an verschiedenen Systemen, die in ihren Aktivspezies, Trägermaterialien oder Reaktionen variieren. Beispiele dafür sind SAC mit metallischer oder nicht-metallischer Aktivkomponente auf organischen Trägermaterialien (metal SAC[11], non-metal SAC[12]), Einzelatomlegierungen (single atom alloy, SAA[13]) oder SAC auf metalloxidischen Trägern und die Organometallkatalyse auf Oberflächen (SOMC[8,14]).[15] Auf einige dieser Systeme wird im späteren Verlauf dieser Arbeit näher eingegangen (siehe Kapitel 1.1).

Die Visualisierung bzw. der Nachweis von einzelnen Atomen ist nicht trivial und daher gestaltet sich auch die Analytik von SAC als herausfordernd.[15–17] Ähnlich wie bei „klassischen“ heterogenen Katalysatoren ist eine Untersuchung und Aufklärung der exakten aktiven Komponente und ihrer chemischer Umgebung schwierig. Ein Verständnis über die Inhomogenität der Interaktionspartner der Aktivkomponente ist vonnöten. Es ist daher von großem Interesse für den Bereich der heterogenen Katalyse im Allgemeinen Methoden zu entwickeln bzw. weiterzuentwickeln, die bei solchen Strukturaufklärungen helfen und zum allgemeinen Verständnis heterogener Katalysatoren beitragen. Dieses erarbeitete Verständnis soll dazu beitragen, zielgerichtet für Reaktionen Katalysatoren ausfindig zu machen.

Eine direkte Visualisierung ist unter anderem mit Rastertunnelmikrospkopie (scanning tunneling microscope, STM[18]) oder Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy, TEM[19]) möglich und weitere vielgenutzte Methoden umfassen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS[19]),

Infrarotspektroskopie (IR[13]) oder Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS[19]) welche die Unterschiede zwischen Einzelatomen (single atom, SA) und Nanopartikeln (NP) in ihren Bindungseigenschaften mit der Umgebung nutzen.[15] Eine detaillierte Erklärung einzelner Methoden findet im Kapitel 1.2 statt. Jedoch kann nicht für jedes Material pauschal auf alle diese Methoden zurückgegriffen werden. Die Eignung visueller Methoden wie TEM schwankt stark mit den verwendeten Kombinationen an Materialien, und für andere Methoden bestehen praktische Einschränkungen, wie der Zugang zu teuren bzw. aufwendigen Messgeräten und Apparaturen (z.B. XAS mit Synchrotronanlagen). Es ist daher von Interesse für die Wissenschaft, dass neue Methoden zur Aufklärung von Einzelatomstrukturen nicht nur eine technisch hohe Zugänglichkeit für alle Arten von Materialien bzw. Materialkombinationen aufweisen, sondern auch im Hinblick auf die praktische Verfügbarkeit. In diesem Sinne wird der Fokus dieser Arbeit auf dem H_2-D_2 Austausch liegen und der Ausarbeitung dieser Methode für solche Anwendungsfelder. Die untersuchten Systeme sind dabei heterogene, metalloxidisch geträgerten SAC-Systemen, wie SAA, geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen (supported catalytically active liquid metal solutions, SCALMS) und Perovskitmaterialien, welche im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

1.1 Klassen von Einzelatomkatalysatoren – Anwendungen und Eigenschaften

Wie bereits erwähnt ist das Feld der SAC sehr breit aufgefächert und es existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu verschiedenen Aktivspezies, Trägermaterialien oder Reaktionen und entsprechenden Übersichtsartikeln.[15,20–23] Unter den untersuchten Metallen finden sich unter anderem Alkalimetalle, wie Lithium (Li)[24], Cäsium (Cs)[25] oder Rubidium (Rb)[26], welche oft in Form von alkaliausgetauschten Zeolithen als Einzelatomkatalysatoren betrachtet werden, aber auch Erdalkalimetalle, Lanthanoide und Übergangsmetalle der ersten Reihe sind Teil der Forschung.[15] Der Großteil der Literatur fokussiert sich aber auf die schweren Übergangsmetalle, wie z.B. Pt[13], Pd[27], Eisen (Fe)[28], Cobalt (Co)[29], Nickel (Ni)[30] oder Kupfer (Cu)[31].[15] Pt, Pd und Fe sind dabei bekannt für ihre Aktivität in Reduktionsreaktionen, wie der selektiven Reduktion von Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoff (N_2). Beispielsweise wurde ein Pt/FeO_x Katalysator dabei schon in der Literatur von Lin *et al.*[32] beschrieben. Fe-SAC werden auch untersucht für den Einsatz in der elektrochemischen Reduktionsreaktion von Sauerstoff

(oxygen reduction reaction, ORR), mit dem Ziel, Elektroden aus teureren Metallen (z.B. Pt) zu ersetzen. Auch der Einsatz von Fe-SAC in Oxidationsreaktionen wird untersucht.[15,28] Ähnliche Anwendungsbeispielen finden sich auch für Co und Ni, welche auch zusätzlich in Batterien (z.B. Lithium-Schwefel Batterien[29,30]) oder der Photokatalyse (z.B. CO_2-Reduktion[33,34]) eingesetzt werden.[15] Wie bei Fe, zeichnen sich diese Systeme durch ähnliche oder zum Teil höhere Aktivität im Vergleich zu Pt-Systemen bzw. NP-Systemen aus, wobei die Rohstoffkosten geringer sind.[15,35–37] Cu findet auch eine Anwendung in Elektro- und Photochemie, für Cu-SAC liegt der Fokus jedoch auf Oxidations- oder Reduktionsreaktionen.[15] Oft wird Cu auch als Schichtmetall für edlere Metalle wie Pt oder Pd in SAA verwendet.[27] Für alle diese potenziellen Einzelatomspezies kann auch aus einer Vielzahl an Trägermaterialien ein passendes Material ausgewählt werden. Gängige Materialien sind hierbei Metalloxide[16], Zeolithe[25], kovalente organische Gerüste (covalent organic framework, COF)[38] und metallorganische Gerüste (metal organic framework, MOF)[39] oder andere kohlenstoffhaltige Träger[12].[15] Da sich das Feld der Einzelatomkatalysatoren noch in der Entwicklung befindet, besteht noch ein großer Optimierungsbedarf, da die Stabilität und die Aktivität von Einzelatomen nicht nur von den Elementen der Spezies abhängig sind, sondern auch vom Trägermaterial, anderen Unterstützungskomponenten oder der Herstellungsmethode.[15,20,22] Im Folgenden werden nun drei Klassen von Einzelatomkatalysatoren näher beschrieben, welche für diese Arbeit von Relevanz sind.

Basierend auf den in dieser Arbeit untersuchten Materialien liegt der Fokus sowohl auf Pd und/oder Pt enthaltenden, metalloxidisch geträgerten Katalysatoren, als auch Perovskitmaterialien, mit einem Schwerpunkt in der Verwendung in Reaktionen mit Wasserstoff oder zur Abgasemissionskontrolle (NO-Reduktion).

1.1.1 Einzelatomlegierungen

SAA sind eine Untergruppe der SAC und zeichnen sich dadurch aus, dass die aktive Einzelatomspezies nicht einfach auf einem Träger vorliegt, sondern auf oder in einer Schicht eines zweiten Metalls (Schichtmetall), was wiederum auf dem Träger aufgebracht ist (vgl. Abbildung 1: Schematische Darstellung von SAA mit einer Einzelatomkomponente A verteilt in einer Schicht eines Schichtmetalls B auf einem Trägermaterial C).[40] Das Potenzial an SAA liegt in der Kombination vieler verschiedener Komponenten, um einen möglichst effektiven, auf die

Zielreaktion abgestimmten, Katalysator zu erhalten, der gleichzeitig den Ressourcenaufwand verringert.[23]

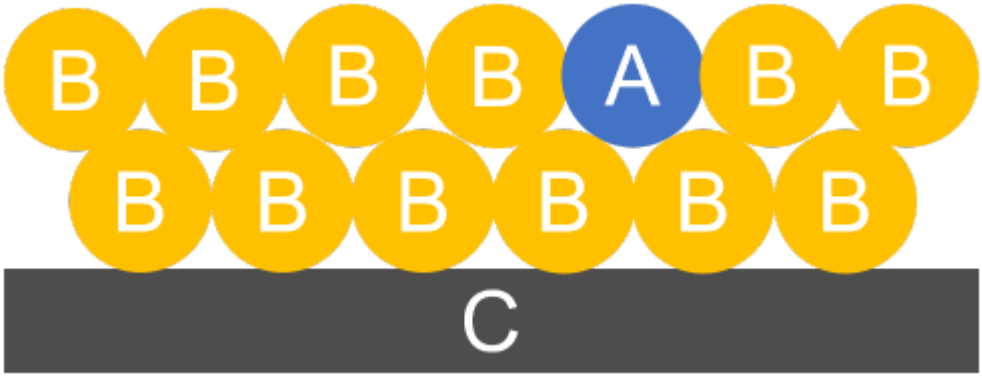

Abbildung 1: Schematische Darstellung von SAA mit einer Einzelatomkomponente A verteilt in einer Schicht eines Schichtmetalls B auf einem Trägermaterial C.

Pd und Pt sind häufig verwendete Metalle in Hydrierreaktionen und zeichnen sich durch ihre hohe Aktivität und Fähigkeit H_2 zu aktivieren aus. Die Selektivität zu den gewünschten Produkten ist dagegen oft unzureichend bei dem Einsatz dieser Metalle, da die hohe Aktivität auch zumeist für mögliche Nebenreaktionen gilt.[27,41,42] Dies gilt jedoch vor allem für den Einsatz dieser Metalle in Form von Nanopartikel- bzw. Clustersystemen und kann unter Umständen durch den Ansatz als Einzelatomspezies beeinflusst werden. Weiterhin kann die Selektivität von Pd- oder Pt-Atomen durch das benachbarte Schichtmetall beeinflusst werden.[27]

Bei den Schichtmetallen handelt es sich meist um günstigere Metalle, wie Cu oder Ni. Neben dem geringeren Preis im Vergleich zu Edelmetallen wie Pt oder Pd zeichnen sich diese dadurch aus, dass sie für bestimmte Reaktionen (z.B Rauchgasentstickung ($deNO_x$)[43,44],Methan-Oxidation[45]) hohe Selektivitäten aufweisen. Im Falle der SAA wird dabei auf eine Kombination der Vorteile beider Metalle (z.B. Pd: hohe Aktivität; Cu: hohe Selektivität) und auf einen synergistischen Effekt abgezielt.

Die Gruppe um Sykes und Flytzani-Stephanopoulos veröffentlichten eine Vielzahl von Literatur im Bereich der Einzelatomkatalysatoren auf Pd-Basis. Bereits 2013 stellten sie ein Material mit $Pd_{0.18}Cu_{15}$-NP auf Aluminiumoxid (Al_2O_3) vor, welches in der Phenylacetylen-Hydrierung zu

Styrol eine hohe Aktivität und Selektivität (94 %) erreichte und die Leistung eines monometallischen Pd-Katalysators übertraf.[27] Eine ähnliche Verbesserung im Bereich der Selektivität (85 %) konnte ein Pd-Au auf Siliziumdioxid (SiO_2) Katalysator in der selektiven Hydrierung von 1-Hexin zu 1-Hexen erzielen und mit theoretischen Berechnungen belegt werden.[46,47] Ein weiteres Beispiel für die Kombination aus Pd und Cu auf SiO_2 findet sich in der Untersuchung für die Methanoloxidation zu Ameisensäuremethylester, wo erneut, im Vergleich zu konventionellen Systemen, Aktivität und Selektivität gesteigert werden konnten.[48]

Pei *et al*.[49] zeigten ebenso, dass die Verwendung eines Pd-Cu/SiO_2 SAA in der selektiven Hydrierung von Ethin zu Ethen zu verhältnismäßig hohen Selektivitäten und Umsätzen (85 % Ethen bei 100 % Ethin Umsatz) führen. Aus derselben Forschungsgruppe wurde ebenfalls für die gleiche Reaktion der Einsatz einer Pd-Ag Legierung auf SiO_2 vorgeschlagen.[50] Die Verwendung von Silber (Ag) als Schichtmetall für Pd-Einzelatome wird auch von anderen Forschungsgruppen berichtet, wie beispielsweise Hartwig *et al.*[51] für oxidative Bedingungen und Aich *et al.*[52] (Pt-Ag/SiO_2) für die Hydrierung von Acrolein.

Die Forschungsgruppe Sykes und Flytzani-Stephanopoulos untersuchten neben Pd basierten Systemen, auch Pt als Einzelatomspezies. Pt besitzt ähnliche elektronische Eigenschaften wie Pd und wird unter anderem eingesetzt in der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien in Form eines Pt-Cu/Al_2O_3 SAA und erreichte Selektivitäten von über 90 % für Butene.[13] Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein Pt-Cu SAA, im Vergleich zu konventionellen Pt-Systemen, erhöhte Kohlenstoffmonoxid (CO)-Toleranz und Resistenz gegenüber Koksablagerungen zeigt und somit eine geringere Deaktivierung aufweist.[18,53]

In diesem Abschnitt über den Stand der Technik von SAA wurden vor allem Pd und Pt als Einzelatomkomponenten und Cu oder Ag als Schichtmetall behandelt. Andere Metalle wie Ni (als Schichtmetall) oder Rh (als Einzelatomkomponente) können ebenfalls von Interesse sein.[54,55] Generell bietet das Feld der SAA ein breites Spektrum an möglichen Schichtmetall-, Einzelatommetall- und Trägermaterialkombinationen, welche auf die Eigenschaften der Edukte und Produkte abgestimmt werden können. Auch ist die Rolle des Trägers nicht zu vernachlässigen, was insbesondere im Rahmen dieser Arbeit herausgearbeitet wird. Entsprechend der Literatur und in Hinblick auf eine mögliche Verwendung in der H_2 induzierten NO-Reduktion wurde ein Schwerpunkt auf Pd und Cu als Einzelatomkomponente und

Schichtmetall und Cerdioxid (CeO_2) als Träger gelegt. Basierend auf berichteten synergistischen Effekten der Komponenten mit Pd, der NO-Aktivierungsfähigkeit und Eigenschaften der N_2-Selektivität, bietet diese Kombination großes Potenzial.[43,56,57]

1.1.2 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen

Ein ähnlicher Ansatz wie bei SAA beim Katalysatordesign wird bei den geträgerten katalytisch aktiven Flüssigmetalllösungen (supported catalytically active liquid metal solutions, SCALMS) gewählt. Im Fall von SCALMS wird auf ein Trägermaterial eine niedrigschmelzende Flüssigmetallmatrix (z.B. aus Gallium (Ga), Schmelzpunkt: 29,7 °C[58]) aufgetragen und dann mit kleinen Mengen (meist < 2 at.-%) eines katalytisch aktiven Metalls (z.B. Pt oder Pd) dotiert. Atome dieses Dotiermetalls sollen als Einzelatome in den Tropfen/Schichten aus Flüssigmetall vorliegen (vgl. Abbildung 2) und eine Dynamik aufweisen, die durch den Wechsel vom Vorliegen in der Flüssigphase oder an der Oberfläche charakterisiert ist.

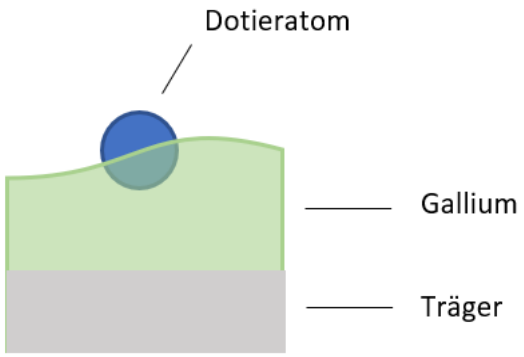

Abbildung 2: Schematische Darstellung einer geträgerten katalytisch-aktiven Flüssigmetall-Lösung mit einem Träger (grau), der Ga-Schicht (grün) und einem Dotieratom in der flüssigen Ga-Schicht (blau).

Bei einem Einsatz in einem Reaktionssystem in der Gasphase soll dabei die gewünschte Reaktion an der Grenzfläche zwischen Gasphase und Flüssigmetall/Dotieratom stattfinden. Ähnlich wie bei SAA sollen die isolierten Einzelatomspezies die Selektivität im Vergleich zu NP des gleichen Elements erhöhen und gleichzeitig durch die Dynamik der Flüssigphase resistenter gegenüber Deaktivierungsprozessen, wie Sintern oder Koksbildung, sein.[58–60]

Wie auch bei den immobilisierten heterogenen Katalysatoren wird bei den SCALMS-Materialien versucht, die Vorteile homogener und heterogener Katalysatoren zu vereinigen.

Der Ansatz geht dabei bis in die 1960er Jahre zurück, als erstmals Metallkomplexe, gelöst in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, auf Trägermaterialien genutzt wurden.[61] Später in den 2000er Jahren wurden geträgerte ionische Flüssigkeiten (supported ionic liquid phase, SILP) untersucht, bei denen ionische Flüssigkeiten auf porösen Trägern aufgebracht werde und so die katalytischen Zentren stabilisieren. Beispielsweise wurde ein Chlorcuprat(II)-haltiger SILP-Katalysator in der Aufreinigung von Erdgasströmen eingesetzt. Die Systeme zeichneten sich durch eine hohe Selektivität aus. Nachteilig hingegen ist die thermische Instabilität, sodass diese Systeme nicht in Hochtemperaturprozessen Anwendung finden.[62–64] Derzeit beschränkt sich der Einsatz dieser Materialien in der Literatur vor allem auf die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, wie Propan, Butan oder zyklischen Kohlenwasserstoffen, was insbesondere von Gruppe um Wasserscheid *et al*.[58–60,65,66] erforscht wird. Ein möglicher Einsatz in Hydrierungsreaktionen wurde bereits 2012 von Armbrüster *et. al*[67] in der Semihydrierung von Alkinen untersucht. Es ist anzumerken, dass eine genaue Aufklärung der Struktur-Aktivitäts-Beziehung noch nicht gegeben ist und somit einen Fokus für zukünftige Untersuchungen darstellt. Im Hinblick darauf stellt die Klasse der SCALMS eine interessante Möglichkeit für diese Arbeit dar, Informationen über die Struktur und die Dynamiken mittels des H_2-D_2 Austausches zu sammeln und die allgemeine Eignung der Materialien für Prozesse, in denen Wasserstoff involviert ist, zu untersuchen. Ähnlich wie die SAA weisen SCALMS eine hohe Konfigurierbarkeit bezogen auf Dotiermetall und Trägermaterial auf und sind nur in der Flüssigmetallkomponente limitiert. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit der Literatur, vor allem den Arbeiten von Wasserscheid *et al.,* den Anwendungsreaktionen dieser Arbeit (NO-Reduktion) und weiteren untersuchten Systemen zu erreichen, wurde Pd als Dotiermetall, Ga als Schichtmetall und drei verschiedene Trägermaterialien ausgewählt (CeO_2, SiO_2, Al_2O_3).

1.1.3 Perovskite

Die letzte Klasse an Materialien, die in dieser Arbeit behandelt werden, sind Perovskite. Diese werden nicht als „klassische“ Einzelatomkatalysatoren betrachtet, können aber, im Blick auf die Anwendung, als katalytisches Material selbst, sowie als Trägermaterial für Einzelatome ein großes Interesse aufweisen. Basierend auf der Struktur der Perovskite und dem Einfluss von Dotiermetallen und Leerstellen ist es nicht abwegig, von isolierteren aktiven Zentren im Vergleich zu klassischen geträgerten Nanopartikelkatalysatoren zu sprechen.

Perovskite weisen in der Regel die Summenformel ABO_3 auf, wobei die B-Position meist von kleinere Übergangs- bzw. Alkali-/-Erdalkalimetalle besetzt wird, die von einem O^{2-}Ionen-Oktaeder umgeben sind. Auf der A-Position sitzen in der Regel größere Übergangs- bzw. Alkali-/-Erdalkalimetalle, welche umgeben werden von kuboktaedrisch koordinierten Sauerstoffen (vgl. Abbildung 3).[68–70]

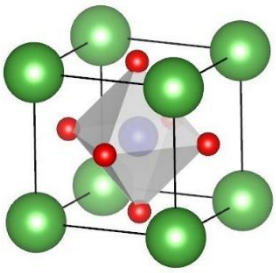

Abbildung 3: Schematische Darstellung der kubischen ABO_3 Perovskit Struktur mit A^{3+} Ionen (grün), B^{3+} Ionen (blau) und O^{2-} Ionen (rot).

Aufgrund dieses hohen Maßes an Konfigurierbarkeit und folglich flexibler elektronischer Strukturen und Zustandsdichten (density of state, DOS) zeigen Perovskite eine Vielzahl an verschiedenen physischen und chemischen Eigenschaften.[71] Darunter sind Eigenschaften zu beobachten wie Ferroelektrizität und magnetoresistive Effekte, sowie Pyroelektrizität, Ionenleitfähigkeit für Protonen, Piezoelektrizität und weitere.[72] Weiteres exotisches Verhalten (z.B. Supraleitfähigkeit)[73] kann auftreten, wenn die Perovskitstruktur durch Dotierung verändert wird und es zur Bildung von Strukturspannungen oder Heterogrenzflächen kommt.[74] Für diese Arbeit sind insbesondere die katalytischen Eigenschaften von Interesse, wie in der Reduktion bzw. Oxidation von Abgasprodukten (z.B. NO_X, CO, Kohlenwasserstoffe).[75–80] Besonders interessant ist hier das Verhalten von Perovskiten in der NO-Reduktion mit Wasserstoff, wo von Aktivitäten im Bereich unter 200°C für Pd-enthaltende Perovskite berichtet wird. Dabei wird vermutet, dass insbesondere der Einbau von Pd in die Perovskitstruktur von Vorteil ist, bedingt durch eine Nähe von aktiven Pd-Spezies und anderen aktiven Spezies im Perovskit.[81] Aber auch Materialien ohne Pd zeigen vielversprechende Aktivitäten und Selektivitäten bei Temperaturen unter 300 °C. Die Studien zeigen, dass womöglich Defekte, wie Leerstellen, die Reaktion beeinflussen. Dabei ist vor allem die NO-Adsorption im Reaktionsmechanismus abhängig von der Art der Leerstellen und favorisiert anionische Leerstellen.[82]

Die flexible elektronische Struktur der Perovskite ist abhängig von der Kristallstruktur und den Eigenschaften der Elemente im Material. Hierbei ist ein Verständnis über die strukturellen Gegebenheiten essenziell, um Materialien für bestimmte Reaktionen bzw. Anwendungen einzustellen.[71,74] Jedoch ist aufgrund von unterschiedlichen Größen, Oxidationszuständen und den fixen Gitterpositionen im System nicht jedes Element geeignet für die Inkorporierung bzw. Bildung von Perovskit-Strukturen. Die entsprechenden räumlichen Bedingungen für die Metallkationen sind von Goldschmidt eingeführt worden und durch den Toleranzfaktor t_F (Gleichung (1)) definiert.[83]

$$t_F = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad (1)$$

In dieser Gleichung repräsentieren r_A, r_B, r_O die Radien von A-, B- und O^{2-}-Ionen und Werte von t_F von 0.7 – 1 zeigen die Bildung von Perovskiten. Entfernt sich t_F zu weit von 1, steigt die Verzerrung der Kristallstruktur, was zu einer verzerrten Perovskitstruktur führt oder im Extremfall zur Bildung anderer Kristallstrukturen.[84] Jedoch gibt es auch eine aktuellere, ausgereiftere Definition von t_F, welche in Gleichung (2) zu sehen ist.[85]

$$t_F = \frac{r_O}{r_B} - n_A\left(n_A - \frac{\frac{r_A}{r_B}}{lg\left(\frac{r_A}{r_B}\right)}\right) \qquad (2)$$

Hierbei wird zusätzlich der Oxidationszustand von A (n_A) beachtet und die Anwendung der Gleichung führt zu einer höheren Rate an richtigen Vorhersagen von Perovskitstrukturen. Obwohl es eine feste Stöchiometrie der Kationen in den Grenzen der ABO_3-Struktur und Ladungsneutralität gibt, kann es durch den partiellen Austausch von sowohl A- als auch B-Ionen ein noch größeres Feld an interessanten Materialien erschlossen werden. Dies kann vor allem auch durch den Austausch durch nicht-isoelektronische Ionen im Gitter geschehen. Eine solche Dotierung kann unter anderem durch eine Synthese mit den entsprechenden Metalloxiden bei Temperaturen über 1300 K für mehrere Stunden durchgeführt werden.[68] Oft wird jedoch auf die Pechini-Methode oder Variationen davon zurückgegriffen, da sich diese

durch den Einsatz geringerer Temperaturen und die Synthese von Materialien mit höheren Oberflächen auszeichnet. Bei dieser Methode werden Metallnitride und organische Chelatliganden genutzt, welche sich bei deutlich geringeren Temperaturen zersetzen und eine Perovskitsynthese ermöglichen.[86]

Wie bereits erwähnt, besteht ein großes Interesse an Perovskiten durch die Anwendung als Katalysatoren. Mit Blick auf die Untersuchungen im H_2-D_2 Austausch und der H_2 induzierten NO-Reduktion steht vor allem die Anwendung von Perovskiten in verschiedenen Reduktionsreaktionen im Fokus. Bereits 1975 wurden manganhaltige Perovskite in der NO-Zersetzung untersucht, wobei die B-Ionen (hier Mangan (Mn)-Ionen) bzw. B-O-B (Mn-O-Mn)-Gruppen als die aktive Spezies analysiert wurden. Auch die Menge an Sauerstoffleerstellen wurde als Faktor ausgemacht.[87] Weitere Studien von La-haltigen Perovskiten in der NO-Reduktion mit Wasserstoff deuten erneut auf die Wichtigkeit der Oxidationsstufe des B-Ions hin und die der Defekte, wie Sauerstoffleerstellen.[82] Neuere Studien beschäftigen sich auch intensiver mit der Interaktion von Wasserstoff und Perovskiten, wobei Wasserstoff in der Regel vor allem mit den Gittersauerstoffen (Bildung Hydroxyl-Gruppen) und den B-Ionen (Reduktion dieser) interagiert. Dabei hilft eine höhere Sauerstoffleerstellenzahl durch die Verbesserung der Reduzierbarkeit und Wasserstoffbindung.[88,89] Weiterhin fokussieren Konzepte in der Literatur die Inkorporierung bzw. das Beladen von Perovskiten mit Edelmetallen wie Pd oder Pt. Im Falle von La-haltigen Perovskiten mit Pt-Inkorporierung bzw. Beladung in der NO-Reduktion mit H_2 scheinen hierbei vor allem NO- und H_2-Adsorption/-Dissoziation auf der Oberfläche zu konkurrieren, wobei es zu einem vorteilhaften Effekt durch die Einbringung von Pt kommt.[81] Ein ähnlicher Effekt zeigt sich im Falle von Pd auf $LaFeO_3$ beim Hydrogenieren von Zimtaldehyd.[90]

Eine ausführliche Studie über die Auswirkung von B-Ionen Dotierung auf die elektronischen und katalytischen Eigenschaften wurde von Simböck *et al.*[71] präsentiert. Hierbei wurden $LaCoO_3$ in verschiedenen Reaktionen mit Al, Ni und Zn dotiert (NO-Oxidation, CO-Oxidation, N_2O-Zersetzung) und dann mittels XAS untersucht. Dies dient dazu, um Deskriptoren zu bestimmen, die dabei helfen können elektronische Parameter mit Reaktionsraten zu verbinden.[91]

Basierend auf den aktuellen Forschungsschwerpunkten und Ergebnissen liegt ein Fokus dieser Arbeit auf La- und Co-haltigen und Pd-dotierten Perovskiten.

1.2 Charakterisierung von Einzelatomkatalysatoren

Seit den ersten Theorien zu Einzelatomstrukturen liegt es im Interesse der Wissenschaft, diese nachzuweisen und zu charakterisieren. Bei der Bildung von Einzelatomen spielen verschiedene Faktoren, wie Metall-Träger Wechselwirkungen, verwendete metallische Vorläufer, Synthesemethoden, Elemente und Reaktionsbedingungen eine Rolle.[7,40,92] Schon Boudart *et al.*[6] probierte einen Ansatz mittels CO-Chemisorption. Inzwischen gibt es eine Fülle an verschiedenen Methoden und Ansätzen mit Auflösungen im atomaren Bereich , wie XAS, STM, Hochwinkel-Ringdunkelfeld-Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX), Elektronenenergieverlustspektroskopie (ectron energy loss spectroscopy, EELS), Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (surface-enhanced Raman scattering, SERS), IR und XPS. Alle diese Methoden haben gewissen Vor- und Nachteile, die im Folgenden näher erläutert werden.

Ähnlich zum Ansatz von Boudart *et al.*[6] sind Methoden, die IR-Spektroskopie nutzen, wobei chemische Bindungsunterschiede und -zustände ermittelt werden können.[18,46,47,49,50] Zwar ist eine Aufklärung auf atomarem Level möglich, indem Adsorptionsprozesse überwacht werden. Dies ist jedoch limitiert auf spezifische Moleküle (z.B. CO), welche vom IR detektiert werden können

Eine viel genutzte Methode stellen HAADF-STEM und STM dar, bei der in einigen Fällen eine direkte Visualisierung von Einzelatomen möglich ist.[27,47,48,50,54,93,94] Beide Methoden ermöglichen es, Aussagen über die atomare Verteilung gewisser Elemente und die allgemeine Morphologie der Materialien zu treffen. STM ist hierbei jedoch sehr anfällig gegenüber kleinsten Verunreinigungen (z.B. Luft und Wasser) und eignet sich somit meist nur für hochreine Proben. In beiden Methoden werden auch lediglich Ausschnitte des Materials betrachtet. Bei HAADF-STEM hängt die Qualität der Bilder stark von den verwendeten Materialien und den Konzentrationen ab. Bei gewissen Materialien kann der Kontrast nicht ausreichen, um qualitative Aussagen zu treffen. So ist die Visualisierung von metallischen Einzelatomen auf einem nicht-metallischen Träger einfacher als auf einem metallischen/metalloxidischen Träger.

Die wohl zuverlässigste Methode zur Untersuchung von Einzelatomen ist XAS und die darauf basierenden Röntgen-Nahkanten-Absorption-Feinstruktur (X-ray absorption near edge spectroscopy, XANES) und erweiterte Röntgenadsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (extended X-ray absorption near edge spectroscopy, EXAFS). Hierbei können Elektronenzustände, Oxidationszustände und Bindungskonfigurationen ausgewählter Elemente im Material, bei verhältnismäßig kurzen Messzeiten, ermittelt werden. Insbesondere mittels EXAFS ist hier eine sehr genaue Bestimmung der Art, Anzahl und Distanz von Nachbaratomen eines Elementes möglich.[48,50,52,54,93] Jedoch ist der experimentelle und auswertungstechnische Aufwand dieser Experimente hoch, da meist Messzeiten an Synchrotronanlagen nötig sind, welche mit einem erhöhten bürokratischen und experimentellen Aufwand verbunden sind. Auch ist anschließend eine aufwändige Aufarbeitung der Rohdaten nötig.

In den meisten Publikationen wird nicht auf nur eine Methode zurückgegriffen, sondern eine Kombination verschiedener verwendet, um eine möglichst genaue Aussage über die Struktur eines Materials zu treffen. Auch wenn viele der oben genannten Methoden sowohl *in*- als auch *ex-situ* genutzt werden können, macht eine Parallelexistenz von Einzelatomen und Nanopartikeln eine genaue Evaluierung der katalytisch aktiven Spezies schwierig. Hierfür ist die Entwicklung neuer bzw. die Weiterentwicklung von herkömmlichen Methodiken vonnöten. Im Falle von XAS, einer etablierten Methode im Feld der Einzelatomaufklärung, wird nicht zwangsläufig eine Weiterentwicklung als Methode an sich benötigt, sondern eher eine Unterstützungsmethode, welche den experimentellen Aufwand von XAS herabsenkt und effizientere Messzeiten erlaubt, was durch H_2-D_2 Austausch erreicht werden kann. Der Austausch liefert Informationen über *in-situ* Dynamiken (z.B. Agglomerationsprozesse) eines Materials und ist im Verhältnis vom experimentellen und auswertungstechnischen Aufwand eine einfache Reaktion. Diese Informationen lassen es dann zu, z.B. im XAS gezielt bestimmte *ex-situ* Proben zu untersuchen. Weitere Details zum H_2-D_2 Austausch werden im folgenden Kapitel aufgeführt.

1.3 H_2-D_2 Austausch

Bei dem H_2-D_2 Austausch handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion von H_2 und D_2 (Deuterium, Wasserstoffisotop mit einem Neutron im Kern), welche zu HD (Wasserstoff-Deuterium) rekombinieren (vgl. Gleichung (3)).

$$H_2 + D_2 \leftrightharpoons 2\,HD \tag{3}$$

Bereits 1956 wurden sowohl erste Experimente der H_2-D_2 Gleichgewichtsreaktion untersucht. Dabei wurde über den vorliegenden Mechanismus (Bonhoeffer-Farkas oder Rideal-Eley) diskutiert und beobachtet, dass O_2 in der Atmosphäre den H_2-D_2 Austausch behindert.[95] Beim Bonhoeffer-Farkas Mechanismus (two atom mechanism) adsorbieren H_2- bzw. D_2-Moleküle auf der Oberfläche und spalten sich auf. Ein solches adsorbiertes Atom reagiert dann mit einem weiteren Molekül H_2 oder D_2, während das Molekül auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Am Ende dissoziiert ein rekombiniertes Molekül HD. Im Falle eines Mechanismus nach Rideal-Eley (one atom mechanism) liegt erneut ein adsorbiertes H- oder D-Atom vor, welches mit einem Molekül in der Gasphase reagiert, ohne dass dieses Molekül vorher adsorbiert. Am Ende desorbiert erneut ein rekombiniertes Molekül und ein Atom bleibt adsorbiert auf der Oberfläche zurück. Abbildung 4: zeigt diese Mechanismen schematisch.[96] Ebenso ist der Schwab-Mechanismus (zero atom mechanism) zu nennen, welcher sich dadurch auszeichnet, dass H_2 und D_2 in der Gasphase ohne Adsorption kombinieren. Dieser Mechanismus ist auch relevant für die Beurteilung der Daten dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.4.1), da es abhängig von der Temperatur zu einem Grundumsatz in der Reaktion ohne Katalysator im Reaktionssystem kommen kann. Im Falle von Ru/C vermuten García-García *et al.*[96] einen Verlauf über den Bonhoeffer Farkas Mechanismus. Dahingegen untersuchen Gillespie *et al*.[97] ein Thorium haltigen Katalysator im H_2-D_2 Austausch und weisen auf das Vorliegen des Rideal-Eley Prozess bei geringen Temperaturen bei diesem Material hin.

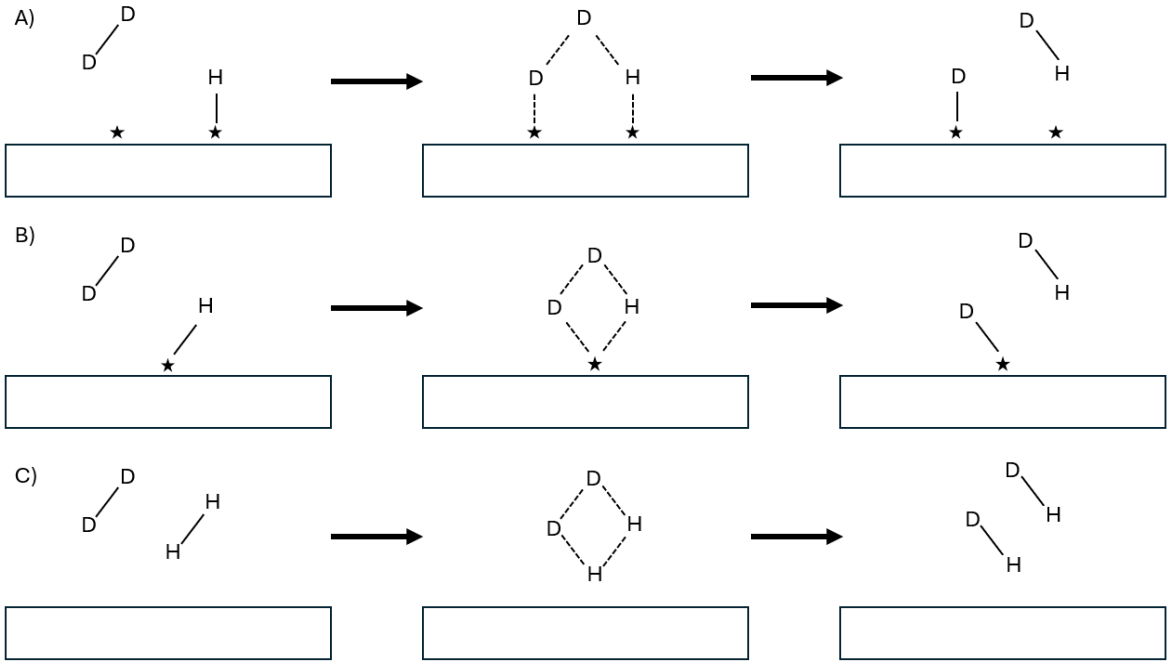

Abbildung 4: Schematische Abbildung von in der Literatur vorgeschlagenen H_2-D_2 Isotopen Austauschen, nach Bonhoeffer-Farkas (A), Rideal-Eley (B) und Schwab (C). Die Sterne repräsentieren hierbei aktive Zentren an der Oberfläche, H und D stehen jeweils Atome für H- bzw. D-Atome. Kovalente Bindungen sind durch durchgezogene Striche gezeigt, Übergangszustände durch gestrichelte Linien. Die Rechtecke stellen die Katalysatoroberfläche dar.[96]

Die Austauschreaktion zeigt sich in der Literatur sehr sensibel gegenüber Verunreinigungen (z.B. H_2S, CO). Außerdem ist die Rate der Wasserstoffaktivierung des Katalysators als sehr elementspezifisch beschrieben. O'Brien *et al.*[98,99] untersuchten Cu- und Pd- haltige Materialien im H_2-D_2 Austausch und zeigten, dass Pd H_2 mit einer geringeren Adsorptionsbarriere adsorbiert als reine Kupfer-Materialien.

Aufgrund der hohe Sensitivität, auch gegenüber Verunreinigungen, eignet sich die H_2-D_2 Austauschmethode zur Überprüfung der Resistenz eines Katalysators, wie bei Liu et *al.*[18] an einem Pt-Cu SAA gezeigt ist.

Zusätzlich kann die H_2-D_2 Austauschreaktion auch als Modellreaktion für den Transfer auf komplexere Reaktionen dienen. Komplexe katalytische Reaktionen können schwieriger voll aufzuklären und zu charakterisieren sein, aufgrund von Nebenreaktionen und der Komplexität, mehrere Mechanismen gleichzeitig zu überwachen.[100,101] Die Fähigkeit eines Materials, H_2 zu

aktivieren, steht in direkter Verbindung mit dessen Aktivität in Reduktions- oder Hydrierreaktionen. Der H_2–D_2-Austausch ermöglicht es daher, die Aktivität von Materialien für eine Reihe komplexerer Reaktionen anhand einer simpleren abzuschätzen.[98,102] Beispiele hierfür sind z.B. die NO-Reduktion mit Wasserstoff oder H_2-SCR (selective catalytic reduktion, selektive katalytische Reduktion), welche im weiteren Verlauf behandelt wird.

Für diese Arbeit ebenfalls relevant zeigt sich der Einsatz als Charakterisierungsmethode, insbesondere von Einzelatomstrukturen. Diese Form der Anwendung ist bisher eher selten praktiziert im Vergleich zur Evaluierung der Aktivität von Systemen. Ein Beispiel hierfür ist in der Forschung von García-García *et al.*[96] zu finden, wo für Ru/C Systeme die Austauschaktivität in direkter Korrelation mit strukturellen Änderungen (z.B. Präsenz von Na-Promotern) gebracht wurde.

Besonders relevant für diese Arbeit ist die Arbeit von Vennewald *et al.*[19], welche die Anwendung von XAS in Kombination mit dem H_2-D_2 Austausch zeigt. Diese Studie zeigte einen klaren Unterschied in der H_2-D_2 Austauschaktivität zwischen Einzelatomen und Nanopartikeln von Pd auf grafitischen Kohlenstoffnitriden. Dabei blieben SA über den gesamten Reaktionsbereich bis 200 °C inaktiv, wohingegen Nanopartikel bereits ab 50 °C Aktivität aufwiesen. Die Methode erwies sich dabei als äußerst empfindlich, gleichzeitig auch simpel, und stellt somit eine gute Möglichkeit zur Vereinfachung der Aufklärung von Einzelatomstrukturen dar.

