

Neuartige Katalysatoren für die Oxidation von Dieselruß in der Abgasnachbehandlung von Fahrzeugen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von
Viktor Wolf

Saarbrücken
2015

Tag des Kolloquiums:	30.11.2015
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatter:	Prof. Dr. Klaus Stöwe Prof. Dr. Guido Kickelbick
Vorsitz:	Prof. Dr. Uli Kazmaier
Akademischer Beirat:	Dr. Bernd Morgenstern

*„Es kommt nicht darauf an,
mit dem Kopf durch die Wand zu rennen,
sondern mit den Augen die Tür zu finden.“*

Werner von Siemens

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom Januar 2012 bis August 2015 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, am Lehrstuhl für Technische Chemie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. F. Maier unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe für die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas und die hervorragenden Arbeitsbedingungen, sowie für sein großes Interesse und die Unterstützung an den Fortschritten dieser Arbeit. Des Weiteren sei ihm dafür gedankt, dass er auch nach seiner Berufung an die TU Chemnitz mir die Möglichkeit gab, die Arbeit an der Universität des Saarlandes abzuschließen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. W. F. Maier dafür, dass er mich in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen hat und mir somit die Promotion an der Universität des Saarlandes ermöglicht hat.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick für das Erstellen des zweiten Gutachtens und für die wissenschaftliche Begleitung meiner Arbeit.

Dem akademischen Mitarbeiter des Prüfungsausschusses Herrn Dr. Bernd Morgenstern gilt ebenfalls mein Dank.

Ich bedanke mich bei meinem Projektpartner Treibacher Industrie AG für die Finanzierung dieser Forschungsarbeit.

Rudolf Richter möchte ich ganz besonders für seine Hilfe bei technischen Problemen aller Art danken. Bei Heike Hölzen möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mir immer zur Seite stand, wenn es mal Komplikationen mit „meiner“ der TGA gab, und in Sachen Analytik mit vielen Tipps und Tricks seit meiner Diplomarbeit stets eine große Hilfe war. Elisabeth Fünfrohen danke ich dafür, dass sie immer gute Laune in den AK gebracht hat und allen etwas davon abgegeben hat. Ihr hattet immer ein offenes Ohr für die angefallenen fachlichen und privaten „Problemchen“ und es hat mich sehr gefreut, mit euch die letzten Jahre zu arbeiten.

Ich bedanke mich bei der gesamten Arbeitsgruppe für das sehr angenehme Arbeitsklima und die Diskussionsbereitschaft. Mein besonderer Dank gilt hier Simon Swislocki, Cennet Dogan, Marion Roth, Markus Hammes, Stephan Roos, Adrian Gärtner und Martin Valtchev.

Danke auch an Lars-Arne Meyer, Andreas Gier und Anna Zimmermann, die während ihrer Bachelor- bzw. Masterarbeiten oder als HiWi die Arbeitsgruppe menschlich und fachlich bereichert haben und zu guten Freunden auch außerhalb der Uni wurden.

Bei Eric Martin Kavelius, Jure Malenica und Maximilian Weber kann ich mich nicht genug bedanken. Ich danke ihnen für die ganzen Jahre seit dem Studium bis zur Promotion. Dafür, dass wir gemeinsam durch dick und dünn gegangen sind und sie immer zur Stelle waren, wenn sie bei fachlichen und privaten Problemen gebraucht wurden. Euch sei gedankt für das gemeinsame Arbeiten und die zahlreichen legendären Abende. Vielen Dank Jungs, ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen. Es war mir ein Fest!

Ich danke meinen Freunden, Onkel, Tanten, Cousins, Cousinen und dem ganzen Rest der Familie für eure Hilfe. Meinen Großeltern und meinem Cousin Jakob gilt großer Dank für ihre Unterstützung.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern und meiner Schwester Anna. Vielen Dank dafür, dass ihr immer hinter mir gestanden habt. Ohne eure jahrelange Unterstützung, Motivation und vor allem endlose Geduld wäre es nie so weit gekommen. Ich bedanke mich bei meiner Schwester für die Korrektur dieser Arbeit. Ich weiß es sehr zu schätzen, dass sie viele Abende und freie Tage für mich geopfert hat. Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir immer den Rücken frei gehalten haben und sich immer um mich gekümmert haben in guten und in schlechten Zeiten. Vielen Dank dafür, dass ich immer auf euch zählen kann.

Abkürzungsverzeichnis

°	Grad
°C	Grad Celsius
#	Nummer
%	Prozent
®	eingetragene Warenmarke (engl.: „ <i>registered trade mark</i> “)
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \omega$	Bezeichnungen unterschiedlicher Modifikationen einer Verbindung
α, β, γ	Winkel einer Elementarzelle
Δm	Massenverlust
ΔT	Temperaturdifferenz
Θ	Bragg-Winkel
λ	Massenverhältnis von Luft zu Kraftstoff
λ_{ex}	Wellenlänge der Extinktion
μL	Mikroliter
μmol	Mikromol
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
φ	Äquivalenzverhältnis
Å	Angström
A, B	Bezeichnungen unterschiedlicher Modifikationen einer Verbindung
a	Jahr
a, b, c	Kantenlängen einer Elementarzelle
A/F	Verhältnis von Luft zu Kraftstoff (engl.: „ <i>air to fuel ratio</i> “)
a. u.	willkürliche Einheit (engl.: „ <i>arbitrary unit</i> “)
Abb.	Abbildung
AG	Aktiengesellschaft
AM	Alkalimetall
bcc	kubisch-innenzentriert (engl.: „ <i>body-centered cubic</i> “)
BET	Brunauer, Emmett, Teller
Bsp.	Beispiel
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
C_x	Kohlenwasserstoff mit x C-Atomen
CA	Citronensäure
ca.	circa
D	Dotierelement
d. h.	das heißt
DeNO_x	Entfernung von Stickoxiden (aus Abgasen)
DIN	Deutsches Institut für Normierung