In der Methode wird ein Gemisch aus jeweils 2 vol.-% H_2 und D_2 bei verschiedenen Temperaturen über das Katalysatormaterial geleitet und der Ausgangsstrom analysiert. Es ist anzumerken, dass der H_2-D_2 Austausch dabei zwar nur Unterstützungsmethode zum Nachweis von Einzelatomen ist, aber durch den Einsatz dieser simplen Methode der weitere experimentelle Aufwand durch, z.B. XAS-Experimente, deutlich verringert werden.[103] Die Austauschreaktion liefert dabei eine gute Übersicht über die Dynamiken während der Reaktionen und erlaubt es, basierend darauf, Punkte zu identifizieren, an welchen die Struktur einfacher aufgeklärt werden kann. Diese können dann gezielt in XAS untersucht werden und senken somit die Zahl der Proben und den Bedarf an *in-situ* Messungen. Der Einsatz dieser Methode im Feld der Einzelatomstrukturaufklärung befindet sich dabei noch am Anfang und ist Teil ständiger Entwicklungen, welche auch mitunter in dieser Arbeit aufgenommen werden (siehe Kapitel 3 und 5.4.1). In dieser Arbeit dient die Austauschreaktion vor allem zwei

Zwecken, der Einschätzung der Wasserstoffaktivierungsaktivität und der dynamischen strukturellen Charakterisierung der untersuchten Systeme, vor allem in Bezug auf das Vorliegen von Einzelatomen oder Nanopartikeln der aktiven Spezies. Dies ermöglicht es nicht nur die Eignung von Materialien für gewisse Reaktionen voraussagen zu können, sondern auch das Verhalten durch die Struktur-Aktivitätsbeziehungen besser zu verstehen. Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, liegt ein mögliches Anwendungsfeld von Einzelatomkatalysatoren in der Abgasemissionskontrolle. Dabei spielt insbesondere die Eliminierung von NO_x aus dem Gasstrom eine tragende Rolle. Dies kann unter anderem durch die Reduktion von NO_x mit H_2 geschehen. Für eine Untersuchung von Einzelatomkatalysatoren in der NO_x-Reduktion mit H_2 stellt die H_2-D_2 Austauschreaktion eine Möglichkeit dar, zum einen zur Strukturaufklärung der Katalysatoren zu dienen, zum anderen, um die Eignung für die weiterführende Reduktionsreaktion zu beurteilen. Es wird daher im folgenden Kapitel näher auf die NO-Reduktion eingegangen.

1.4 Anwendungsbeispiel NO-Reduktion

Verbrennungsprozesse im Hochtemperaturbereich führen zur Emission von Gasen (NO und NO_2) und weiteren Schadstoffen (z.B. CO), welche einen schädlichen Effekt auf Mensch und Umwelt haben.[32,48,56,92,104,105] An diesen NO_x-Emissionen tragen die Abgase von Automobilen, insbesondere dieselbetriebenen, einen Anteil (ca. 23%).[106] Katalysatoren, die in der Autoabgaskatalyse (Dreiwegekatalysator: CO-Oxidation, NO-Reduktion, Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in CO_2) verwendet werden, enthalten meist teure Edelmetalle wie Pt, Pd oder Rh, geträgert auf metalloxidischen Materialien.[7] Wie bereits erwähnt, ist somit eine möglichst hohe Dispersion der aktiven Spezies von Interesse, um die Materialkosten so gering wie möglich zu halten. Ein Einsatz von SAC, primär SAA, wäre daher für dieses Gebiet interessant.

Im Bereich der NO-Reduktion wird zumeist eine NH_3-SCR durchgeführt, wobei NO mittels Ammoniak (NH_3, als Reduktionsmittel) zu umweltneutralem N_2 reduziert wird. Da diese Reaktion erst ab 200 °C stattfindet, kommt es zur Kaltstartproblematik, bei der in Startphasen ungehindert NO_x ausgestoßen wird.[107] Die Verwendung von H_2 als Reduktionsmittel in Form der H_2-SCR soll dieses Problem adressieren (vgl. Gleichung (4)). Ähnlich wie die Ammoniakbildung aus Urea im Falle der NH_3-SCR, soll H_2 „on-board“ aus Ameisensäure gebildet werden (vgl. Gleichung (2)).[108]

$$4H_2 + 2NO + O_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O \quad (4)$$

$$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2 \quad (5)$$

$$3H_2 + 2NO + O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O \quad (6)$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad (7)$$

$$5H_2 + 2NO \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O \quad (8)$$

Ein Problem dieser Reaktion ist die N_2-Selektivität und die erhöhte N_2O Produktion bei Temperaturen unter 200 °C (vgl. Gleichung (6)).[109,110] Andere unerwünschte Nebenreaktionen sind die Oxidation von H_2 zu Wasser (vgl. Gleichung (7)) und die Ammoniakbildung (vgl. Gleichung (8)). Der NO_x Umsatz und die N_2-Selektivität der Reaktion sind dabei abhängig von den Konzentrationen der Stoffe und den Reaktionsbedingungen.[111–115] Vor allem die Rolle von H_2 und die Fähigkeit eines Katalysators, mit H_2 zu interagieren, sind von großer Wichtigkeit.[116,117] Im Allgemeinen stellt diese Reaktion den Anspruch an das Katalysatorsystem gleichzeitig NO_x und H_2 zu binden, ohne eins von beiden übermäßig zu bevorzugen, als auch eine Spaltung und Rekombinierung der Elemente zu ermöglichen, wobei gewisse Produkte selektiv gebildet werden sollen. Diese hohen Ansprüche an das System legen den Einsatz von multifunktionallen Materialien nahe, welche oft verschiedene Funktionen bedienen können.

Bereits in der Literatur vorgestellte Systeme für die H_2-SCR befassen sich vor allem mit dem Einsatz von Pt oder Pd geträgert auf Metalloxiden, wobei auch Perovskite (z.B. La- und Ni-haltig) und andere Metall/Trägerkombinationen getestet wurden.[32,42,107,110,112,118–127] Gioria *et al.*[43] berichten von einer gesteigerten N_2-Selektivität bei Cu-NP-enthaltenden Materialien. Ein Augenmerk liegt dabei auch auf CeO_2 als Trägermaterial, welches aufgrund seiner interessanten H_2-Interaktionen und seines dynamischen Oxidationsverhalten von großem Interesse für viele Anwendungen sein kann.[128] Wie bereits erwähnt, wird hier meist auf eine Kombination verschiedener Komponenten gesetzt, die Aktivität und Selektivität maximieren sollen. Ähnlich dazu ist auch der Ansatz von SAA-Systemen, da oft unedlere Metalle wie Cu oder Ga eine bessere Selektivität bei geringerer Aktivität aufweisen.[43] Durch Pd oder Pt

könnte dann H_2 aktiviert werden und per „H_2-spillover“ auf das Schichtmetall gelangen, wo dann die Reaktion mit einer verbesserten Selektivität stattfindet.[27] Neben dem Nutzen in der Einzelatomaufklärung, kann der H_2-D_2 Austausch auch noch zusätzlich hier als Indikator dafür stehen, wie einfach ein Material H_2 aktiviert.

Die Auswahl der katalytischen Systeme für diese Arbeit geschah vor allem in Hinblick auf eine mögliche Anwendung bzw. Untersuchung in NO-Reduktionen mit Wasserstoff. Sowohl in den Perovskitmaterialien als auch SCALMS und SAA werden Pd und/oder Pt verwendet, da diese oft hohe Aktivitäten zur Aktivierung von NO und H_2 zeigen. Im Falle von SAA wird dies durch Cu und CeO_2, aufgrund ihrer N_2-Selektivität bzw. synergistischen Effekte mit Pd, ergänzt.[43,56,57] Für SCALMS wurde Ga als Schichtmetall ausgewählt, basierend auf der Literatur und der nötigen Eigenschaften (Flüssigmetallkomponente) von SCALMS. Das System wurde um SiO_2 und Al_2O_3 erweitert, um ein größeres Bild über den Einfluss von Trägern zu sammeln. Diese sind aber auch als Trägermaterialien Teil der Forschung zur NO-Reduktion.[43,59,129] Die Perovskite wurde ausgewählt auch im Hinblick auf den bereits zum Teil gezeigten Einsatz von La- und Ni-haltigen Perovskiten in diesem Anwendungsfeld, aber auch beeinflusst durch bereits untersuchte Perovskitsysteme in diesem Arbeitskreis und das Ziel, diese in weiteren Anwendungsfeldern zu untersuchen.[71,123,126]

2 Zielsetzung

Aus konzeptioneller Sicht stellen Einzelatomkatalysatoren eine vielversprechende Klasse heterogener Katalysatoren dar, da sie eine maximale Ausnutzung der eingesetzten Edelmetalle ermöglichen und im Vergleich zu konventionellen Katalysatormaterialien eine veränderte, häufig erhöhte Reaktivität aufweisen. Neben der potenziellen, praktischen Anwendbarkeit von heterogenen Einzelatomkatalysatoren liegt es auch im Interesse der Wissenschaft, die genaue Struktur und Dynamiken dieser Materialien aufzuklären. Dies kann dann weiterhin dazu dienen, weitere Materialien und Kombinationen besser abzuschätzen.

Die strukturelle Charakterisierung heterogener Einzelatomkatalysatoren stellt nach dem aktuellen Stand der Technik eine erhebliche Herausforderung dar. Dies ist insbesondere auf die typischerweise sehr geringen Edelmetallbeladungen sowie auf das gleichzeitige Auftreten konkurrierender atomarer und nanoskaliger Spezies zurückzuführen. Auch bilden heterogene Materialien oft keine festgesetzten Strukturen, sondern sind durch Dynamiken und Änderungen über den Verlauf von Reaktionen strukturellen Änderungen unterworfen. Vor diesem Hintergrund ist es essenziell, Katalysatorsysteme allgemein über den Verlauf einer Reaktion zu untersuchen, umso besser auf Änderungen eingehen zu können und Trends und Zusammenhänge in Daten besser zu verstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Fokus auf die Gleichgewichtsreaktion des H_2-D_2 Austausches gelegt, und zwar als ein Werkzeug, das dazu dienen soll, die Dynamiken von Materialien besser abzuschätzen und im Idealfall Indikatoren für Struktur-Aktivität-Beziehungen zu liefern. Da diese Methode eine Unterstützungsmethode ist, wird sie durch etablierte physikalisch-chemische Methoden wie Röntgendiffraktometrie (x-Ray diffraction, XRD), Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) oder XAS ergänzt. Auch soll die Austauschreaktion dazu dienen, Materialien für den Einsatz in Reduktionsreaktionen zu finden. In diesem Zusammenhang wird exemplarisch die NO-Reduktion mit Wasserstoff untersucht.

Um die breite Anwendbarkeit der Methode zu untersuchen, werden drei verschiedene Materialklassen hergestellt und untersucht:

Die erste untersuchte Materialklasse stellen die Perovskite dar, welche zwar keine „klassischen“ Einzelatomkatalysatoren sind, aber aufgrund ihrer Vielfältigkeit und des Interesses in der Literatur auch in dieser Arbeit behandelt werden. Auch hier soll der H_2-D_2

Austausch Aufschlüsse über die Struktur liefern, aber auch den Einsatz von Perovskiten in Reduktionsreaktionen erkunden.

Als nächstes werden SCALMS und Pd-Cu SAA Materialien untersucht. Bei beiden Materialien ist es das Hauptziel, die Edelmetallspezies und ihre Dynamiken zu untersuchen und im Idealfall eine Aussage über vorliegende Strukturen zu treffen. Die Erkenntnisgewinne sollen dann dazu benutzt werden, das katalytische Verhalten auch in weiteren Reaktionen besser abzuschätzen.

3 Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit werden im Wesentlichen drei verschiedene Materialklassen untersucht, die zugleich die drei Hauptkapitel definieren: Kapitel 3.1 behandelt Perovskite, Kapitel 3.2 SCALMS und Kapitel 3.3 SAA. Dabei zieht sich durch alle Kapitel ein roter Faden, bestehend in der einheitlichen Herangehensweise zur Untersuchung dieser Materialien. Im Mittelpunkt steht dabei der H_2-D_2-Austausch als Methode zur Identifikation der aktiven Spezies.

Der Inhalt von Kapitel 3.3 und Teile von 3.2 sind dabei auch Gegenstand einer geplanten Publikation:

Felix Ott, Gunjana Yadav, Chalachew Mebrahtu, Julia Nikodemus, Luke Keenan, Abhishek Khetan, Regina Palkovits, Monitoring the active sites of CeO_2 supported Pd by H_2-D_2 exchange and EXAFS, Manuscript close to submission.

Für diese Publikation synthetisierte ich die Katalysatoren und führte die katalytischen Tests durch. Bei der Synthese unterstützte Julia Nikodemus, welche auch bei der XAS-Datenaufnahme und Auswertung beteiligt war. Luke Keenan vom Diamond Light Source war ein „beamline scientist“ und ebenfalls an der Aufnahme und Auswertung der XAS-Daten beteiligt. Auch bei weiteren Charakterisierungen kam es zu einer Zusammenarbeit verschiedener (externer) Institutionen. Gunjana Yadav und Abhishek Khetan führten die theoretischen Berechnungen durch. Die Interpretation und das Zusammenführen der Messdaten geschahen im Austausch mit den weiteren Autoren, insbesondere Chalachew Mebrahtu. Die Gesamtschau der Daten und die Anfertigung des Manuskriptes erfolgt durch mich.

3.1 Perovskite

Im Folgenden werden die untersuchten Perovskite der allgemeinen Zusammensetzung $LaCo_{0,x}M_{0,y}$ systematisch mit LCM-XY benannt. Dabei entspricht M dem jeweiligen Dotiermetall A (Al), N (Ni) oder Z (Zn) und X bzw. Y geben die jeweiligen nominalen stöchiometrischen Anteile x und y der B-Platz-Kationen (mit x + y = 1) an. Im Falle der Dotierungen mit Pd werden die Proben, abweichend von dieser Systematik, als LCPd benannt.

3.1.1 Synthese von Perovskiten

Perovskite verschiedener Zusammensetzungen mit der allgemeinen Formel $LaCo_{1-x}M_xO_3$ wurden für diese Arbeit durch eine modifizierte Citrat-Route aus der Literatur hergestellt. Details der Syntheseroute sind im Experimentalteil (Kapitel 5.2.1) aufgeführt.[71,86] Als Dotiermetall für die B-Positionen wurden Ni, Zn, Al oder Pd verwendet. Für Pd geträgert auf LCO (Pd/LCO) wurde Pd mittels Nassimprägnierung auf $LaCO_3$ (LCO) aufgebracht.

3.1.2 Charakterisierung von Perovskiten

Die Materialien wurden einer Phasenanalyse unterzogen, um die Phasenreinheit oder ggf. Nebenphasen zu erkennen. Dies geschah via XRD und es wurde weiterhin eine Elementaranalyse via induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma, ICP) durchgeführt, um die Metallgehälter nach der Analyse zu überprüfen. Weiterhin wurde das Reduktionsverhalten mittels H_2-TPR untersucht, um das Reduktionsverhalten der Materialien einschätzen zu können.

3.1.2.1 Phasen- und Elementaranalyse

Alle Proben wurden mittels XRD in einem Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 ° (Schrittgröße: 0,02 °; Detektionszeit: 0,900 s) mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha1}$ = 1,54184 Å) untersucht.

Al-dotierte Materialien

Die Al-dotierten Materialien (LCA) zeigen signifikante Unterschiede zu LCO. LCA-28, LCA-64 und LCA-82 zeigen qualitativ dieselben Reflexe wie LCO mit veränderter Aufspaltungen bzw. Verschiebungen aufgrund der durch die Dotierung verzerrten Kristallgitter, was mit der Literatur übereinstimmt (vgl. Abbildung 5: XRD-Diffraktogramme von LCO, LCA-82, LCA-64, LCA-46, LCA-28).[71] Dies ist vor allem am Hauptreflex ca. 33 ° zu sehen. Lediglich LCA-46 zeigt

geringere Kristallinität aufgrund des großen amorphen Anteils der Probe. Die Reflexe stimmen jedoch mit den Erwartbaren überein. Der amorphe Charakter könnte im Laufe der Synthese durch schnelle Temperaturschwankungen hervorgerufen werden.

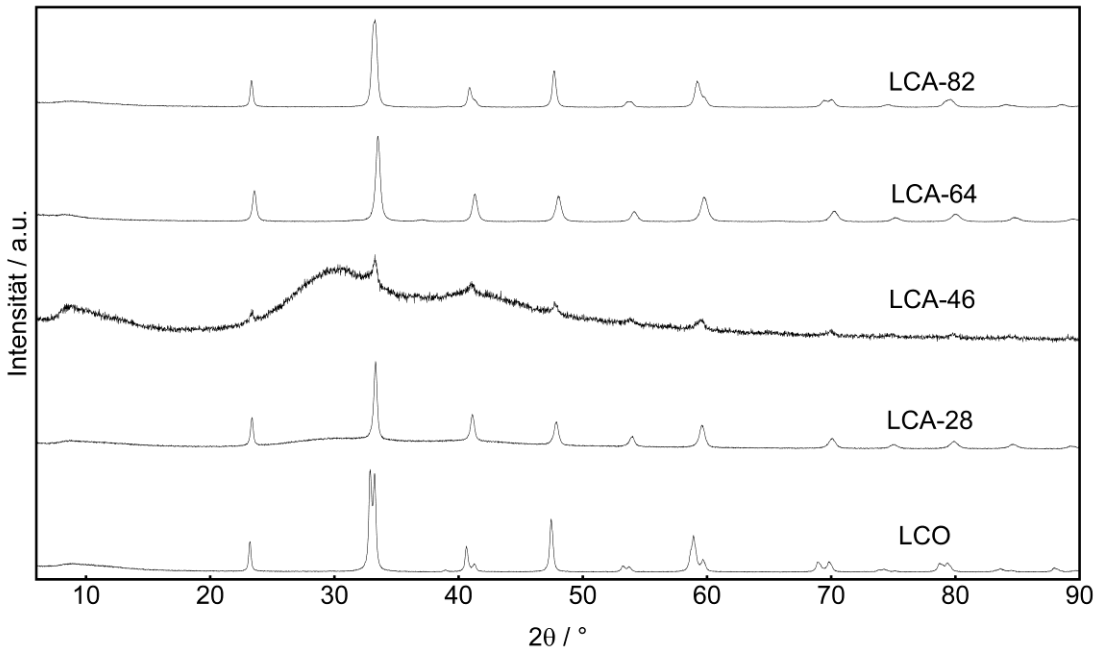

Abbildung 5: XRD-Diffraktogramme von LCO, LCA-82, LCA-64, LCA-46, LCA-28 im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit von 0,900 s.

Des Weiteren wurden die LCA-Materialien mittels ICP auf die realen Metallgehalte untersucht, welche in Tabelle 1 aufgelistet sind. Die ICP-Ergebnisse zeigen eine Übereinstimmung von theoretischem und realen Metallgehalt und unterstützen somit eine erfolgreiche Synthese der Perovskite.

Tabelle 1: Theoretischer ($Gehalt_{theo.}$) und per ICP bestimmter Gehalt ($Gehalt_{ICP}$) an Co und Al in LCA-Proben.

Material	$Co\text{-}Gehalt_{ICP}$ / Gew.-%	$Al\text{-}Gehalt_{ICP}$ / Gew.-%	$Co\text{-}Gehalt_{theo.}$ / Gew.-%	$Al\text{-}Gehalt_{theo.}$ / Gew.-%
LCA-82	18,84	2,09	19,69	2,25
LCA-64	14,17	4,33	15,17	4,63
LCA-46	9,38	6,87	10,40	7,14
LCA-28	5,15	9,41	5,35	9,80

Zn-dotierte Materialien

Das gleiche Vorgehen wurde bei den Zn-dotierten Proben (LCZ) durchgeführt, wobei alle Proben deutliche Abweichungen von LCO in ihren Reflexen aufweisen (vgl. Abbildung 6: XRD-Diffraktogramme von LCO, LCZ-28, LCZ-82). LCZ-82 zeigt zwar den Hauptreflex, wie LCO, bei ca. 33 °, aber auch weitere, wie beispielsweise bei 30 °, welche nicht einer Perovskitstruktur zuzuweisen sind. Bei LCZ zeigt sich ein ähnliches Reflexmuster vor, wobei bei dieser Probe der Hauptreflex bei 30 ° liegt.

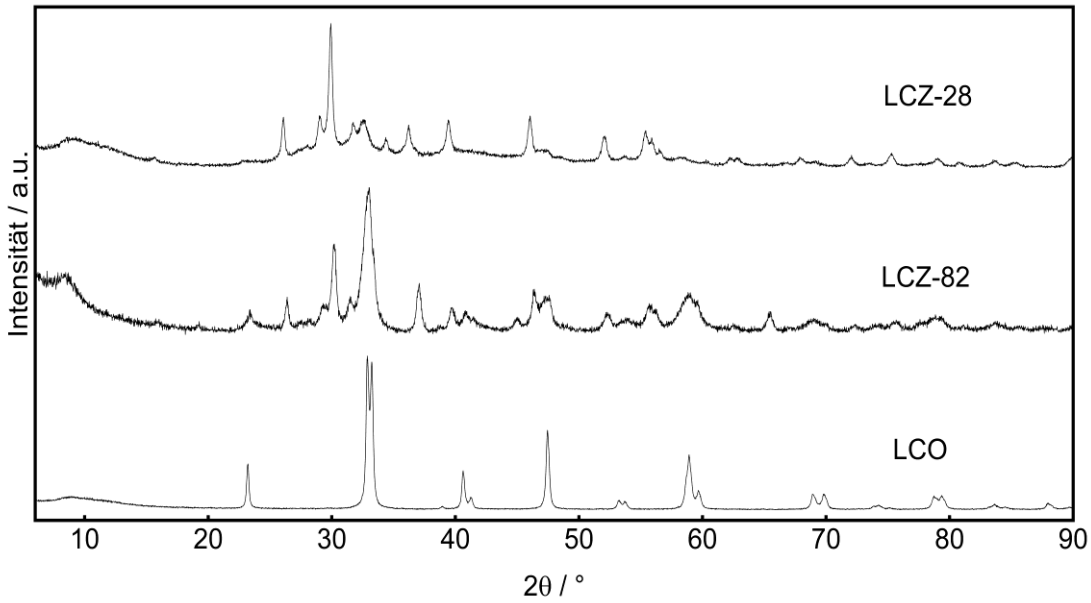

Abbildung 6: XRD-Diffraktogramme von LCO, LCZ-28, LCZ-82 im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha 1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit von 0,900 s.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Einführung von Zn auf Co-Positionen zu Änderungen in der Kristallstruktur geführt hat. Zn besitzt im Vergleich zu Co eine deutlich unterschiedliche Atomgröße, elektronische Konfiguration und Kristallstruktur.[71] Die Diffraktogramme deuten auf einen Anteil einer zusätzlichen Phase (Reflexe abseits denen von LCO) hin, aber auch erneut auf einen amorphen Anteil, wie bei LCA-46. Mögliche zusätzliche Phasen könnten aus verschiedenen Oxiden von La, Co oder Zn zusammengesetzt sein, wobei eine genaue Analyse in dieser Arbeit nicht angestrebt wurde.[130–132]

Die ICP-Untersuchung zeigt erneut eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, jedoch ist aufgrund der XRD-Ergebnisse und den zusätzlichen Reflexen in den LCZ-Proben eine phasenreine Synthese der LCZ-Materialien auszuschließen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Theoretischer ($Gehalt_{theo.}$) und per ICP bestimmter Gehalt ($Gehalt_{ICP}$) an Co und Zn in LCZ-Proben.

Material	$Co\text{-}Gehalt_{ICP}$ / Gew.-%	$Zn\text{-}Gehalt_{ICP}$ / Gew.-%	$Co\text{-}Gehalt_{theo.}$ / Gew.-%	$Zn\text{-}Gehalt_{theo.}$ / Gew.-%
LCZ-82	18,24	4,48	19,07	5,29
LCZ-28	4,89	21,67	4,70	20,8

Ni-dotierte Materialien

Im Vergleich dazu zeigen die röntgendiffraktografischen Ergebnisse von Ni-dotierten Systemen (LCN) eine höhere Übereinstimmung mit den erwarteten Reflexen von LCO (vgl. Abbildung 7).

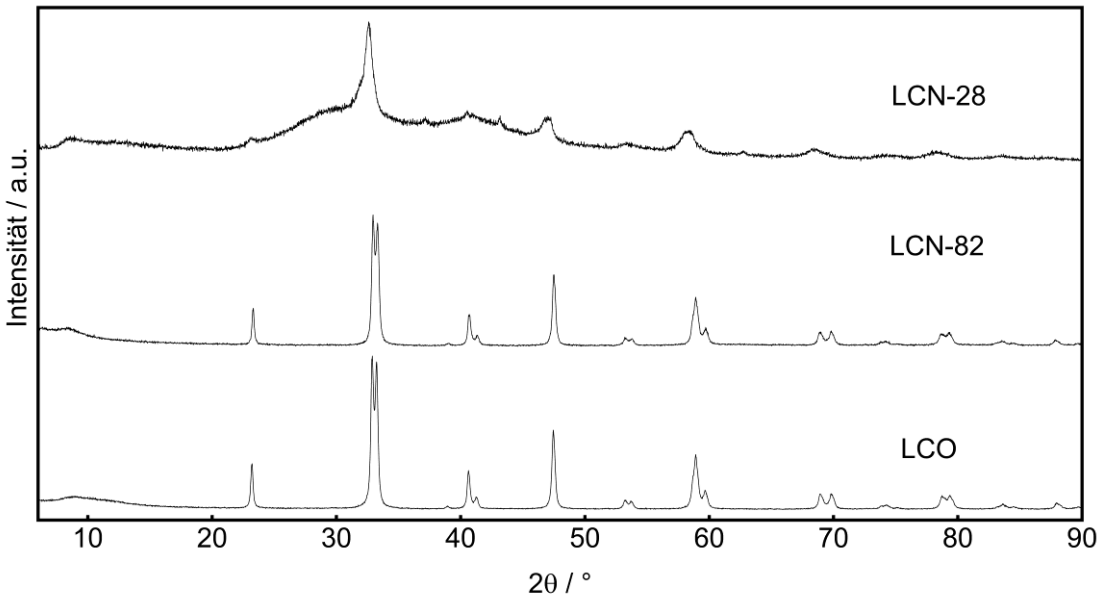

Abbildung 7: XRD-Diffraktogramme von LCO, LCN-28, LCN-82 im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha 1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit von 0,900 s.

Insbesondere LCN-82 zeigt die gleichen Reflexe wie LCO, mit der erwarteten Aufspaltung bzw. Verschiebung aufgrund der Dotierung und dem Hauptreflex bei ca. 33 °.[71] LCN-28 weist hingegen erneut einen deutlichen amorphen Anteil auf, aber auch die zu erwartenden Reflexe. Die Existenz von Nebenphasen kann allerdings nicht eindeutig ausgeschlossen werden, da leichte Reflexe bei 37 bzw. 43 ° zu erkennen sind, welche nicht der Perovskitstruktur zuzuschreiben sind. Zudem könnte der Nickelanteil in der Kristallstruktur zu hoch sein, um die stabile Ausbildung der Perovskitstruktur zu ermöglichen. Ähnlich wie bei den Zn-dotierten

Proben ist von Anteilen an La-, Co- oder in diesem Fall Ni-oxidischen Anteilen auszugehen, deren genaue Analyse jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.[130,132,133]

Auch hier zeigen die ICP-Analysen eine gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. In Kombination mit den XRD-Ergebnissen kann außerdem für LCN-28 von einer phasenreinen Perovskitsynthese ausgegangen werden (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3: Theoretischer ($Gehalt_{theo.}$) und per ICP bestimmter Gehalt ($Gehalt_{ICP}$)an Co und Ni in LCN-Proben.

Material	$Co\text{-}Gehalt_{ICP}$ / Gew.-%	$Ni\text{-}Gehalt_{ICP}$ / Gew.-%	$Co\text{-}Gehalt_{theo.}$ / Gew.-%	$Ni\text{-}Gehalt_{theo.}$ / Gew.-%
LCN-82	19,15	4,60	19,18	4,76
LCN-28	4,76	19,08	4,70	20,8

Pd-dotierte Materialien

Zuletzt wurden auch Pd-haltige Materialien mittels XRD untersucht (vgl. Abbildung 8: XRD-Diffraktogramme von LCO, LCPd und Pd/LCO). Dabei kamen zwei unterschiedliche Syntheseansätze zum Einsatz: Bei der Probe LCPd wurde Palladium bereits zu Beginn der Synthese eingebracht, um eine Inkorporierung in die Perovskitstruktur zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu wurde bei Pd/LCO Pd auf bereits synthetisiertes LCO aufgetragen und aufgrund der Synthesebedingungen (siehe Kapitel 5.2.1) ist ein Einbau von Pd in die Perovskitstruktur nicht zu erwarten.

Daher ist eine exakte Übereinstimmung von Reflexen zwischen LCPd und Pd/LCO nicht zu erwarten. Im Falle von Pd/LCO sind tatsächlich nur Reflexe von LCO zu sehen, was aufgrund des nur sehr geringen Pd-Gehaltes von 0.04 Gew.-% (vgl. Tabelle 4) zu erwarten ist. Aufgrund der nachgewiesenen Präsenz von Pd mittels des ICP ist davon auszugehen, dass Pd auf LCO vorliegt, jedoch aber aufgrund der geringen Konzentrationen keine sichtbaren Reflexe im XRD zeigt. Im Gegensatz dazu zeigt LCPd trotz des auch hier geringen Pd-Gehalts deutliche Unterschiede zu LCO mit einer amorphen Region und möglichen Nebenphasen. Dies zeigt sich durch Reflexe, beispielsweise bei 30 oder 43 °, welche nicht in LCO auftreten. Diese Abweichungen lassen sich vermutlich durch den ausgeprägten Größenunterschied zwischen Co^{3+} (ca. 0.545 Å) und Pd^{2+}-Ionen (0.86 Å) erklären.[134]

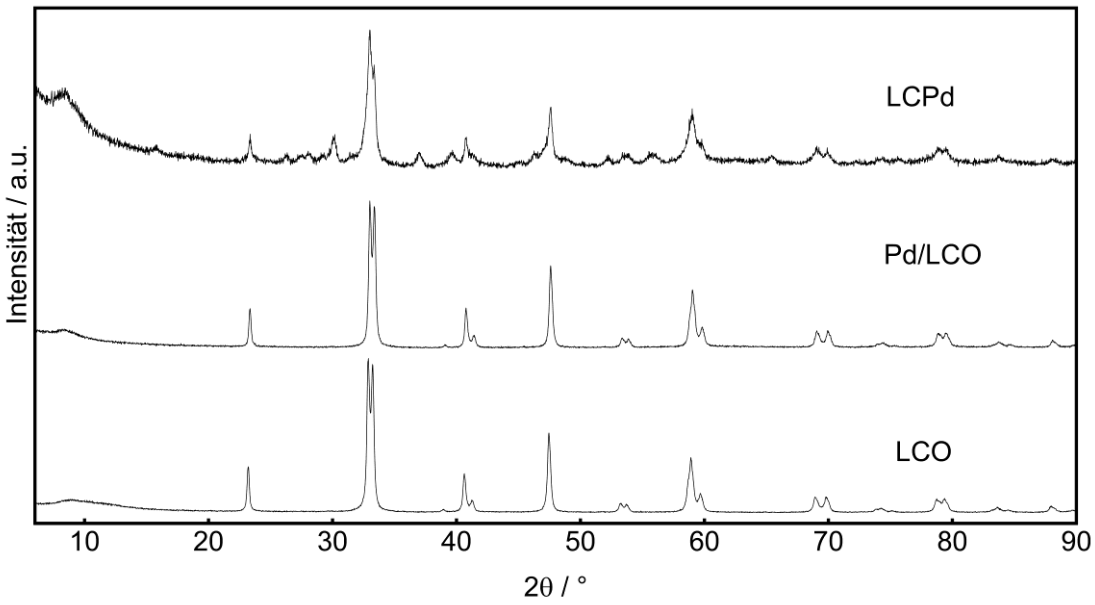

Abbildung 8: XRD-Diffraktogramme von LCO, LCPd und Pd/LCO im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit von 0,900 s.

ICP-Untersuchungen (vgl. Tabelle 4) zeigen für die Proben eine hohe Übereinstimmung mit den Zielwerten für den Pd-Gehalt. Auch wenn daraus nicht auf eine phasenreine Synthese geschlossen werden kann, ermöglicht die vergleichbare Pd-Konzentration dennoch eine bessere Vergleichbarkeit der Materialien in den katalytischen Tests.

Tabelle 4: Theoretischer ($Gehalt_{theo.}$) und per ICP bestimmter Gehalt ($Gehalt_{ICP}$) an Co und Pd in Pd-dotierten Proben.

Material	Co-$Gehalt_{ICP}$ / Gew.-%	Pd-$Gehalt_{ICP}$ / Gew.-%	Co-$Gehalt_{theo.}$ / Gew.-%	Pd-$Gehalt_{theo.}$ / Gew.-%
Pd/LCO	-	0,04	-	0,04
LCPd	27,27	0,03	23,95	0,04

Durch die XRD- und ICP-Ergebnisse ist eine Einschätzung der Struktur und Phasenreinheit der Proben *post*-Synthese möglich. Für eine bessere Einschätzung der Materialien und möglicher Dynamiken in der Struktur durch Reaktions- bzw. Vorbehandlungsbedingungen wird im nächsten Schritt das Reduktionsverhalten untersucht. Ein Verständnis des

Reduktionsverhaltens und der Stabilität der Materialien unter reduktiven Bedingungen hilft bei der Wahl der Vorbehandlungsbedingungen. Auch die Bewertung des Verhaltens in Reaktionen, wie dem H_2-D_2 Austausch oder der NO-Reduktion mit H_2 wird dadurch erleichtert, da dort ebenfalls unter reduktiven Bedingungen gearbeitet wird und H_2 eine elementare Rolle spielt.

3.1.2.2 Reduktionsverhalten

Die Materialien wurden im Hinblick auf ihr Reduktionsverhalten mit H_2-TPR mit einem 5 % H_2 in Ar Strom von Raumtemperatur (RT) bis 800 °C (vgl. Abbildung 9: H_2-TPR Profile von LCO, LCA-28, LCA-46, LCA-64, LCA-82, LCN-82, LCN-28, LCZ-82, LCZ-28, LCPd und Pd/LCO im Temperaturbereich von RT bis 800 °C.) untersucht. Es wurde hierbei eine Normalisierung der Intensität auf die ersten 20 Datenpunkte durchgeführt.

In Abbildung 9 sind für LCO zwei Peaks zu erkennen, wobei der erste breitere Peak, der Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} zugeschrieben werden kann. Hierbei handelt es sich um eine reversible Reduktion bei der Sauerstoff aus dem Material entweicht.[68] Bei dem zweiten Peak (630 °C) handelt es sich vermutlich um die direkte Reduktion von Co^{2+} zu elementarem Co, was einhergeht mit der Zerstörung der Perovskitstruktur (irreversible Reduktion).[68]

Bei einem Vergleich der Positionen/Temperaturen der irreversiblen Reduktionspeaks zwischen den verschiedenen Materialien zeigt sich, dass die Dotierung mit Al zu einer Verschiebung zu höheren Temperaturen führt und die Peaks zum Teil außerhalb der gemessenen Temperaturen von 800 °C liegen. Dieser zweite Peak stellt im Grunde einen Indikator für die Stabilität des Perovskit-Materials dar und somit erhöht Al die Reduktionsstabilität des Perovskiten. Bereits bei 20 % Dotierung von Al (LCA-82) ist ein deutlicher Effekt zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass mit steigender Substituierung dieser Effekt stärker wird, was aber aufgrund der Daten nicht eindeutig bewiesen werden kann, da bei den meisten LCA-Proben der zweite Reduktionspeak außerhalb des bis 800 °C gemessenen Bereichs liegt.

Ähnliche Effekte können auch für die LCN- und LCZ-Proben beobachtet werden, wobei hier die Verschiebung des zweiten Reduktionspeaks deutlich geringer ausfällt als im Falle der Al-Substituierung. Die größte Verschiebung wurde für LCN-28 bei 680 °C aufgezeichnet. Allgemein kann innerhalb der LCN- und LCZ-Proben eine Verschiebung des Peaks zu höheren Temperaturen mit steigender Dotierung beobachtet werden.

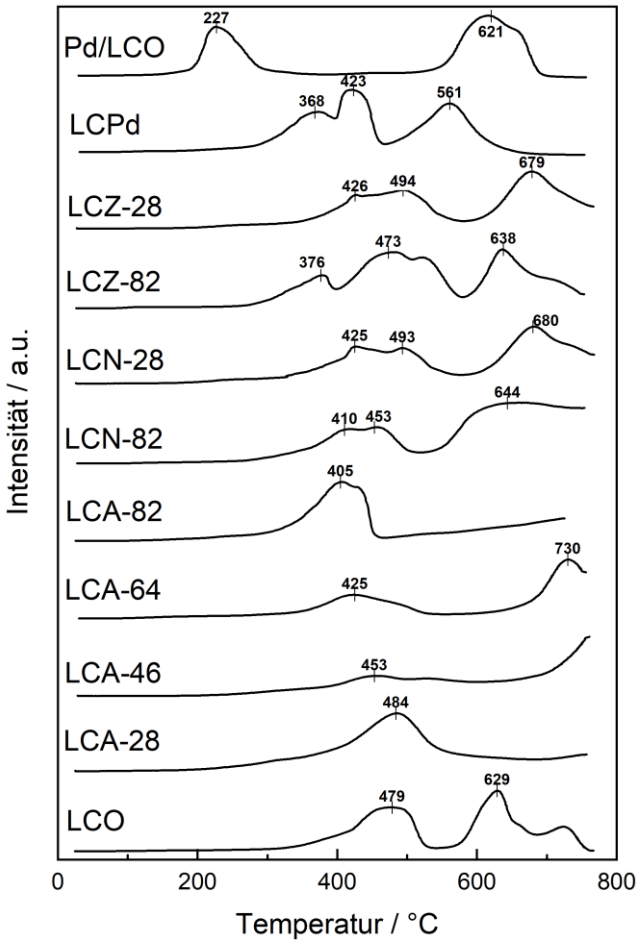

Abbildung 9: H_2-TPR Profile von LCO, LCA-28, LCA-46, LCA-64, LCA-82, LCN-82, LCN-28, LCZ-82, LCZ-28, LCPd und Pd/LCO im Temperaturbereich von RT bis 800 °C.

Die ersten Reduktionspeaks können dagegen meist als ein grober Indikator für die Reduktionsaktivität des Materials gewertet werden. Für die LCA-Proben ist dabei, mit Ausnahme von LCA-28, eine Verschiebung zu geringeren Temperaturen zu erkennen, was auf einen Anstieg in der Reduktionsaktivität schließen lässt. Die Ni-, Zn- und Pd-enthaltenden Proben dagegen zeigen ein komplexeres Verhalten mit zusätzlichen Schultern oder Peaks. Dies deutet auf ein sehr komplexes Reduktionsverhalten der Materialien hin, bestimmt durch die Dotiermetalle und bei einigen Proben möglicherweise das Vorliegen von Nebenphasen. Eine genaue Analyse der H_2-TPR Profile liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Lediglich im Falle von Pd/LCO wird das Reduktionsverhalten näher analysiert, da der erste Peak, im Vergleich zu LCO zu deutlich geringeren Temperaturen (227 °C) verschoben ist. Es

zeigt sich der irreversible Reduktionspeak bei 621 °C, was ähnlich zu dem von LCO (629 °C) ist. Dies ist ein weiterer Indikator dafür, dass Pd lediglich auf der Perovskitoberfläche aufgebracht wurde und nicht in die Struktur eingebunden wurde.

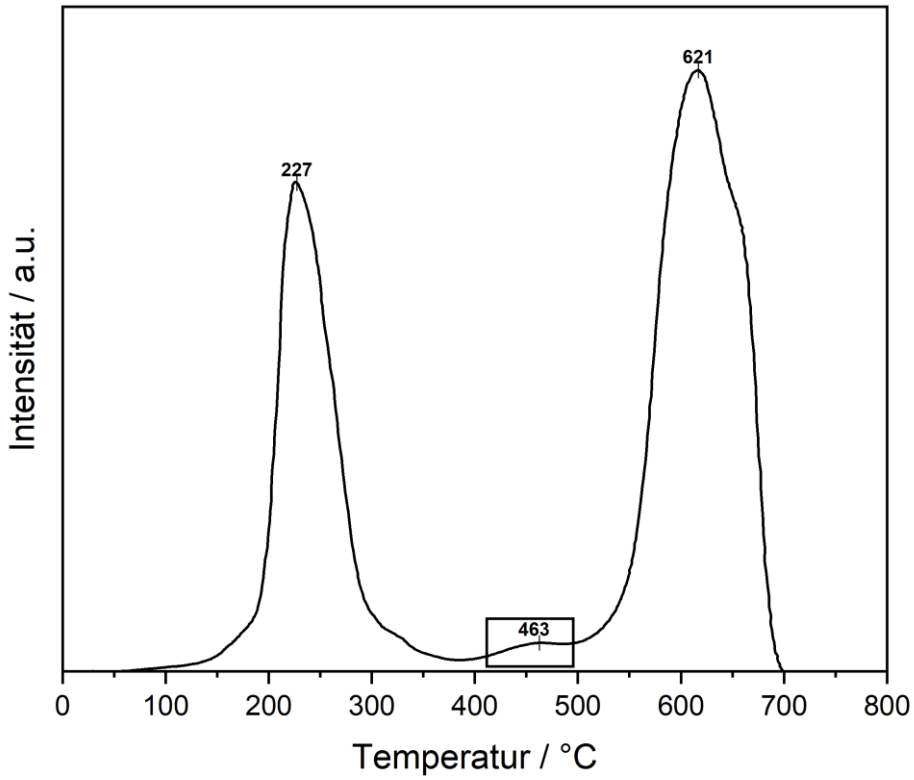

Abbildung 10: H_2-TPR Profil von Pd/LCO im Temperaturbereich von RT bis 800 °C.

Bei genauerer Betrachtung des H_2-TPR Profils von Pd/LCO (vgl. Abbildung 10: H_2-TPR Profil von Pd/LCO) fällt ein Peak mit geringer Intensität bei 463 °C zwischen den Hauptpeaks bei 227 und 621 °C auf, welcher der Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} zugeschrieben werden kann. Da kein Einbau von Pd in die Perovskitstruktur zu erkennen ist, ist ein Auftreten dieses Peaks bei dieser Temperatur erwartbar, wenn auch die geringe Intensität im Vergleich zu dem korrespondierenden Peak bei LCO auffällt. Der erste Hauptpeak von Pd/LCO liegt bei 227 °C und ist einer Reduktion von Pd-Ionen zu elementarem Pd zuzurechnen, wobei jedoch ein Co-Anteil nicht auszuschließen ist. Dies wird untermauert durch das Fehlen von negativen Intensitätswerten im Temperaturbereich unter 100 °C, was ein Zeichen für eine initiale Präsenz von Pd^0-Spezies wäre.[135] Möglicherweise kommt es zu Pd H_2-Spillover, was die Reduktion von Co vereinfacht, und die Temperatur herabsetzt. Dies kann die verhältnismäßig geringe Höhe des Peakes bei 463 °C im Vergleich zu LCO erklären.[27,135–137]

Im Vergleich dazu kann im Falle von LCPd eine Verschiebung des zweiten Reduktionspeaks Peaks zu geringeren Temperaturen (591 °C) beobachtet werden, was dafürspricht, dass Pd in einer gewissen Form in die Perovskitstruktur eingebaut wurde. Auch hier ist eine H_2-Spillover Wirkung von Pd wahrscheinlich.

3.1.3 Aktivierung von Wasserstoff im H_2-D_2 Austausch

Die in dieser Arbeit hergestellten Perovskite wurden durch die H_2-D_2-Austauschreaktion untersucht, um Erkenntnisse über ihre allgemeine Aktivität in wasserstoffbeteiligten Reaktionen sowie ihre Fähigkeit zur Wasserstoffaktivierung zu gewinnen. Dabei wird ein Gasgemisch aus 2 % D_2, 2 % H_2 und 96 % Ar über das Material geleitet, und die Bildung von HD wird während verschiedener Temperaturprogramme sowohl quantitativ als auch qualitativ untersucht. Alle Materialien werden sowohl nach einer nicht-reduktiven als auch einer reduktiven Vorbehandlung analysiert. Die Vorbehandlungen unterscheiden sich vor allem in den Temperaturen (nicht-reduktiv: 50 °C, reduktiv: 450 °C) und der Gasstromzusammensetzung (nicht-reduktiv: 100 % Ar, reduktiv: 98 % Ar, 2 % H_2).

Aufgrund der HD-Bildung aus H_2 und D_2 ohne Katalysator (Grundumsatz) durch dem Schwab Mechanismus (siehe Kapitel 1.3) und zum Ausgleich von Fluktuationen von Grundumsatz und den Gasströmen wird eine Normalisierung und Korrektur des HD-Signals separat, basierend auf den H_2- und D_2-Umsatzraten, durchgeführt. Dadurch werden pro Messung zwei Kurven erhalten (normalisiertes HD-Signal basierend auf H_2- oder D_2-Grundumsatz). Je näher sich diese annähern, desto geringer sind die Schwankungen und Unterschiede zwischen den Eingangsströmen bzw. Grundumsätzen. Dies gewährleistet eine quantifizierbare Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Messungen, vor allem bei höheren HD-Bildungsraten. Die Region von Inaktivität eines Katalysators im H_2-D_2 Austausch liegt aufgrund dieser Normalisierung und Korrektur im Bereich eines normalisierten HD-Signals von 0,25 – 1,5. Zu erwähnen ist auch die maximale Umsatzrate an H_2 und D_2 von 50 % aufgrund der Gleichgewichtsreaktion und des Rekombinierens von HD bei angenommener gleicher Konzentration von H_2 und D_2 im Eingangsstrom. Diese maximale Bildungsrate ist im Bereich eines normalisierten HD-Signals zwischen 4 – 8 zu finden. Weitere Details zu den Messungen und der Auswertung sind Kapitel 5.4.1 aufgeführt.

3.1.3.1 H_2-D_2 Austausch nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung

In Abbildung 11 sind die normalisierten HD-Signale von LCO und der LCA-Proben gezeigt.

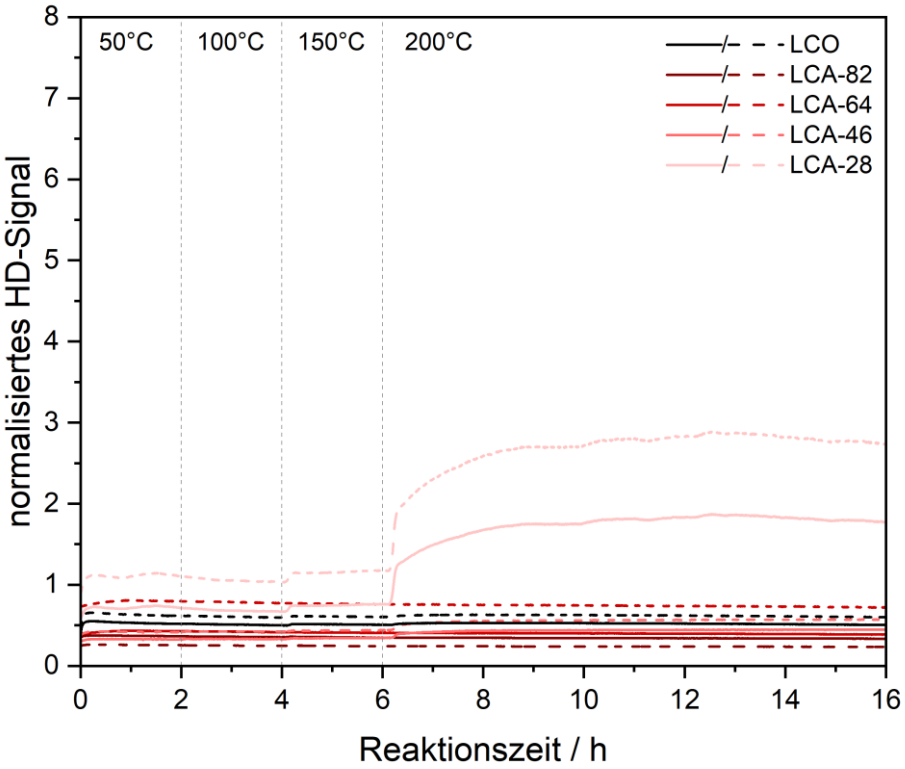

Abbildung 11: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von LCO, LCA-82, LCA-64, LCA-46 und LCA-28 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 70000 - 120000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Das undotierte Material LCO ist über den gesamten gemessenen Bereich inaktiv bzw. zeigt ein HD-Signal im Bereich der angenommenen Inaktivität (0 – 1,5). Mit Ausnahme von LCA-28, dem höchst dotierten LCA-Material, zeigen alle anderen Proben ebenfalls keine bzw. keine signifikante zusätzliche HD-Bildung und sind somit als inaktiv anzusehen. LCA-28 zeigt eine signifikante Aktivierung erst bei 200 °C, wobei HD-Signale zwischen 1,5 und 3 erreicht werden. Basierend auf diesen Ergebnissen kann kein exakter Trend und Zusammenhang zwischen Al-Dotiergrad und Wasserstoffaktivierung hergestellt werden. Die aus der TPR gewonnenen Informationen über die Redox-Eigenschaften scheinen nicht in direkter Korrelation mit der Wasserstoffaktivierung im H_2-D_2 Austausch zu stehen. Zu beachten ist aber die geringe

Temperatur von 200 °C, die während der H_2-D_2 Experimente untersucht wurde, und bei welcher die Reduktion der Perovskite in der TPR frühstens gemessen wurde. Aufgrund dessen wird im späteren Teil von einer reduktiven Vorbehandlung Gebrauch gemacht.

In Abbildung 12 sind die normalisierten HD-Signale für die LCN- und LCZ-Proben dargestellt.

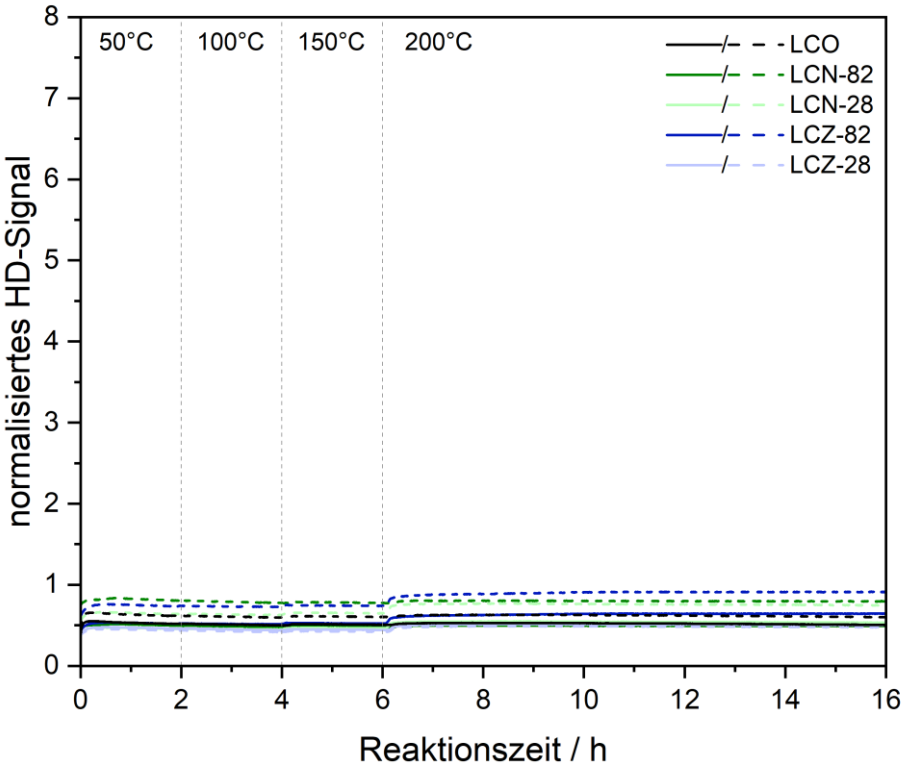

Abbildung 12: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von LCO, LCN-82, LCN-28, LCZ-82 und LCZ-28 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 80000 - 160000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2h.

Im Vergleich zu den LCA-Proben zeigen diese Materialien ebenfalls keine signifikante Aktivität und zusätzliche HD-Bildung über den gesamten Reaktionsbereich. Dies zeigt erneut, dass die Aktivität im H_2-D_2 Austausch eines Materials nicht direkt durch das Verhalten in einer H_2-TPR, trotz vergleichbarer Bedingungen, vorausgesagt werden kann.

In Abbildung 13 sind die HD-Signale für die Pd-enthaltenden Proben gezeigt.

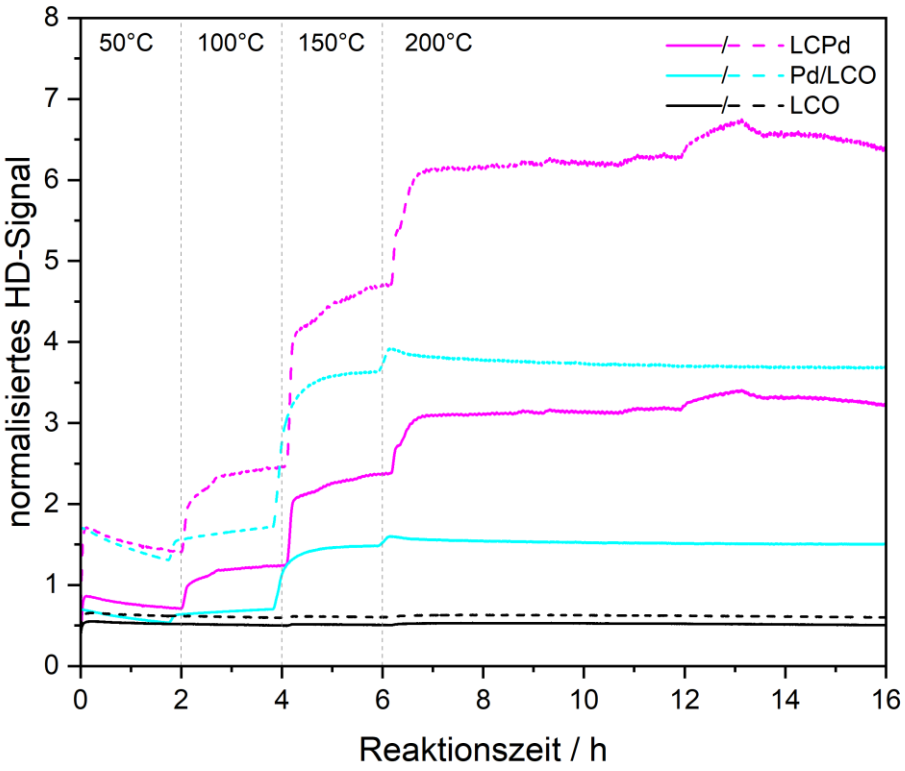

Abbildung 13: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von LCO, LCPd und Pd/LCO im H_2-D_2 nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 70000 - 160000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Beide Materialien zeigen eine deutlich höhere Aktivität im Vergleich zu allen anderen Perovskit-Proben. Das Signal beider Proben bei 50 °C befindet sich zwar noch im Bereich der angenommenen Inaktivität (ca. 0,5 – 1,5), aber aus qualitativer Sicht kann eine leichte Aktivität angenommen werden. Dies basiert darauf, dass in beiden Fällen die Signale nicht konstante Werte in diesem Bereich zeigen, sondern nach einem kurzen initialen Anstieg langsam abfallen. Basierend auf den Erfahrungen mit dieser Reaktion deutet dies auf eine geringe Aktivität, statt auf eine komplette Inaktivität hin. Eine solche äußert sich zumeist in einem konstanteren Signal in der Inaktivitätsregion (siehe LCO). Spätestens ab 100 °C aktivieren beide Proben, wobei LCPd leicht aktiver ist mit einem Signal von 1 – 2,5 im Vergleich zu 0,5 – 1,5 für Pd/LCO. Bei 200 °C erreichen beide Materialien ihren Maximalwert zwischen 1,5 und 3,5 im Falle von Pd/LCO und zwischen 3 und 6 für LCPd. Trotz der hohen Schwankung zwischen dem

auf H_2- und D_2-basierenden Signal ist bei beiden von einer gesteigerten zusätzlichen HD-Bildung auszugehen, wobei im Falle von LCPd eine nahezu maximale HD-Bildung anzunehmen ist. Die vergleichsweise hohe Aktivität dieser Proben ist erwartbar, da Pd, vor allem in NP-Form und in metallischer Form (Pd^0), bekannt für seine geringe Adsorptionsbarriere zur Aktivierung von H_2 ist, auch bei sehr geringen Konzentrationen von Pd.[19] Trotz des beinahe identischen Pd-Gehaltes von LCPd und Pd/LCO unterscheiden sich die Proben dennoch deutlich in ihrem HD-Bildungsverhalten. Aufgrund der vorliegenden XRD-Ergebnisse kann von unterschiedlichen Pd-Spezies zwischen den Proben ausgegangen werden. Im Falle von LCPd könnte das Pd im Perovskit oder in anderen Nebenphasen vorliegen. Alternativ könnte für sowohl LCPd als auch Pd/LCO ein Agglomerieren von Pd-Spezies zu Pd-NP vorliegen. Pd neigt unter H_2-Atmosphäre und steigenden Temperaturen zum Agglomerieren, was mit einer erhöhten HD-Bildung einhergeht.[19] Insbesondere im Falle von Pd/LCO scheint dies der Fall zu sein, da das Material bei 50 und 100 °C nur eine leichte Aktivität zeigt und diese bei Temperaturerhöhung sprungartig ansteigt, was in Übereinstimmung mit bisherigen Studien zu Pd im HD-Austausch ist.[103] Da die Reaktions- bzw. Vorbehandlungstemperaturen für diese Messreihe außerhalb des Temperaturbereiches der Reduktionspeaks liegen, welche in der H_2-TPR untersucht wurden, wird im Folgenden eine Messreihe mit einer reduktiven Vorbehandlung bei höheren Temperaturen durchgeführt.

3.1.3.2 H_2-D_2 Austausch nach einer reduktiven Vorbehandlung

Alle Perovskit-Materialien wurden zusätzlich nach einer reduktiven Vorbehandlung (Details siehe Kapitel 5.4.1) im H_2-D_2 Austausch untersucht. Die Reduktionstemperatur (450 °C) wurde hierbei basierend auf den H_2-TPR Ergebnissen und dem ersten Reduktionspeak von LCO gewählt. Der Vergleichbarkeit halber wurde für andere Materialien diese nicht verändert, wobei in Zukunft ein Ansatz von materialabhängigen, individuellen Reduktionstemperaturen möglich ist.

Abbildung 14 zeigt die HD-Signale für LCA-Materialien und LCO. Das undotierte Material LCO zeigt hierbei die höchste Aktivität mit einem Anstieg des HD-Signals ab 200 °C bis auf ein normalisiertes HD-Signal von ca. 2,5. Bei tieferen Temperaturen zeigt sich keine zusätzliche HD-Bildung, was ebenfalls auf alle LCA-Proben zutrifft. LCA-82 zeigt sich über den ganzen Bereich inaktiv und ist auch nach einer reduktiven Vorbehandlung nicht aktiv gegenüber der Wasserstoffaktivierung.

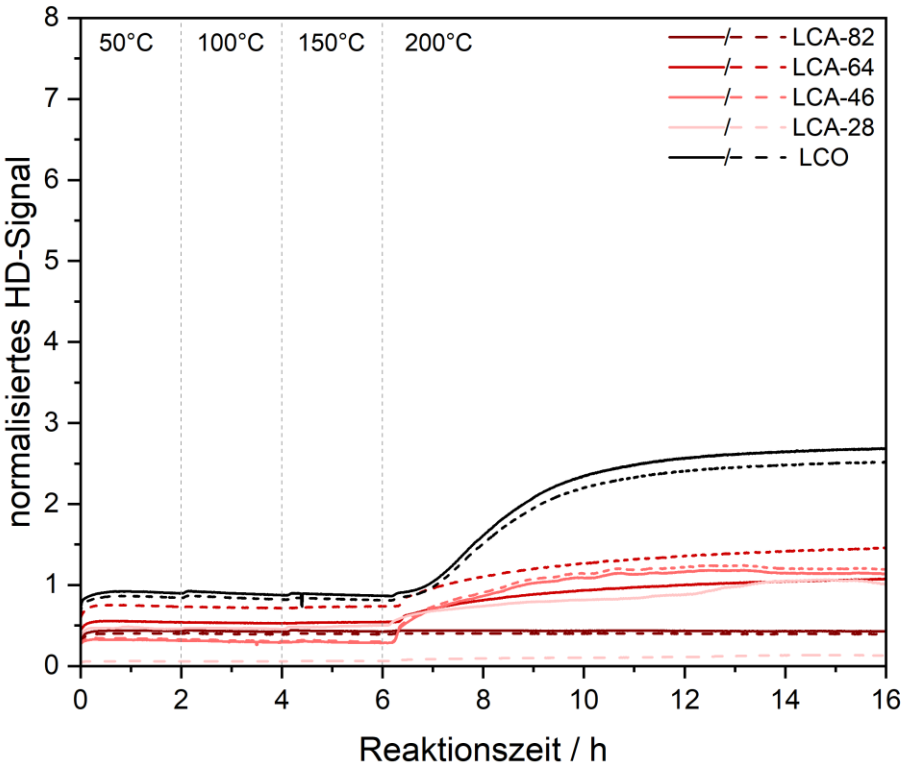

Abbildung 14: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von LCO, LCA-82, LCA-64, LCA-46 und LCA-28 im H_2-D_2 Austausch nach reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 70000 - 120000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

Die drei höher dotierten LCA-Proben dagegen zeigen eine leichte Aktivierung ab 200 °C. Obwohl die HD-Signale nach wie vor im Bereich für Inaktivität liegen, kann aus dem qualitativen Verlauf der Proben eine geringe Aktivität geschlussfolgert werden aufgrund des kontinuierlichen Anstiegs des Signals. Dabei scheinen LCA-64 und LCA-46 leicht aktiver zu sein als LCA-28, was möglicherweise auf ein Volcano-Plot ähnliches Verhalten hinweist. Jedoch ist aufgrund der geringen Aktivität eine genaue Aussage schwierig. Interessant ist auch der Unterschied zu den LCA-Proben nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung, bei welcher LCA-28 als einzige Probe aktiv ist. Mögliche Gründe hierfür sind Veränderungen in der räumlichen bzw. elektronischen Struktur der Materialien basierend auf entweder der reduktiven oder nicht-reduktiven Vorbehandlung. Für ausgewählte Materialien wird dies in Kapitel 3.1.3.3 näher erläutert.

Weiterhin wurden die LCN- und LCZ-Proben nach einer reduktiven Vorbehandlung im H_2-D_2 Austausch untersucht (vgl. Abbildung 15).

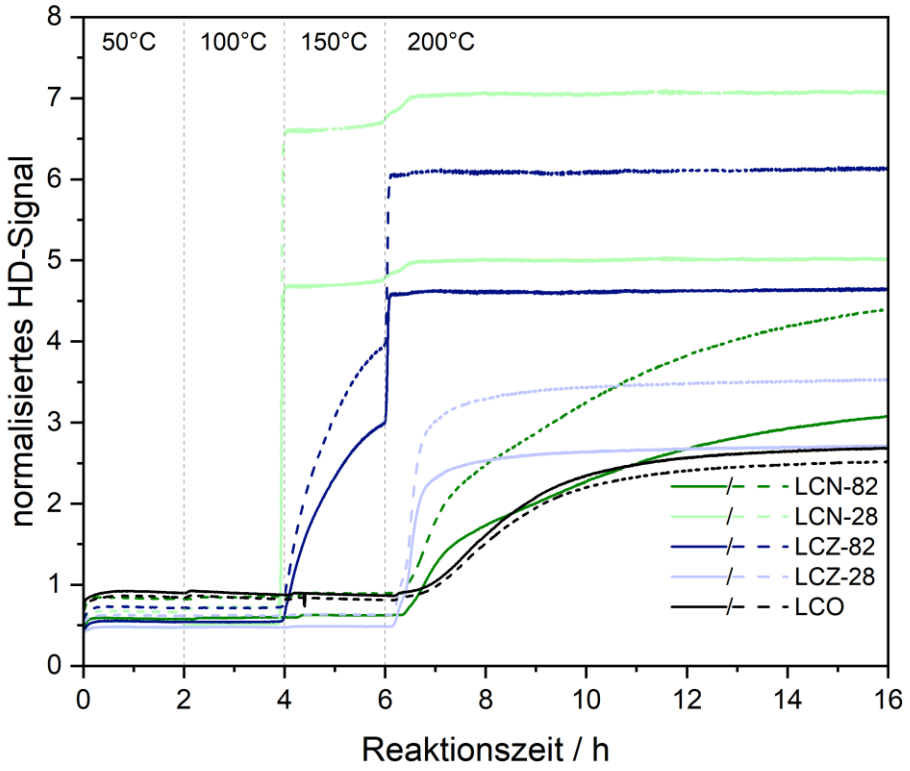

Abbildung 15: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von LCO, LCN-82, LCN-28, LCZ-82 and LCZ-28 im H_2-D_2 Austausch nach reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 70000 - 160000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

Hierbei sind deutliche Unterschiede in Folge der Vorbehandlung zu beobachten. Im Falle von LCZ-82 zeigt sich eine Aktivität ab 150 °C bis zu einem HD-Signal von 3 - 4, wobei sich das Signal nicht innerhalb der 2 h stabilisiert, was erst bei 200 °C zwischen 4,5 und 6 zu beobachten ist. LCZ-28 dagegen zeigt eine verringerte HD-Bildung mit einer Aktivierung bei 200 °C und Maximalwerten von 2,5 – 3,5. Da hier, im Gegensatz zu den LCA-Proben, Materialien mit Dotiergraden zwischen 20 und 80 % fehlen, lässt sich nicht eindeutig feststellen, ob LCZ-82 der optimale Dotiergrad in Bezug auf die Wasserstoffaktivität ist. Die bisherigen Ergebnisse zeigen jedoch, dass Zn einen deutlich anderen Einfluss auf die Wasserstoffaktivität der Perovskite hat als Al. Weitere Experimente wären notwendig, um diesen Unterschied genauer zu

untersuchen. Zukünftige Tests sind vermutlich auch notwendig für LCN-Proben, da hier ebenfalls nur 20 und 80 % dotierte Proben gemessen wurden. Im Vergleich zu den LCZ-Materialien zeigt hier die stärker dotierte Probe (LCN-28) die höhere Aktivität. LCN-28 aktiviert abrupt ab 150 °C und erreicht ein HD-Signal zwischen 4,5 - 6,5, das ab 200 °C leicht auf 5 bis 7 ansteigt und sich anschließend stabilisiert. Hingegen dazu aktiviert LCN-82 erst ab 200 °C und erreicht einen Maximalwert zwischen ca. 2,5 - 4,5, wobei keine Stabilisierung des Signals erreicht wird. Diese Ergebnisse verdeutlichen erneut den signifikanten Einfluss des Dotiermetalls auf die Performance des Perovskits. Die Ursachen hierfür sind vielfältig und werden im nächsten Kapitel am Beispiel von LCN-82 näher erläutert.

Abbildung 16 zeigt die normalisierten HD-Signale von LCPd und Pd/LCO. Im Falle von Pd/LCO kann eine deutliche Steigerung der Aktivität im Vergleich zu den Proben nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung beobachtet werden. Das Material ist ab 150 °C über den Bereich der angenommenen Aktivität hinaus aktiv mit Signalen zwischen 1,5 und 2 und erreicht schließlich bei 200 °C die angenommene, maximale HD-Bildung mit Signalen zwischen 4 – 6. Wie bereits vermutet kann diese Aktivitätssteigerung durch die Bildung von Pd-NP durch die Pd-Agglomeration während der reduktiven Vorbehandlung erklärt werden.

LCPd zeigt sich erneut aktiver, da es bereits ab 100 °C zusätzliches HD bildet, dann erneut bei 150 °C die Aktivität steigert und sich schließlich bei 200 °C bei Werten zwischen 4 – 6,5 stabilisiert. Im Gegensatz zu Pd/LCO kann für LCPd keine eindeutige Aussage zu den Unterschieden in der Aktivität getroffen werden, da, wie TPR und XRD zeigen, möglicherweise ein komplexes Gemisch aus Pd-haltigen Phasen vorliegt. Es ist jedoch zu vermuten, dass es auch hier zu einer gewissen Form des Agglomerierens von reduzierten Pd-Spezies kommt, welche aktiv gegenüber H_2 sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die meisten Perovskit-Proben einen deutlichen Unterschied in ihrem H_2-D_2 Austauschverhalten, abhängig von den Vorbehandlungsbedingungen, zeigen. Für Proben mit Pd liegt die Annahme nahe, dass vor allem Pd verantwortlich für die Aktivität ist, aber insbesondere die Änderungen bei purem LCO, LCN und LCZ werfen Fragen auf, was die Gründe für eine solche Änderung sind. Die Methode zeigt sich als äußerst sensitiv gegenüber katalytischer Aktivität bzw. Inaktivität.

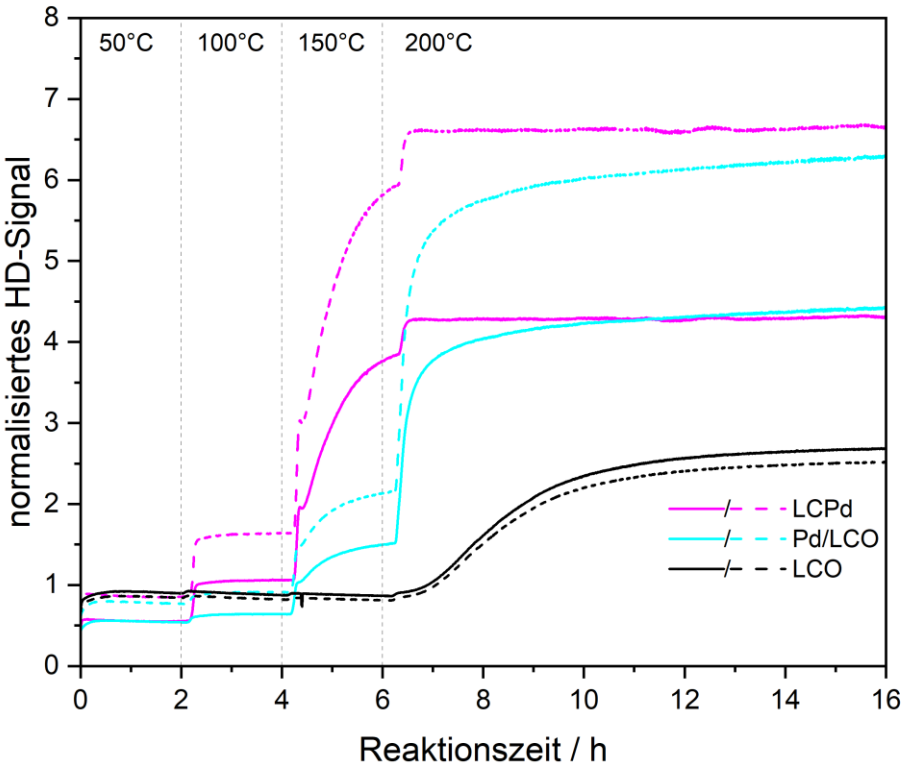

Abbildung 16: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von LCO, LCPd und Pd/LCO im H_2-D_2 Austausch nach reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar. GHSV = 80000 - 120000 h^{-1}; Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

Dennoch lässt sich allein anhand dieses Verfahrens nicht eindeutig bestimmen, welche Spezies in den untersuchten Perovskiten aktiv ist. Im Hinblick auf das Reduktionsverhalten der Materialien (siehe Kapitel 3.1.2.2) liegen die Temperaturen der reduktiven Vorbehandlung in einem Bereich, in dem die Perovskitstruktur nicht irreversibel zerstört wird, aber bereits erste Reduktionsprozesse bestimmter Spezies stattfinden können. Ob die beobachteten Veränderungen in der Reaktivität im H_2-D_2-Austausch ausschließlich auf elektronische Modifikationen durch die Reduktion zurückzuführen sind oder ob eventuell durch die Vorbehandlung doch tiefergehende strukturelle Änderungen vorgenommen werden, muss untersucht werden. Dazu wird im folgenden Kapitel ein Ansatz anhand von LCO und LCN-82 als Beispielmaterialien vorgestellt.

3.1.3.3 LCO und LCN-82 – Phasenvergleich nach H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver und reduktiver Vorbehandlung

In diesem Abschnitt wird ein Ansatz zur Erklärung der Unterschiede zwischen Materialien und ihrem Verhalten im H_2-D_2 Austausch nach den verschiedenen Vorbehandlungen vorgestellt. Hierzu werden im Detail die XRD-Ergebnisse von LCO und LCN-82 zum einen unbehandelt, nach einem H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung und nach einem H_2-D_2 Austausch nach reduktiver Vorbehandlung betrachtet.

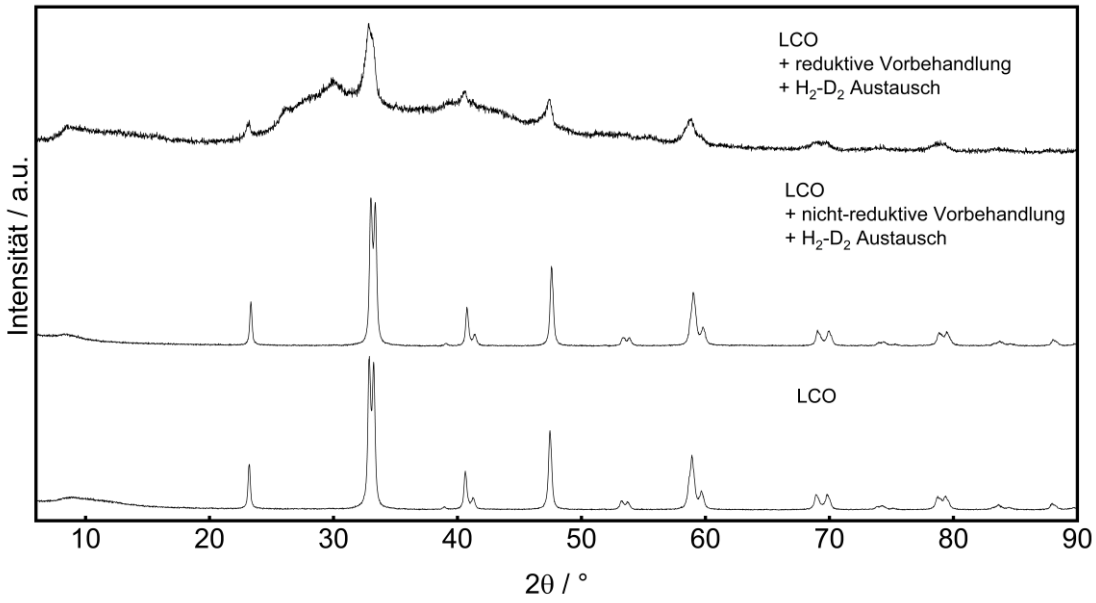

Abbildung 17: XRD-Diffraktogramm von LCO unbehandelt, LCO nach nicht-reduktiver Vorbehandlung mit anschließendem H_2-D_2 Austausch und LCO nach reduktiver Vorbehandlung mit anschließendem H_2-D_2 Austausch im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit: 0,900 s. Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 80000 - 120000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

Aus Abbildung 17 wird ersichtlich, dass im Falle von LCO es zu keiner signifikanten Veränderung des Materials nach einem H_2-D_2 Austausch mit nicht-reduktiver Vorbehandlung gekommen ist. Dies deutet darauf hin, dass der unbehandelte Perovskit, also die höher oxidierten Spezies von La und Co, nicht aktiv gegenüber H_2 zu sein scheinen. Jedoch ist ein deutlicher Unterschied zu dem Diffraktogramm nach einer reduktiven Vorbehandlung, gefolgt von einer Austauschreaktion, zu sehen. Zum einen ist eine deutlich amorphere Probe zu erkennen und

das Auftreten von Nebenreflexen zum Perovskiten. Es kann nicht eindeutig ausgeschlossen werden, dass neben der Phasenänderung auch elektronische Änderungen, vor allem im Co (z.B. Co^{3+} zu Co^{2+}), die Aktivität im H_2-D_2 Austausch (vgl. Kapitel 3.1.3.2) beeinflussen. Jedoch liegt die Vermutung nahe, dass die zusätzlichen Nebenphasen einen Haupteinfluss auf die Aktivitätsänderung haben. Bisherige Erfahrungen zeigen, dass oft metallische Spezies, wie beispielsweise Pd^0, sehr aktiv gegenüber Wasserstoff sind, was die Vermutung nahelegt, dass auch in diesem Fall vor allem durch die reduktive Vorbehandlung erzeugtes metallisches Co aktiv im H_2-D_2 ist, wenn auch nicht im gleichen Maße wie Pd-enthaltende Materialien.[19,103]

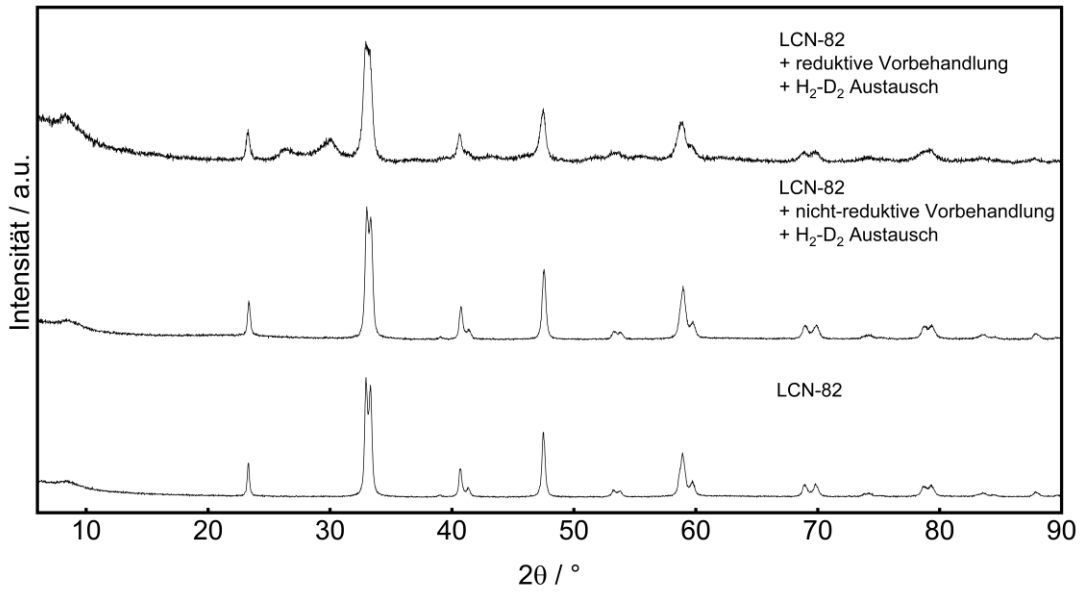

Abbildung 18: XRD-Diffraktogramm von LCN-82 unbehandelt, LCN-82 nach nicht-reduktiver Vorbehandlung mit anschließendem H_2-D_2 Austausch und LCN-82 nach reduktiver Vorbehandlung mit anschließendem H_2-D_2 Austausch im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit: 0,900 s. Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 80000 - 160000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2h. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1h.

Für LCN-82 (vgl. Abbildung 18) zeigen sich keine signifikante Veränderung im XRD-Diffraktogramm für die unbehandelte Probe und die nach einer nicht reduktiven Vorbehandlung mit anschließendem H_2-D_2 Austausch. Erneut stimmt der Erhalt der Perovskitstruktur mit ausbleibender HD-Aktivität überein. Das XRD-Diffraktogramm nach einer

reduktiven Vorbehandlung mit anschließendem H_2-D_2 Austausch zeigt indessen erneut das Auftreten von Nebenphasen, welche als Grund für die HD-Aktivität gesehen werden können. Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass vor allem metallische Ni- und/oder Co-Spezies H_2 aktivieren. Weitere Untersuchungen in diesem Feld sind nötig, um diese Thesen zu belegen.

3.1.4 Katalytische Anwendung: NO-Reduktion mit Wasserstoff

Teil des Konzeptes des H_2-D_2 Austausches ist mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse und Trends zur Wasserstoffaktivität einen Transfer zu anderen H_2 involvierten Reaktionen zu tätigen und basierend auf den Erkenntnissen gezielt Materialien zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit zählt insbesondere die H_2 induzierte NO-Reduktion zu den weiterführenden Reaktionen, auch im Hinblick zu Reaktionen wie der H_2-SCR. Es wird dabei angestrebt Katalysatoren zu finden, die unter 200 °C NO in signifikantem Maße zu N_2 umsetzen.

3.1.4.1 H_2 induzierte NO-Reduktion nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung

Zunächst wird erneut LCO als undotiertes Referenzmaterial nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung in der NO-Reduktion untersucht (vgl. Abbildung 19).

Das LCO-Material zeigt eine geringe Aktivität mit einem NO-Umsatz von 11 % bei 300 °C und hoher N_2O Bildung. Im Allgemeinen wird in dieser Arbeit bei Ergebnissen zu NO-Reduktionen von der Angabe von Selektivitäten bei NO-Umsätzen unter 10 % abgesehen. Bei diesen geringen Umsätzen ist die Kalibrierung fehlerbehafteter und es kann zur Unter-/Überschätzung einiger Komponenten kommen. Dies gilt für alle folgenden Ergebnisse der NO-Reduktion.

Da LCO aber bereits im H_2-D_2 Austausch keine Wasserstoffaktivität bis 200 °C zeigt, ist hier erneut eine Inaktivität des Materials über fast den gesamten untersuchten Temperaturbereich erwartbar. Zusätzlich zu LCO wurde LCA-28 mit einer nicht reduktiven Vorbehandlung getestet, da dieses Material unter gleichen Vorbehandlungsbedingungen im H_2-D_2 Austausch von allen nicht-Edelmetall dotierten Materialien die höchste Aktivität zeigte. Das LCA-28 Material ist jedoch über den ganzen Reaktionsbereich bis 300 °C über inaktiv. Des Weiteren wurde LCPd als ein vielversprechendes Pd-haltiges Perovskit-Material in der NO-Reduktion nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung untersucht (vgl. Abbildung 20).