DIN EN	Deutsche Übernahme einer Europäischen Norm
DOC	Oxidationskatalysator (engl.: „ <i>diesel oxidation catalyst</i> “)
DoE	Versuchsplanung (engl.: „ <i>Design of Experiments</i> “)
DPF	Dieselfußpartikelfilter
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: „ <i>differential scanning calorimetry</i> “)
DWK	Drei-Wege-Katalysator
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EG	Ethylenglykol
EM	Erdalkalimetall
EN	Europäische Norm
engl.	englisch
ER	Eley-Rideal
<i>et al.</i>	und andere (lat.: „ <i>et alia</i> “)
ETBE	Ethyl-tertiär-butylether
etc.	und die übrigen Dinge (lat.: „ <i>et cetera</i> “)
EtOH	Ethanol
Fa.	Firma
FCC	katalytisches Spalten im Wirbelschichtreaktor (engl.: „ <i>fluid catalytic cracking</i> “)
<i>fcc</i>	kubisch-flächenzentriert (engl.: „ <i>face-centered cubic</i> “)
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GP	Gitterparameter
GPTES	(3-Glycidoxypropyl)triethoxysilan
h	Stunde
HC-SCR	selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen (engl.: „ <i>hydrocarbon-selective catalytic reduction</i> “)
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (engl.: „ <i>high-density polyethylene</i> “)
HG	Hauptgruppenmetall
HP	Heizpatrone
HT	Hochdurchsatz (engl.: „ <i>high throughput</i> “)
<i>HT</i>	Bezeichnung für Hochtemperaturmodifikation (engl.: „ <i>high temperature</i> “)

<i>ht</i>	Probenkürzel (Kalzinierung für 2 h bei 800 °C)
I	Probenkürzel (Synthese aus Imprägnierlösung)
ICSD	Anorganische Kristallstrukturdatenbank (engl.: „ <i>inorganic crystal structure database</i> “)
IR	infrarot
IOT	Zündtemperatur (engl.: „ <i>ignition onset temperature</i> “)
K	Kelvin
k. A.	keine Angabe
KG	Kristallitgröße
km	Kilometer
konz.	konzentriert
KW	Kohlenwasserstoffe
L	Liter
lat.	lateinisch
LDPE	Polyethylen geringer Dichte (engl.: „ <i>low-density polyethylene</i> “)
LLDPE	lineares Polyethylen geringer Dichte (engl.: „ <i>linear low-density polyethylene</i> “)
LH	Langmuir-Hinshelwood
Lkw	Lastkraftwagen
LM-1	Lösemittel bestehend aus H ₂ O, EG und CA
LM-2	Lösemittel bestehend aus EtOH, EG und CA
Ln	Lanthanoid
LNT	Speicherung von Stickoxiden bei magerem Luft-Kraftstoff-Gemisch (engl.: „ <i>lean NO_x trap</i> “)
<i>lt</i>	Probenkürzel (Kalzinierung für 5 h bei 400 °C)
<i>lt7</i>	Probenkürzel (Kalzinierung für 7 h bei 400 °C)
M	Metall (als Dotierelement)
MFC	Massendurchflussregler (engl.: „ <i>mass flow controller</i> “)
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
mol%	Molprozent
MOZ (MON)	Motor Oktanzahl (engl.: „ <i>motor octane number</i> “)
MPa	Megapascal
MS	Massenspektrometer/ Massenspektrometrie
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
MTG	Synthese von Benzin aus Methanol (engl.: „ <i>methanol to gasoline</i> “)
MTO	Synthese von Olefinen aus Methanol (engl.: „ <i>methanol to olefins</i> “)

MvK	Mars-van Krevelen
NH ₃ -SCR	selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak (engl.: „ <i>NH₃ selective catalytic reduction</i> “)
nm	Nanometer
NSCR	unselektive katalytische Reduktion (engl.: „ <i>non-selective catalytic reduction</i> “)
NSR	Speicherung und Reduktion von Stickoxiden (engl.: „ <i>NO_x storage and reduction</i> “)
OAc	Acetat
OSC	Sauerstoffspeicherkapazität (engl.: „ <i>oxygen storage capacity</i> “)
P90	<i>Printex</i> [®] 90 (Modellruß)
PC	persönlicher Rechner (engl.: „ <i>personal computer</i> “)
PE	Polyethylen
Pkw	Personenkraftwagen
pm	Pikometer
ppm	Teile von einer Million (engl.: „ <i>parts per million</i> “)
<i>pt</i>	Probenkürzel (Kalzinierung nach der jeweiligen Patentschrift)
PU	<i>Printex</i> [®] U (Modellruß)
R, R‘	organische Reste
r _A , r _B	Radien der Kationen A und B
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RG	Raumgruppe
ROZ (RON)	Research Oktanzahl (engl.: „ <i>research octane number</i> “)
RT	Raumtemperatur
R _{wp}	Maß für die Güte einer Rietveld-Verfeinerung
S	Probenkürzel (Synthese aus Nitratschmelze)
s	Sekunde
<i>s</i>	Übersättigungsverhältnis
SCR	selektive katalytische Reduktion (engl.: „ <i>selective catalytic reduction</i> “)
SFCC	abgenutzter Katalysator aus FCC (engl.: „ <i>spent fluid cracking catalyst</i> “)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl.: „ <i>solid oxide fuel cell</i> “)
syn.	synthetisch
T	Temperatur
t	Zeit
T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀	Temperatur, bei welcher 10 Gew%, 50 Gew% bzw. 90 Gew% des Rußes abgebrannt sind
T _{kalz}	Kalziniertemperatur
t _{kalz}	Kalzinierzeit

T _{max}	Temperatur mit maximaler Abbrandrate
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TE	Thermoelement
TEL	Tetraethylblei (engl.: „ <i>tetraethyl lead</i> “)
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TIAG	Treibacher Industrie AG
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TR	Temperaturregler
u. a.	unter anderem
UdS	Universität des Saarlandes
usw.	und so weiter
ÜM	Übergangsmetall
UpM	Umdrehungen pro Minute
v. a.	vor allem
vgl.	vergleiche
VOC	flüchtige organische Verbindungen (engl.: „ <i>volatile organic compounds</i> “)
Vol%	Volumenprozent
Wdh.	Wiederholungsmessung
x	Dotiergrad
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl.: „ <i>X-ray (powder) diffraction</i> “)
y	Dotiergrad (bei Doppelsubstitution)
z	unbekannte Abweichung der Stöchiometrie des Sauerstoffgehaltes
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
ZChL	Zentrales Chemikalienlager
ZSM-5	Zeolith der Fa. <i>Mobil</i> (engl.: „ <i>Zeolite Socony Mobil-5</i> “)

Kurzzusammenfassung

Mit Hilfe von Hochdurchsatzmethoden konnte ein neuartiges Katalysatorsystem gefunden und optimiert werden, welches in der Lage ist, die Temperaturen der Oxidation von Ruß zu Kohlenstoffdioxid herabzusetzen. Das ternäre oxidische System Bi-Ce-K-O wies in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Messbedingungen sehr hohe katalytische Aktivität auf. Diese Abbrandtemperaturen sind deutlich geringer als die des thermischen Abbrandes, welche über 600 °C liegen. Die Hauptkomponente dieses Systems bildet die feste Lösung $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, welche im Fluorit-Strukturtyp vorliegt. Kalium wird in das Fluorit-Gitter eingebaut und dient als Promotor. Neben der katalytischen Aktivität konnte dieses System hohe thermische Stabilität und Resistenz gegen Vergiftungsgase aufweisen. Im Gegensatz zu Materialien, welche dem Stand der Technik entsprechen, konnte zudem eine Aktivität auch nach hydrothormaler Alterung gemessen werden. Die Alternativsynthesemethoden mittels einer Kombination aus Fällung und Imprägnierung zeigten hohes Potenzial für eine mögliche großtechnische Herstellung des Aktivmaterials.