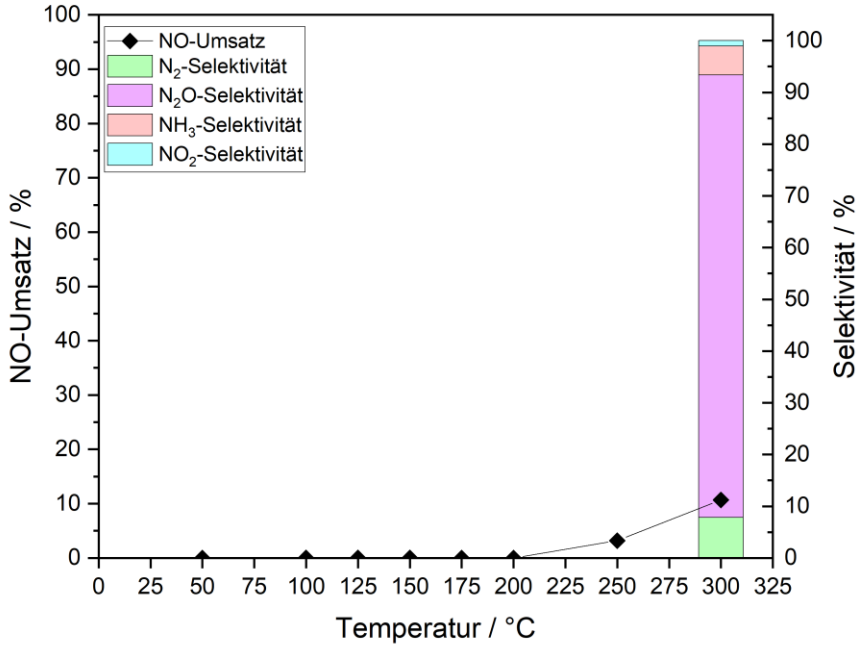

Abbildung 19: Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von LCO nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5 % NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 120000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Ähnlich wie im H_2-D_2 Austausch erweist sich auch hier LCPd als aktiver gegenüber den anderen getesteten Perovskit-Materialien, wobei erste signifikante Aktivitäten ab 250 °C erreicht werden mit einem NO-Umsatz von 22 %, welcher auf 62 % bei 300 °C steigt. Dabei wird N_2O vornehmlich gebildet, mit 80 und 64 % Selektivität. Es ist eine leicht steigende N_2-Selektivität mit steigender Temperatur auf 13 % zu sehen, was den Erwartungen und Beobachtungen dieser Reaktion in der Literatur entspricht.[41,138]

Basierend auf Literatur und weiteren Experimenten dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.3) ist die verhältnismäßig geringe Aktivität auch bei geringen Temperaturen von LCPd unerwartet, da Pd zu meist auch bei Temperaturen unter 200 °C Aktivität aufweist.[111,139] In diesem Fall kann dies durch den sehr geringen Pd-Gehalt von 0,03 % erklärt werden, was die Bildung von Pd-NP von kritischer Größe erschwert.

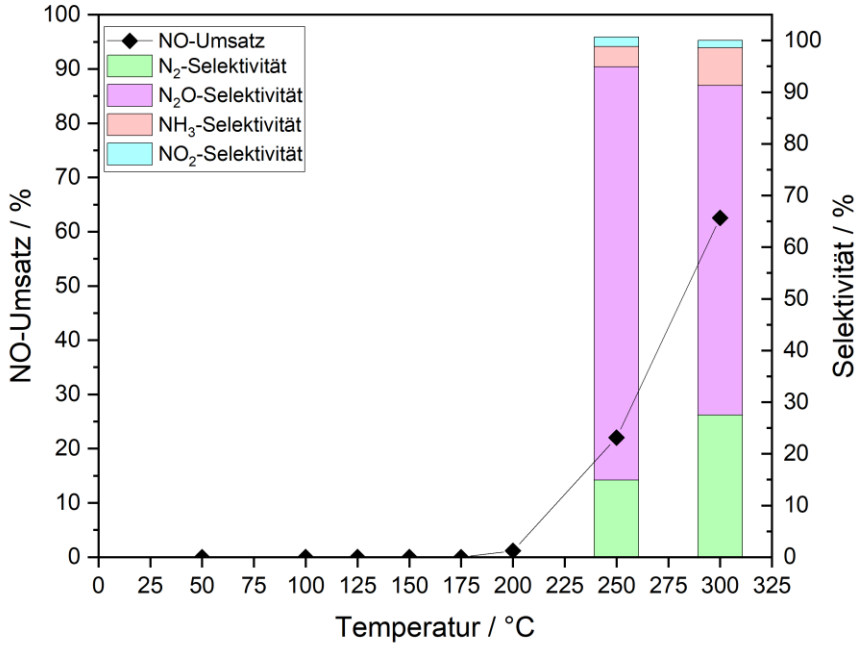

Abbildung 20: Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von LCPd nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5 % NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 160000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

3.1.4.2 H_2 induzierte NO-Reduktion nach einer reduktiven Vorbehandlung

Basierend auf den Erkenntnissen von Perovskit-Materialien im H_2-D_2 Austausch ist eine verbesserte Performance dieser Materialien in der NO-Reduktion nach einer reduktiven Vorbehandlung im Vergleich zu einer nicht-reduktiven Vorbehandlung erwartbar. In diesen Experimenten zeigen sich mehr Materialien empfindlicher gegenüber H_2, was von Vorteil in der H_2 induzierten NO-Reduktion sein kann.

Zunächst wurde zu Vergleichszwecken LCO untersucht (vgl. Abbildung 45, Kapitel 7.1, Anhang). Im Vergleich zu LCO nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung zeigt sich ein leichter Abfall im NO-Umsatz bei 300 °C mit 7 %. Die Ergebnisse für LCA-28 zeigen ein ähnliches Bild (vgl. Abbildung 46, Kapitel 7.1, Anhang) mit einem maximalen NO-Umsatz von 4 % bei 300 °C.

Des Weiteren wurden LCZ-82 und LCN-28 in der NO-Reduktion mit einer reduktiven Vorbehandlung untersucht, da sich diese Materialien im H_2-D_2 Austausch nach einer reduktiven Vorbehandlung am aktivsten erweisen. Dabei ist kein klarer Trend zwischen Aktivität im H_2-D_2 Austausch und der NO-Reduktion zu erkennen. LCN-28 zeigt lediglich einen NO-Umsatz von 4 % bei 300 °C (vgl. Abbildung 48, Kapitel 7.1, Anhang), wohingegen LCZ-82

mit einem maximalen Umsatz von 31 % bei 300 °C aktiver ist, wobei das Hauptprodukt N_2O (67 % Selektivität) ist (vgl. Abbildung 49, Kapitel 7.1, Anhang). Jedoch fällt gerade im Falle von LCN-28 die sehr hohe Raumgeschwindigkeit (gas hourly space velocity, GHSV) auf, was auf nicht optimiale Reaktionsbedingungen hinweist. Sodass möglicherweise eine höhere Katalysatormenge benötigt wird, um bei diesen Bedingungen katalytische Aktivität aufzuweisen

Ähnlich zu den Trends im H_2-D_2 Austausch zeigen sich erneut Pd-haltige Perovskit-Materialien am aktivsten in der NO-Reduktion. LCPd (vgl. Abbildung 21) setzt bereits kleine Mengen an NO ab 150 °C um (2 %) und steigert sich dann von 5 % bei 200 °C auf bis zu 60 % bei 300 °C. Jedoch bleibt N_2O das Hauptprodukt, wobei jedoch bei 300 °C eine deutliche Steigerung der N_2-Selektivität auf 46 % beobachtet werden kann. Ähnlich wie bei den Experimenten mit einer nicht-reduktiven Vorbehandlung kann davon ausgegangen werden, dass die Performance durch den sehr geringen Pd-Gehalt im Perovskit und die verwendete Katalysatormenge beeinträchtigt wird.

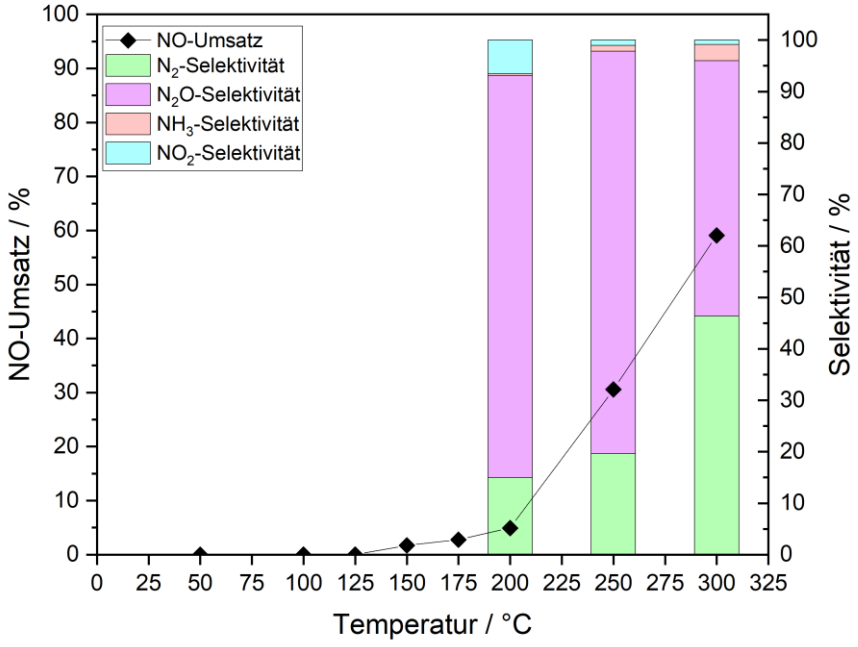

Abbildung 21 Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von LCPd nach reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5 % NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 160000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

Diese Ergebnisse in der NO-Reduktion zeigen deutlich, dass ein Transfer, der im H_2-D_2 Austausch gesammelten Informationen auf eine komplexere H_2-involvierte Reaktion nur bedingt möglich ist bzw. eventuell nur unter angepassten Bedingungen. Eine hohe Aktivität im H_2-D_2 Austausch geht nicht automatisch mit einer hohen Aktivität in der NO-Reduktion mit H_2 einher. An den Experimenten wird aber deutlich, dass ein höherer Grad der Optimierung der Prozessparameter (z.B. GHSV oder Edukt-Konzentrationen) im Falle der NO-Reduktion nötig ist. Aufgrund ihrer hohen Sensitivität auch gegenüber sehr geringen Katalysatormengen zeigt sich die H_2-D_2 Austauschmethode im Vergleich unabhängiger von solchen Prozessparametern.

3.1.5 Perovskite: Zwischenfazit und mögliche weitere Schritte

Die Herstellung der Perovskit-Materialien war für die meisten untersuchten Proben erfolgreich. Bei hohen Dotiergraden von Ni und Zn sowie beim Versuch der Inkorporierung von Pd in die Perovskitstruktur (LCPd) ist jedoch die Bildung von Nebenphasen wahrscheinlich.

Nichtsdestotrotz zeigt sich, dass der Einsatz von Dotierelementen wie Al, Ni, Zn oder Pd einen deutlichen Einfluss auf die Reduzierbarkeit und H_2-D_2 Austauschaktivität der Perovskite hat. Besonders Pd-, Zn- und Ni-haltige Materialien erscheinen vielversprechend. Es ist jedoch zu beachten, dass die katalytische Performance stark von der gewählten Vorbehandlung abhängt, die wiederum die Perovskitstruktur durch die Bildung von Nebenphasen beeinflussen kann. Insofern ist es fraglich, wie aktiv die reine Perovskitphase in H_2-basierten Reaktionen tatsächlich ist.

Ähnliche Perovskit-Materialien aus der Literatur zeigen mitunter Aktivität unter 300 °C und im Fall von Materialien mit Pd sogar unter 100 °C in der NO-Reduktion mit Wasserstoff.[81,82] Erste Versuche in dieser Arbeit, die aus dem H_2-D_2-Austausch identifizierten Trends auf komplexere Reaktionen wie die NO-Reduktion zu übertragen, erwiesen sich jedoch als unzureichend. Kein untersuchtes Material zeigte nennenswerte Aktivität unter 200 °C, und auch die N_2-Selektivitäten blieben hinter den Erwartungen zurück, insbesondere für Pd/LCO und LCPd im Vergleich zu Literaturwerten. Jedoch ist hier anzumerken, dass erhebliche Unterschiede in den Reaktionsparametern bestehen und ein vollumfänglicher Vergleich mit der Literatur damit nicht möglich ist. Weitere Experimente in Zukunft sind nötig, um sicherzugehen, dass die synthetisierten Materialien wirklich eine unzureichende Aktivität in der H_2 induzierten NO-Reduktion zeigen. Weitere Anpassungen umfassen Variationen in den Elementen der Perovskite, die Optimierung der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Katalysatormenge. Vor allem für die Pd-enthaltenden Materialien ist vermutlich der Pd-Gehalt zu niedrig mit 0,04 %, um einen ausreichend hohen positiven Effekt auf das restliche Katalysatormaterial zu haben. Diese Effekte umfassen vor allem Adsorption- und Spillover-Effekte, die die Bindung und Aktivierung der Reaktanden NO und H_2 an der Katalysatoroberfläche fördern können.[81,82]

3.2 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen

SCALMS stellen eine vielversprechende Klasse an Einzelatomkatalysatoren dar, welche besonders durch ihre Flüssigmetallkomponente auffallen. Diese Komponente kann dabei helfen, Katalysatoreigenschaften wie Resistenzen, zu verbessern, aber sie trägt auch zur Bildung der Einzelatomstruktur bei. Aufgrund der Neuartigkeit der Materialklasse fehlt noch ein tieferes Verständnis über diese Systeme, insbesondere in der Strukturaufklärung, für welche ein Ansatz in dieser Arbeit vorgestellt wird.

Teile des Inhaltes von Kapitel 3.2 Geträgerte katalytische-aktive Flüssigmetall-Legierungen ist dabei Gegenstand einer geplanten Publikation:

Felix Ott, Gunjana Yadav, Chalachew Mebrahtu, Julia Nikodemus, Luke Keenan, Abhishek Khetan, Regina Palkovits, Monitoring the active sites of CeO_2 supported Pd by H_2-D_2 exchange and EXAFS, Manuscript close to submission.

Die jeweiligen Beiträge der beteiligten Autoren wurden bereits zu Beginn des Kapitels 3 detailliert aufgeführt. Der hier betroffene Anteil bezieht sich auf Proben von CeO_2 und Pd/CeO_2 und die zugehörigen Messdaten, die von mir im Rahmen der Publikation aufgenommen, ausgewertet und diskutiert wurden und in diesem Kapitel erneut Verwendung finden.

3.2.1 Synthese von geträgerten katalytisch aktiven Flüssigmetalllösungen

Die Synthese von SCALMS-Materialien erfolgte durch eine angepasste Methode, basierend auf Wasserscheid *et al.*[59] und ist näher im Experimentalteil (Kapitel 5.2.2) erläutert. Basierend auf diesen Quellen wurden für diese Arbeit mitunter Pt und Al_2O_3 als Dotiermetall bzw. Trägermaterial ausgewählt und basierend auf Erfahrungen mit anderen Materialien (siehe Kapitel 3.3) um Pd (als Dotiermetall) und CeO_2 und SiO_2 (als Trägermaterial) erweitert.

3.2.2 Charakterisierung von geträgerten katalytisch aktiven Flüssigmetalllösungen

Zur Überprüfung einer erfolgreichen Synthese und für ein besseres Verständnis über die katalytischen Eigenschaften der Materialien wurde eine Elementar- und Oberflächenanalyse durchgeführt.

3.2.2.1 Elementaranalyse

Die SCALMS-Materialien wurden mittels ICP untersucht, um die erfolgreiche Beladung der Trägermaterialien mit den entsprechenden Metallen zu bestätigen. Dabei wurde für Ga stets ein Wert von 3 Gew.-% und für Pd und Pt von 0,09 bzw. 0,15 Gew.-% angestrebt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst und zeigen, dass in allen Fällen die Metallbeladung erfolgreich war.

Tabelle 5: Per ICP bestimmter Gehalt an Ga, Pd und Pt in SCALMS-Proben.

Material	Ga-Gehalt / Gew.-%	Pd-Gehalt / Gew.-%	Pt-Gehalt / Gew.-%
Ga/Al_2O_3	2,89	-	-
Ga/SiO_2	3,01	-	-
Ga/CeO_2	2,95	-	-
Pd/Al_2O_3	-	0,09	-
Pd/SiO_2	-	0,1	-
Pd/CeO_2	-	0,1	-
$Pd\text{-}Ga/Al_2O_3$	2,84	0,09	-
$Pd\text{-}Ga/SiO_2$	2,87	0,1	-
$Pd\text{-}Ga/CeO_2$	2,84	0,1	-
$Pt\text{-}Ga/Al_2O_3$	2,81	-	0,14

3.2.2.2 Oberflächenanalyse

Die Materialien wurden mittels Stickstoff-Physisorption Messungen bei 77 K untersucht und mittels BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller) das Gesamtporenvolumen und die spezifische Oberfläche untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und in Abbildung 49 (Kapitel 7.2, Anhang) dargestellt.

Tabelle 6: Spezifische Oberfläche und Gesamtporenvolumen der SCALMS-Proben (BET-Methode).

Material	Spezifische Oberfläche / $m^2\ g^{-1}$	Gesamtporenvolumen / $10^{-2}\ cm^3\ g^{-1}$
SiO_2	99,420	27,66
Ga/SiO_2	116,320	35,37
Pd/SiO_2	135,333	32,76
$Pd\text{-}Ga/SiO_2$	120,014	35,24
CeO_2	40,941	11,34
Ga/CeO_2	38,223	10,83
Pd/CeO_2	73,864	13,76
$Pd\text{-}Ga/CeO_2$	64,232	14,35
Al_2O_3	0,496	0,0945
Ga/Al_2O_3	1,356	0,3555
Pd/Al_2O_3	0,161	0,1408
$Pd\text{-}Ga/Al_2O_3$	2,882	0,5281
$Pt\text{-}Ga/Al_2O_3$	1,420	0,3242

Im Falle der SiO_2-geträgerten Materialien kann eine leichte Vergrößerung der Oberfläche nach der Einführung von Pd und/oder Ga beobachtet werden. Das kommerzielle SiO_2 zeigt dabei eine Oberfläche von 99,420 $m^2\ g^{-1}$ und die beladenen Materialien Werte zwischen 116,3 und 135,3 $m^2\ g^{-1}$. Ähnlich verhält es sich mit dem Porenvolumen, das für SiO_2 bei $27{,}6\cdot10^{-2}\ cm^3\ g^{-1}$ liegt und bei allen geträgerten Materialien zwischen ca. $27\cdot10^{-2}$ und $35{,}2\cdot10^{-2}\ cm^3\ g^{-1}$. Dieses Verhalten spricht gegen das Blockieren, Füllen oder Sintern von Poren des Trägers während der Herstellung, sondern für eine feine Verteilung von Metallpartikeln auf der Oberfläche.[140] Dies kann zum Teil auch für CeO_2 und Al_2O_3-Proben beobachtet werden. Die Oberfläche ist in allen Fällen den Dimensionen der ursprünglich verwendeten kommerziellen Träger ähnlich, wobei SiO_2 die höchste Werte für Volumen und Oberfläche zeigt, gefolgt von CeO_2 und schließlich Al_2O_3. Wie bei SiO_2 ist für die beiden anderen Träger eine gute Verteilung der Metallpartikel zu erwarten, da es meist zur Erhöhung der Oberflächen- und Porenvolumenwerten kommt.[140]

Die leichten Veränderungen in der Oberfläche und im Porenvolumen in Folge der Metalleinführung können dennoch positive Einflüsse auf das katalytische Verhalten der Materialien haben. Möglicherweise können hierdurch Diffusionseigenschaften und der Zugang zu aktiven Zentren beeinflusst werden, die wiederum die katalytische Aktivität beeinflussen können. Eine genaue Einschätzung zum Vorliegen einer SA-Struktur in den SCALMS ist basierend auf den BET- und ICP-Ergebnissen nicht zu treffen. Deshalb wird im Folgenden der H_2-D_2 Austausch angewandt, um sowohl die Strukturaufklärung zu unterstützen als auch Einschätzungen zur katalytischen Aktivität zu erhalten.

3.2.3 H_2-D_2 Austausch von geträgerten katalytisch-aktiven Flüssigmetall-Lösungen

Die hergestellten SCALMS-Materialien wurden mittels H_2-D_2 Austausch untersucht, um sowohl die Strukturaufklärung zu unterstützen als auch um die katalytische Aktivität bzw. Wasserstoffaktivierungsfähigkeiten einzuschätzen. Erneut wurden die Materialien entweder nach einer nicht-reduktiven oder reduktiven Vorbehandlung untersucht. Die Bedingungen orientieren sich hierbei an Ott *et al.*[103]

3.2.3.1 H_2-D_2 Austausch nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung

Abbildung 22 zeigt die nicht-modifizierten Trägermaterialien, wobei SiO_2 und Al_2O_3 über die gesamte Reaktionszeit hinweg inaktiv sind mit HD-Signalen unter 1. CeO_2 dagegen zeigt eine Aktivierung bei 200°C und einen Anstieg des HD-Signals auf 2 – 3.

Diese intrinsische Aktivität von CeO_2 ab 200 °C in der H_2-D_2 Austauschreaktion wird jedoch durch die Einbringung von Ga in das System unterdrückt. In Abbildung 23 sind die HD-Signale der Ga-modifizierten Träger zu sehen. Es fällt auf, dass im Falle von Ga/CeO_2 nur eine leichte Aktivierung bei 200 °C stattfindet. Dies ist damit zu erklären, dass Ga bzw. Ga_2O_3 die Defektstruktur (vor allem O_2-Leerstelle) von CeO_2 verändert und möglicherweise somit gezielt die im H_2-D_2 Austausch aktiven Zentren von CeO_2 ausschaltet und somit die intrinsische Aktivität von CeO_2 unterdrückt.[141–143] Basierend darauf ist auch eine Aktivität von Ga bzw. Ga_2O_3 im H_2-D_2 Austausch auszuschließen, was auch durch die Ergebnisse von Ga/Al_2O_3 und Ga/SiO_2 bestätigt wird, welche über den kompletten Reaktionsverlauf inaktiv sind.

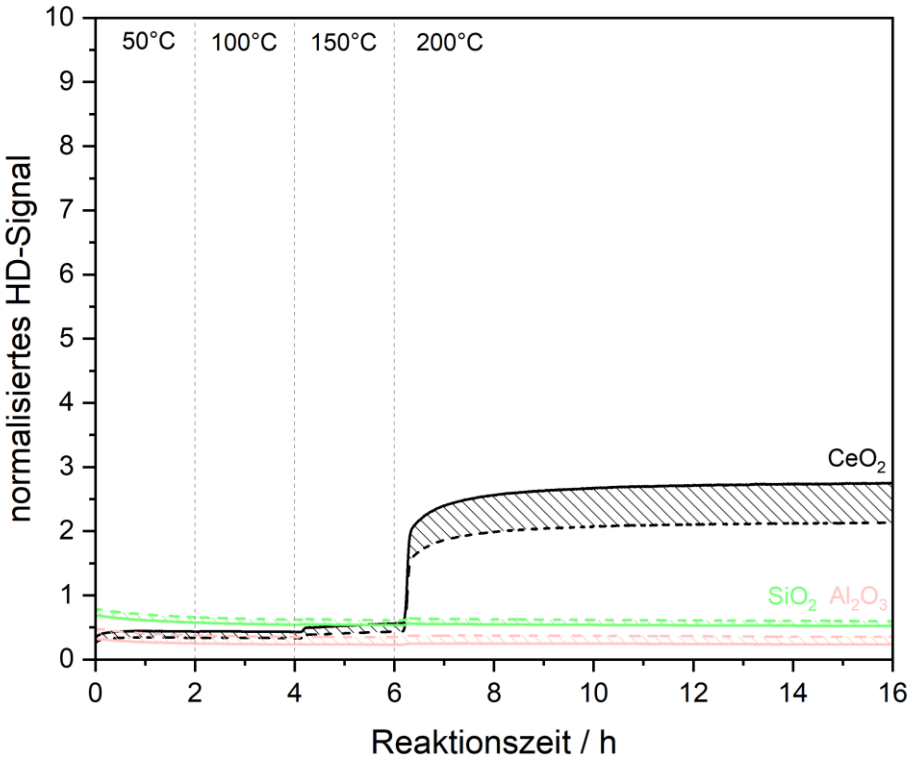

Abbildung 22: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von CeO_2, SiO_2 und Al_2O_3 im H_2-D_2 Austausch im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 20000 - 80000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

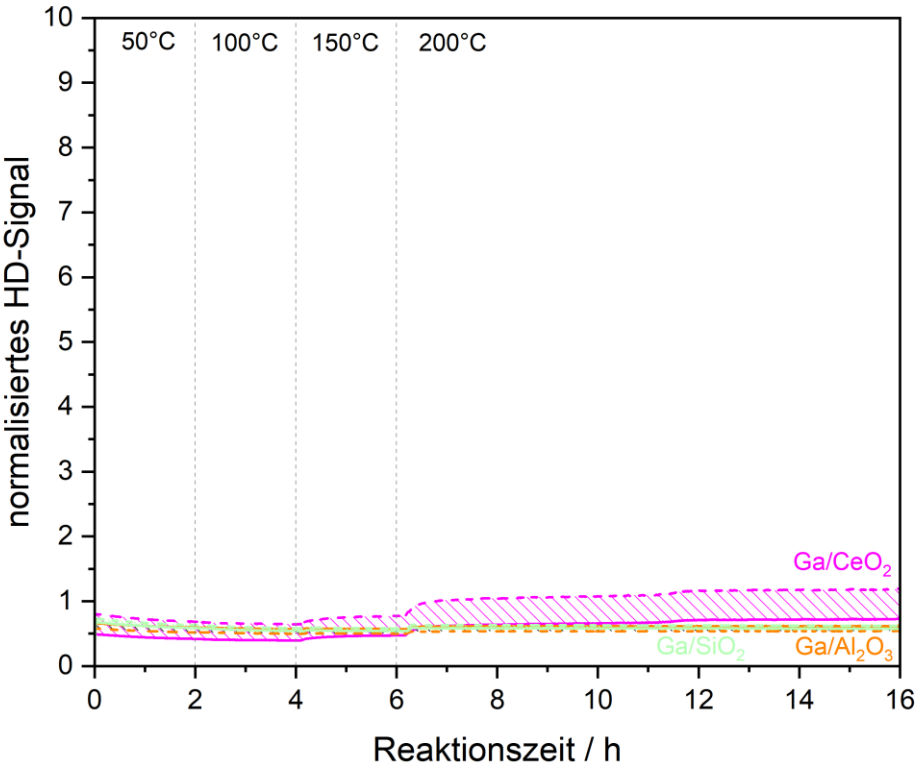

Abbildung 23: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Ga/CeO_2, $Ga/SiO2_2$ und Ga/Al_2O_3 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 25000 - 80000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Im nächsten Schritt wurde auch Pd allein auf die verschiedenen Träger aufgebracht und im H_2-D_2 Austausch untersucht (vgl. Abbildung 24) um einen zusätzlichen Vergleichswert zu den eigentlichen SCALMS-Materialien zu erhalten. Für Pd/CeO_2 kann die Transformation von inaktiven Pd-SA bei 150°C zu aktiven Pd-NP angenommen werden, wobei in Kapitel 3.3.2 näher darauf eingegangen wird. Pd/SiO_2 ist im H_2-D_2 Austausch bei 50 °C aktiv mit Signalen zwischen 4 - 5, welche nur leicht ansteigen auf 4,5 – 5,5 bis 200 °C. Für Pd/Al_2O_2 zeigt sich bei 50 °C zunächst eine Aktivierung auf 1,5 -2,5 und schließlich ein steiler Anstieg bei 100 °C mit Signalen von 5 – 7, welche nur leicht weiter ansteigen bei 200 °C auf 5,25 – 7,25. Für Pd/SiO_2 und Pd/Al_2O_3 kann somit vermutet werden, dass Pd-NP bereits zu Beginn vorliegen bzw. bei 50 °C gebildet werden, welche dann im H_2-D_2 Austausch aktiv sind, jedoch sind weitere Charakterisierungsmethoden nötig.

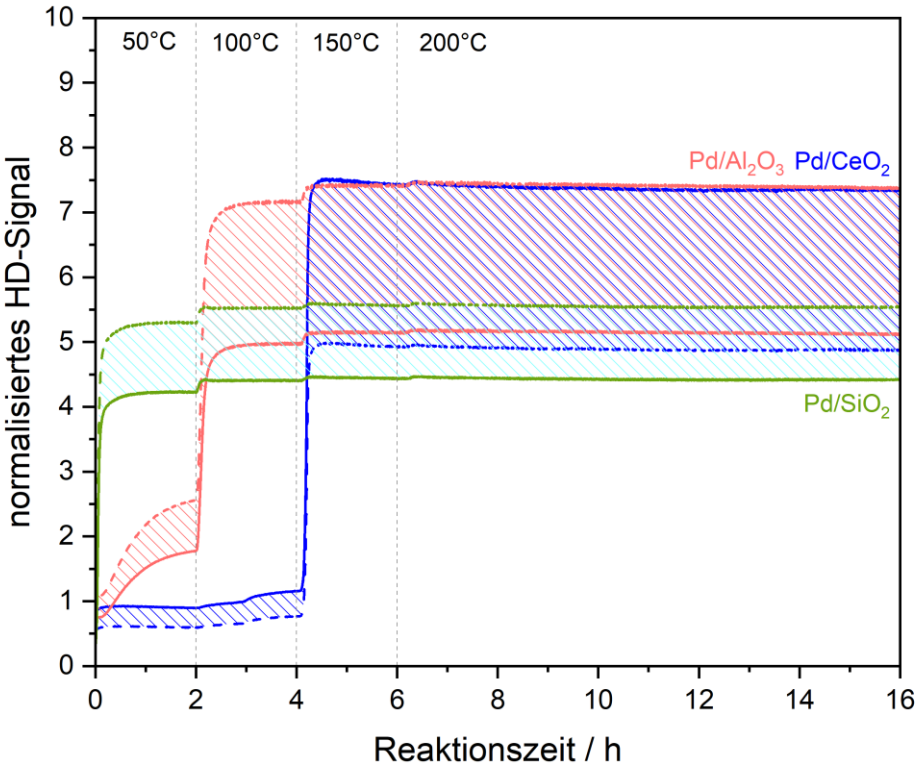

Abbildung 24: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Pd/CeO_2, $Pd/SiO2_2$ und Pd/Al_2O_3 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 30000 - 80000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Im Folgenden werden nun Pd- bzw. Pt-Ga Legierungsmaterialien für jedes Trägermaterial dargestellt, wobei die jeweiligen Vergleichsmaterialien (Träger, Ga/Träger, Pd/Träger) zum besseren Verständnis erneut visualisiert werden.

Pd-Ga/CeO_2 (vgl. Abbildung 25) zeigt einen vergleichbaren Verlauf zu Pd/CeO_2 mit einem maximalen HD-Signal zwischen 5 – 6 bei 200 °C, wobei ein deutliches geringes Signal bei 150 °C mit ca. 1,5, im Vergleich zu Pd/CeO_2 (5 - 7), erreicht wird. Vor 150 °C ist Pd-Ga/CeO_2 inaktiv.

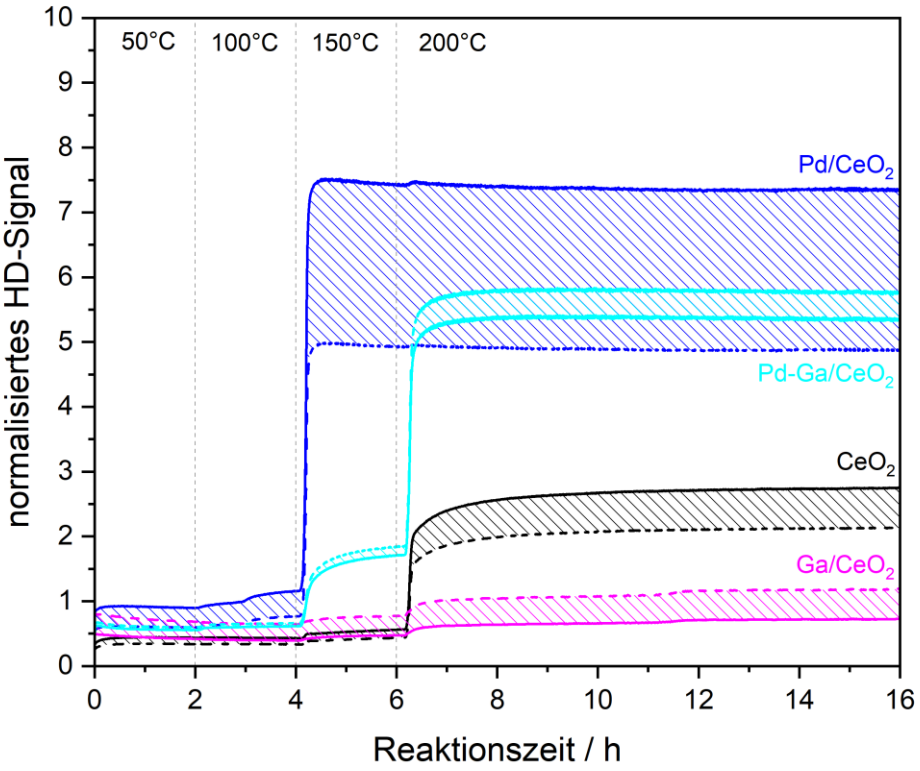

Abbildung 25: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Pd-Ga/CeO_2, Pd/CeO_2, Ga/CeO_2 und CeO_2 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 30000 - 60000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Dieses Verhalten spricht erneut für das Fehlen von Pd-NP an der Katalysatoroberfläche vor 150 °C. Möglicherweise liegen erneut Pd-SA auf CeO_2 vor, welche dann bei 150 °C zu NP agglomerieren, wobei Ga eine Rolle in der verringerten Aktivität spielen könnte. Denkbar wäre auch die Blockade von Pd-NP vor 150 °C durch das Ga und erst dann folgende Verfügbarkeit. Für eindeutige Aussagen zur Konfiguration von Pd-Ga/CeO_2 wären XAS-Experimente nötig, was eine Möglichkeit für zukünftige Experimente darstellt.

Pd-Ga/SiO_2 (vgl. Abbildung 26) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie Pd/SiO_2 mit Aktivität bereits bei 50 °C mit einem HD-Signal von 4,5 – 7,5, was auf 5 – 8 bis 200 °C ansteigt. Bei diesem Material können daher Pd-NP bereits bei 50 °C vermutet werden, wobei die Rolle von Ga nicht eindeutig zu klären ist. Auch hierfür würden sich XAS-Untersuchungen anbieten.

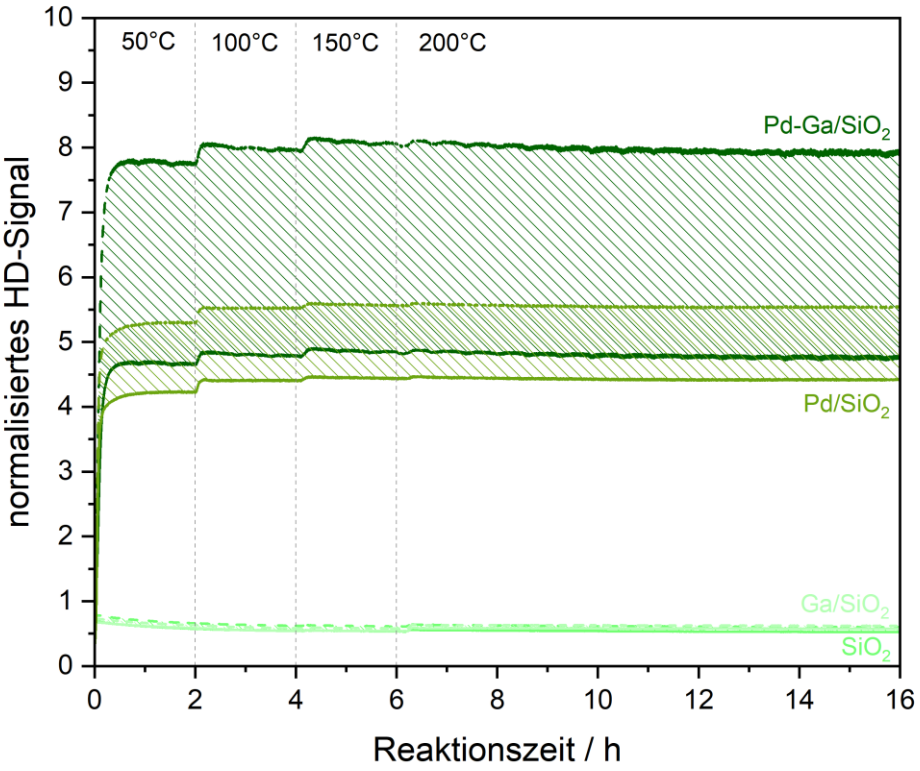

Abbildung 26: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Pd-Ga/SiO_2, Pd/SiO_2, Ga/SiO_2 und SiO_2 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 35000 - 60000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei Pd-Ga/Al_2O_3 (vgl. Abbildung 27), wobei Pd-Ga/Al_2O_3 noch aktiver ist bei 50°C mit einem HD-Signal von 2,5 – 4,5 als Pd/Al_2O_3 bei gleicher Temperatur. Schließlich steigt auch für Pd-Ga/Al_2O_3 das Signal auf 4 – 7 bei 200 °C. Dasselbe ist auch bei Pt-Ga/Al_2O_3 zu beobachten, das ebenfalls bei 50 °C mit HD-Signalen von 2,5 – 3,5 aktiviert und seinen Maximalwert bei 200 °C mit 4 – 5,5 erreicht. In beiden Fällen ist davon auszugehen, dass Pd-NP für die Aktivität verantwortlich sind, wobei, wie bei Pd-Ga/CeO_2 und Pd-Ga/SiO_2, ein Einfluss von Ga nicht auszuschließen ist. Das stufenartige Aktivitätsverhalten der Materialien spricht zusätzlich für eine hohen Dynamik im Material, was möglicherweise auf einen Einfluss von Ga und der Flüssigmetalldynamik schließen lässt. Auch hier könnten XAS-Experimente mehr Erkenntnisse zur Struktur-Aktivitäts-Beziehung liefern.

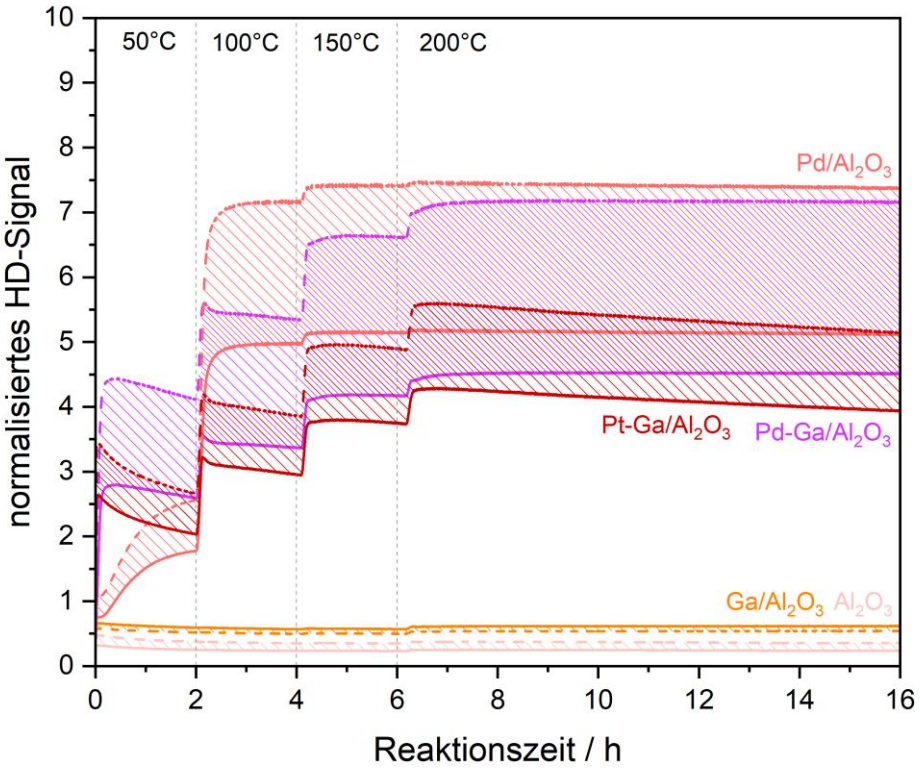

Abbildung 27: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Pt-Ga/Al_2O_3, Pd-Ga/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Ga/Al_2O_3 und Al_2O_3 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 80000 - 165000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

3.2.3.2 H_2-D_2 Austausch nach einer reduktiven Vorbehandlung

Wasserscheid *et al.*[59] berichten davon, dass sich die vorgeschlagene SCALMS-Struktur mitunter erst gebildet wird, wenn die Katalysatoren einer reduktiven Vorbehandlung unterzogen wurden. Dies dient dazu passivierte Galliumoxidanteile, insbesondere an der Oberfläche, zu entfernen. Aufgrund des deutlich höheren Schmelzpunktes von Ga_2O_3 (1725 °C[144]) zu Ga (29,7 °C[58]) können Ga_2O_3-Anteile der Bildung einer Flüssigmetallphase entgegenwirken. In der Literatur wird daher in der Regel vor katalytischen Anwendungen das SCALMS-Material *in-situ* reduziert.[59] Wir verwenden dabei die gleiche reduktive Vorbehandlung, wie in den Experimenten zu SAA (siehe Kapitel 3.3).

Zunächst wurden erneut die unbehandelten Träger untersucht (vgl. Abbildung 28).