Abstract

A novel catalyst system which is able to lower the oxidation temperature of soot to carbon dioxide could be discovered and optimized by means of high-throughput methods. The ternary oxide system Bi-Ce-K-O exhibited depending on the composition and the measurement conditions high catalytic activity. These combustion temperatures are significantly lower than that of thermal combustion, which are above 600 °C. The main component of this system is the fluorite type solid solution $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$. Potassium is incorporated into the fluorite lattice, serving as a promoter. In addition to the catalytic activity this system showed high thermal stability and resistance to poisoning gases. Unlike the state-of-the-art materials, an activity could be measured even after hydrothermal aging. The alternative synthesis methods using a combination of precipitation and impregnation showed high potential for a possible large-scale production of the active material.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Katalyse	2
1.1.1 Homogene Katalyse	5
1.1.2 Heterogene Katalyse.....	5
1.1.3 Mechanismen der heterogenen Katalyse	6
1.1.4 Autoabgaskatalyse.....	8
1.1.4.1 Ottomotor und Drei-Wege-Katalysator.....	8
1.1.4.2 Dieselmotor	11
1.1.4.2.1 Funktionsweise und Emissionen	11
1.1.4.2.2 Reduktion von Stickoxiden	12
1.1.4.2.3 Rußpartikelfilter	15
1.1.5 Katalytische Rußoxidation	16
1.1.5.1 Metalloxid-Katalysatoren.....	18
1.1.5.1.1 Aktivmaterialien mit Perowskit-Struktur	18
1.1.5.1.2 Aktivmaterialien mit Spinell-Struktur.....	19
1.1.5.2 Katalysatoren auf CeO ₂ -Basis	20
1.1.5.3 Katalysatorsysteme auf der Basis von K/CeO ₂	20
1.2 Sauerstoffverbindungen von Bismut und Cer	25
1.3 Kombinatorik und Hochdurchsatz.....	29
1.4 Synthesemethoden	31
1.4.1 Pechini- bzw. Citratgel-Methode.....	31
1.4.2 Co-Fällung	32
1.5 Zielsetzung der Arbeit	33
2. Ergebnisse und Diskussion	36
2.1 Entwicklung einer Syntheseroute	36
2.2 Ergebnisse der Aktivitätsmessungen	39
2.2.1 Erste Katalysatorgeneration	39
2.2.1.1 Screening	39
2.2.1.2 Stabilitätsmessungen	46

2.2.2	Zweite Katalysatorgeneration.....	50
2.2.2.1	Molybdänfreie binäre Composition Spreads.....	51
2.2.2.1.1	Al-Sb-O	51
2.2.2.1.2	Bi-Sb-O	54
2.2.2.1.3	Si-Sb-O.....	57
2.2.2.1.4	Bi-Ce-O	60
2.2.2.2	Molybdänhaltige binäre Composition Spreads	67
2.2.2.2.1	Mo-Sb-O.....	68
2.2.2.2.2	Mo-Si-O	71
2.2.3	Dritte Katalysatorgeneration	73
2.2.3.1	Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x	74
2.2.3.1.1	Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>lt/lt7</i>	76
2.2.3.1.2	Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>ht</i>	81
2.2.3.2	Bi ₄₅ Ce ₄₅ M ₁₀ O _x	83
2.2.3.2.1	Bi ₄₅ Ce ₄₅ M ₁₀ O _x - <i>lt/lt7</i>	85
2.2.3.2.2	Bi ₄₅ Ce ₄₅ M ₁₀ O _x - <i>ht</i>	89
2.2.3.2.3	TGA- und XRD-Untersuchungen von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i>	94
2.2.4	Vierte Katalysatorgeneration.....	100
2.2.4.1	Bi-Ce-Al-O.....	100
2.2.4.2	Bi-Ce-K-O	102
2.2.4.2.1	Bi-Ce-K- <i>lt</i>	104
2.2.4.2.2	Bi-Ce-K- <i>ht</i>	110
2.2.5	Referenzmaterialien.....	118
2.2.6	Vergleich von Bi-Ce-K-O mit Referenzmaterialien.....	130
2.2.6.1	Vergleich mit Bi-Ce-Referenzmaterialien.....	130
2.2.6.1.1	Hochdurchsatzbedingungen	131
2.2.6.1.2	Messungen nach EP 2 438 948 A1.....	132
2.2.6.1.3	Gemischte Bedingungen	133
2.2.6.1.4	Messungen nach EP 2 210 861 B1.....	134
2.2.6.2	Vergleich mit Ce-K-Referenzmaterialien	136