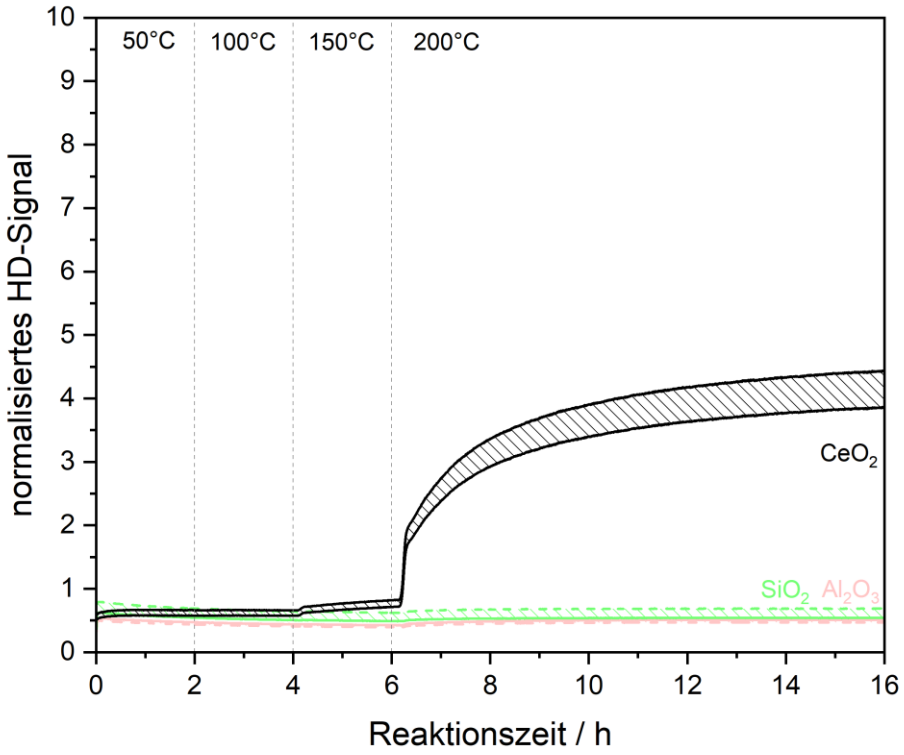

Abbildung 28: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von CeO_2, SiO_2 und Al_2O_3 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 20000 - 80000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 550 °C, 1 h.

CeO_2 zeigt sich hier mit einer Aktivierung bei 200 °C und HD-Signalen im Maximum bei ca. 4 am aktivsten. Wie zu erwarten sind SiO_2 und Al_2O_3 wie bei den Experimenten mit einer nicht-reduktiven Vorbehandlung über den gesamten Reaktionsbereich inaktiv.

Im nächsten Schritt wurden erneut die mit Ga-modifizierten Katalysatoren (ohne Edelmetall) untersucht (vgl. Abbildung 29). Die Verläufe sind dabei denen von den gleichen Materialien ohne eine reduktive Vorbehandlung ähnlich. Erneut zeigt lediglich Ga/CeO_2 eine minimale Aktivierung bei 200 °C. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Ga auch im reduzierten Status nicht aktiv gegenüber dem H_2-D_2 Austausch ist und erneut die Oberfläche von CeO_2 passiviert und die intrinsische Aktivität von CeO_2 bei 200 °C unterdrückt.

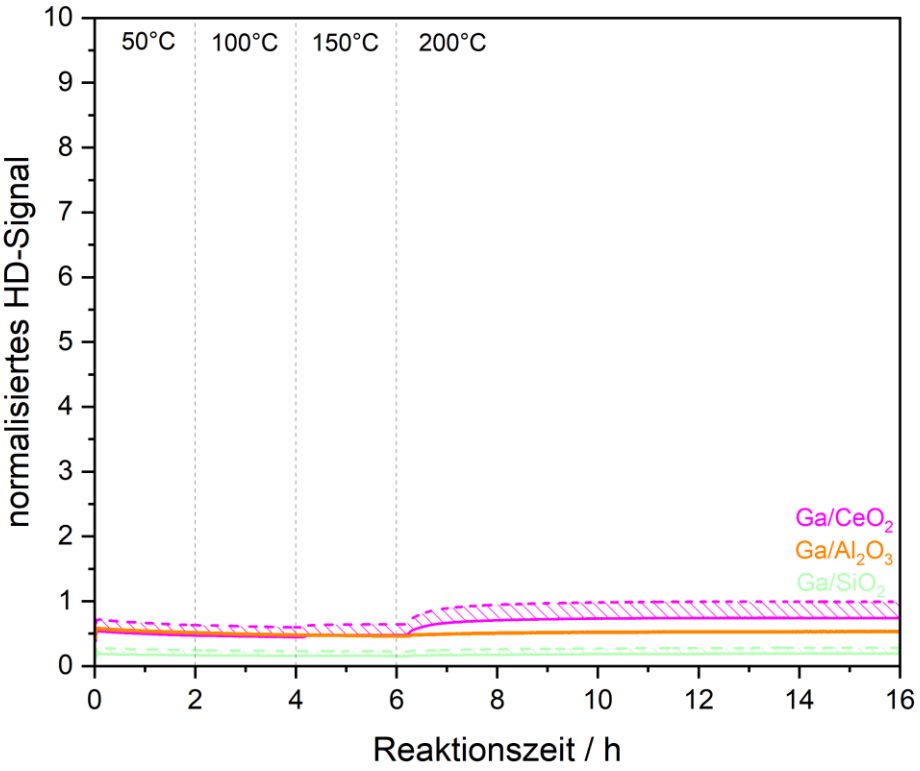

Abbildung 29: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Ga/CeO_2, $Ga/SiO2_2$ und Ga/Al_2O_3 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 20000 - 80000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 550 °C, 1 h.

Im nächsten Schritt werden wieder Pd- und Ga-modifizierte Materialien auf den verschiedenen Trägern verglichen, wobei erneut zur besseren Anschaulichkeit die Ergebnisse des nicht-modifizierten Trägers und die separate Ga- bzw. Pd-Modifikation gezeigt werden.

Zunächst sind die Ergebnisse von $Pd\text{-}Ga/CeO_2$ nach einer reduktiven Vorbehandlung (vgl. Abbildung 30) gezeigt. Es fällt auf, dass das HD-Signal von $Pd\text{-}Ga/CeO_2$ beinahe identisch zu dem von Pd/CeO_2 verläuft (ca. 4,25). Wie in einem späteren Kapitel (3.3) dieser Arbeit herausgearbeitet wird, handelt es sich bei Pd/CeO_2 um Pd-NP auf CeO_2 welche für die Reaktion verantwortlich sind.

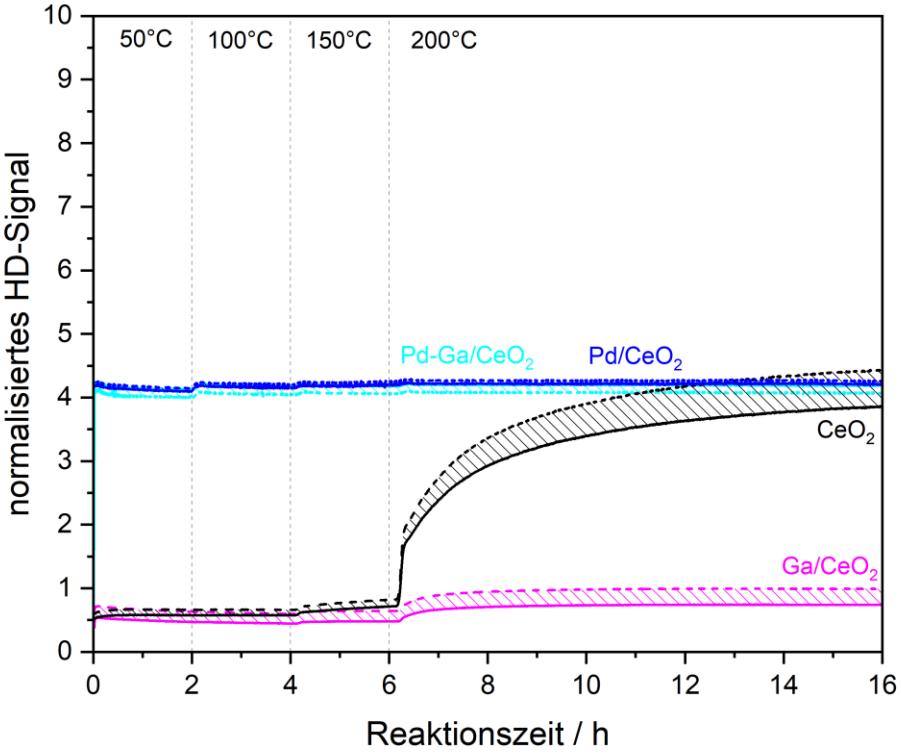

Abbildung 30. Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Pd-Ga/CeO_2, Pd/CeO_2, Ga/CeO_2 und CeO_2 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 30000 - 60000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 550 °C, 1 h.

Zwar ist im Falle von Pd-Ga/CeO_2 nur über diese Ergebnisse eine Beteiligung von Ga nicht auszuschließen, aber die Ergebnisse deuten auf eine erneute Bildung von Pd-NP auf CeO_2 und eventuell keine Beteiligung des gewünschten Flüssigmetalls hin. Für eine genauere Aufklärung kommen erneut XAS-Experimente infrage, die nicht im Rahmen dieser Arbeit vollzogen werden konnten.

Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse von SiO_2-Materialien. Im Vergleich zu Pd-Ga/SiO_2 nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung fällt auf, dass im Falle einer reduktiven Vorbehandlung Pd-Ga/SiO_2 über den gesamten Reaktionsbereich keine Aktivität aufweist. Möglicherweise bildet sich die angestrebte SCALMS-Struktur und somit Pd-SA, welche nach jetzigem Stand der Literatur keine Aktivität aufweisen.[19,103] Diese Inaktivität kann jedoch auch durch andere Faktoren hervorgerufen werden, wobei erneute XAS-Experimente zur Klärung beitragen

könnten. Eine andere Möglichkeit stellt die Blockade von Pd-Spezies durch die Flüssigmetallphase des Ga dar. Ga selbst scheint inaktiv zu sein und somit liegen keine aktiven Zentren an der Oberfläche des Materials vor.

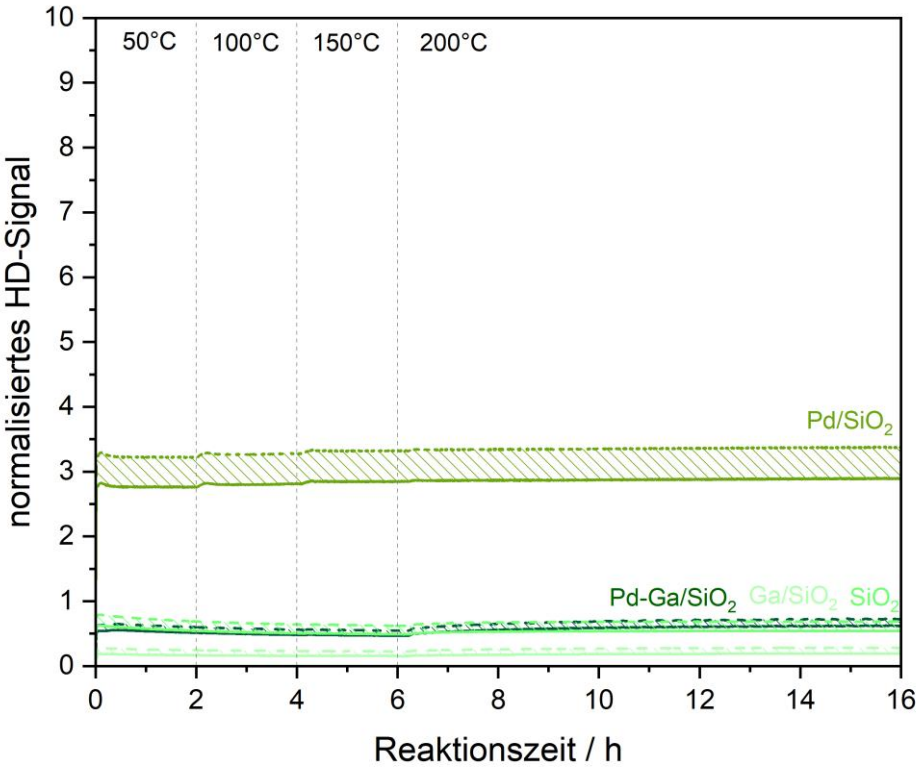

Abbildung 31: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Pd-Ga/SiO_2, Pd/SiO_2, Ga/SiO_2 und SiO_2 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 35000 - 60000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 550 °C, 1 h.

Ein ähnliches Verhalten und entsprechende Vermutungen sind im Falle von Pd-Ga/Al_2O_3 und Pt-Ga/Al_2O_3 (vgl. Abbildung 32) zu sehen bzw. aufzustellen. Beide Materialien zeigen sich in Folge der Reduktion inaktiv über den gesamten Reaktionsbereich.

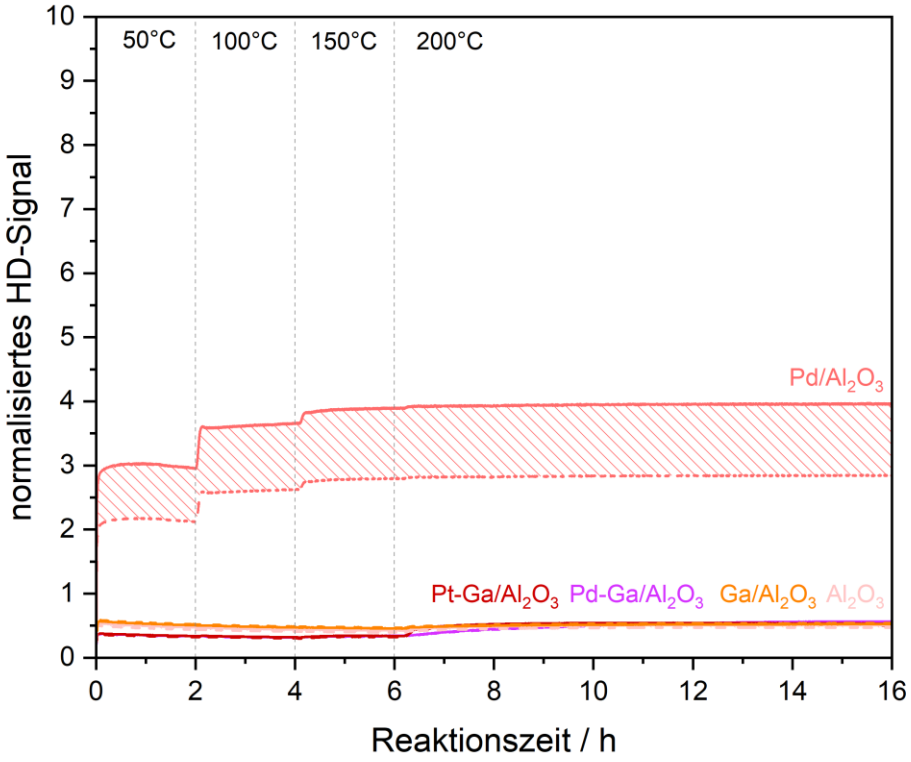

Abbildung 32: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von Pt-Ga/Al_2O_3, Pd-Ga/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Ga/Al_2O_3 und Al_2O_3 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96% Ar; GHSV = 80000 - 165000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 550 °C, 1 h.

3.2.4 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllegierungen Zwischenfazit

Die Untersuchung der SCALMS-Materialien im H_2-D_2 Austausch zeigt erneut das Potenzial der Methode zur Strukturaufklärung und ihre Sensitivität auf Dynamiken eines Materials auf. Durch diese Messreihe ist erstmals ein besseres Verständnis der Dynamiken der Spezies dieses Materials möglich geworden. Es ist aber auch festzuhalten, dass durch diese Methode noch kein einwandfreier Nachweis der SCALMS-Struktur erfolgt ist, wenn auch Hypothesen über die Struktur der verschiedenen Materialien aufgestellt werden konnten und Proben punktuell für weiterführende Experimente, wie XAS, ausgewählt werden konnten. Es konnte in allen Edelmetall- bzw. Trägerkombinationen die Aufbringung der jeweiligen Metalle per ICP zweifelsfrei nachgewiesen werden. Das Element Ga zeigt sich inaktiv im H_2-D_2 Austausch, unabhängig von der Vorbehandlung, und beeinträchtigt die Aktivität anderer Materialien, wie CeO_2. Pd bzw. Pt dotierte Ga-Materialien zeigen sich unabhängig vom Trägermaterial (CeO_2, SiO_2 oder Al_2O_3) nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung aktiv. Gerade im Falle von Pd-Ga/SiO_2 und Pd-Ga/Al_2O_3 ist aufgrund des Reaktionsverhaltens hier eine SCALMS-Struktur unwahrscheinlich, wenn auch, wie bereits erwähnt, nicht eindeutig auszuschließen. Für Pd-Ga/CeO_2 ist aufgrund der Parallelen zu Pd-Cu/CeO_2 (Kapitel 3.3) eine ähnliche Struktur von Pd-NP auf CeO_2 zu vermuten. Wie in der Literatur vorgeschlagen, kommt es aufgrund einer reduktiven Vorbehandlung zu einer Veränderung, vor allem die Al_2O_3- und SiO_2-geträgerten SCALMS-Materialien sind über den gesamten Reaktionsbereich inaktiv. Pd-Ga/CeO_2 dagegen ist ab 50 °C aktiv. Erneut sind fortführende XAS-Experimente nötig sind, um abschließend die Struktur aufzuklären. Aufgrund der Aktivität im H_2-D_2 Austausch lässt sich für Pd-Ga/CeO_2 nicht einer SA-Struktur vermuten, wobei für alle anderen Träger eine deutliche Inaktivität im Vergleich zu den gleichen Materialien nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung zu erkennen ist. Dies kann auf das Vorliegen der gesuchten SCALMS-Struktur hinweisen oder auf eine völlige Blockade aller möglichen aktiven Zentren. Die fortführenden XAS-Experimente dienen dann zur Aufklärung der Bindungskonfigurationen, vor allem von Pd, und lassen somit einen direkten Rückschluss auf die Struktur und ihre Änderungen zu. Diese Kombination aus H_2-D_2 Austauschmethode und XAS-Experimenten wird im folgenden Kapitel an SAA gezeigt.

3.3 Einzelatomlegierungen

Im letzten Kapitel des Ergebnisteils werden SAA behandelt. Es liegt dabei erneut der Fokus auf der H_2-D_2 Austauschmethode, welche hier mit XAS-Experimenten kombiniert wird, um eine Strukturaufklärung der Materialien zu erhalten. Ergänzt werden diese Methode durch XRD, ICP, DFT (Dichtefunktionaltheorie) und katalytischen Anwendungen in der NO-Reduktion.

Der Inhalt von Kapitel 3.3 Einzelatomleigerungen ist dabei auch Gegenstand einer geplanten Publikation:

Felix Ott, Gunjana Yadav, Chalachew Mebrahtu, Julia Nikodemus, Luke Keenan, Abhishek Khetan, Regina Palkovits, Monitoring the active sites of CeO_2 supported Pd by H_2-D_2 exchange and EXAFS, Manuscript close to submission.

Für diese Publikation synthetisierte ich die Katalysatoren und führte die katalytischen Tests durch. Bei der Synthese unterstützte Julia Nikodemus, welche auch bei der XAS-Datenaufnahme und Auswertung beteiligt war. Luke Keenan vom Diamond Light Source war ein „beamline scientist“ und ebenfalls an der Aufnahme und Auswertung der XAS-Daten beteiligt. Auch bei weiteren Charakterisierungen kam es zu einer Zusammenarbeit verschiedener (externer) Institutionen. Gunjana Yadav und Abhishek Khetan führten die theoretischen Berechnungen (DFT) durch, welche in diesem Kapitel vor allem in Abschnitt 3.3.2.4 behandelt werden. Die Interpretation und das Zusammenführen der Messdaten geschahen im Austausch mit den weiteren Autoren, insbesondere Chalachew Mebrahtu. Die Gesamtschau der Daten und die Anfertigung des Manuskriptes erfolgt durch mich.

3.3.1 Synthese von Einzelatomlegierungen

Die Synthese erfolgte in zwei Schritten, wobei zunächst Cu auf CeO_2 aufgebracht wurde und anschließend Pd dotiert wurde.

Cu/CeO_2 wurde mittels einer Nass-Imprägnierung hergestellt und der Cu-Gehalt mittels ICP gemessen.[48] Basierend auf dem gemessenen Cu-Gehalt und der Redoxreaktion zwischen Cu und Pd (siehe Kapitel 5.2.3) wurde Pd mittels galvanischem Austausch aufgebracht. Genauere Details zur Herstellung sind dem Experimentalteil zu entnehmen.

Das Vergleichsmaterial Pd/CeO_2 wurde mittels Trockenimprägnierung synthetisiert. Bei Pd-NP/CeO_2 wurden zunächst Polyvinylpyrrolidon (PVP)-stabilisierte Pd-NP hergestellt, welche

dann mittels Nassimprägnierung auf CeO_2 aufgebracht wurden. Weitere Details zur Herstellung von Materialien sind Kapitel 5 zu entnehmen.

3.3.2 Charakterisierung von Einzelatomlegierungen

3.3.2.1 Elementaranalyse

Die Metallbeladung an Cu und Pd wurde mittels ICP bestimmt. Dabei liegt für Cu/CeO_2 der Cu-Gehalt bei 12,75 Gew.-%, was leicht von den abgezielten 15 Gew.-% abweicht. Dies ist durch Verluste bei der Synthese zu erklären. Den gleichen Cu-Gehalt (12,75 Gew.-%) weist Pd-Cu/CeO_2 auf, mit zusätzlichen 0,07 Gew.-% Pd. Dabei weicht das Cu/Pd Atomverhältnis (305/1) deutlich von dem 100/1 Ziel ab. Die großen Unterschiede sind erneut durch Verluste während der Synthese zu erklären und durch den geringen Pd-Gehalt. Die Pd Gehälter für Pd/CeO_2 und Pd-NP/CeO_2 wurden basierend darauf gewählt und sind mit 0,10 und 0,11 Gew.-% vergleichbar mit Pd-Cu/CeO_2.

3.3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Abbildung 33 zeigt das Röntgendiffraktogramm von CeO_2 und Cu/CeO_2 vor einer reduktiven Behandlung (pre-Reduktion) und nach einer reduktiven Behandlung (post-Reduktion).

Neben den Reflexen des CeO_2 Trägers (bei ca. 28, 33, 47, 56, 59, 69, 77, 79 und 88 °)[145] sind für Cu/CeO_2 pre-Reduktion deutlich Reflexe für Cu^{2+} (Kupfer(II)-oxid, CuO) zu erkennen, welche sich durch die zwei Hauptreflexe bei 35 und 39 °C auszeichnen.[146] Diese werden durch Cu^0-Reflexe (ca. 43, 50 und 74 °)[146] bei Cu/CeO_2 post-Reduktion ersetzt. Dies deutet darauf hin, dass zunächst während der Synthese Cu-Partikel vollends zu CuO-Partikeln oxidieren, welche dann während der Reduktion entsprechend zu metallischem Cu reduziert werden. Für Pd-Cu/CeO_2 ist das zusätzliche Aufkommen von Cu^{1+}- (Kupfer(I)-oxid, Cu_2O) und erneut von Cu^{2+}-Spezies (vgl. Abbildung 34) im Vergleich zu Cu/CeO_2 post-Reduktion zu erkennen, was durch den Herstellungsschritt bei der Pd-Einführung zu erklären ist, da das Material einer Luftatmosphäre ausgesetzt ist, vor allem im Kalzinierungsschritt. Die Cu^{1+}-Spezies zeichnen sich durch ihren Hauptreflex bei ca. 36° aus, welcher als einziger Cu^{1+}-Reflex zu erkennen ist.[146] Eine Oxidation von Teilen der Cu-Spezies ist daher erwartbar. Weitere Reflexe sind in keinem Diffraktogramm erkennbar. Insbesondere sind keine Pd-Reflexe zu beobachten, was an dem geringen Pd-Gehalt liegt.

Zusätzliche analytische Ergebnisse in Form von BET und N_2-Physisoprtions-Isothermen sind im Anhang (Kapitel 7.3) aufgeführt und zeigen eine Mischung aus Mikro- und Mesoporen mit einem kleinen Abfall an Oberfläche für beladene Materialien im Vergleich zu purem CeO_2. Anhand dieser Charakterisierungsmethoden sind keine Aussagen über Pd-SA möglich, weshalb im nächsten Schritt der H_2-D_2 Austausch angewandt wird.

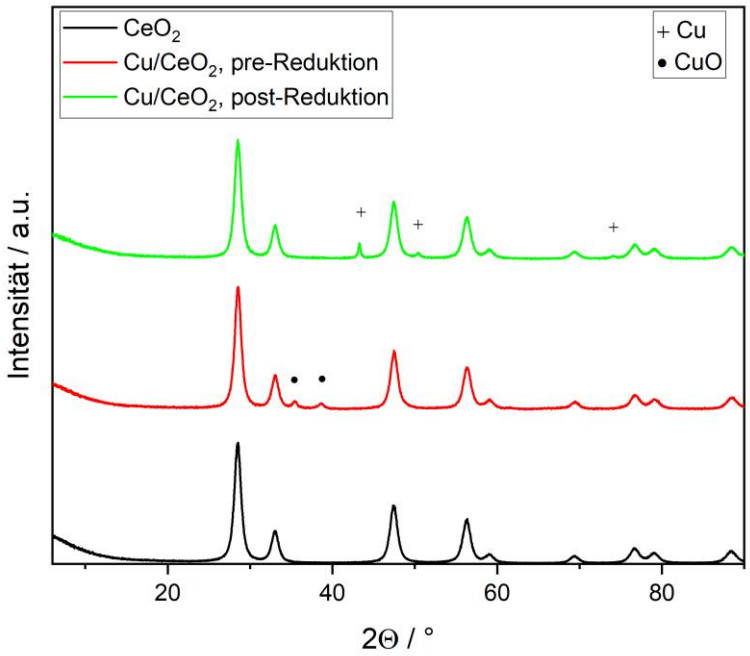

Abbildung 33: XRD-Diffraktogramm von CeO_2, Cu/CeO_2 pre-Reduktion und Cu/CeO_2 post-Reduktion im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit von 0,900 s. Reduktionsbedingungen: 100 % H_2, T = 550 °C, 10 °C/min, t = 3 h.

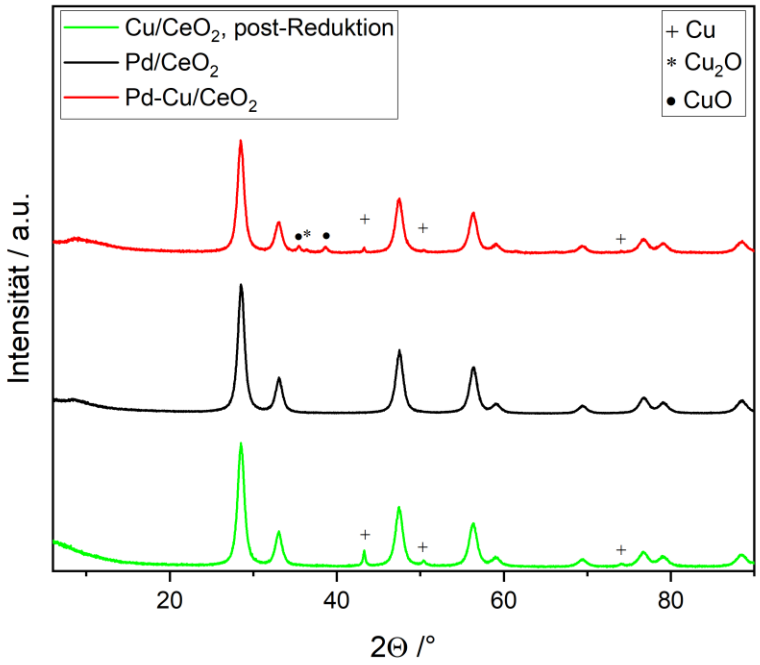

Abbildung 34*:* XRD-Diffraktogramm von Pd/CeO_2, Cu/CeO_2 pre-Reduktion und $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha 1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit von 0,900 s. Reduktionsbedingungen: 100 % H_2, T = 550 °C, 10 °C/min, t = 3 h.

3.3.2.3 H_2-D_2 Austausch

Pd-Cu/CeO_2 und Pd/CeO_2 wurden mittels H_2-D_2 Austausch basierend auf der Methode von Vennewald *et. al*[19] untersucht mit dem Ziel, Informationen über die Struktureigenschaften von Pd-Spezies und die H_2-Aktivierungsfähigkeit des Materials zu sammeln.[19] Dabei wurde, basierend auf dem Prozedere aus dem Experimentalteil (Kapitel 5.4.1), das HD-Signal für jedes Material normalisiert und korrigiert. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden auch Cu/CeO_2 und CeO_2 gemessen und sind hier gezeigt. Dies dient dazu, den Einfluss von Cu und CeO_2 auf den H_2-D_2 Austausch mit dem von Pd besser zu vergleichen.

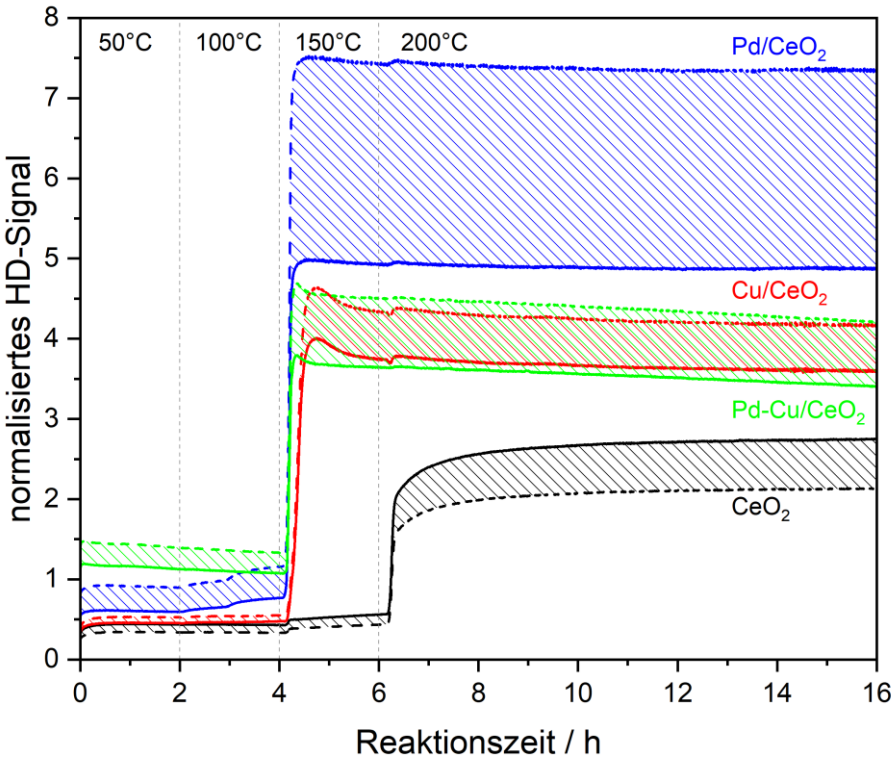

Abbildung 35: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von CeO_2, Cu/CeO_2, Pd/CeO_2 und Pd-Cu/CeO_2 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 20000 - 55000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Alle Materialien wurden entweder mit einer reduktiven oder nicht-reduktiven Vorbehandlung behandelt (vgl. Kapitel 5.4.1). Aufgrund der geringen Temperatur und der Verwendung von Ar, einem Inertgas, dient die nicht-reduktive Vorbehandlung nur dazu, die Oberfläche von

zusätzlichen Adsorbaten zu reinigen, und die Proben dieser Vorbehandlung werden als unbehandelt betrachtet.

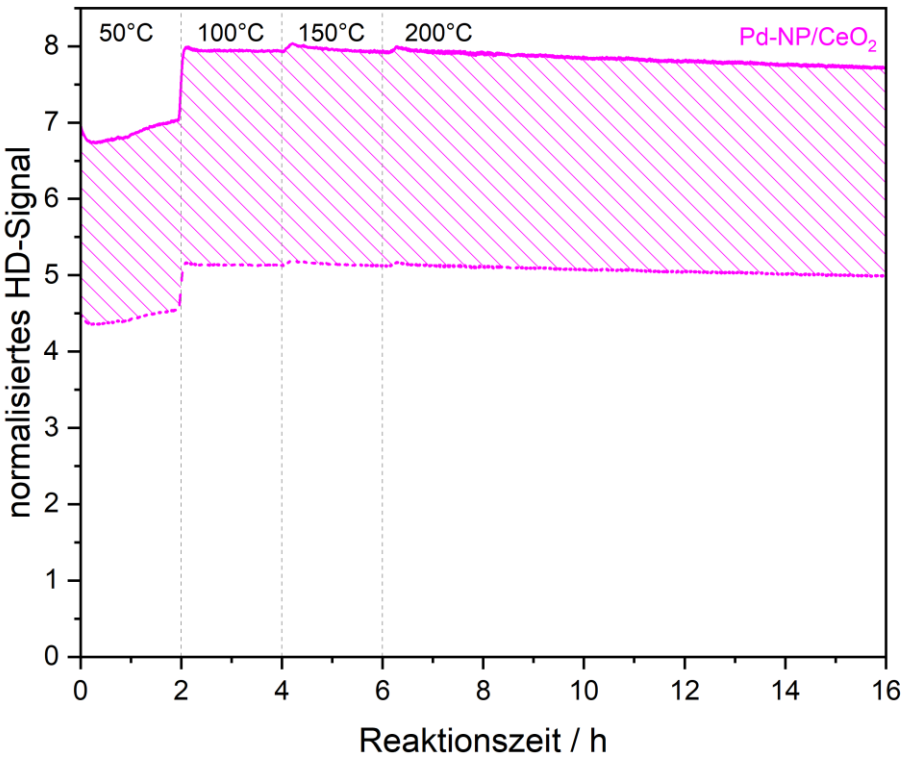

Abbildung 36: Temperatur- und zeitabhängiges normalisierte HD-Signal von Pd-NP/CeO_2 im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 55000 - 80000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Zunächst ist das unbehandelte Trägermaterial CeO_2 inaktiv mit einem-Signal im Bereich von 0,5 – 1,5 und aktiviert bei 200 °C, wo es ein maximales HD-Signal von 2 erreicht (vgl. Abbildung 35). Daher ist ein Einfluss von CeO_2 auf die Aktivität anderer Materialien im Bereich unter 200°C ausgeschlossen. Für Pd/CeO_2 zeigt sich eine Inaktivität mit einem HD-Signal zwischen 0,5 – 1,5 bis zu 150 °C. Bei 150 °C erreicht das Material ein HD-Signal im Bereich 5 – 7,5, was auf eine maximale HD-Formierung schließen lässt, und die Vermutung nahelegt, dass Pd-Cluster oder Pd-NP vorliegen. Diese Aussage wird noch verstärkt durch einen Blick auf Abbildung 36, welche das Signal für ein Material zeigt, bei welchem zunächst Pd-NP hergestellt wurden (siehe Kapitel 5.2.4) und dann auf CeO_2 aufgebracht wurden. Das Material zeigt über

den gesamten Reaktionsverlauf eine hohe Aktivität mit Signalen von 4,5 – 8. Hier wird erneut deutlich, dass Pd-NP auch auf CeO_2 direkt aktiv sind, sofern sie vorhanden sind.

Ähnlich zu Pd/CeO_2 verhält sich Pd-Cu/CeO_2 mit Inaktivität bis 150 °C (Signal im Bereich 0,5 – 1,5). Das Material aktiviert dann bei 150 °C und erreicht ein HD-Signal zwischen 3,5 – 4,5. Hier ist es schwierig, die Aktivität nur auf die Agglomeration von Pd zurückzuführen, da der Einfluss von Cu unklar ist. Tatsächlich zeigt Cu/CeO_2 ein sehr ähnliches Reaktionsprofil mit HD-Signalen um die 0,5 bis 150°C und von 3,5 und 4,5 bei 150 und 200°C. Bei Cu/CeO_2 ist die genau aktive Spezies unbekannt, da eine Vielzahl von Cu-Spezies (Cu^0, Cu^{1+}, Cu^{2+}) im XRD zu erkennen sind und an der Reaktion teilnehmen könnten. Abschließend lässt sich hier daher sagen, dass die Rolle von Cu im H_2-D_2 Austausch ein interessantes Thema für zukünftige Forschungen darstellt. Basierend auf diesen Ergebnissen ist es nicht möglich, die Aktivität von Pd-Cu/CeO_2 ausschließlich Pd zuzuschreiben, da ein Einfluss von Cu und ein Zusammenspiel von Pd und Cu wahrscheinlich ist.

Nach einer reduktiven Vorbehandlung zeigt sich ein verändertes Bild für alle Materialien bei der Untersuchung im H_2-D_2 Austausch (vgl. Abbildung 37). CeO_2 ist erneut inaktiv unter 200 °C, jedoch erreicht es bei 200 °C ein Maximum bei einem Signal von ca. 4, was eine Steigerung zu CeO_2 ohne reduktive Vorbehandlung um 100 % darstellt und durch die Reduktion von Ce erklärt werden kann.[116,117] Im Vergleich zu Cu/CeO_2 ohne eine reduktive Vorbehandlung zeigt Cu/CeO_2 nach einer Reduktion keine Aktivität im Bereich 50 – 100 °C mit HD-Signalen um die 0,5. Ab 150 °C steigt das Signal leicht auf 1, was immer noch im festgelegten Inaktivitätsbereich liegt. Darauffolgend erreicht Cu/CeO_2 bei 200 °C ein HD-Signal von 3,75, ähnlich dem von CeO_2. Die Unterschiede zu Cu/CeO_2 ohne reduktive Vorbehandlung sind auf ein verändertes Verhältnis an Cu-Spezies als Resultat der Vorbehandlung zurückzuführen und lassen erneut auf ein komplexes Zusammenwirken von reduzierten und nicht-reduzierten Cu-Spezies hindeuten.

Im Falle von Pd/CeO_2 stellt sich ein stabiles HD-Signal von 4,25 bei allen Temperaturen ein, was darauf schließen lässt, dass die Vorbehandlung zu einer Pd-NP Bildung geführt hat. Diese sind bereits bei 50 °C aktiv im H_2-D_2 Austausch. Pd-Cu/CeO_2 dagegen aktiviert erst ab 100 °C mit einem HD-Signal bei 3,25, was auf 3,5 bei 150 °C ansteigt und dann wieder über die laufende

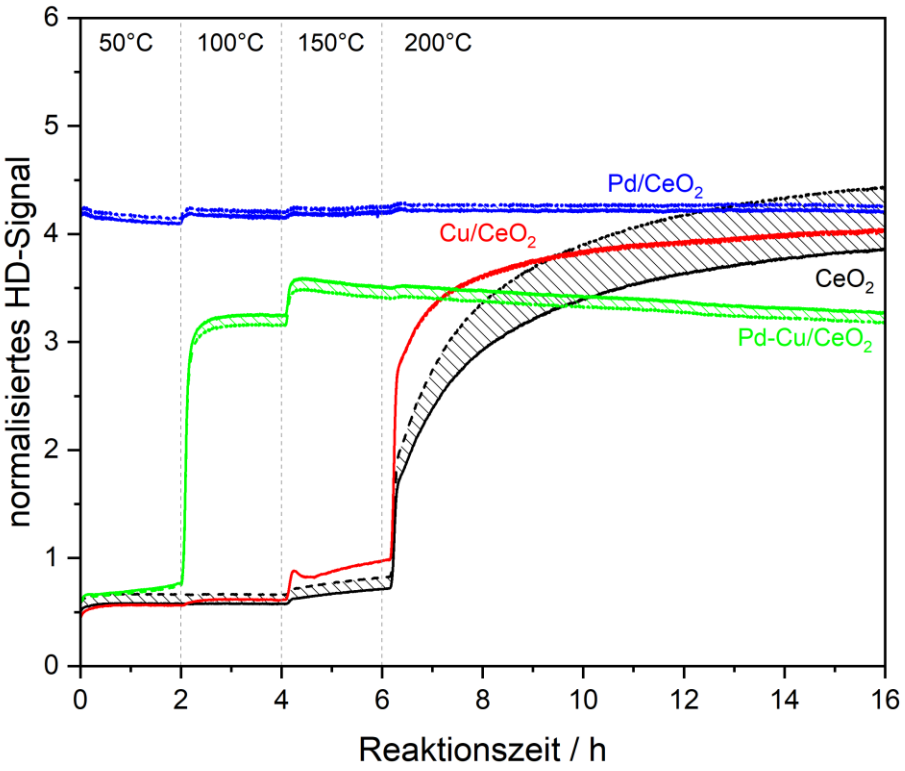

Abbildung 37: Temperatur- und zeitabhängige normalisierte HD-Signale von CeO_2, Cu/CeO_2, Pd/CeO_2 und $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ im H_2-D_2 Austausch nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Die Normalisierung und Korrektur erfolgten auf Basis des H_2-Grundumsatzes (durchgezogene Linien) bzw. D_2-Grundumsatzes (gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar; GHSV = 20000 - 55000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 100 % Ar, 550 °C, 1 h.

Reaktion auf 3,25 abfällt. Es kann nicht abschließend eindeutig geklärt werden, was der Grund für diesen Abfall ist, aber möglicherweise ist es die Folge eines laufenden Agglomerierens von Pd-Spezies, was in einer geringeren Zahl an Pd-Oberflächenatomen resultiert. Weitere mögliche Einflüsse auf das Reduktionsverhalten von Cu und CeO_2 oder ein Agglomerieren von Cu-Spezies sind aber auch nicht auszuschließen.[116,117] Aufgrund dessen, dass Cu/CeO_2 bei 100°C in dieser experimentellen Reihe inaktiv ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Aktivität von $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ größtenteils durch die Bildung von Pd-NP hervorgerufen wird. Jedoch ist es nicht eindeutig geklärt, warum $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ 50 °C später im Vergleich zu Pd/CeO_2 aktiviert. Möglicherweise liegt hier auch wieder ein Einfluss von Cu dem zugrunde, was im Weiteren dieser Arbeit näher beleuchtet wird.

Im nächsten Schritt werden diese H_2-D_2 Austauschergebnisse genutzt, um die strukturellen Eigenschaften und Dynamiken des Pd in den Materialien vorherzusagen. Wie bereits erwähnt,

genügt die Methode allein nicht für einen eindeutigen Nachweis für das Vorliegen von Pd-SA oder Pd-NP. Um die Hypothesen basierend auf diesen Experimenten zu belegen, wurden weitere XAS-Experimente durchgeführt. Dabei helfen die H_2-D_2 Ergebnisse auch bei der Reduzierung des experimentellen Aufwandes und der Identifizierung von Punkten für *ex-situ* Messungen. Die Zahl der zu messenden Proben wird verringert und zusätzlich wird der Bedarf an aufwändigeren *in-situ* Messungen eliminiert.

3.3.2.4 XAS und DFT

In den XAS-Experimenten wurden die Pd-Bindungsinteraktionen untersucht, um die aktive Spezies zu bestimmen und die Evolution von Pd-Spezies auf den Materialien aufzuschlüsseln. Für die *ex-situ* XAS-Messungen wurden Pd-Cu/CeO_2 und Pd/CeO_2 in ihren unbehandelten Zuständen, nach einer reduktiven Vorbehandlung und nach einer reduktiven Vorbehandlung mit anschließendem H_2-D_2 Austausch bis 100 °C ausgewählt, da es hier zur Aktivierung von Pd-Cu/CeO2 im H_2-D_2 Austausch kommt. Diese Bedingungen ermöglichen den Aufbau eines

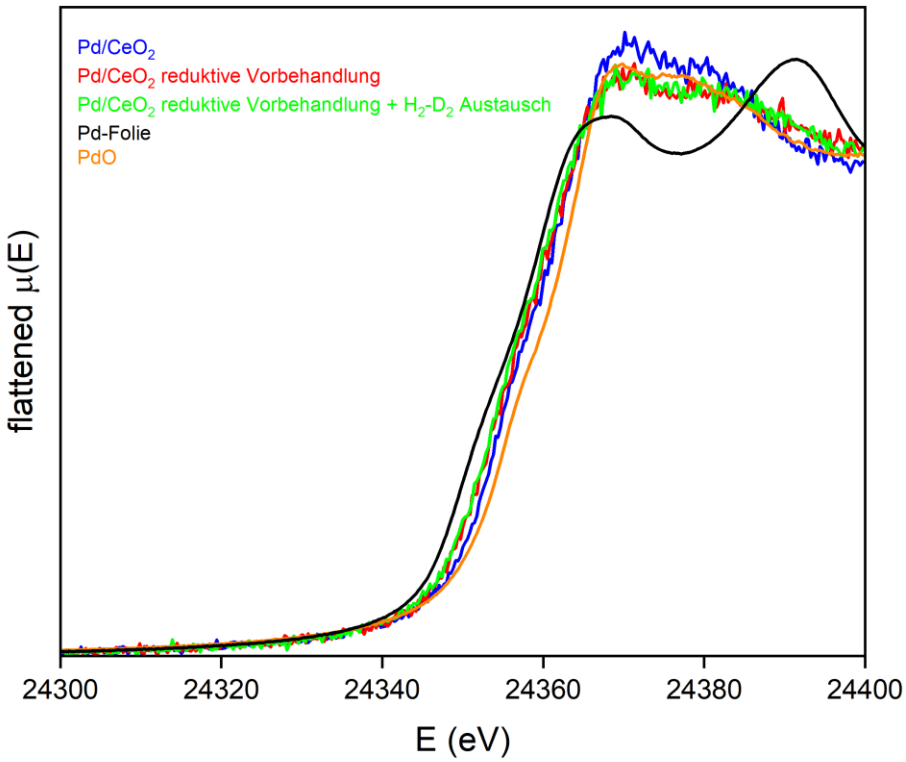

Abbildung 38: XANES Spektren von Pd/CeO_2, Pd/CeO_2 reduktive Vorbehandlung, Pd/CeO_2 reduktive Vorbehandlung + H_2-D_2 Austausch, Pd-Folie, PdO. Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 100 % Ar, 550 °C, 1 h.

besseren Verständnisses über die Veränderungen in den Pd-Bindungswechselwirkungen nach einer Vorbehandlung.

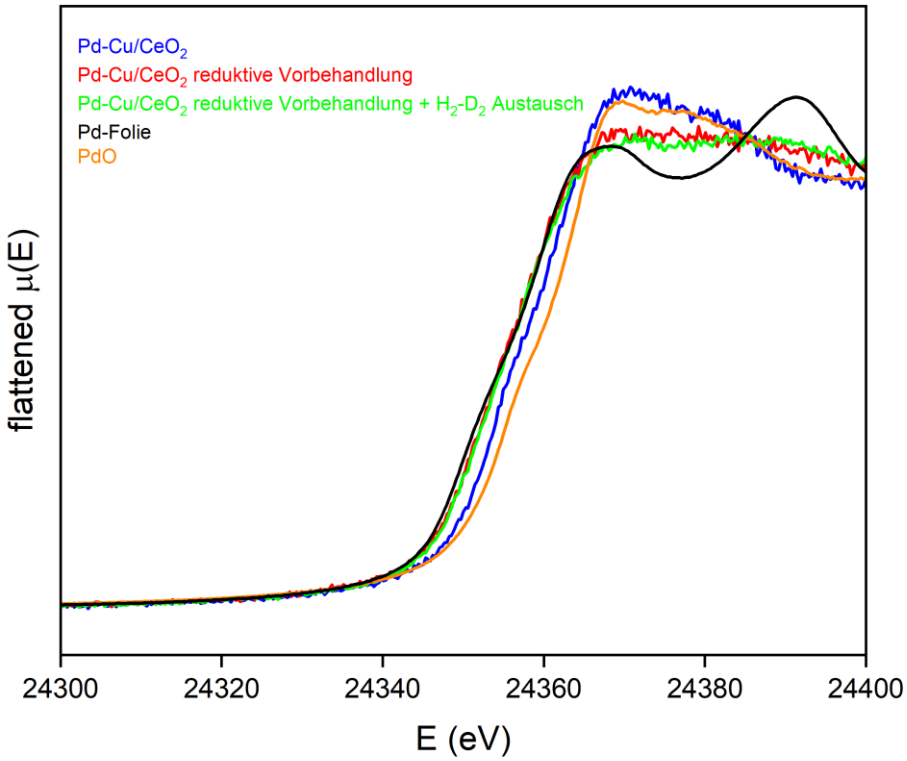

Abbildung 39: XANES Spektren von Pd-Cu/CeO_2, Pd-Cu/CeO_2 reduktive Vorbehandlung, Pd-Cu/CeO_2 reduktive Vorbehandlung + H_2-D_2 Austausch, Pd-Folie, PdO. Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 100 % Ar, 550 °C, 1 h.

Wie zu erwarten zeigen die XANES Spektren von Pd (vgl. Abbildung 38 und Abbildung 39) eine deutliche Verschiebung in beiden Fällen (Pd/CeO_2 und Pd-Cu/CeO_2) von einem eher oxidierten zu einem mehr reduzierten Zustand als Folge der reduktiven Vorbehandlung. Eine Wechselwirkung von Pd mit dem Sauerstoff des CeO_2 ist aufgrund des oxidierten Zustands von Pd zu vermuten.[147]

Für eindeutigere Indizien über den Zustand von Pd kann auf das nicht-phasenkorrigierte EXAFS geschaut werden, wo für unbehandeltes Pd/CeO_2 zwei Hauptpeaks zu erkennen sind (vgl. Abbildung 40), welches genaue Informationen über die Bindungspartner und Konfigurationen von Pd zur Verfügung stellt.

Pd-O und Pd-Ce Wechselwirkungen sind durch die Peaks bei 1,51 Å bzw. 2,59 Å repräsentiert.[147,148] Weiterhin ist die Präsenz von Pd-NP unwahrscheinlich, da keine Pd-Pd

Wechselwirkungen zu erkennen sind. In Bezug auf die H_2-D_2 Inaktivität liegt dies nahe, dass Pd in Form von Pd-SA auf dem CeO_2 Träger vorliegt. Infolge einer reduktiven Vorbehandlung sinken die Beiträge der Pd-O (1,55 Å) und Pd-Ce (2,94 Å) Wechselwirkungen und eine Pd-Pd Bindungswechselwirkung bei 2,58 Å beginnt sich auszubilden.[147,148] Basierend darauf ist es möglich, die Aussage zu treffen, dass ein Teil der SA zu Pd-NP agglomeriert. Dies erklärt die Änderungen der Aktivität im H_2-D_2 Austausch infolge einer reduktiven Vorbehandlung. Hinzukommt im Falle von Pd/CeO_2, dass die Intensität der Pd-Pd Bindungswechselwirkung (2,49 Å) sich im Laufe des H_2-D_2 Austausches verstärkt.

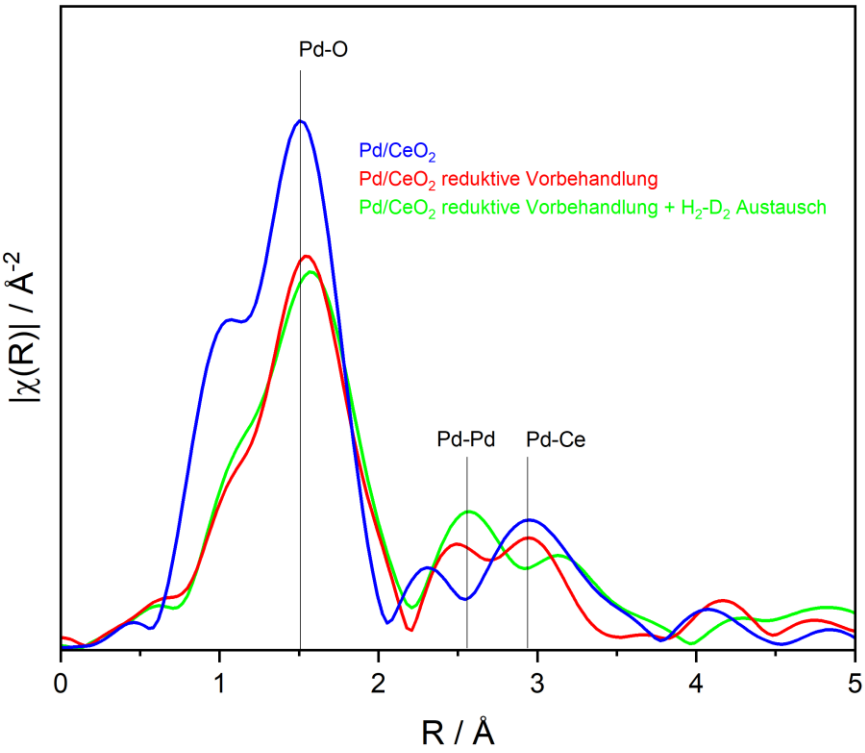

Abbildung 40: Normierte Beträge der k-gewichteten Fourier-Transformation (FT) des EXAFS Spektrums in radialer Distanz (nicht-phasenkorrigiert) von Pd/CeO_2, Pd/CeO_2 reduktive Vorbehandlung, Pd/CeO_2 reduktive Vorbehandlung + H_2-D_2 Austausch. Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 100 % Ar, 550 °C, 1 h.

Bei unbehandeltem Pd-Cu/CeO_2 zeigt sich ein Spektrum (vgl. Abbildung 41), das dem von Pd/CeO_2 sehr ähnlich ist und sich ebenfalls durch Pd-O (1,50 Å) und Pd-Ce (2,98 Å) Bindungsinteraktionen und keine Pd-Pd Wechselwirkungen auszeichnet.

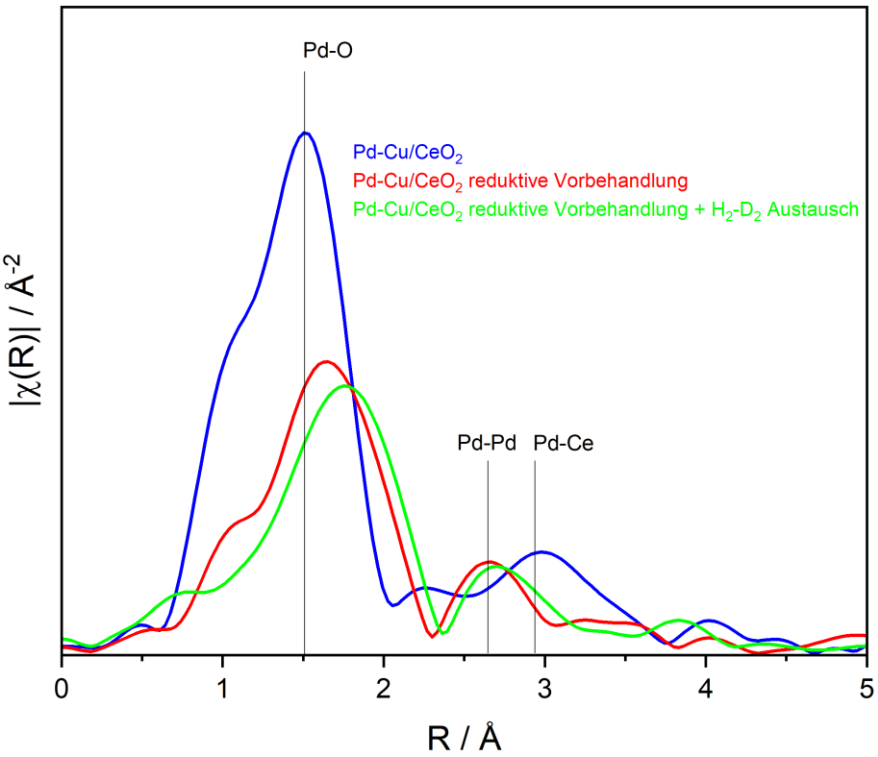

Abbildung 41: Normierte Beträge der k-gewichteten Fourier-Transformation (FT) des EXAFS Spektrums in radialer Distanz (nicht-phasenkorrigiert) von Pd-Cu/CeO_2, Pd-Cu/CeO_2 reduktive Vorbehandlung, Pd-Cu/CeO_2 reduktive Vorbehandlung + H_2-D_2 Austausch. Reaktionsbedingungen: 2 % D_2, 2 % H_2, 96 % Ar. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 100 % Ar, 550 °C, 1 h.

Zusätzlich sind auch keine Pd-Cu Interaktionen zu beobachten, welche bei ungefähr 2,2 Å im EXAFS zu sehen wären.[56] Daran lässt sich festmachen, dass Pd auch in diesem Material als SA auf CeO_2 vorliegt bzw. zum größten Teil. Daher ist nun unwahrscheinlich, dass allein die angestrebte SAA-Struktur mit Pd-SA auf/in Cu hier vorliegt. Jedoch ist festzuhalten, dass aufgrund der sehr geringen Pd-Beladung eine mögliche Pd-Cu Interaktion in Form von SA unterhalb des Detektionslimits liegen könnte. Dennoch ist die SA-Struktur mit Pd auf CeO_2 ein Grund für die Inaktivität bei geringen Temperaturen im H_2-D_2 Austausch von unbehandeltem Pd-Cu/CeO_2. Hier ist insbesondere der Aktivierungsprozess nach einer reduktiven Vorbehandlung von Interesse. Erneut sind die Ergebnisse hier sehr ähnlich zu denen von Pd/CeO_2 und es ist eine Formierung von Pd-Pd Wechselwirkungen (2,67 Å) zu erkennen, was die Bildung von Pd-NP bestätigt. Der Pd-O Peak bei 1,66 Å ist jedoch breiter als in der

unbehandelten Probe und leicht zu höheren Bindungslängen verschoben, bis über 2 Å hinaus. Dieses Phänomen ist eventuell auf einen Einfluss von Cu und eine steigende Pd-Cu Interaktion zurückzuführen und verstärkt sich auch zunehmend bei der Probe mit einem anschließenden H_2-D_2 Austausch bis 100 °C. Die verspätete Aktivierung von Pd-Cu/CeO_2 bei 100 °C im H_2-D_2 Austausch nach einer reduktiven Vorbehandlung im Vergleich zu Pd/CeO_2 ist daher nun durch eine Mischung aus unzureichender Pd-NP Bildung und einem Einfluss von Cu zu erklären. Möglicherweise beeinflusst das Cu die elektronische Struktur von benachbarten Pd-Spezies, indem es die Aktivierungsbarrieren anhebt.[98] Leider ist jedoch aufgrund des sehr geringen Pd Gehaltes und der fehlenden Untersuchung von Cu eine klare Aussage und ein Beweis an dieser Stelle nicht möglich. Als Lösungsansatz wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, welche die Wechselwirkungen zwischen Pd und Cu Spezies besser erkunden und die experimentellen Daten unterstützen sollen. Dabei werden die thermodynamische Stabilität von Pd-Atomen/-Clustern auf CeO_2 und/oder Cu untersucht und Berechnungen von Energien der H_2-Disssoziation auf Pd-dotierten Cu(111)-Oberflächen durchgeführt. Es muss jedoch erwähnt sein, dass es aufgrund der Unterschiede in der Pd-Beladung zwischen experimentellen Proben und DFT-Modellen zu Abweichungen zwischen experimentellen Daten und berechneten Ergebnissen kommen kann. Diese Unterschiede sind auf rechentechnische Einschränkungen bei der Wahl der Pd-Konzentrationen in den Simulationen zurückzuführen.

Zur Abschätzung der thermodynamischen Stabilität eines Pd-Clusters auf CeO_{2-x} wurden die Adsorptionsenergien (E_{ads}^{av}) per Pd-Atom im unbehandelten Zustand, im Zustand mit Oberflächendefekten und im Zustand mit Defekten in den Schichten unterhalb der Oberfläche berechnet. Als Deskriptor ist E_{ads}^{av} stellvertretend für die gesamte Clusterstabilität und umfasst die Beiträge von kohäsiven Pd-Pd und adhäsiven Pd-Träger Wechselwirkungen. Es sei erwähnt, dass die Pd-Beladung, welche im Rahmen der Simulationen als Monolagen (Monolayer, ML) definiert ist, in der Simulation mit 0.096 ML deutlich über der experimentellen liegt (0.013 ML), wie bei Ott *et al.*[103] berichtet.

Die aus den Berechnungen abgeleiteten Adsorptionsenergien E_{ads}^{av} sind negativ (ca. - 1,75 bis - 2,7 eV/Atom) auf unbehandelten Oberflächen von CeO_2 und nähern sich einem konstanten Wert mit steigender Clustergröße an, während auch die Tendenz Nanocluster zu formen, steigt.[103] Weitergehend wird E_{ads}^{av} noch negativer (ca. – 2,4 bis – 2,9 eV/Atom) auf einer sauerstoffarmen Oberfläche, wie sie durch eine reduktive Vorbehandlung erzeugt wird. Dies geht einher mit einer zusätzlichen Stabilisierung aufgrund von Leerstellen. Im Vergleich zu der

unbehandelten Oberfläche zeigt sich ein ähnlicher Trend, aber der leerstellenbasierte, zusätzliche Stabilisierungseffekt, führt dazu, dass auf diesen Oberflächen potenziell größere Cluster durch die höhere Pd-Agglomerationstriebkraft gebildet werden können. Das Vorliegen von Pd-Pd Wechselwirkungen bei Proben nach einer reduktiven Vorbehandlung im Vergleich zu nicht-reduktiven, wo vor allem isolierte Pd Atome gemessen wurden, kann somit teilweise erklärt werden. Cu hingegen zeigt in der Simulation ein gegensätzliches Verhalten dazu, da auf Oberflächen mit Sauerstoffleerstellen Cu-Cluster (ca. – 2,9 eV/Atom) weniger stabil sind als einzelne Cu-Atome (ca. – 3,1 eV/Atom).[103]

Im nächsten Schritt wurden Voraussagen über die Zustände getroffen, wenn sowohl Pd und Cu gleichzeitig auf CeO_2 vorliegen und die Adsorptionsenergien verschiedener Pd-Cu/CeO_2 Konfigurationen wurden berechnet. Bei allen Zuständen zeigt sich, dass sich Pd bevorzugt auf Cu anlagert und nur mit diesem interagiert. Auch eine *co*-planare Adsorption, mit einer Wechselwirkung mit Cu und CeO_2 gleichzeitig wird nicht bevorzugt. Die Simulationen deuten somit zunächst darauf hin, dass Pd eher als Cluster auf Cu vorliegt und sich nicht als isolierte Pd-Atome auf CeO_2 oder der Cu-CeO_2 Grenzfläche anlagert.[103]

Zusätzlich wurden für kleinere Pd-Gehalte (<< 1ML) Monte Carlo Simulationen mittels einer Cluster-Entwicklung des Hamilton-Operators durchgeführt, um die Thermodynamiken dieser Konzentrationen besser zu erforschen. Die Daten zeigen, dass erst bei höheren Pd-Konzentrationen, sich Pd in Cu-Subschichten anlagert und sich vor allem auf der Oberfläche stabilisiert.[103]

Die Simulationen zeigen weiterhin, dass Pd meist als Einzelatome in der Cu-Schicht vorliegt und erst mit zunehmender Pd-Beladung Cluster innerhalb der Schicht bildet. Es ist daher anzunehmen, dass bei noch geringeren Anteilen von Pd (< 0,6 ML), wie in den experimentellen Proben, Pd sich gleichmäßig als Einzelatome verteilt.[103]

Im nächsten Schritt wurde untersucht, wie der Pd-Gehalt die H_2-Dissoziation von bimetallischen Systemen beeinflusst, da die H_2-Dissoziation ein elementarer Schritt in der H_2-D_2 Austauschreaktion ist. Dabei zeigt sich, dass bereits ein einzelnes Pd-Atom in einer Kupferoberfläche die Energiebarriere zur H_2-Dissoziation deutlich heruntersetzt, von 0,46 eV auf 0,245 eV. Dies zeigt, dass in der Theorie auch isolierte Pd-Atome bereits eine Oberfläche von sonst inertem Cu katalytisch verbessern. Bei steigernder Pd-Konzentration bis hin zu einer Doppelschicht von Pd sinkt die Dissoziationsbarriere noch weiter.[103]

Diese DFT-Berechnungen zeichnen ein Bild, nach welchem Pd mehrheitlich als Einzelatome in Cu-Schichten vorliegt und keine NP formt, sondern SAA-Strukturen. Wie oben erläutert, zeigt sich in den experimentellen Daten kein direkter Hinweis auf solche SAA-Strukturen, wobei aufgrund des geringen Pd-Gehaltes, welcher nah am Detektionslimit des XAS liegt, nicht ausgeschlossen werden kann, dass Pd-Cu SAA nicht detektiert werden. Die Pd-Konzentration ist in jedem Fall für die Unstimmigkeiten zwischen experimentellen und berechneten Daten verantwortlich, da die experimentelle Konzentration deutlich unter der simulierten liegt. Für eine bessere Verifizierung der DFT-Daten durch experimentelle, sollten Proben mit höheren Pd-Gehältern untersucht werden. Es ist dennoch festzuhalten, dass der von Vennewald *et al.*[19] etablierte Ansatz des H_2-D_2 Austausch in Kombination mit XAS zur Strukturaufklärung von Einzelatomstrukturen in dieser Arbeit erfolgreich verbessert und erweitert wurde.[103]

3.3.3 Katalytische Anwendung von Einzelatomlegierungen

Im Weiteren wurde das katalytische Verhalten von Pd/CeO_2 in der NO-Reduktion mit Wasserstoff untersucht. Die Experimente sollen als Beispiel dafür fungieren, wie die im H_2-D_2 Austausch gesammelten Informationen und Erfahrungen über die strukturellen Eigenschaften/Änderungen dabei helfen können, Katalysatoren für die Verwendung in Hydrierreaktionen einzuschätzen. Zuerst wurde Pd/CeO_2 bei verschiedenen Temperaturen bis 325 °C nach entweder einer reduktiven oder nicht-reduktiven Vorbehandlung (siehe H_2-D_2 Austausch) getestet.

Dabei sind nur Selektivitäten für NO-Umsätze über 10 % dargestellt, da aufgrund der fehleranfälligen Berechnung der Selektivitäten bei geringeren Umsätzen, es zu einer Über- oder Unterschätzung der Produktverteilung kommen kann. Infolge einer nicht-reduktiven Vorbehandlung (vgl. Abbildung 42) erreicht das Material erst ab 250 °C einen NO-Umsatz von 8 % und schließlich 62 % bei 300 °C, wobei N_2, N_2O und NH_3 in beinahe gleichen Maßen (ca. 30 % Selektivität) produziert werden.

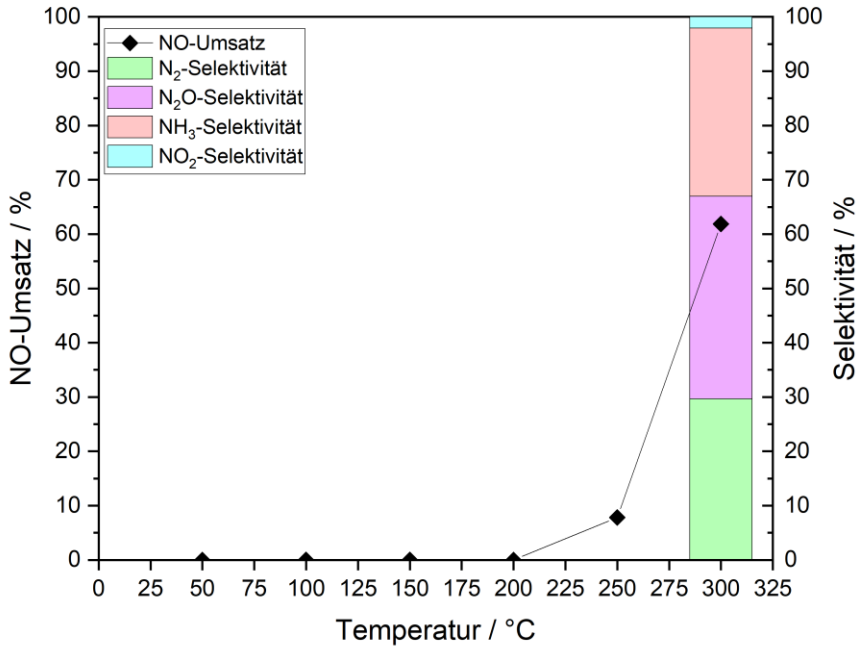

Abbildung 42: Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von Pd/CeO_2 nach nicht-reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5 % NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 37000 h^{-1}. Vorbehandlung (nicht-reduktiv): 100 % Ar, 50 °C, 2 h.

Im Gegensatz dazu setzt das Material nach einer reduktiven Vorbehandlung bereits ab 125 °C 23 % NO um und steigert dies zu einem Maximalwert von 70 % zwischen 250 und 300 °C (vgl. Abbildung 43). Erneut deutet dies darauf hin, dass vor allem Pd-NP in der H_2-Aktivierung aktiv sind, in diesem Falle in der NO-Reduktion. Dadurch wird erneut gezeigt, wie wichtig es ist, ein Verständnis über die Struktur-Aktivitäts-Beziehung von Katalysatoren aufzubauen.[42] Es ist anzumerken, dass für diese Reaktion neben H_2 auch die Wechselwirkungen von NO mit beteiligten Stoffen im Reaktionssystem betrachtet werden müssen, welche eine wichtige und gleichwertige Rolle einnehmen.[42] Jedoch zeigt es trotzdem, wie der H_2-D_2 Austausch als Unterstützungsmethode in bestimmten Gasphasenreaktionen, die H_2 beinhalten, genutzt werden kann. Um diese weiter auszuführen und das volle Potenzial des H_2-D_2 Austausches zu erkennen, müssen weitere Materialien und Hydrierreaktionen als Vergleich herangezogen werden.

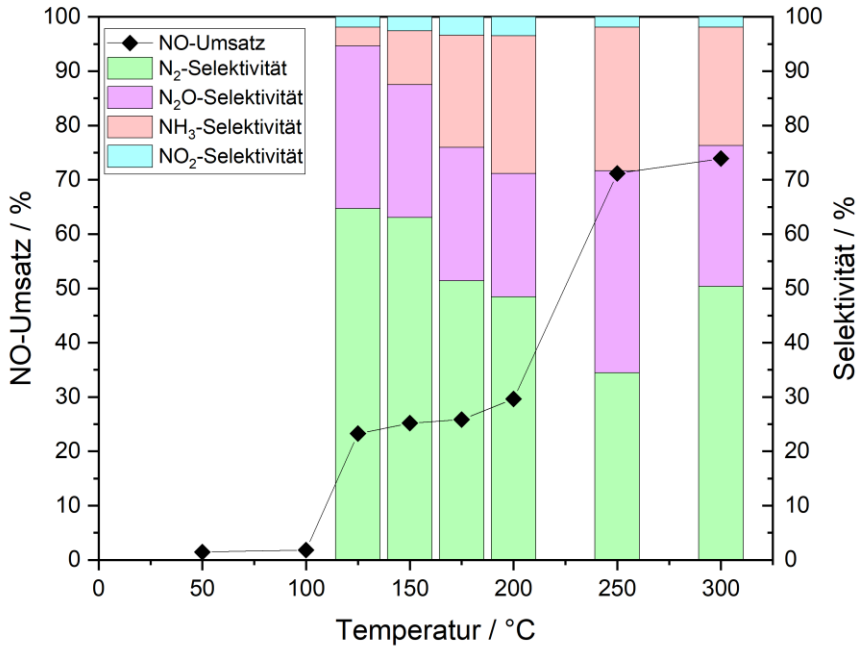

Abbildung 43: Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von Pd/CeO_2 nach reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5 % NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 37000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 550 °C, 1 h.

3.3.4 Zwischenfazit Einzelatomlegierungen

In Folge der Experimente zu Pd/CeO_2 und Pd-Cu/CeO_2 ist es mögliche Aussagen darüber zu treffen, ob Pd-SA oder Pd-NP vorliegen. EXAFS und H_2-D_2 Austauschexperimente deuten darauf hin, dass zwei verschiedener Pd-Konfigurationen vorliegen, abhängig von Reaktions- und Vorbehandlungsbedingungen. EXAFS deutet dabei deutlich auf entweder Pd-SA oder Pd-NP hin, wobei sich Pd-SA durch Pd-O und Pd-Ce Bindungsinteraktionen charakterisieren lassen und Pd bei Pd-SA in einem höher oxidierten Zustand im Vergleich zu Pd-NP vorliegt. Pd-NP auf der anderen Seite sind durch Pd-Pd Bindungen definiert. Dabei scheint Pd bevorzugt auf CeO_2 Pd-SA zu bilden, sowohl bei Pd/CeO_2 als auch bei Pd-Cu/CeO_2 im unbehandelten Zustand und bis zu 150 °C im H_2-D_2 Austausch. Sowohl eine reduktive Vorbehandlung als auch der H_2-D_2 Austausch selbst zeigen eine klare Tendenz, dass Pd im Laufe der Zeit unter Temperatur und H_2-Atmosphäre zu Pd-NP agglomeriert. Ob Pd-NP oder Pd-SA als aktive Spezies agieren, ist ein viel diskutiertes Thema in der Literatur, wobei auf metalloxidischen Trägern zumeist Pd-NP als aktive Spezies in Hydrierreaktionen angesehen werden. Tatsächlich sind auch die Materialien in dieser Arbeit nur aktiv im H_2-D_2 Austausch im Bereich angenommener Pd-NP.[101,149–151] Basierend auf den EXAFS Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass nicht der gesamte Pd-Gehalt zu Pd-NP agglomeriert ist, aber bereits kleine Pd-Cluster Aktivität verursachen, selbst in Systemen, die zum Großteil aus Pd-SA bestehen. Daher kann es zu gegensätzlichen Berichten zur Aktivität von Pd-SA in Hydrierreaktionen kommen.[152] In dieser Arbeit kann aber aufgrund der geringen Pd-Konzentration eine quantitative Auswertung der XAS Ergebnisse nicht durchgeführt werden. Aufgrund der kleinen Menge an Pd in der Probe ist eine eindeutige Aussage über das Vorliegen von entweder nur Pd-SA oder nur Pd-NP nicht möglich. Im Bezug darauf hat die H_2-D_2 Austauschmethode erneut gezeigt, dass sie eine hohe Sensitivität aufweist und dabei hilft die Präsenz Pd-SA oder Pd-NP aufzuklären. In diesem konkreten Fall unterstützt die Methode die getroffenen Aussagen zur vorgeschlagenen Struktur.

Für Hydrierreaktionen ist die Wasserstoffaktivierung ein essenzieller Schritt und die Ergebnisse dieser Arbeit stellen die Eignung von Pd-SA Systemen für solche Reaktionen infrage, besonders auch im Hinblick auf die Tests in der NO-Reduktion, welche erneut darauf hinweisen, dass Pd-NP die aktive Spezies sind. Aber es ist auch nicht auszuschließen, dass in gewissen Hydrierreaktionen mit anderen Edukten und Reaktionsmechanismen Pd-SA geeigneter sind. Dies könnte ein Thema für weitere Forschungen darstellen.

Im Vergleich zu Pd-g-CN von Vennewald *et al.*[19] benötigen Pd-Cu/CeO_2 und Pd/CeO_2 kein zusätzliches Edukt wie Ethen, um Pd-NP zu bilden. Dort wurden die stabilisierende Wirkung von Ethen auf Pd-NP beschrieben und ein steigendes Agglomerieren von Pd und folgender Abfall in der H_2-D_2 Aktivität in H_2-Atmosphäre. Das Agglomerieren wird auch in dieser Arbeit beobachtet. Dabei wird als Grund eine sinkende exponierte Pd-Oberfläche aufgrund fortschreitender Agglomeration benannt.

4 Fazit und Ausblick

Für diese Arbeit wurden verschiedene Materialien synthetisiert und charakterisiert, mit dem Ziel, die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen und das Verhalten in H_2-Atmosphäre zu untersuchen. Die analysierten Materialien lassen sich grob in drei Klassen einteilen: Perovskite, SCALMS und SAA. Diese zeichnen sich durch ihr Potenzial in Hydrierreaktionen, der Abgaskatalyse, ihrer Flexibilität in der Modifikation sowie ihrer Relevanz für die Einzelatomkatalyse aus. Methodisch lag der Fokus vor allem auf der H_2-D_2 Austauschreaktion, welche als Werkzeug zur Aufklärung der Struktur und Evaluierung des Reaktionsverhaltens diente. Zur weiteren Unterstützung wurden Methoden, wie XRD, ICP, TPR und XAS angewendet und ausgewählte Materialien auch in einer fortführenden Reaktion, der NO-Reduktion mit H_2, untersucht. Dabei konnte insbesondere für das SAA-Material ein konkreter Strukturvorschlag gemacht werden, wobei bei den Perovskiten und SCALMS weiterführende Experimente nötig sind, um hier getätigte Thesen zu bestätigen.

Für die Perovskite wurde als Fundament $LaCO_3$ (LCO) gewählt, welches im Weiteren mit verschiedenen Elementen dotiert (Al, Ni, Zn, Pd) oder imprägniert (Pd) wurde. Die Synthese war größtenteils erfolgreich, jedoch zeigten Proben mit hohen Dotiergraden Abweichungen im XRD, was auf Nebenphasenbildung hindeutet. Der Einfluss der Dotiermetalle wurde bereits bei den ersten Reduktionsversuchen (TPR) sichtbar: Der zweite, irreversible Reduktionspeak von Co verschob sich teils zu höheren Temperaturen. Auch der erste Reduktionspeak variierte je nach Dotiermetall, besonders bei Pd-haltigen Materialien (LCPd, Pd/LCO).

Im H_2-D_2 Austausch nach einer nicht-reduktiven Vorbehandlung zeigten LCA-28, Pd/LCO und LCPd eine signifikante Aktivität, was die bekannte hohe Reaktivität von Pd bestätigt. Infolge einer reduktiven Vorbehandlung zeigen sich auch weitere Al-Materialien und pures LCO leicht aktiver, aber auch alle Ni- und Zn-Materialien und erneut Pd-Materialien erreichen mitunter maximale HD-Signale. Ein möglicher Grund, vor allem im Falle der Ni- und Zn-Materialien und LCO, kann in der veränderten Phasenzusammensetzung nach einer Reduktion liegen. Zwar ist eine Aktivität der Perovskit-Phase nicht auszuschließen, aber die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass andere Phasen aktiver gegenüber H_2 sind. Dieser Eindruck erhärtet sich beim Blick auf das Verhalten einiger dieser Materialien in der NO-Reduktion mit H_2, bei der kein System nennenswerten NO-Umsatz unter 200 °C aufweist. Jedoch zeigt sich z.B. am Falle der Pd-haltigen Katalysatoren mit ihrem sehr geringen Edelmetallgehalt, dass noch ein

großer Optimierungsbedarf besteht. Daher sind zur abschließenden Klärung der Tauglichkeit dieser Materialien für solche Reaktionen weitere Untersuchungen nötig. Konkret könnte dies durch den Einsatz anderer A- bzw. B-Stellen Dotierungen geschehen und durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen für diese Materialien. Im Hinblick auf den H_2-D_2 Austausch als Evaluierungsmethode von Katalysatoren, konnte für die Messreihe der Perovskite gezeigt werden, dass die Methode eine bessere Einordnung über mögliche aktive Spezies/Phasen zulässt, aber auch schnell eine grobe Einschätzung über die H_2-Aktivierungsfähigkeiten eines Materials. Es zeigen sich aber auch bereits hier die Limitierungen der Methode, da für eine genaue Aufklärung der Struktur-Aktivitäts-Beziehung weiterführende Analytikmethoden nötig sind und ein Transfer zu komplexeren Reaktionen nur bedingt möglich ist.

Die SCALMS-Systeme kombinieren verschiedene Träger (CeO_2, SiO_2, Al_2O_3) mit Pd- oder Pt-Dotierung sowie Ga. ICP-Analysen bestätigen die Metallbeladung. Nur CeO_2 zeigt Aktivität im H_2-D_2-Austausch, Ga senkt sogar die Aktivität von CeO_2. Die SCALMS-Materialien zeigen stark vorbehandlungs- und trägerabhängiges Verhalten. Bei Pd-Ga/CeO_2 deutet das Verhalten auf Pd-SA hin, die bei 150 °C zu NP agglomerieren. Im reduktiv behandelten Zustand liegt diese Agglomeration möglicherweise schon zu Beginn vor. Die Pd- bzw. Pt-haltigen Ga-Materialien auf SiO_2 und Al_2O_3 dagegen zeigen deutliche Zeichen von Pd-NP zu Reaktionsbeginn bei einer nicht-reduktiven Vorbehandlung aufgrund ihrer fast instantanen Aktivität in der Austauschreaktion. Die reduktive Vorbehandlung bewirkt jedoch bei diesen eine komplette Inaktivität über den gesamten Temperaturbereich, was eventuell für das Vorliegen einer SCALMS-Struktur sprechen kann oder für die komplette Blockade der aktiven Zentren. Hierfür sind weiterführende Experimente wie XAS vonnöten, wobei der experimentelle Aufwand deutlich sinken sollte, da durch die Erkenntnisse der H_2-D_2 Austauschdaten bestimmte Punkte und Proben identifiziert werden können und somit aufwendigere *in-situ* Messungen unter Umständen durch einfachere *ex-situ* Messungen ersetzt werden. Hier zeigte die Methode erneut ihren Wert als sensible Unterstützungsmethode zur Unterscheidung von SA und NP.