2.2.6.3	Variation des Rußes und der Kontaktart	138
2.2.7	Alternativsynthesen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$	139
3.	Experimenteller Teil.....	148
3.1	Katalysatorsynthese	148
3.1.1	Hochdurchsatzsynthese	148
3.1.1.1	Herstellung der Eduktlösungen	148
3.1.1.2	Syntheseplanung und Durchführung	148
3.1.2	Konventionelle Synthesen	149
3.1.2.1	Synthese des Trägermaterials über Fällungsreaktion.....	149
3.1.2.2	Imprägnierung des Trägermaterials	150
3.1.3	Synthese der Referenzmaterialien	151
3.1.3.1	$\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{40}\text{O}_x$ (EP 2 210 861 B1).....	151
3.1.3.2	$\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{80}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ (EP 2 438 984 A1 und EP 2 098 289 A1)	151
3.1.3.3	$\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x$ (DE 10 2009 002 182 A1).....	151
3.1.3.3.1	$\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x$ über Ethylenglykol-Route	151
3.1.3.3.2	$\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x$ über modifizierte Pechini-Route	152
3.1.3.4	$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x$ (WO 2006/044822 A1)	152
3.1.3.4.1	$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x$ aus Imprägnierlösung.....	152
3.1.3.4.2	$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x$ aus Nitratschmelze	153
3.1.3.5	$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x$ (WO 2006/044822 A1)	153
3.1.3.5.1	$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x$ aus Imprägnierlösung.....	153
3.1.3.5.2	$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x$ aus Nitratschmelze	153
3.1.3.6	K/CeO_2	153
3.1.3.6.1	$\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$	154
3.1.3.6.2	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$	154
3.1.3.7	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-x}$ (US 2007/0105715 A1).....	154
3.1.3.8	Referenzen nach Patent WO 2008/122266 A1	155
3.1.3.8.1	Beispiel 1 nach WO 2008/122266 A1.....	155
3.1.3.8.2	Beispiel 3 nach WO 2008/122266 A1.....	155
3.1.3.8.3	Beispiel 4 nach WO 2008/122266 A1.....	155

3.2	Aktivitätsmessungen.....	156
3.2.1	Probenvorbereitung	156
3.2.1.1	Loser Kontakt	156
3.2.1.2	Enger Kontakt	156
3.2.2	Aktivitätsmessungen mittels TGA/DSC	156
3.2.3	Aktivitätsmessungen im Strömungsreaktor.....	157
3.2.3.1	Reaktoraufbau	157
3.2.3.2	Aktivitätsmessungen im Strömungsreaktor	158
3.3	Hydrothermale Alterung.....	158
3.4	Charakterisierung	159
3.4.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	159
3.4.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	159
3.4.3	Physisorptionsmessungen (BET).....	160
4.	Zusammenfassung.....	161
5.	Ausblick	165
6.	Literaturverzeichnis.....	167
7.	Anhang	184
7.1	Verwendete Chemikalien	184
7.2	Verwendete Geräte und Programme	186
7.3	XRD-Referenzen und Verfeinerungsdaten.....	187
7.4	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen	200
7.5	Ergebnisse der RFA-Messungen	209
7.6	Abbildungsverzeichnis	211
7.7	Tabellenverzeichnis	218

1. Einleitung

„Klimawandel“, „globale Erwärmung“, „Nachhaltigkeit“ und „erneuerbare Energie“ sind nur einige der Schlagwörter, mit denen jeder konfrontiert wird und die aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken sind. Sei es beim Einkaufen von Nahrungsmitteln aus nachhaltigem Anbau, energiesparende Haushaltsgeräte, Fahrzeuge mit geringen CO₂-Emissionen oder alternative Energiequellen für den privaten Haushalt. Im Zuge des Kyoto-Protokolls sind die weltweiten Bestrebungen sehr hoch, die Emission von CO₂ sowie anderen Treibhausgasen zu minimieren und den drohenden Klimawandel abzuwenden.^[1-8] Die drei größten energieverbrauchenden Bereiche, in denen das meiste CO₂ ausgestoßen wird, sind Industrie, Transport und Haushalt.^[9-11] In den Jahren von 2000 bis 2010 ist ein klarer Trend zu erkennen, welcher prozentual von fossilen Brennstoffen zu alternativen Energiequellen, wie z. B. Photovoltaik, Windenergie oder Biokraftstoffen, führt.^[10;12-18] Vor allem in der Automobilindustrie gibt es bereits seit den frühen 1990er Jahren sowohl seitens der Motorenherstellung, z. B. Antriebe mittels Elektro- bzw. Hybridmotoren oder Brennstoffzellentechnologie, als auch auf der Seite der Kraftstoffe, z. B. Biodiesel oder Erdgas, verschiedene Ansätze den CO₂-Ausstoß zu minimieren.^[9;19-23] Im Jahr 2011 gab es weltweit bereits insgesamt über eine Milliarde Fahrzeuge und bei der aktuellen Wachstumsrate steigt die Anzahl bis Anfang der 2020er Jahre auf zwei Milliarden an.^[19;20;24] Aus diesem Grund ist eine Alternative zu den aktuellen Verbrennungsmotoren erstrebenswert. Allein in Deutschland sollen laut Bundesregierung bis zum Jahr 2020 eine Million und bis 2030 sechs Millionen Elektrofahrzeuge auf die Straße gebracht werden.^[25] Trotz stetiger Weiterentwicklungen und zunehmenden Verkaufszahlen in diesem Bereich liegt der Marktanteil laut Statistik des Kraftfahrt-Bundesamtes Anfang 2015 bei unter 0,02 % des Pkw-Gesamtbestandes.^[26] Werden die Zahlen dieser Statistik betrachtet, wird deutlich, dass der Verbrennungsmotor noch über Jahrzehnte der dominierende Antrieb sein wird und somit die Neu- und Weiterentwicklung der Technologien in der Abgasnachbehandlung zur Verminderung des Schadstoffausstoßes ein aktuelles Themengebiet bleibt.^[27] Die Abgase, welche bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen entstehen, enthalten Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (KW), Stickoxide (NO_x), Schwefeloxide (SO_x), Ruß, Stickstoff (N₂) und Wasser (H₂O).^[9;22;28] Mit Ausnahme von N₂ und H₂O haben alle genannten Bestandteile negative Auswirkungen auf Mensch und/oder Umwelt.^[28] Es existieren zahlreiche Stickoxide, wie z. B. N₂O, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄ oder N₂O₅.^[6] Als NO_x werden dabei meistens NO und NO₂ bezeichnet, diese beiden sind nicht nur giftig, sondern führen durch komplexe Reaktionen in der Atmosphäre zu bodennaher Ozonbildung.^[6;29] Analog zu SO_x führt die Reaktion von NO_x mit der Luftfeuchtigkeit durch die Bildung von H₂SO₄ bzw. HNO₃ zu saurem Regen.^[6;30] Im Gegensatz dazu ist N₂O, welches auch als Lachgas bekannt ist, weniger giftig, es zählt jedoch zu den Treibhausgasen und führt durch Reaktionen in der Stratosphäre zum Abbau der