Die letzte untersuchte Klasse sind SAA am Beispiel Pd-Cu/CeO_2 und Pd/CeO_2. Erste Charakterisierungen via ICP und XRD zeigen die erfolgreiche Beladung des Trägers mit Metall und Dynamiken in den Cu-Spezies, sind aber aufgrund des sehr geringen Pd-Gehaltes nicht ausreichend für Aussagen über den Status der Pd-Spezies. Hierfür wird zunächst wieder der H_2-D_2 Austausch herangezogen, welcher eine Inaktivität der Materialien bei 50 und 100 °C

offenbart und eine Aktivierung bei 150 °C in Folge einer nicht-reduktiven Vorbehandlung. Insbesondere für Pd/CeO_2 und $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ verändert sich das Verhalten deutlich bei Anwendung einer reduktiven Vorbehandlung. Beide Materialien sind bei geringeren Temperaturen aktiv. Durch die Untersuchung der Pd-Bindungsinteraktionen in XAS wird die aktive Spezies von Pd untersucht, wobei auf *in-situ* Messungen verzichtet werden konnte, da aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse des H_2-D_2 Austausches gewisse Punkte von großem Interesse für *ex-situ* Messungen bestimmt werden konnten. Die Messungen ergaben, dass im Falle von Pd/CeO_2 und $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ der messbare Anteil an Pd zunächst als Pd-SA auf dem Träger vorliegt, was durch das Ausbleiben von Pd-Cu oder Pd-Pd Bindungen belegt wird. Durch den Einfluss von Temperatur und Wasserstoff agglomerieren die SA zu Pd-NP, welche sich durch Pd-Pd Signale zeigen. Im Falle von $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ zeigt sich erst nach der Vorbehandlung ein messbarer Einfluss der Pd-Cu Bindung und es ist wahrscheinlich, dass der Großteil an Pd nie in der gewünschten SAA-Struktur vorliegt. Aber es ist nicht auszuschließen, dass geringe Anteile davon existieren und unter dem Detektionslimit liegen. Im Allgemeinen ist der Einfluss von Cu nicht ausreichend untersucht für ein abschließendes Fazit zur Struktur-Aktivitäts-Beziehung von $Pd\text{-}Cu/CeO_2$ und könnte ein Thema für zukünftige Forschungen sein. Im Falle von Pd/CeO_2 kann ein ausreichend komplettes Bild über die Struktur und die Dynamiken gezeichnet werden, mit Erkenntnissen, die auch bei der Evaluierung der Performance des Materials in der NO-Reduktion mit Wasserstoff helfen. In der NO-Reduktion zeigt sich Pd/CeO_2 deutlich aktiver nach einer reduktiven Vorbehandlung und somit nach der Bildung von Pd-NP, was erneut die These untermauert, dass vor allem Pd-NP in Hydrierreaktionen aktiv sind. Die Methode des H_2-D_2 Austausches wurde erfolgreich in Kombination mit XAS verwendet, um einen fundierten Strukturvorschlag zu liefern. Dieser Vorschlag steht zwar in einem gewissen Kontrast zu den Ergebnissen der DFT-Simulationen, bei welchen Pd das Vorliegen in einer Pd-Cu SAA Struktur favorisiert. Die fehlende Übereinstimmung ist durch Abweichungen in den Bedingungen zwischen experimentellen Proben und Simulationen zu erklären und muss bei zukünftigen Forschungen auf diesem Feld optimiert werden.

Den Kern dieser Arbeit stellt die Anwendung der H_2-D_2 Austauschreaktion dar. Dabei zeigt diese Arbeit verschiedene Anwendungsfelder für verschiedene Materialien, aber offenbart auch die Grenzen bzw. Optimierungsfelder. Im Falle von Perovskiten wurde die Methode genutzt, um die Eignung von Perovskiten und den Einfluss von Dotierelementen auf die Hydrierfähigkeit zu untersuchen. Für SCALMS und SAA wurde die Methode zusätzlich zur

Strukturaufklärung eingesetzt. Die Reaktion erweist sich als äußerst sensibel, auch bei geringen Metallkonzentrationen. Damit zeigte sie sich bereits wiederholt als zuverlässig und fähig, den experimentellen Aufwand weiterführender Methoden wie XAS zu verringern. Hier liegen jedoch auch die Schwächen der Methoden, da der H_2-D_2 Austausch nie als letzte bzw. alleinige Nachweis- oder Evaluierungsmethode ausreicht. Zur Strukturaufklärung sind Experimente wie XAS nötig, und auch die Performance der Materialien kann nicht deckungsgleich auf komplexere H_2-Reaktionen übertragen werden. Hierfür sind weitere Anpassungen der Methode nötig, um die Genauigkeit und Selbständigkeit der Methode zu verbessern.

Mit Blick auf zukünftige Forschungen eröffnen sich für die hier untersuchten Materialien, wie auch die H_2-D_2 Austauschmethode, weitere Felder, die erkundet werden können. Für die Perovskite muss der Fokus darauf liegen, die hier vorgestellten Materialien unter optimierten Bedingungen in Reduktionsreaktionen zu testen und dann gegebenenfalls die Kompositionen anzupassen. Für ausgewählte Materialien kann dann, auch eventuell mithilfe des H_2-D_2 Austausches, die genaue Struktur-Aktivitäts-Beziehung von Perovskiten erforscht werden. Bei SCALMS muss der Fokus auf jener Strukturaufklärung liegen, um abschließend den Strukturvorschlag von Einzelatomen in Flüssigmetallschichten zu klären und basierend darauf die Eignung für Reaktionen besser zu erforschen und verstehen zu können. Im Konkreten sind für die in dieser Arbeit vorgestellten Materialien, XAS-Experimente nötig, um die Bindungsverhältnisse in den Systemen und ihre Dynamiken aufzuklären. Im Falle der Pd-Cu SAA besteht zwar ein gutes Verständnis über die Pd-Dynamiken, basierend auf dieser Arbeit, aber für die Rolle von Cu sind weitere Untersuchungen nötig. Auch hier bieten sich XAS-Messungen an. Aber auch die Synthese und Untersuchung von höher Pd-dotierten Proben sind denkbar, um bessere Vergleiche mit den Simulationen ziehen zu können und das Vorliegen von SAA-Struktur nachzuweisen. Abschließend sind auch Weiterentwicklungen für die H_2-D_2 Methode von Interesse für die Forschung. Insbesondere in ihrem Prinzip als Charakterisierungsmethode wäre eine Ausweitung auf weitere Reaktanden denkbar. Im Idealfall ist es möglich, ähnliche, simple Reaktionen mit anderen Reaktanden zu finden, in welcher jedoch nur Einzelatomspezies aktiv sind. Somit würde die Reaktion als aktiver und nicht passiver Nachweis von Einzelatomen fungieren. Dies würde auch einen Schritt hin zu einer unabhängigeren Analytikmethode darstellen, welche nicht mehr so abhängig von weiterführenden Techniken, wie XAS oder TEM, ist.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 7: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	**Hersteller**	**Reinheit**
	Kommerzielle Trägermaterialien	
CeO_2	Alfa Aesar	99,5 %
Al_2O_3	Aldrich	≥ 98 %
SiO_2	Aldrich	99,5 %
	Synthese Chemikalien	
L-Ascorbinsäure	Aldrich	99 %
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_20$	Aldrich	98,0 – 103 %
PVP	Aldrich	-
$NaBH_4$	Aldrich	≥ 98,0 %
K_2PdCl_4	Alfa Aesar	99,99 %
H_2Cl_6Pt	Aldrich	8 Gew.-% in H_2O
$La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$	Aldrich	99,999 %
$Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Roth	≥ 98 %
$Al(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$	Aldrich	≥ 98 %
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Aldrich	≥ 98 %
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Alfa Aesar	≥ 98 %
$Pd(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$	Aldrich	~ 40 % Pd Basis
Zitronensäure	Aldrich	99,5 %
Gallium	Aldrich	99,9995 %
	Gase	
Ar	Air Products	99,998 %
1 % NO in Ar	Westfalen	NO: 99,0 %, Ar: 99,9990 %
H_2	Air Products	O_2: ≤ 1 ppm, H_2O: ≤ 2 ppm, $CO + CO_2$: ≤ 0,5 ppm, THC: ≤ 0,1 ppm, N_2: ≤ 5 ppm
D_2	Aldrich	99,8 %

1 % NH_3 in Argon	Westfalen	NH_3: 99,9990 %, Ar: 99,9990 %
0.1 % NO_2 in Argon	Westfalen	NO_2: 98%, Ar: 99,9990 %
1 % N_2O in He	Westfalen	N_2O: 1,00 % He:99,996 %

5.2 Synthese

5.2.1 Perovskite

5.2.1.1 LCA-Materialien

Die LCA-Materialien wurden nach einer modifizierten Citrat Route synthetisiert.[71] Die Edukte $La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ und Zitronensäure wurden in 100 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 80 °C unter Rühren für eine Stunde erhitzt. Das Wasser wurde unter reduziertem Druck entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde bei 120 °C getrocknet, mit angeschlossener Gaswäsche. Die Flüssigkeit wurde getrocknet, bis sich ein Feststoff formte und kein Gas mehr entstand. Der Feststoff wurde bei 120 °C im Trockenofen getrocknet und anschließend fein gemörsert. Das Pulver wurde bei 300 °C (10 °C/min) für zwei Stunden kalziniert und unter einem Fluss synthetischer Luft bei 700 °C (4 °C/min) für acht Stunden oxidiert.

Tabelle 8: Einwaagen LCA-Materialien.

LCA-Material	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ / g	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / g	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ / g	Zitronensäure/ g
LCA-82	3,6174	1,9943	0,5650	3,74
LCA-64	3,7155	1,4985	2,8014	4,49
LCA-46	3,8205	1,0274	4,8121	5,42
LCA-28	3,9315	0,5286	2,7247	3,90

5.2.1.2 LCN-Materialien

Die LCN-Materialien wurden nach einer modifizierten Citrat Route synthetisiert.[71] Die Edukte $La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ und Zitronensäure wurden in 100 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 80 °C unter Rühren für eine Stunde erhitzt. Das Wasser wurde unter reduziertem Druck entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde bei 120 °C getrocknet, mit angeschlossener Gaswäsche. Die Flüssigkeit wurde getrocknet, bis sich ein

Feststoff formte und kein Gas mehr entstand. Der Feststoff wurde bei 120 °C im Trockenofen getrocknet und anschließend fein gemörsert. Das Pulver wurde bei 300 °C (10 °C/min) für zwei Stunden kalziniert und unter einem Fluss synthetischer Luft bei 700°C (4 °C/min) für acht Stunden oxidiert.

Tabelle 9: Einwaagen LCN-Materialien.

LCN-Material	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ / g	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / g	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / g	Zitronensäure / g
LCN-82	3,5234	1,8947	0,4736	3,61
LCN-28	3,5262	0,4738	1,8949	3,50

5.2.1.3 LCZ-Materialien

Die LCZ-Materialien wurden nach einer modifizierten Citrat Route synthetisiert.[71] Die Edukte $La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ und Zitronensäure wurden in 100 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 80 °C unter Rühren für eine Stunde erhitzt. Das Wasser wurde unter reduziertem Druck entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde bei 120 °C getrocknet, mit angeschlossener Gaswäsche. Die Flüssigkeit wurde getrocknet, bis sich ein Feststoff formte und kein Gas mehr entstand. Der Feststoff wurde bei 120 °C im Trockenofen getrocknet und anschließend fein gemörsert. Das Pulver wurde bei 300 °C (10 °C/min) für zwei Stunden kalziniert und unter einem Fluss synthetischer Luft bei 700 °C (4 °C/min) für acht Stunden oxidiert.

Tabelle 10: Einwaagen LCZ-Materialien

LCZ-Material	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ / g	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / g	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / g	Zitronensäure / g
LCZ-82	3,5049	1,8448	0,3083	3,44
LCZ-28	3,4512	0,4637	1,8970	3,51

5.2.1.4 LCPd

LCPd wurde nach einer modifizierten Citrat Route synthetisiert.[71] Die Edukte $La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ (3,5231 g), $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (2,3651 g), $Pd(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ (1,9 mg) und Zitronensäure (3,54 g) wurden in 100 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 80 °C unter Rühren für eine Stunde erhitzt. Das Wasser wurde unter reduziertem Druck entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit

wurde bei 120 °C getrocknet, mit angeschlossener Gaswäsche. Die Flüssigkeit wurde getrocknet, bis sich ein Feststoff formte und kein Gas mehr entstand. Der Feststoff wurde bei 120 °C im Trockenofen getrocknet und anschließend fein gemörsert. Das Pulver wurde bei 300 °C (10 °C/min) für zwei Stunden kalziniert und unter einem Fluss synthetischer Luft bei 700 °C (4 °C/min) für acht Stunden oxidiert.

5.2.1.5 LCO

LCO wurde nach einer modifizierten Citrat Route synthetisiert.[71] Die Edukte $La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ (3,5228 g), $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (2,3678 g) und Zitronensäure (3,67 g) wurden in 100 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 80 °C unter Rühren für eine Stunde erhitzt. Das Wasser wurde unter reduziertem Druck entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde bei 120 °C getrocknet, mit angeschlossener Gaswäsche. Die Flüssigkeit wurde getrocknet, bis sich ein Feststoff formte und kein Gas mehr entstand. Der Feststoff wurde bei 120 °C im Trockenofen getrocknet und anschließend fein gemörsert. Das Pulver wurde bei 300 °C (10 °C/min) für zwei Stunden kalziniert und unter einem Fluss synthetischer Luft bei 700 °C (4 °C/min) für acht Stunden oxidiert.

5.2.1.6 Pd/LCO

Pd/LCO wurde synthetisiert mittels der Methode der Imprägnierung bis zur Sättigungsgrenze.[27] $Pd(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ (3,2 mg) wurden in 10 ml VE Wasser gelöst und 1 ml der Lösung unter Rühren zu LCO (300 mg) gegeben. Nach dem Rühren wurde die Flüssigkeit langsam an der Luft verdampft über Nacht, das Material anschließend bei 120 °C im Trockenofen getrocknet und danach bei 300 °C (10 °C/min) für zwei Stunden kalziniert.

5.2.2 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen

5.2.2.1 Ga-modifizierte Träger (Ga/CeO_2, Ga/SiO_2, Ga/Al_2O_3)

Die Synthese der SCALMS erfolgte in Anlehnung an die Methode von Wasserscheid[59] *et al*. Im ersten Schritt wurde Gallium (Zielbeladung: 3 Gew.-%) durch 20-minütige Ultraschallbehandlung in Isopropanol dispergiert. Das Trägermaterial wurde unter kontinuierlichem Rühren in Isopropanol dispergiert. Das dispergierte Ga wurde unter Rühren zu der Trägerlösung gegeben. Nach 3 Stunden wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und anschließend bei 500 °C (1 °C/min) für zwei Stunden kalziniert.

Tabelle 11: Einwaagen Ga-modifizierte Träger

Material	Ga / mg	Träger / g
Ga/CeO_2	187,4	6,0065
Ga/SiO_2	186,8	6,0086
Ga/Al_2O_3	186,7	6,018

5.2.2.2 Pt- oder Pd-Dotierung von Ga-modifizierten Trägern (Pd-Ga/CeO_2, Pd-Ga/SiO_2, Pd-Ga/Al_2O_3, Pt-Ga/Al_2O_3)

Die Beladung von Pt bzw. Pd auf den Ga-modifizierten Trägern erfolgte durch die Methode des galvanischen Austausches.[59] Es wurde dabei auf ein Gallium-zu-Edelmetall Atomverhältnis von 51:1, basierend auf den Redoxreaktionen von Pd (Gleichung (9) und (10)) und Pt (Gleichung (11) und (12)) abgestimmt.

$$3Pd^{2+} + 2Ga \rightarrow 3Pd^{0} + 2Ga^{3+} \quad (9)$$

$$\frac{Ga}{Pd} = \frac{m_{Ga}/M_{Ga} - 2/3*(m_{Pd}/M_{Pd})}{m_{Pd}/M_{Pd}} \quad (10)$$

$$3Pt^{4+} + 4Ga \rightarrow 3Pt^{0} + 4Ga^{3+} \quad (11)$$

$$\frac{Ga}{Pt} = \frac{m_{Ga}/M_{Ga} - 4/3*(m_{Pt}/M_{Pt})}{m_{Pt}/M_{Pt}} \quad (12)$$

Zunächst wurde der Vorläufer (Pt: H_2Cl_6Pt, Pd: K_2PdCl_4) in VE-Wasser gelöst und anschließend zu einer Dispersion von Ga-modifiziertem Träger und VE-Wasser hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Danach wurde der Feststoff bei 80 °C im Trockenofen über Nacht getrocknet und dann bei 500 °C (1 °C/min) kalziniert.

Tabelle 12: Einwaage vom Pt- oder Pd-Dotierung von Ga-modifizierten Trägern

Material	H_2Cl_6Pt / µl oder K_2PdCl_4 / mg	Ga modifizierter Träger / g
Pd-Ga/CeO_2	5,7	2,0016
Pd-Ga/SiO_2	5,7	2,0018

Pd-Ga/Al_2O_3	5,7	2,0011
Pt-Ga/Al_2O_3	44,79	1,0057

5.2.3 Einzelatomlegierungen

5.2.3.1 Cu/CeO_2

Cu/CeO_2 wurde mittels der Nassimprägnierung hergestellt.[48] 2 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$ wurden in 830 ml VE-Wasser gelöst, 0,418 g PVP hinzu gegeben, sowie 28,8 g Ascorbinsäure. Anschließend wurden zu der Lösung 1,02 g $NaBH_4$, gelöst in 275 ml VE-Wasser, tropfenweise hinzugegeben. Als Nächstes wurden 3 g CeO_2 hinzugefügt und für 2 h gerührt. Nach Abfiltern und Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank, wurde das Material bei 350 °C für 4 h kalziniert.

5.2.3.2 $Pd\text{-}Cu/CeO_2$

Das Material wurde mittels galvanischem Austausch hergestellt.[27,48] Dafür wurden 1,5 g Cu/CeO_2 bei 350 °C für drei Stunden in 100 % H_2 reduziert und anschließend in 300 ml 0,05 M NaCl suspendiert, unter Schlenk Bedingungen. Das Verhältnis von Cu und Pd Atomen wurde auf 100/1 eingestellt, basierend auf der Redox-Gleichung (Gleichung (13) und (14)). Hierfür wurde eine Lösung aus 15 mg K_2PdCl_4 in 157,9 µl 0,05 M NaCl hergestellt. 100 µl dieser Lösung wurden zu der Cu/CeO_2 Suspension hinzugegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde anschließend im Ultraschallbad für 30 min behandelt, gefiltert, der Feststoff bei 80 °C im Ofen getrocknet und nochmals bei 60°C unter Vakuum.

$$Pd^{2+} + Cu \rightarrow Pd^{0} + Cu^{2+} \tag{13}$$

$$\frac{Cu}{Pd} = \frac{m_{Cu}/M_{Cu} - m_{Pd}/M_{Pd}}{m_{Pd}/M_{Pd}} \tag{14}$$

5.2.4 Pd-beladene Träger

5.2.4.1 Pd/CeO_2

Pd/CeO_2 wurde synthetisiert mittels der Methode der Imprägnierung bis zur Sättigungsgrenze.[27] K_2PdCl_4 (9 mg) wurden in 2,4 ml VE-Wasser gelöst und tropfenweise

unter konstantem Rühren zur CeO_2 (2 mg) gegeben. Das Material wurde anschließend bei 80 °C im Trockenofen getrocknet und danach bei 400 °C (10 °C/min) für vier Stunden kalziniert.

5.2.4.2 Pd-NP/CeO_2

Für die Synthese von Pd-NP geträgert auf CeO_2 (Pd-NP/CeO_2) wurden zunächst Pd-NP hergestellt.[153] Dafür wurden 100,2 mg K_2PdCl_4 und 167,4 mg PVP in 100 ml Methanol gelöst. Nach Refluxieren bei 80 °C für eine Stunde wurden 28,4 mg $NaBH_4$ gelöst in 5 ml Methanol, tropfenweise hinzugegeben und für eine weitere Stunde refluxiert. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt und das verbliebene Material mit Aceton gewaschen und zentrifugiert. Danach wurden die erhaltenen Pd-NP bei 80 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Zuletzt wurden 4,67 mg Pd-NP in Methanol suspendiert und zu 3 g CeO_2, suspendiert in Wasser, gegeben und für einen Tag gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und bei 80 °C für 2 Tage getrocknet.

5.2.4.3 Pd/SiO_2

Pd/SiO_2 wurde synthetisiert mittels der Methode der Imprägnierung bis zur Sättigungsgrenze.[27] K_2PdCl_4 (9,7 mg) wurden in 7,5 ml VE-Wasser gelöst und tropfenweise unter konstantem Rühren zu SiO_2 (3,0317 g) gegeben. Das Material wurde anschließend bei 80 °C im Trockenofen getrocknet und danach bei 400 °C (10 °C/min) für vier Stunden kalziniert.

5.2.4.4 Pd/Al_2O_3

Pd/Al_2O_3 wurde synthetisiert mittels der Methode der Imprägnierung bis zur Sättigungsgrenze.[27] K_2PdCl_4 (9,4 mg) wurden in 1,8 ml VE-Wasser gelöst und tropfenweise unter konstantem Rühren zu Al_2O_3 (3,0131 g) gegeben. Das Material wurde anschließend bei 80 °C im Trockenofen getrocknet und danach bei 400 °C (10 °C/min) für vier Stunden kalziniert

5.3 Charakterisierung

5.3.1 H_2-TPR

H_2-TPR wurde an einem CHEMBET TPR/TPD mit TCD-Detektor (Thermal Conductivity Detector, Wärmeleitfähigkeitsdetektor) durchgeführt. Alle Proben wurden unter He bis 200 °C erhitzt und für 30 min dort gehalten. Nach einem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gas auf 5 % H_2 in Ar gewechselt und die Proben auf die Zieltemperatur (600 °C oder 800 °C mit einer Rate von 10 °C/min) erhitzt.

5.3.2 XRD

XRD-Diffraktometrie wurde mittels eines Bruker D2 Phaser 2nd Generation (Cu Anode: Cu $K_{\alpha 1}$ = 1,54184 Å) durchgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und mit einem Winkel von 2ϑ = 6 – 90 ° (Schrittgröße: 0,02°; Detektionszeit: 0,900s) durchgeführt.

5.3.3 Stickstoff Physisorption

Die Bestimmung der Oberfläche und des Porenvolumens wurde mittels BET unter Verwendung eines QUADRASORB SI Gerätes durchgeführt. Alle Proben wurden für ca. 4 h bei 150 °C unter Vakuum entgast und die Auswertung erfolgte in einem Bereich von $0{,}05 \leq p/p_0 \leq 0{,}25$ gemäß dem BET-Modell.

5.3.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse via ICP-OES (Optische Emissions Spektroskopie, OES) wurde von der Firma Mikrolab Kolbe, Oberhausen, durchgeführt.

5.3.5 XAS

XAS-Experimente an der Pd-K-Bande (24350 eV) wurde am Diamond Light Source (Beamline B-18) Synchrotron durchgeführt. Ein „bent SI (311) DCM“ Kristall und OH-Spiegel am Pt-Zweig wurden benutzt und die Messungen im Transmission-Modus durchgeführt. Die Proben wurden in Eppendorf-Röhrchen gepackt, jede beladen mit ca. 75 mg Material. Zusätzlich zu den unbehandelten Materialien wurden auch jeweils die Proben nach einer reduktiven Vorbehandlung (2 % H_2, 98 % Ar, 375 ml/min, 550 °C, 1 h, 10 °C/min) und nach der gleichen reduktiven Vorbehandlung, gefolgt von 2 h bei 50 °C und 2 h bei 100 °C (10 °C/min) in einem Fluss von 2 % H_2, 2 % D_2 und 96 % Ar (375 ml/min) untersucht. Diese Vorbehandlungen wurden in einem selbstgebauten U-Rohr Reaktor aus Glas durchgeführt. Für die Datenauswertung wurde das Programm Larch genutzt, die erhaltenen Spektren auf ihren Hintergrund korrigiert und normalisiert auf der Höhe des „Edge Steps“ *via Larch.* EXAFS-Fits wurden ebenfalls mittels Larch erstellt. Die Kanten (Edge) Position wurde bestimmt als das erste Maximum der ersten Ableitung. Die „Pre-Edge“ wurde normalerweise gesetzt zwischen -200 und 30 eV in Relation zu der Kantenposition gesetzt und der Normalisationsbereich wurde zwischen 150 zu 100 eV angelegt. Eine „Forward Fourier Transform“ (FFT) wurde im k-Raum zwischen 2,0 zu 11,5 $Å^{-1}$ für die Proben und zwischen 2 und 16 $Å^{-1}$ für die Referenzen, abhängig von der Datenqualität, durchgeführt.

5.3.6 DFT

Wie bereits erwähnt sind die DFT-Berechnungen im Rahmen einer geplanten Publikation durchgeführt worden und die Berechnungen wurden von Gunjana Yadav und Abhishek Khetan durchgeführt.[103]

Es wurde die Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) Software (Version 6.4.2) genutzt, um die DFT-Rechnungen für Pd oder Pd-Cu Legierungen auf CeO_{2-x} (111) Oberflächen durchzuführen.[154–156] Es wurde die projector-augmented-wave (PAW) Methode zusammen mit dem Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) Austausch-Korrelations-Funktional (exchange correlation, XC) verwendet.[157,158] Dem PBE-Funktional ist es möglich, in vielen Systemen zuverlässige Ergebnisse zu liefern, aber die lokalisierte Natur der besetzten Ce^{3+}-4f-Zustände in cerbasierten Oxiden, wie beispielsweise Bulk-CeO_2 oder reduziertem Ce_2O_3, wird nur unzureichend beschrieben.[159,160] Es wurde zum Ausgleich eine Hubbard U Korrektur durchgeführt, welche den Ansatz von Dudarev *et al.*[161] nutzt und eine effektive On-Site Coulomb Wechselwirkung von $U_{eff} = U – J = 5$ eV für Ce f-Zustände in Betracht zieht.[162–165] Mittels des Konjugierte-Gradienten-Algorithmus wurden die strukturellen Optimierungen durchgeführt, wobei eine Ebenenwellen-Energieschranke von 500 eV sowie ein Energiekonvergenzkriterium von 10^{-5} eV verwendet wurden. Dabei wurden für alle nicht fixierten Atome die atomaren Kräfte auf Werte unter 0.05 eV/Å relaxiert. Mittels eines Γ-zentrierten 4 × 4 × 1 k-Punkt-Gitters wurde die Abtastung der Brillouin-Zone für die Metall/CeO_{2-x}-Systeme, sowie mit einem dichteren 6 × 6 × 1-Gitter für die Pd-legierte Cu(111)-Oberfläche, durchgeführt. Für die Erforschung der minimalen Energiepfade wurde die climbing-image-nudged-elastic-band-(CI-NEB) Methode genutzt. Dies geschah auch zur Erkennung von Übergangs- und Zwischenzuständen bei der H_2-Dissoziation. Hierbei wurden mindestens drei interpolierte Bilder zwischen dem Edukt- und dem Produktzustand erzeugt und verwendet.[166]

5.4 Katalyse

Die katalytischen Reaktionen wurden in einem selbstgebauten kontinuierlichen Fluss Gasphasen Reaktor-Setup mit fixiertem Bett durchgeführt. Der U-förmige Glasreaktor hat einen internen Durchmesser von 4,2 bzw. 4,8 mm mit einer porösen Quarz-Disk als Probenträger. Die Temperatur wurde mit einem Thermofühler im Reaktor gemessen und die Gasströme wurden mit Massenflusskontrollern *gesteuert (Bronkhorst).*

Für sowohl den H_2-D_2 Austausch als auch die NO-Reduktionsexperimente wurde der Reaktor mit 20 – 40 mg Probe befüllt und entweder mit einer nicht reduktiven (100% Ar, 100 ml/min, 50 °C, 2 h, 10 °C/min) oder einer reduktiven Vorbehandlung (2 % H_2, 98 % Ar, 100 ml/min, 550 oder 450 °C, 1 h, 10 °C/min) behandelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Experimente unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

5.4.1 H_2-D_2 Austausch

Der Reaktor wurde auf 50 °C aufgeheizt (10 °C/min) und dort gehalten und Basislinien für D_2 (100 ml/min, 2 % D_2, 98 % Ar), H_2 (100 ml/min, 2 % H_2, 98 % Ar) und ein H_2-D_2 Gemisch (100 ml/min, 2 % H_2, 2 % D_2, 96 % Ar) aufgenommen, mit der Anlage im Modus, welcher den Reaktor umgeht (Bypass). Jedes Signal wurde für mindestens 15 Minuten gemessen und später wurde ein Mittel aus den letzten 5 Minuten gebildet zur Nutzung in der späteren Quantifizierung. Nach dem Aufnehmen der Basislinien wurde der Gasfluss auf den Reaktor umgeschaltet und t = 0 min wurde als der Punkt eine Minute nach dem Umschalten definiert. Das Prozedere in der Messung besteht aus dem Halten der Temperatur auf 50 °C für zwei Stunden, gefolgt von zwei Stunden bei jeweils 100 °C und 150 °C und mindestens 16 Stunden bei 200 °C. Die Heizrate zwischen den Temperaturschritten betrug jeweils 10 °C/min.

Zur Quantifizierung des H_2-D_2 Austausches wurde Massenspektrometrie genutzt in Form eines Cirrus2 Massenspektrometers (MKS), wobei die Signale von H_2 (amu 2), HD (amu 3) und D_2 (amu 4) ohne interne Referenz aufgezeichnet wurden. Aufgrund der HD-Bildung aus H_2 und D_2 ohne Katalysator (siehe Kapitel 1.3 – Schwab Mechanismus) im Bypass können die Basislinien zur Normalisierung des HD-Signals herangezogen werden. Zusätzlich liegt die maximale Umsatzrate an H_2 und D_2 bei 50 % aufgrund der Gleichgewichtsreaktion und des Rekombinierens von HD bei angenommener gleicher Konzentration von H_2 und D_2 im Eingangsstrom. Um kleine Abweichungen, besonders in den Konzentrationen von H_2 und D_2, zu berücksichtigen, wurde jedes HD-Signal separat auf die H_2 und D_2 Umsatzraten normalisiert und korrigiert, was dazu führt, dass pro Probe zwei Signale erhalten wurden. Vennewald *et al.*[19] definierten die nicht-katalysierte Rate an HD-Bildung mit 10 %, aber Fluktuationen in dem gemessenen Grundumsatz zwischen einzelnen Messungen müssen beachtet werden. Diese Fluktuationen sind zwar klein in absoluten Werten in der Regel (± 5 %), aber sie haben einen sichtbaren Einfluss auf das maximale HD-Signal. Daher wird in dieser Arbeit eine Korrektur vorgenommen, um eine quantifizierbare Vergleichbarkeit zwischen Proben zu

gewährleisten. Dabei wird ein theoretischer Wert von 10 % HD-Bildung einer Probe (HD-Signal$_{X,\ 10\ \%\ theor.}$), welcher auf dem gemessenen HD-Signal und Umsatz im Bypass (HD-Signal$_{bypass}$, Umsatz$_{X,\ bypass}$) basiert, zur Korrektur genutzt (Gleichung (15) und (16), wobei X die Datenwerte für H_2 oder D_2 repräsentiert). HD-Signal$_{exp.}$ entspricht hierbei dem während des Experiments (t > 0 min) gemessenen HD-Signal, und welches im letzten Schritt mit HD-Signal$_{X,\ 10\ \%\ theor.}$ zum Normalisierten verrechnet wird.

$$\text{HD-Signal}_{X,\ 10\ \%\ theor.} = \frac{10 * \text{HD-Signal}_{bypass}}{\text{Umsatz}_{X,\ bypass}} \tag{15}$$

$$\text{normalisiertes HD-Signal}_{X.} = \frac{\text{HD-Signal}_{exp.}}{\text{HD-Signal}_{X,\ 10\ \%\ theor.}} \tag{16}$$

Dieser Ansatz wird als der genauste angesehen, um HD-Experimente zu normalisieren bzw. korrigieren und einen quantitativen Vergleich bei höheren HD-Bildungsraten zuzulassen. Jedoch geschieht dies auf Kosten einer guten Vergleichbarkeit in Regionen mit geringer oder keiner Aktivität. Deshalb erstrecken sich diese Regionen, abhängig vom Korrekturfaktor, über einen größeren Bereich im Bereich eines normalisierten HD-Signals von 0,25 – 1,5. Das HD-Signal wird schlussendlich als ein gleitender Durchschnitt von 20 Datenpunkten dargestellt.

5.4.2 NO-Reduktion mit H_2

Für die NO-Reduktion mit Wasserstoff wurde Gasphasen IR-Spektroskopie (Spectrum Two, FT-IP Spectrometer, Perkin Elmer) mit einer „long-path gas cell“ (2,4 m Gas cell, PIKE) in dem Bereich von 4000 – 450 cm^{-1} (Auflösung 4 cm^{-1}, 50 Scans) verwendet. Alle möglichen stickstoffhaltigen Substanzen (NO, NO_2, N_2O, NH_3) wurden davor kalibriert mittels Kalibriergasmischungen und quantifiziert mit der Spectrum IR Software (Perkin Elmer). Die Konzentration an N_2 wurde basierend auf der Differenz von nicht umgesetztem NO und den Nebenprodukten (NO_2, N_2O, NH_3) berechnet.

Nach der jeweiligen Vorbehandlung wurde bei den Experimenten der Gasstrom auf Bypass gewechselt und ein Strom von 100 ml/min mit 0,5 % NO, 0,5 % H_2 und 99 % Ar angestellt. Nach der Aufnahme einer Baseline der NO-Konzentration wurde der Gasstrom auf den Reaktor geschaltet und über das Material geleitet. Die Überwachung der Reaktion geschah mit einem

Pfeiffer Massenspektrometer. IR-Spektren wurden frühestens 15 min nach dem Erreichen der Temperatur und sobald das MS-Spektrum ein stabiles Signal zeigte, für alle Massen aufgenommen. Die untersuchten Temperaturen waren 50, 100, 125, 150, 175, 200, 250 und 300 °C (10 °C/min).

6 Literatur

[1] J. M. Modak, *Reson.* **2002**, *7*, 69.
[2] J. O. Ighalo, P. B. Amama, *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *51*, 688.
[3] I. V. Yentekakis, M. Konsolakis in *Perovskites and Related Mixed Oxides* (Eds.: P. Granger, V. I. Parvulescu, V. I. Parvulescu, W. Prellier), Wiley, **2016**, pp. 559–586.
[4] C. Smith, A. K. Hill, L. Torrente-Murciano, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 331.
[5] S. Rood, S. Eslava, A. Manigrasso, C. Bannister, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* **2020**, *234*, 936.
[6] M. Boudart in *Advances in Catalysis*, Elsevier, **1969**, pp. 153–166.
[7] H. Jeong, O. Kwon, B.-S. Kim, J. Bae, S. Shin, H.-E. Kim, J. Kim, H. Lee, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 368.
[8] J. M. Basset, A. Choplin, *J. Mol. Catal.* **1983**, *21*, 95.
[9] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nature chemistry* **2011**, *3*, 634.
[10] S. Hübner, J. G. de Vries, V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3.
[11] X. He, Q. He, Y. Deng, M. Peng, H. Chen, Y. Zhang, S. Yao, M. Zhang, D. Xiao, D. Ma et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3663.
[12] Z. Jin, H. Nie, Z. Yang, J. Zhang, Z. Liu, X. Xu, S. Huang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6455.
[13] F. R. Lucci, J. Liu, M. D. Marcinkowski, M. Yang, L. F. Allard, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *Nature communications* **2015**, *6*, 8550.
[14] J.-M. Basset, C. Copéret, D. Soulivong, M. Taoufik, J. T. Cazat, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 323.
[15] S. K. Kaiser, Z. Chen, D. Faust Akl, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Chemical reviews* **2020**, *120*, 11703.
[16] P. V. Markov, G. O. Bragina, N. S. Smirnova, G. N. Baeva, I. S. Mashkovsky, E. Y. Gerasimov, A. V. Bukhtiyarov, Y. V. Zubavichus, A. Y. Stakheev, *Inorganics* **2023**, *11*, 150.
[17] C. He, Y. Gong, S. Li, J. Wu, Z. Lu, Q. Li, L. Wang, S. Wu, J. Zhang, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2024**, *36*, e2311628.
[18] J. Liu, F. R. Lucci, M. Yang, S. Lee, M. D. Marcinkowski, A. J. Therrien, C. T. Williams, E. C. H. Sykes, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6396.
[19] M. Vennewald, N. M. Sackers, A. Iemhoff, I. Kappel, C. Weidenthaler, A. Meise, M. Heggen, R. E. Dunin-Borkowski, L. Keenan, R. Palkovits, *J. Catal.* **2023**, *421*, 134.
[20] L. Liu, A. Corma, *Chemical reviews* **2018**, *118*, 4981.
[21] A. Beniya, S. Higashi, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 590.
[22] Y. Peng, B. Lu, S. Chen, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2018**, *30*, e1801995.
[23] G. Giannakakis, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *Accounts of chemical research* **2019**, *52*, 237.
[24] J. X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5883.
[25] M. Hunger, U. Schenk, J. Weitkamp, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, *134*, 97.
[26] M. F. Ciraolo, J. C. Hanson, C. P. Grey, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *49*, 111.
[27] M. B. Boucher, B. Zugic, G. Cladaras, J. Kammert, M. D. Marcinkowski, T. J. Lawton, E. C. H. Sykes, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 12187.
[28] L. Jiao, G. Wan, R. Zhang, H. Zhou, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57*, 8525.
[29] Z. Du, X. Chen, W. Hu, C. Chuang, S. Xie, A. Hu, W. Yan, X. Kong, X. Wu, H. Ji et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3977.
[30] L. Zhang, D. Liu, Z. Muhammad, F. Wan, W. Xie, Y. Wang, L. Song, Z. Niu, J. Chen, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2019**, *31*, e1903955.

[31] A. M. Abdel-Mageed, B. Rungtaweevoranit, M. Parlinska-Wojtan, X. Pei, O. M. Yaghi, R. J. Behm, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5201.
[32] J. Lin, B. Qiao, N. Li, L. Li, X. Sun, J. Liu, X. Wang, T. Zhang, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 7911.
[33] P. Huang, J. Huang, S. A. Pantovich, A. D. Carl, T. G. Fenton, C. A. Caputo, R. L. Grimm, A. I. Frenkel, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16042.
[34] Y. Cheng, S. Zhao, B. Johannessen, J.-P. Veder, M. Saunders, M. R. Rowles, M. Cheng, C. Liu, M. F. Chisholm, R. de Marco et al., *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2018**, *30*, e1706287.
[35] H. Fei, J. Dong, M. J. Arellano-Jiménez, G. Ye, N. Dong Kim, E. L. G. Samuel, Z. Peng, Z. Zhu, F. Qin, J. Bao et al., *Nature communications* **2015**, *6*, 8668.
[36] P. Lu, Y. Yang, J. Yao, M. Wang, S. Dipazir, M. Yuan, J. Zhang, X. Wang, Z. Xie, G. Zhang, *Appl. Catal., B* **2019**, *241*, 113.
[37] Y. Zhu, W. Sun, J. Luo, W. Chen, T. Cao, L. Zheng, J. Dong, J. Zhang, M. Zhang, Y. Han et al., *Nature communications* **2018**, *9*, 3861.
[38] W. Zhong, R. Sa, L. Li, Y. He, L. Li, J. Bi, Z. Zhuang, Y. Yu, Z. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7615.
[39] H. Zhang, J. Wei, J. Dong, G. Liu, L. Shi, P. An, G. Zhao, J. Kong, X. Wang, X. Meng et al., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55*, 14310.
[40] F. Qin, W. Chen, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2021**, *57*, 2710.
[41] H. Wen, L. Huai, X. Jin, J. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4825.
[42] T. J. Eldridge, M. Borchers, P. Lott, J.-D. Grunwaldt, D. E. Doronkin, *Catal. Sci. Technol.* **2024**, *14*, 4198.
[43] E. Gioria, F. Marchesini, A. Soldati, A. Giorello, J. Hueso, L. Gutierrez, *Appl. sci.* **2019**, *9*, 4075.
[44] H. Yahiro, M. Iwamoto, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 163.
[45] M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1394.
[46] J. Liu, J. Shan, F. R. Lucci, S. Cao, E. C. H. Sykes, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4276.
[47] J. Liu, M. B. Uhlman, M. M. Montemore, A. Trimpalis, G. Giannakakis, J. Shan, S. Cao, R. T. Hannagan, E. C. H. Sykes, M. Flytzani-Stephanopoulos, *ACS catalysis* **2019**, *9*, 8757.
[48] J. Shan, G. Giannakakis, J. Liu, S. Cao, M. Ouyang, M. Li, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Topics in catalysis* **2020**, *63*, 618.
[49] G. X. Pei, X. Y. Liu, X. Yang, L. Zhang, A. Wang, L. Li, H. Wang, X. Wang, T. Zhang, *ACS catalysis* **2017**, *7*, 1491.
[50] G. X. Pei, X. Y. Liu, A. Wang, A. F. Lee, M. A. Isaacs, L. Li, X. Pan, X. Yang, X. Wang, Z. Tai et al., *ACS catalysis* **2015**, *5*, 3717.
[51] C. Hartwig, K. Schweinar, R. Nicholls, S. Beeg, R. Schlögl, M. Greiner, *The Journal of chemical physics* **2021**, *154*, 174708.
[52] P. Aich, H. Wei, B. Basan, A. J. Kropf, N. M. Schweitzer, C. L. Marshall, J. T. Miller, R. Meyer, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 18140.
[53] M. D. Marcinkowski, M. T. Darby, J. Liu, J. M. Wimble, F. R. Lucci, S. Lee, A. Michaelides, M. Flytzani-Stephanopoulos, M. Stamatakis, E. C. H. Sykes, *Nature chemistry* **2018**, *10*, 325.
[54] Z. Li, T. He, D. Matsumura, S. Miao, A. Wu, L. Liu, G. Wu, P. Chen, *ACS catalysis* **2017**, *7*, 6762.
[55] Y. Gao, L. Shi, S. Li, Q. Ren, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2020**, *22*, 5070.
[56] F. Xing, J. Jeon, T. Toyao, K.-I. Shimizu, S. Furukawa, *Chemical science* **2019**, *10*, 8292.
[57] M. Itoh, M. Saito, M. Takehara, K. Motoki, J. Iwamoto, K. Machida, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *304*, 159.
[58] N. Taccardi, M. Grabau, J. Debuschewitz, M. Distaso, M. Brandl, R. Hock, F. Maier, C. Papp, J. Erhard, C. Neiss et al., *Nature chemistry* **2017**, *9*, 862.

[59] O. Sebastian, A. Al-Shaibani, N. Taccardi, U. Sultan, A. Inayat, N. Vogel, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 4435.
[60] M. Wolf, N. Raman, N. Taccardi, M. Haumann, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1085.
[61] G. Acres, G. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catal.* **1966**, *6*, 139.
[62] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932.
[63] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2011**, *50*, 4492.
[64] M. Abai, M. P. Atkins, A. Hassan, J. D. Holbrey, Y. Kuah, P. Nockemann, A. A. Oliferenko, N. V. Plechkova, S. Rafeen, A. A. Rahman et al., *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2015**, *44*, 8617.
[65] N. Raman, S. Maisel, M. Grabau, N. Taccardi, J. Debuschewitz, M. Wolf, H. Wittkämper, T. Bauer, M. Wu, M. Haumann et al., *ACS catalysis* **2019**, *9*, 9499.
[66] O. Sebastian, S. Nair, N. Taccardi, M. Wolf, A. Søgaard, M. Haumann, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4533.
[67] M. Armbrüster, M. Behrens, F. Cinquini, K. Föttinger, Y. Grin, A. Haghofer, B. Klötzer, A. Knop-Gericke, H. Lorenz, A. Ota et al., *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1048.
[68] M. A. Peña, J. L. Fierro, *Chemical reviews* **2001**, *101*, 1981.
[69] N. Labhasetwar, G. Saravanan, S. Kumar Megarajan, N. Manwar, R. Khobragade, P. Doggali, F. Grasset, *Science and technology of advanced materials* **2015**, *16*, 36002.
[70] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Chemical reviews* **2014**, *114*, 10292.
[71] J. Simböck, M. Ghiasi, S. Schönebaum, U. Simon, F. M. F. de Groot, R. Palkovits, *Nature communications* **2020**, *11*, 652.
[72] J. Hwang, R. R. Rao, L. Giordano, Y. Katayama, Y. Yu, Y. Shao-Horn, *Science (New York, N.Y.)* **2017**, *358*, 751.
[73] A. Ohtomo, H. Y. Hwang, *Nature* **2004**, *427*, 423.
[74] P. V. Balachandran, A. A. Emery, J. E. Gubernatis, T. Lookman, C. Wolverton, A. Zunger, *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*.
[75] I. A. Amar, R. Lan, C. T. G. Petit, S. Tao, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1845.
[76] D. Mignard, R. C. Barik, A. S. Bharadwaj, C. L. Pritchard, M. Ragnoli, F. Cecconi, H. Miller, L. J. Yellowlees, *Journal of CO2 Utilization* **2014**, *5*, 53.
[77] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science (New York, N.Y.)* **2011**, *334*, 1383.
[78] N. Yamazoe, Y. Teraoka, *Catal. Today* **1990**, *8*, 175.
[79] C. H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, *Science (New York, N.Y.)* **2010**, *327*, 1624.
[80] C. K. WESTBROOK, W. J. PITZ, *Combust. Sci. Technol.* **1984**, *37*, 117.
[81] R. B. Biniwale, J. V. Pande, M. Dhakad, N. K. Labhsetwar, M. Ichikawa, *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 164.
[82] D. Ferri, *Appl. Catal., B* **1998**, *16*, 339.
[83] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477.
[84] Makoto Misono in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **2013**, pp. 67–95.
[85] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler, *Science advances* **2019**, *5*, eaav0693.
[86] M. P. Pechini, US3330697A, **1967**.
[87] R. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, A. S. Cooper, F. J. Disalvo, P. K. Gallagher, *J. Solid State Chem.* **1975**, *14*, 395.
[88] L. Xu, D. Jiang, *Comput. Mater. Sci* **2020**, *174*, 109461.
[89] Q. Li, Q. Yin, Y.-S. Zheng, Z.-J. Sui, X.-G. Zhou, de Chen, Y.-A. Zhu, *Langmuir* **2019**, *35*, 9962.
[90] S. Bewana, M. J. Ndolomingo, E. Carleschi, B. P. Doyle, R. Meijboom, N. Bingwa, *ACS applied materials & interfaces* **2019**, *11*, 32994.

[91] S. D. Mürtz, J. Simböck, F. Zeng, M. Ghiasi, S. Schönebaum, U. Simon, F. M. F. de Groot, R. Palkovits, *EES Catal.* **2023**, *1*, 961.
[92] N. Zhang, C. Ye, H. Yan, L. Li, H. He, D. Wang, Y. Li, *Nano Res.* **2020**, *13*, 3165.
[93] D. A. Bulushev, L. G. Bulusheva, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2022**, *64*, 835.
[94] P. Kress, R. Réocreux, R. Hannagan, T. Thuening, J. A. Boscoboinik, M. Stamatakis, E. C. H. Sykes, *The Journal of chemical physics* **2021**, *154*, 204701.
[95] D. A. Dowden, N. Mackenzie, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1956**, *237*, 245.
[96] F. R. García-García, N. Bion, D. Duprez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Today* **2016**, *259*, 9.
[97] R. D. Gillespie, R. L. Burwell, T. J. Marks, *Catal. Lett.* **1991**, *9*, 363.
[98] C. P. O'Brien, J. B. Miller, B. D. Morreale, A. J. Gellman, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24221.
[99] C. P. O'Brien, J. B. Miller, B. D. Morreale, A. J. Gellman, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17657.
[100] M. A. Aubart, B. D. Chandler, R. A. T. Gould, D. A. Krogstad, M. F. J. Schoondergang, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3724.
[101] E. Guan, B. C. Gates, *ACS catalysis* **2018**, *8*, 482.
[102] M. A. Aubart, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7901.
[103] F. Ott, G. Yadav, C. Mebrahtu, J. Nikodemus, L. Keenan, A. Khetan, R. Palkovits, *Manuskript in Vorbereitung* **2026**.
[104] G. Caravaggio, L. Nossova, R. Burich, *Emiss. Control Sci. Technol.* **2016**, *2*, 10.
[105] L. Li, S. Liu, R. Jiang, Y. Ji, H. Li, X. Guo, L. Jia, Z. Zhong, F. Su, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 1568.
[106] E. E. McDuffie, S. J. Smith, P. O'Rourke, K. Tibrewal, C. Venkataraman, E. A. Marais, B. Zheng, M. Crippa, M. Brauer, R. V. Martin, *Earth Syst. Sci. Data* **2020**, *12*, 3413.
[107] R. Vignesh, B. Ashok, *Fuel* **2020**, *276*, 117996.
[108] J. Guo, X. Li, H. Yao, C. Yin, D. Zhong, Y. Wang, T. Qi, G. Liu, L. Shen, Q. Zhou et al., *ChemSusChem* **2021**.
[109] B. Choi, K. Lee, G. Son, *Int. J. Automot. Technol.* **2020**, *21*, 1597.
[110] P. G. Savva, C. N. Costa, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2011**, *53*, 91.
[111] M. Borchers, K. Keller, P. Lott, O. Deutschmann, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 6613.
[112] H. Hamada, M. Haneda, *Appl. Catal., A* **2012**, *421-422*, 1.
[113] V. A. Kondratenko, M. Baerns, *Appl. Catal., B* **2007**, *70*, 111.
[114] C. N. Costa, A. M. Efstathiou, *Appl. Catal., B* **2007**, *72*, 240.
[115] Z. Liu, J. Li, S. I. Woo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8799.
[116] J. Kammert, J. Moon, Z. Wu, *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 901.
[117] K. Sohlberg, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6609.
[118] Y. Zhang, H. Zeng, B. Jia, Z. Liu, *Catal. Today* **2021**, *360*, 213.
[119] V. K. Patel, S. Sharma, *Catal. Today* **2021**, *375*, 591.
[120] X. Cai, W. Sun, C. Xu, L. Cao, J. Yang, *Environmental science and pollution research international* **2016**, *23*, 18609.
[121] Z. Hong, X. Sun, Z. Wang, G. Zhao, X. Li, Z. Zhu, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3994.
[122] M. Hu, Z. Yao, L. Li, Y.-H. Tsou, L. Kuang, X. Xu, W. Zhang, X. Wang, *Nanoscale* **2018**, *10*, 10203.
[123] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis, A. M. Efstathiou, *J. Catal.* **2002**, *209*, 456.
[124] C. Zhang, Y. Gao, Q. Yan, Q. Wang, *Catal. Today* **2020**, *355*, 450.
[125] K. Duan, Z. Wang, C. Hardacre, Z. Liu, S. Chansai, C. Stere, *Catal. Today* **2019**, *332*, 69.
[126] Y. Luo, X. Wang, Q. Qian, Q. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 15836.
[127] L. Wang, H. Chen, M.-H. Yuan, S. Rivillon, E. H. Klingenberg, J. X. Li, R. T. Yang, *Appl. Catal., B* **2014**, *152-153*, 162.
[128] C. N. Costa, A. M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3010.
[129] K. Duan, B. Chen, T. Zhu, Z. Liu, *Appl. Catal., B* **2015**, *176-177*, 618.

[130] L. Belles, C. Moularas, S. Smykała, Y. Deligiannakis, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2021**, *11*.
[131] O. Mangla, S. Roy in *IOCN 2018*, MDPI, Basel Switzerland, **2019**, p. 10.
[132] K. Mustofa, Y. Yulizar, A. Saefumillah, D. O. B. Apriandanu, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, *902*, 12018.
[133] H. Qiao, Z. Wei, H. Yang, L. Zhu, X. Yan, *J. Nanomater.* **2009**, *2009*, 1.
[134] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.
[135] W. Wang, F. Yuan, X. Niu, Y. Zhu, *Scientific reports* **2016**, *6*, 19511.
[136] R. M. Al Soubaihi, K. M. Saoud, A. Awadallah-F, A. M. Elkhatat, S. A. Al-Muhtaseb, J. Dutta, *Heliyon* **2023**, *9*, e18354.
[137] P. K. Yadav, G. Jabotra, S. Sharma, *Hydrogen* **2025**, *6*, 49.
[138] D. D. Hibbitts, R. Jiménez, M. Yoshimura, B. Weiss, E. Iglesia, *J. Catal.* **2014**, *319*, 95.
[139] G. Kyriakou, M. B. Boucher, A. D. Jewell, E. A. Lewis, T. J. Lawton, A. E. Baber, H. L. Tierney, M. Flytzani-Stephanopoulos, E. C. H. Sykes, *Science (New York, N.Y.)* **2012**, *335*, 1209.
[140] B. Rabindran Jermy, S. Asaoka, S. Al-Khattaf, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4622.
[141] K. Hoang, M. D. Johannes, *Phys. Rev. Mater.* **2025**, *9*.
[142] Z. Li, L. Chen, Z. Wu, A. Jia, S. Shi, H. Zhang, J. Wang, Z. Liu, W.-P. Shao, F. Yang et al., *ACS catalysis* **2023**, *13*, 5213.
[143] T. A. Zepeda, R. Ponce-Pérez, A. Solis-Garcia, J. Guerrero-Sanchez, S. Fuentes, S. A. Gomez, *Applied Catalysis B: Environmental* **2023**, *336*, 122936.
[144] F. Litimein, D. Rached, R. Khenata, H. Baltache, *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 148.
[145] S. A. A R Sayyed, N. I. Beedri, V. S. Kadam, H. M. Pathan **2016**, *39*, 1381.
[146] S. R. Khan, S. Kanwal, M. Hashaam, S. Jamil, B. Ullah, M. R. S. A. Janjua **2020**, *7*, 25036.
[147] X. Wang, J. Chen, J. Zeng, Q. Wang, Z. Li, R. Qin, C. Wu, Z. Xie, L. Zheng, *Nanoscale* **2017**, *9*, 6643.
[148] T. Fujikawa, K. Tsuji, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei, K. Usui, *Catal. Lett.* **1999**, *63*, 27.
[149] L. Liu, D. M. Meira, R. Arenal, P. Concepcion, A. V. Puga, A. Corma, *ACS catalysis* **2019**, *9*, 10626.
[150] M. D. Rossell, F. J. Caparrós, I. Angurell, G. Muller, J. Llorca, M. Seco, O. Rossell, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4081.
[151] J. E. Perez-Aguilar, J. T. Hughes, C.-Y. Chen, B. C. Gates, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 6666.
[152] E. Vorobyeva, E. Fako, Z. Chen, S. M. Collins, D. Johnstone, P. A. Midgley, R. Hauert, O. V. Safonova, G. Vilé, N. López et al., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2019**, *58*, 8724.
[153] F. Durap, Ö. Metin, M. Aydemir, S. Özkar, *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23*, 498.
[154] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci* **1996**, *6*, 15.
[155] G. Kresse, J. Hafner, *Physical review. B, Condensed matter* **1993**, *47*, 558.
[156] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical review letters* **1996**, *77*, 3865.
[157] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *The Journal of chemical physics* **1999**, *110*, 5029.
[158] G. Kresse, D. Joubert, *Physical review. B, Condensed matter* **1999**, *59*, 1758.
[159] X. Zhang, L. Zhu, Q. Hou, J. Guan, Y. Lu, T. W. Keal, J. Buckeridge, C. R. A. Catlow, A. A. Sokol, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 207.
[160] P. R. L. Keating, D. O. Scanlon, B. J. Morgan, N. M. Galea, G. W. Watson, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2443.
[161] S. L. Dudarev, P. Liu, D. A. Andersson, C. R. Stanek, T. Ozaki, C. Franchini, *Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3*.
[162] M. Shishkin, H. Sato, *The Journal of chemical physics* **2019**, *151*, 24102.
[163] M. Nolan, S. Grigoleit, D. C. Sayle, S. C. Parker, G. W. Watson, *Surf. Sci.* **2005**, *576*, 217.

[164] C. W. M. Castleton, J. Kullgren, K. Hermansson, *The Journal of chemical physics* **2007**, *127*, 244704.

[165] M. Nolan, S. C. Parker, G. W. Watson, *Surf. Sci.* **2005**, *595*, 223.

[166] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (Eds.: B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker), WORLD SCIENTIFIC, **1998**, pp. 385–404.

7 Publikationen und Konferenzbeiträge

7.1 Zeitschriftenaufsätze

Erstautorenschaft

- F. Ott, G. Yadav, C. Mebrahtu, J. Nikodemus, L. Keenan, A. Khetan, R. Palkovits, *Manuskript in Vorbereitung* **2026**.

Koautorenschaft

- A. Abouserie, D. Röhrens, D. Formenti, X. Wu, L. Patterer, F. Ott, G. Dalfollo, J. M. Schneider, R. Palkovits, U. Simon, *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 3281.
- S. Jha, C. Mebrahtu, F. Ott, C. Jiang, H. Hartmann, R. Palkovits, *ChemElectroChem* **2026**, *13*.

7.2 Konferenzbeiträge

Vorträge

- F. Ott, G. Yadav, C. Mebrahtu, J. Nikodemus, A. Khetan, R. Palkovits, *Monitoring the active sites of CeO_2 supported Pd by H_2-D_2 exchange and EXAFS,* ICEC 2025, Sizilien, **2025**

Poster

- F. Ott, J. Nikodemus, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *Monitoring the active sites of CeO_2 supported Pd by H_2-D_2 exchange and EXAFS,* Annual Meeting on Reaction Engineering 2025, Würzburg, **2025**
- F. Ott, F. Friedt, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *Exploring the HD-Exchange Performance of Metal-doped Perovskite-type Cobalt Oxides,* 12. Internationale Konferenz "Fuel Science – From Production to Propulsion", Aachen, **2024**
- F. Ott, M. Vennewald, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *Ethylene hydrogenation and HD-exchange as model reactions to investigate Pd-dynamics in supported bimetallic catalysts,* 11. Internationale Konferenz "Fuel Science – From Production to Propulsion", Aachen, **2023**
- F. Ott, M. Vennewald, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *Pd-Cu Single Atom Alloys Synthesis by Galvanic Replacement: Investigating Pd-dynamics using Ethylene hydrogenation and HD-exchange as model reactions,* PREPA 13, Louvain-la-Neuve, **2023**
- F. Ott, M. Vennewald, C. Mebrahtu, R. Palkovits, *Investigation of catalytic properties of Single Atoms Alloys for the Selective Catalytic Reduction of nitrogen monoxide with hydrogen,* 10. Internationale Konferenz "Fuel Science – From Production to Propulsion", Aachen, **2022**

8 Anhang

Verwendung von KI-Tools:

Anwendungsgebiet	KI-Tool genutzt	Tool	Version
Literaturrecherche	Ja	GPT	GPT: 5, 5.2, 5.3
Rechtschreibprüfung	Ja	LanguageTool	Webversion
Formulierung/Paraphrasierung	Ja	GPT, Gemini	GPT: 5, 5.2. 5.3; Gemini: 3
Erzeugung von Bildmaterial	Nein	-	-
Erzeugung von Programmcode	Nein	-	-
Sonstiges	Nein	-	-

Ich, Felix Torsten Ott, deklariere die Richtigkeit und Vollständigkeit der in der obigen Tabelle gemachten Angaben:

_____ _____

Ort, Datum (Unterschrift)

8.1 Perovskite

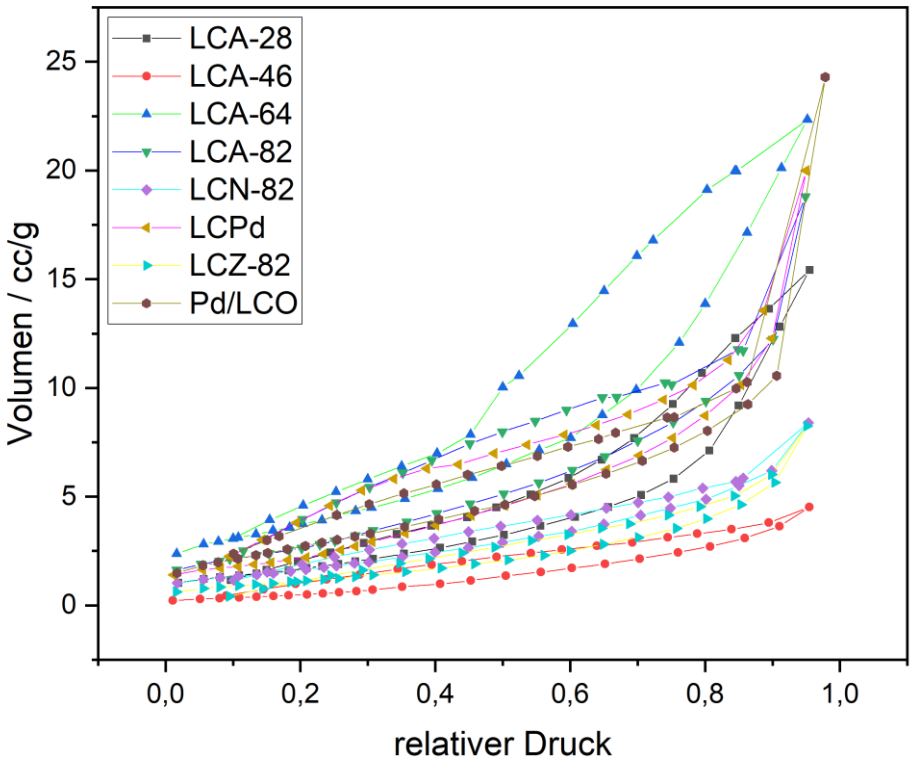

Abbildung 44: BET-Isotherme von LCA-28, LCA-46, LCA-64, LCA-82, LCN-82, LCPd, LCZ-82, Pd/LCO.

Tabelle 13: Spezifische Oberfläche und Gesamtporenvolumen der Perovskit-Proben

Material	Spezifische Oberfläche / $m^2\ g^{-1}$	Gesamtporenvolumen / $\cdot 10^{-2}\ cm^3\ g^{-1}$
LCA-82	9,590	2,906
LCA-64	13,383	3,455
LCA-46	1,908	0,698
LCA-28	6,197	2,386
LCN-82	5,925	1,299
LCZ-82	4,126	1,276
LCPd	7,833	3,093
Pd/LCO	10,165	3,758

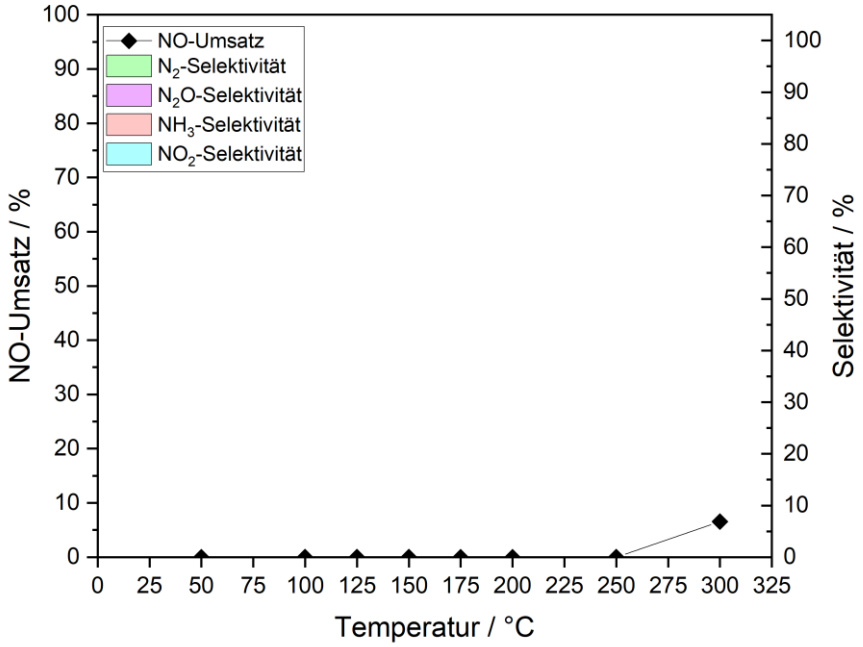

Abbildung 45: Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von LCO nach reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5 % NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 120000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

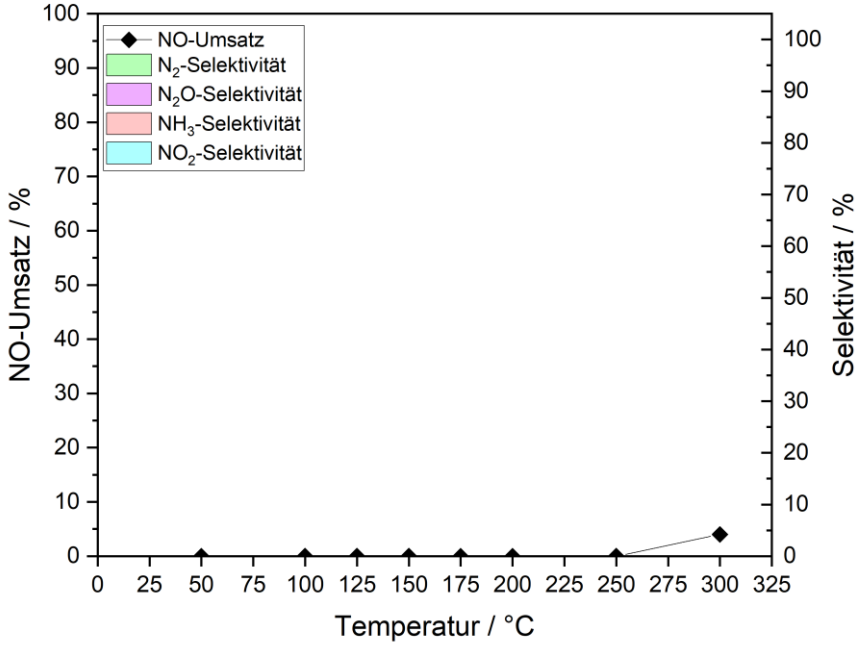

Abbildung 46: Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von LCA-28 nach reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5 % NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 95000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

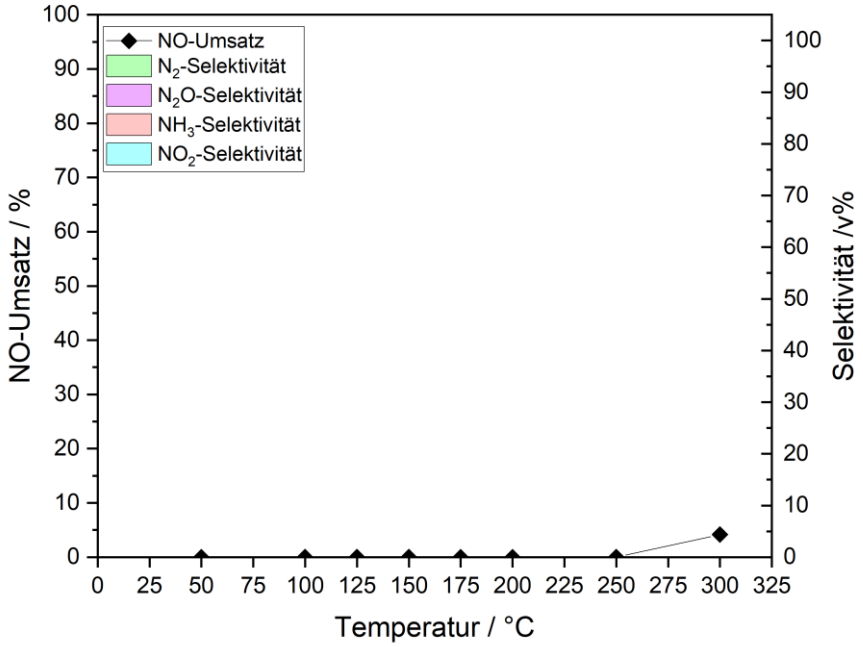

Abbildung 47: Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von LCN-28 nach reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5% NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 24000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

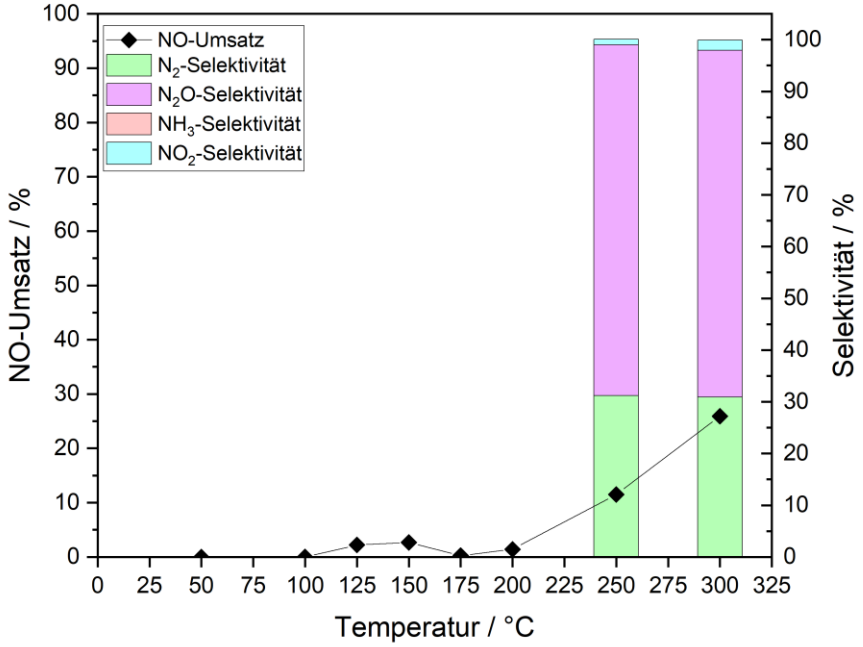

Abbildung 48: Temperaturabhängiger NO-Umsatz sowie N_2-, N_2O-, NH_3-, NO_2-Selektivitäten von LCZ-82 nach reduktiver Vorbehandlung. Reaktionsbedingungen: 0,5 % NO, 0,5 % H_2, 99 % Ar; GHSV = 95000 h^{-1}. Vorbehandlung (reduktiv): 2 % H_2, 98 % Ar, 450 °C, 1 h.

8.2 Geträgerte katalytisch aktive Flüssigmetalllösungen

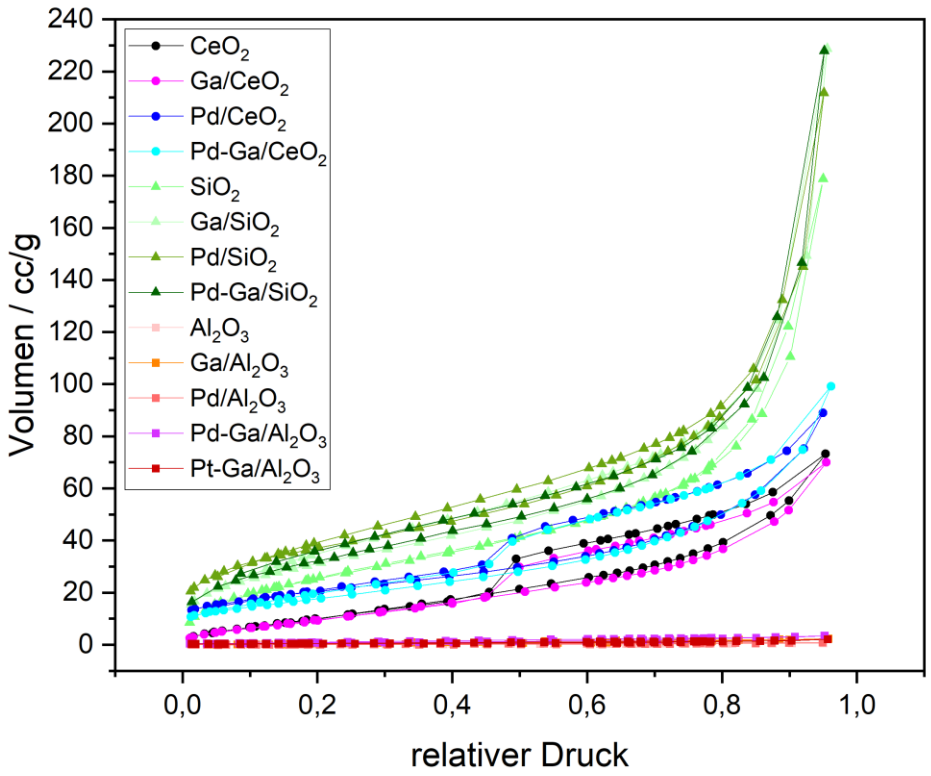

Abbildung 49: BET-Isotherme von CeO_2, Ga/CeO_2, Pd/CeO_2, Pd-Ga/CeO_2, SiO_2, Ga/SiO_2, Pd/SiO_2, Pd-Ga/SiO_2, Al_2O_3, Ga/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Pd-Ga/Al_2O_3, Pt-Ga/Al_2O_3.

Tabelle 14: Spezifische Oberfläche und Gesamtporenvolumen der SCALMS-Proben.

Material	Spezifische Oberfläche / $m^2\ g^{-1}$	Gesamtporenvolumen / $\cdot 10^{-2}\ cm^3\ g^{-1}$
SiO_2	99,420	27,66
Ga/SiO_2	116,320	35,37
Pd/SiO_2	135,333	32,76
$Pd\text{-}Ga/SiO_2$	120,014	35,24
CeO_2	40,941	11,34
Ga/CeO_2	38,223	10,83
Pd/CeO_2	73,864	13,76
$Pd\text{-}Ga/CeO_2$	64,232	14,35
Al_2O_3	0,496	0,0945
Ga/Al_2O_3	1,356	0,3555
Pd/Al_2O_3	0,161	0,1408
$Pd\text{-}Ga/Al_2O_3$	2,882	0,5281
$Pt\text{-}Ga/Al_2O_3$	1,420	0,3242

8.3 Einzelatomlegierungen

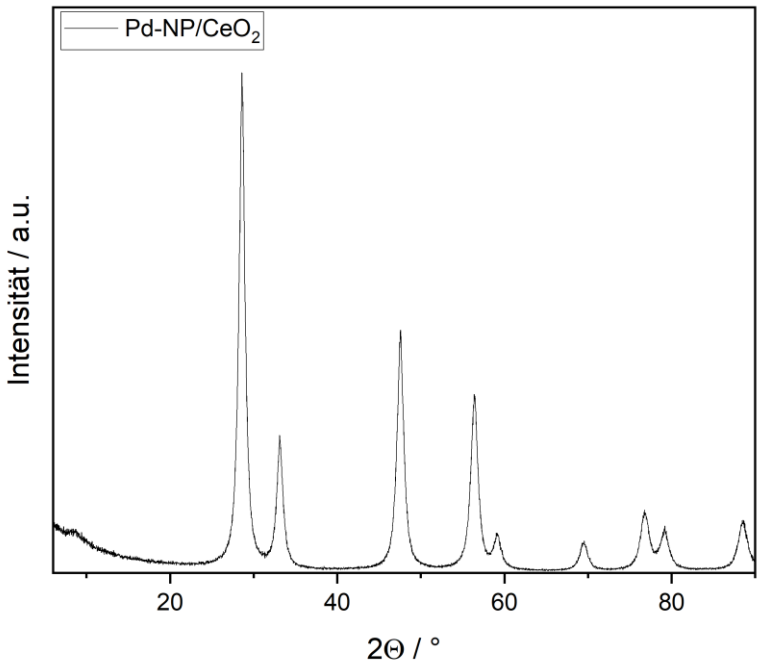

Abbildung 50: XRD-Diffraktogramm von Pd-NP/CeO_2 im Winkelbereich von 2θ = 6 – 90 °. Die Messungen erfolgten mit einer Cu Anode (Cu $K_{\alpha 1}$ = 1,54184 Å), einer Schrittgröße von 0,02 ° und einer Detektionszeit von 0,900 s.

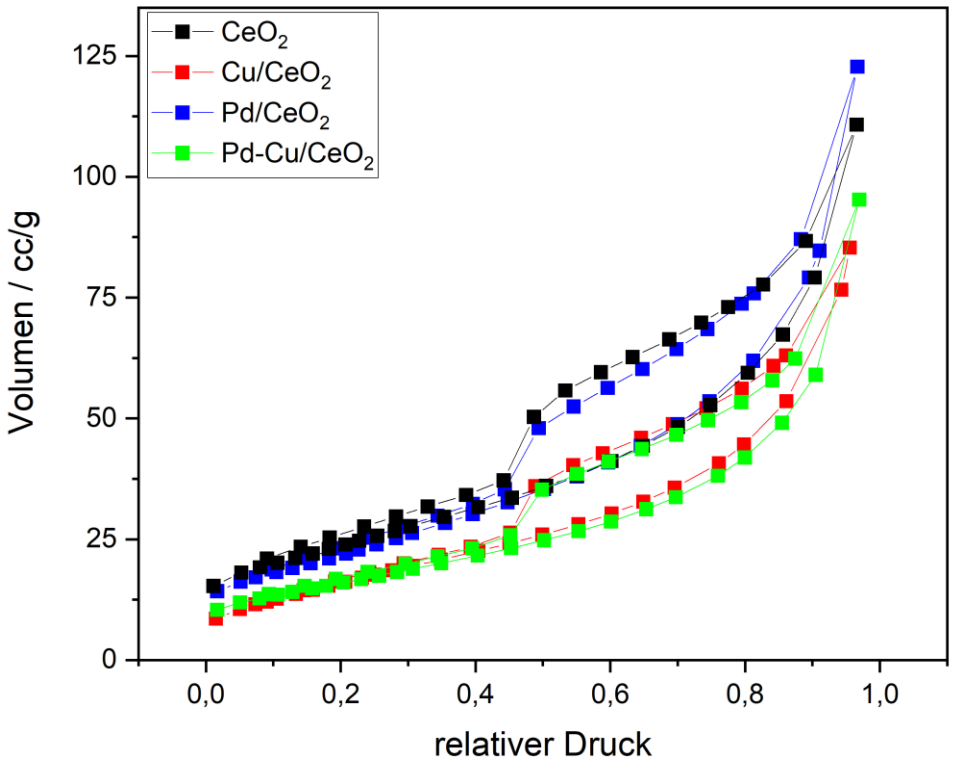

Abbildung 51: BET-Isotherme von CeO_2, Cu/CeO_2, Pd/CeO_2 und $Pd\text{-}Cu/CeO_2$.

Tabelle 15: Spezifische Oberfläche und Gesamtporenvolumen von CeO_2, Cu/CeO_2, Pd/CeO_2 und $Pd\text{-}Cu/CeO_2$.

Material	Spezifische Oberfläche / $m^2\ g^{-1}$	Gesamtporenvolumen / $\cdot 10^{-1}\ cm^3\ g^{-1}$
CeO_2	85	1,714
Cu/CeO_2	60	1,319
Pd/CeO_2	79	1,899
$Pd\text{-}Cu/CeO_2$	58	1,474

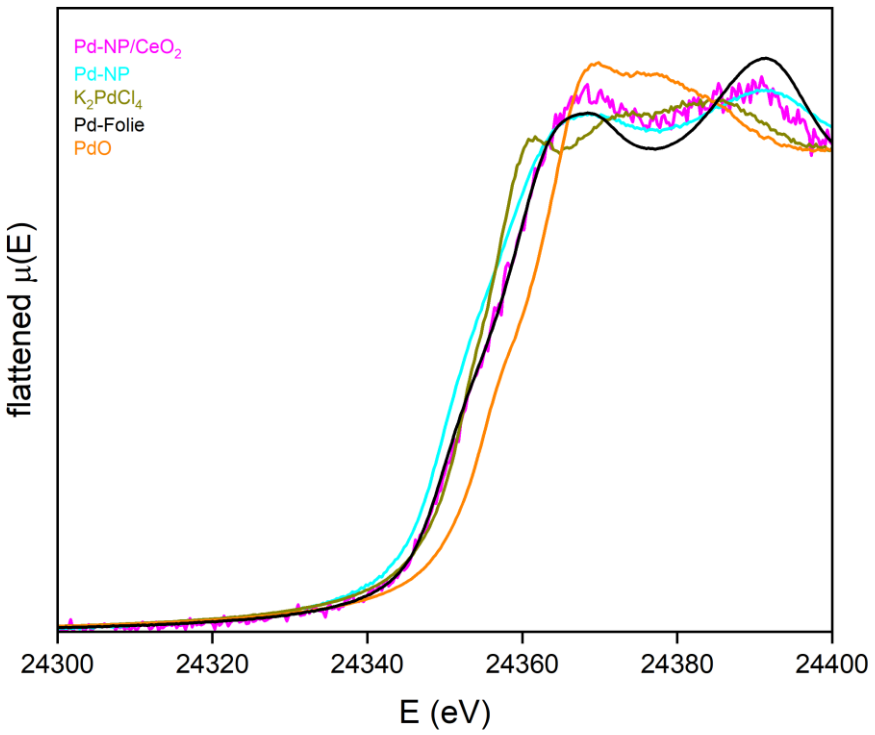

Abbildung 52: XANES Spektren von Pd-NP/CeO_2, Pd-NP, K_2PdCl_4, Pd-Folie und PdO.

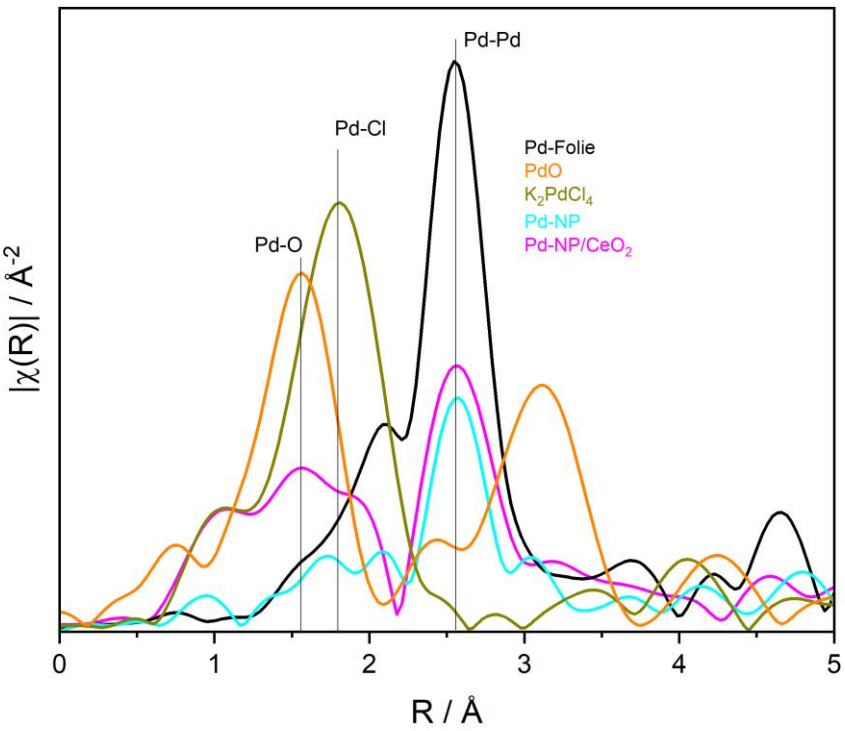

Abbildung 53: Normierte Beträge der k-gewichteten Fourier-Transformation (FT) des EXAFS Spektrums in radialer Distanz (nicht Phasen korrigiert) für Pd-NP/CeO_2, Pd-NP, K_2PdCl_4, Pd-Folie und PdO.