Ozonschicht.^[29;31] Lachgas absorbiert IR-Strahlung 270-mal stärker als CO₂ und besitzt mit 100 bis 150 Jahren eine sehr lange Halbwertszeit.^[6] CO ist ein starkes Gift, welches mit dem Hämoglobin im Blut reagiert, somit die Sauerstoffversorgung des Körpers herabsenkt und im schlimmsten Fall zum Tod führen kann.^[32] Mit über 60 % aller Treibhausgasemissionen zählt CO₂ zu den Hauptverursachern der Klimaerwärmung.^[33-36] In Abhängigkeit der Partikelgröße und Zusammensetzung können Rußpartikel Atemwegserkrankungen, Allergien oder sogar Lungenkrebs auslösen.^[37-39] Die Gehalte dieser Schadstoffe im Abgas und damit auch die gesetzlichen Maximalwerte unterscheiden sich dabei zwischen Diesel- und Benzinmotoren.^[40;41] Im Rahmen der gesetzlichen Abgasnormen (z. B. TIER- oder EURO-Norm) sollen die Emissionen der genannten Schadstoffe schrittweise deutlich verringert werden.^[42-44] Bei Fahrzeugen, welche mit Benzin betrieben werden, kommt der Drei-Wege-Katalysator (DWK) zum Einsatz, welcher CO sowie KWs zu CO₂ oxidiert und gleichzeitig NO_x zu N₂ reduziert.^[24;45;46] Der DWK arbeitet mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Sauerstoff zu Kraftstoff. Dieselmotoren hingegen arbeiten immer mit Sauerstoffüberschuss, weshalb der DWK nicht zur Abgasnachbehandlung eingesetzt werden kann. Im Dieselmotor gibt es verschiedene Möglichkeiten in der Abgasnachbehandlung, wie z. B. die selektive katalytische Reduktion (SCR, engl.: „*selective catalytic reduction*“) oder die Speicherung mit anschließender Reduktion (NSR, engl.: „*NO_x storage and reduction*“) von Stickoxiden, Oxidationskatalysatoren für KWs und CO (DOC, engl.: „*diesel oxidation catalyst*“) sowie dem Dieselpartikelfilter (DPF).^[28;40;46] Unabhängig von dem Kraftstoff kann der CO₂-Ausstoß durch die Effizienzsteigerung der Motoren reduziert werden.^[24;28] All diese genannten Methoden sollen in den nachfolgenden Kapiteln kurz vorgestellt und erläutert werden, wobei der Fokus auf der katalytischen Rußoxidation liegt. Des Weiteren sollen einige grundlegende Konzepte der Katalyse, v. a. der heterogenen Katalyse, der Kombinatorik und des Hochdurchsatzes (HT) sowie der in dieser Arbeit verwendeten Synthesemethoden dargestellt werden.

1.1 Katalyse

Die Katalyse nimmt sowohl in der chemischen Industrie als auch in vielen technischen Verfahren, wie z. B. der Abgasreinigung, eine sehr wichtige Rolle ein. Schätzungen zufolge werden etwa 90 % aller chemischen Produktionsprozesse mit Hilfe eines Katalysators durchgeführt, wobei ein Großteil davon heterogen katalysiert ist.^[47] Zu den wichtigsten anorganischen Grundchemikalien gehören u. a. Ammoniak, Schwefelsäure sowie Chlor^[48] und deren Synthese erfolgt dabei mittels heterogener Katalyse.^[49-51] Aus thermodynamischer Sicht kann eine Vielzahl chemischer Umsetzungen zwar durchgeführt werden, aufgrund einer kinetischen Hemmung laufen diese Reaktionen jedoch nicht ab. Eines der bekanntesten Beispiele ist die sogenannte Knallgasreaktion, bei welcher Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser reagieren (vgl. Gl. 1). Die Reaktion zwischen den beiden Gasen ist stark exotherm,

benötigt aber eine Aktivierungsenergie, welche in Form eines Zündfunken zugeführt werden kann. Die benötigte Aktivierungsenergie kann aber mit Hilfe des Edelmetalls Platin so weit herabgesetzt werden, dass diese Reaktion kontrollierter und ohne Zündfunken möglich ist. Im Jahre 1823 wurde auf dieser Grundlage das erste Feuerzeug von Johann Wolfgang Döbereiner entwickelt. Der schwedische Chemiker Jöns Jakob Berzelius führte im Jahre 1836 den Begriff „Katalyse“ erstmals ein, welcher sich vom griechischen Wort „κατάλυσις“ für Auslösung bzw. Loslösung ableitet.^[47;52]



Der Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald hat Anfang des 20. Jahrhunderts den Begriff „Katalyse“ folgendermaßen definiert: *„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu verändern“*. Dies ist eine der bekanntesten Definitionen, sie trifft jedoch nur teilweise zu. Es ist bekannt, dass jeder Katalysator aufgrund von Deaktivierung nur über eine bestimmte Lebensdauer verfügt. Der Verlust an katalytischer Aktivität ist dabei oft auf Sinterprozesse, Verkokung, Vergiftung oder Phasenumwandlungen zurückzuführen. Der Katalyseprozess kann als zyklisch angesehen werden (vgl. Abb. 1), d. h. die Reaktanden (R) adsorbieren zunächst an der Katalysatoroberfläche (Kat-R), reagieren zum Produkt (P), welches im letzten Schritt wieder desorbiert. An dieser freien Position können wieder Reaktanden adsorbieren und zum Produkt reagieren. Zudem ist die Aussage, dass ein Katalysator die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, nicht falsch, in realen Systemen können jedoch mehrere Konkurrenzreaktionen ablaufen und der Katalysator sollte nur diejenige beschleunigen, die zum erwünschten Zielprodukt führt.^[47;52] Der Katalysezyklus in seiner einfachsten Form und die schematische Darstellung der Wirkung eines Katalysators sind in Abb. 1 abgebildet. Die Katalysezyklen und Energieprofile in realen Reaktionen fallen deutlich komplexer aus.

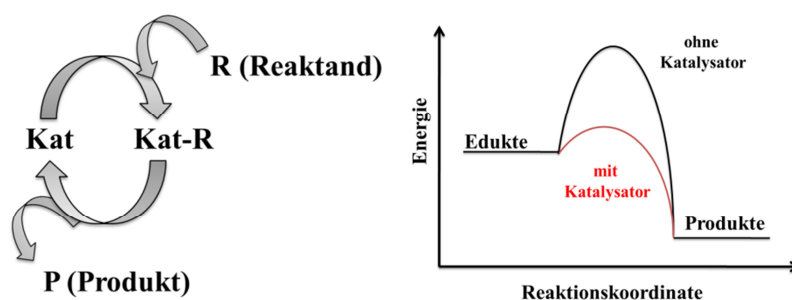


Abb. 1: Katalytischer Kreislauf (links) und schematische Darstellung der Wirkung eines Katalysators (rechts).^[53]

Es wird generell zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. Bei der homogenen Katalyse liegen alle beteiligten Komponenten in der gleichen Phase vor, z. B. bei der Reaktion einer Carbonsäure R-COOH mit einem Alkohol R'-OH unter Wasserabspaltung zum Ester R-COOR' (vgl. Gl. 2).



Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, welche erst durch die Zugabe einiger Tropfen H_2SO_4 gestartet wird. In diesem Fall dient die Schwefelsäure als Katalysator. Die homogene Katalyse kann wiederum in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators folgendermaßen unterteilt werden: Säure/Base-Katalyse (lösliche Säure oder Base), Organokatalyse (organische Verbindung), Enzym- oder Biokatalyse (lösliches Enzym) und (Übergangs-)Metallkatalyse (lösliche Metallsalze oder Metallkomplexe). Liegen bei der Reaktion mindestens zwei Phasen vor (Reaktanden und Katalysator), wie bei der Knallgasreaktion, wird von heterogener Katalyse gesprochen. Auch hier gibt es verschiedene Unterkategorien: heterogene Säure/Base-Katalyse (feste Säuren oder Basen), heterogene (Übergangs-)Metallkatalyse (feste Metalle oder Metalloxide) und heterogene Enzymkatalyse (trägerfixierte Enzyme).^[52] Beide Katalysearten haben ihre Vor- und Nachteile, einige Beispiele sind in Tab. 1 zusammengefasst sind.

Tab. 1: Vergleich von heterogener und homogener Katalyse.^[52]

Vergleichskriterium	Heterogene Katalyse	Homogene Katalyse
Katalysatorstöchiometrie	oft undefiniert	meist bekannt
Katalysatorstruktur	oft undefiniert	meist bekannt
Katalysatorvariabilität	gering	sehr variabel
Katalysatorreproduzierbarkeit	oft schwierig	sehr gut möglich
Kenntnisse über den Mechanismus	oft sehr gering	meist vorhanden
Zahl der aktiven Zentren	nur Oberflächenatome	alle Metallatome
Katalysatoraktivität	unterschiedlich	hoch
Katalysatorselektivität	oft problematisch	meist sehr hoch
Diffusionsprobleme	vorhanden	kaum vorhanden
Reaktionsbedingungen	oft sehr drastisch	oft sehr mild
Katalysatorlebensdauer	unterschiedlich	unterschiedlich
Deaktivierung durch Vergiftung	häufig	selten
Katalysatorabtrennung und -recycle	meist sehr einfach	schwierig

Die Auswahl eines geeigneten Katalysators hängt stark von dem zu lösenden Problem ab (z. B. Reaktionsbedingungen, eingesetzte Reaktanden oder Zielprodukt). Der große Vorteil eines heterogenen Katalysators im Vergleich zu einem homogenen ist die leichte Abtrennung bzw. Rückgewinnung aus dem Reaktionsgemisch. Zudem sind heterogene Katalysatoren oft preisgünstiger als homogene und der Großteil der katalysierten, chemischen Prozesse wird heterogen durchgeführt. Wesentliche Nachteile sind aber oft die geringere Aktivität, Selektivität und mangelnde Kenntnis über den ablaufenden Mechanismus.^[54;55] Die Eignung eines Katalysators für einen industriellen Prozess wird im Wesentlichen von den drei Faktoren Aktivität, Selektivität und Stabilität bestimmt. Ob ein Katalysator in einem Produktionsprozess Einsatz findet, hängt zudem stark vom Preis und von den Reaktionsbedingungen ab. Die Aktivität ist ein Maß dafür, wie schnell eine Reaktion in Gegenwart eines Katalysators abläuft. Die Selektivität nimmt dann eine wichtige Rolle ein, wenn neben der gewünschten Reaktion Neben- oder Folgereaktionen ablaufen können. Sie

gibt an, welcher Anteil der Reaktanden zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Die Lebenszeit eines Katalysators wird durch die Stabilität gegenüber chemischen, mechanischen und thermischen Einflüssen bestimmt.^[56]

1.1.1 Homogene Katalyse

Die homogene Katalyse wird bei zahlreichen Synthesen von Feinchemikalien in der organischen Chemie eingesetzt. Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zählen zu den effizientesten Methoden, um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen. Über die Suzuki-Miyaura-, Negishi-, Sonogashira-, Stille-, Kumada- oder Heck-Reaktion können mit Hilfe von Pd-Katalysatorsystemen pharmazeutische Wirkstoffe synthetisiert werden.^[57-59] Katalysatorsysteme auf der Basis von Ruthenium stellen im Vergleich zu anderen Edelmetallen (Pd, Pt, Rh und Ir) eine relativ kostengünstige Alternative dar und können ebenfalls vielseitig eingesetzt werden.^[60] Die relativ geringe Toxizität macht Ru-Katalysatoren v. a. für die Synthese von Pharmazeutika sehr attraktiv.^[61;62] Die homogene Katalyse ist jedoch nicht nur auf Edelmetalle beschränkt, in einem Übersichtsartikel von Khusnutdov *et al.* wurde die Synthese von Chinolinderivaten mit einer Vielzahl von Katalysatoren berichtet. Neben den Edelmetallen Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt und Au wurden auch andere Übergangsmetalle (Sc, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und Hf), Hauptgruppenmetalle (Ga, In und Bi) sowie einige Lanthanoide für die Synthese beschrieben.^[63] Auch bei der Synthese von Polymeren nimmt die homogene Katalyse eine wichtige Rolle ein. Während LDPE (engl.: „*low-density polyethylene*“) mittels radikalischer Polymerisation synthetisiert wird, werden HDPE (engl.: „*high-density polyethylene*“) und LLDPE (engl.: „*linear low-density polyethylene*“) mit Hilfe der Koordinationspolymerisation hergestellt.^[64] Die genaue Kontrolle über das Molekulargewicht und die Kettenmikrostruktur ist sehr wichtig, wenn bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften angestrebt werden. Die chemischen und mechanischen Eigenschaften sowie die Polymorphologie von PE können durch Strukturänderungen der Polymerkette (z. B. Molekulargewicht, Funktionalisierung der Kettenenden, Verzweigungen oder Molekulargewichtsverteilung etc.) gezielt modifiziert werden. Hierbei werden Mo-basierte Schrock-Katalysatoren, auf Ru basierende Grubbs-Katalysatoren und deren Derivate eingesetzt.^[65]

1.1.2 Heterogene Katalyse

Zu den bedeutendsten industriellen Anwendungen der heterogenen Katalyse zählt das katalytische Cracken (Spalten) in Erdölraffinerien, z. B. Hydrocracken oder FCC (engl.: „*fluid catalytic cracking*“). Beim Cracken werden hochsiedende, langkettige KWs gespalten, um daraus kurzkettige KWs zu gewinnen. Im Gegensatz zum Steamcracken (thermische Spaltung unter Wasserdampf-Atmosphäre) sollen beim Hydrocracken (katalytisches Cracken unter

H₂-Atmosphäre) gesättigte KWs entstehen, welche als Kraftstoffe (Benzin oder Diesel) und Heizöl Verwendung finden. Die ungesättigten KWs aus dem Steamcracker werden als Ausgangs- bzw. Rohstoffe für weitere chemische Umsetzungen verwendet. Im Fall des Hydrocrackens werden bifunktionelle Katalysatoren eingesetzt, welche einerseits in der Lage sind langkettige KWs zu spalten und andererseits die dabei entstehenden Doppelbindungen mit H₂ zu hydrieren. Als Katalysatoren werden dabei meistens Zeolithe verwendet, auf die hydrieraktive Metalle (z. B. Ni oder Pd) aufgetragen sind. Auch beim FCC-Prozess werden langkettige KWs mit Hilfe von Zeolithen (v. a. Zeolith Y) gespalten.^[66;67] Bei der Umsetzung von Methanol zu Olefinen (MTO, engl.: „methanol to olefins“) oder zu Benzin (MTG, engl.: „methanol to gasoline“) werden ebenfalls Zeolithe als heterogene Katalysatoren eingesetzt.^[67] Weitere bedeutende (Zwischen-)Produkte, welche mittels heterogener Katalyse synthetisiert werden, sind NH₃ über das Haber-Bosch-Verfahren (Fe₃O₄ bzw. α-Fe),^[49;68] H₂SO₄ über das Doppelkontaktverfahren (Oxidation von SO₂ zu SO₃ mit V₂O₅),^[69] HCN über das Andrussow-Verfahren (Pt-Rh),^[70-73] HCl über das Deacon-Verfahren (Cu- oder Ru-Oxide)^[74;75] und HNO₃ über das Ostwald-Verfahren (Oxidation von NH₃ zu NO mit Pt-Rh).^[76;77]

1.1.3 Mechanismen der heterogenen Katalyse

Wird die allgemeine heterogen katalysierte Reaktion zweier Reaktanden A und B zum Produkt P betrachtet (Gl. 3), kann diese prinzipiell über unterschiedliche Mechanismen ablaufen.



Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH): Sowohl A als auch B müssen an der Katalysatoroberfläche chemisorbieren, um miteinander zu reagieren.

Eley-Rideal-Mechanismus (ER): Nur Reaktand A muss an der Oberfläche chemisorbieren und dieser reagiert mit B direkt aus der Gas- oder Flüssigphase.^[66] Diese beiden Mechanismen sind in Abb. 2 schematisch abgebildet.

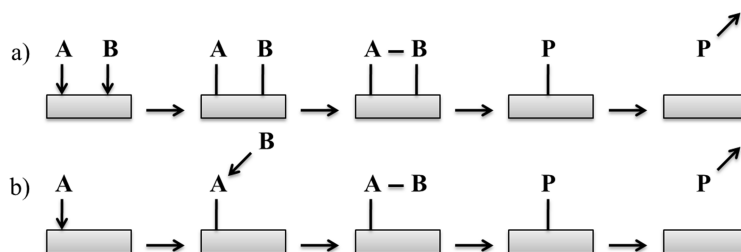


Abb. 2: Schematische Darstellung des LH- (a) und des ER-Mechanismus (b),^[53] Chemisorption der Reaktanden A + B (LH) bzw. A (ER) an Katalysatoroberfläche, Reaktion von A + B zum Produkt P, P-Desorption von Katalysatoroberfläche.^[66]

Die Synthese von Nopol aus Paraformaldehyd und β-Pinen über einen Sn-MCM-41,^[78] die Hg⁰-Oxidation über einen mit VO_x oder MoO_x imprägnierten SCR-Katalysator zur Entfernung von Hg aus Kohleverbrennungsgasen^[79] sowie die Hydrierung von Pinen über

einem Ni-SFCC^[80] laufen über den LH-Mechanismus ab. Die Umsetzung von Veratrol mit Benzoessäureanhydrid zu 3,4-Dimethoxybenzophenon (mit Benzoessäure als Nebenprodukt) mit Hilfe eines Cs-haltigen Katalysators,^[81] die Totaloxidation von VOCs (flüchtige organische Verbindungen, engl.: „*volatile organic compounds*“) an nanoskaligen CoO-Partikeln mit Cyclohexan^[82] oder Toluol^[83] als Modellverbindungen und die Methanolyse von Fettsäuren über den basischen „*Amberlyst® A26-OH*“-Katalysator^[84] verlaufen über den ER-Mechanismus. Der dritte wichtige Mechanismus in der heterogenen Katalyse ist der Mars-van Krevelen-Mechanismus (MvK). Der Reaktand wird zunächst durch den Gittersauerstoff des Katalysators oxidiert. Dadurch wird das Metallkation reduziert und es entsteht neben dem Produkt auch eine Sauerstoffleerstelle im Kristallgitter, die durch Reduktion von Atmosphärensauerstoff wieder aufgefüllt und das Metallkation somit wieder reoxidiert wird.^[85] Laufen heterogen katalysierte Reaktionen nach dem MvK-Mechanismus ab, ist die Aktivität von der Sauerstoffspeicherkapazität (OSC, engl.: „*oxygen storage capacity*“) des Katalysators abhängig. Dieser Mechanismus ist anhand der Oxidation von CO zu CO₂ in Abb. 3 dargestellt.

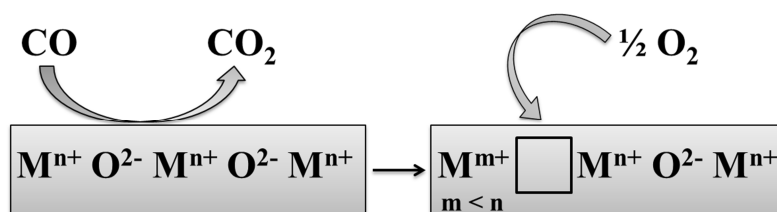


Abb. 3: Schematische Darstellung des MvK-Mechanismus an einem Metalloxidkatalysator; Oxidation von CO zu CO₂ durch Gittersauerstoff mit Reduktion von Mⁿ⁺ zu M^{m+}, entstandene Leerstelle durch Reduktion von O₂ aus Atmosphäre wieder aufgefüllt mit Reoxidation des Metallkations.

In der Literatur sind viele katalytische Oxidationsreaktionen beschrieben, die nach diesem Mechanismus ablaufen, wie z. B. die CO-Oxidation an V₂O₅^[86] oder an Co₃O₄,^[87] die Totaloxidation von Propan an einem CuO-Katalysator^[88] und die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an Mo-Oxiden^[89;90].

Ein Katalysator ist umso aktiver, je höher seine spezifische Oberfläche (katalytisch aktive Oberfläche pro Masse) ist. Eine große Oberfläche lässt sich z. B. durch die Verringerung der Partikelgröße erreichen, was jedoch aufgrund der ansteigenden Oberflächenenergie zum Verlust an Stabilität der Partikel führt. Ohne eine hinreichende Stabilisierung würden kleinere Partikel zu größeren Clustern agglomerieren, was wiederum einen Verlust an spezifischer Oberfläche zur Folge hätte. In der heterogenen Katalyse werden daher oft sehr kleine Partikel des aktiven Materials auf einem Träger abgeschieden. Die Partikel werden durch die Wechselwirkung mit der Trägeroberfläche stabilisiert. Als Träger können dabei viele Substrate mit einer hohen spezifischen Oberfläche in Frage kommen. Die häufigsten Trägermaterialien sind γ-Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ oder Aktivkohle. Vollkontakt- oder „Bulk“-Katalysatoren bestehen dagegen vollständig aus dem katalytisch aktiven Material. Feste Katalysatoren sind sehr komplexe Systeme, deren Eigenschaften von einer Vielzahl von

Faktoren bestimmt werden (z. B.: spezifische Oberfläche, Porenvolumen, Porenradien, Wechselwirkungen mit adsorbierten Molekülen, Wechselwirkungen der aktiven Phase mit dem Trägermaterial, chemische Zusammensetzung etc.). Aufgrund der Annahme, dass katalytische Prozesse besonders gut an Defekten bzw. an thermodynamisch instabilen Ecken- und Kantenatomen ablaufen, dürfen auch Kristallinität und Defektstruktur der aktiven Zentren (Stellen eines Katalysators, an denen die Reaktion abläuft) nicht vernachlässigt werden.^[47]

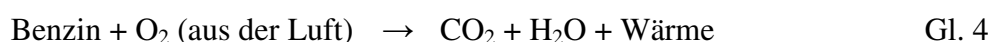
1.1.4 Autoabgaskatalyse

Wie bereits einleitend erwähnt wurde, entstehen bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen die schädlichen Produkte NO_x , CO, unverbrannte KWs sowie Ruß.^[28] Die Entfernung dieser Schadstoffe basiert auf zwei grundlegend verschiedenen Reaktionen, die parallel ablaufen müssen. Auf der einen Seite müssen CO, Ruß sowie unverbrannte KWs zu CO_2 oxidiert und auf der anderen Seite Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert werden.^[27] Obwohl das Automobil mit Verbrennungsmotor bereits Ende des 19. Jahrhunderts erfunden wurde, begann die Forschung auf dem Gebiet der Autoabgaskatalyse erst in den 1960er Jahren und hält bis heute an.^[28;56] Im Fahrzeugbau werden überwiegend Benzin- und Dieselmotoren eingesetzt. Wegen der unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Kraftstoffe sind sowohl die Betriebsweisen der Motoren als auch die Abgasreinigungssysteme verschieden.^[91] Als zusätzliche Schadstoffe entstehen auch Schwefeloxide (SO_x), deren Anteil im Abgas von dem Schwefelgehalt des jeweiligen Kraftstoffs abhängt.^[28]

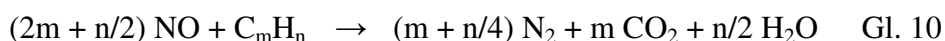
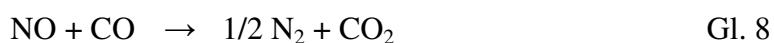
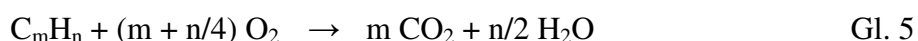
1.1.4.1 Ottomotor und Drei-Wege-Katalysator

Weltweit verfügt die Mehrzahl der privat genutzten Fahrzeuge über einen Verbrennungsmotor, welcher mit Benzin als Kraftstoff angetrieben wird.^[24;46] In einem Benzinmotor, auch Ottomotor genannt, wird zunächst ein Kraftstoff-Luft-Gemisch erzeugt und in den Brennraum des Motors geleitet. Dieses Gemisch wird von dem Kolben im Zylinder komprimiert und am oberen Totpunkt mit einem von der Zündkerze erzeugten Funken gezündet. Durch die Verbrennung wird schließlich mechanische Arbeit geleistet.^[24;56] Diese Kraftstoffart ist ein komplexes Gemisch aus leichten linearen und verzweigten Alkanen ($\text{C}_4\text{-C}_{10}$) sowie aromatischen KWs mit einem Siedepunkt zwischen 30 °C und 200 °C.^[24] Dabei kann zwischen mehreren Arten des Motorbenzins differenziert werden, wie z. B. „Normal“, „Super“ oder „Super Plus“, welche sich in ihrer Klopfestigkeit unterscheiden. Als Maß für die Klopfestigkeit wird die sogenannte Oktanzahl verwendet, dabei gibt dieser Zahlenwert des Kraftstoffes an, wieviel Vol% *iso*-Octan (ROZ: 100) sich in einem Gemisch mit *n*-Heptan (ROZ: 0) befinden muss, um die gleiche Klopfestigkeit zu erreichen. Dabei wird zwischen der „Research“ Oktanzahl ROZ (engl.: „research octane number“, RON) und der Motor-Oktanzahl MOZ (engl.: „motor octane number“, MON) unterschieden.^[24;92;93] Dies

bedeutet, dass ein Kraftstoff mit einer Oktanzahl von 91 sich so verhält wie ein Gemisch aus 91 Vol% *iso*-Octan und 9 Vol% *n*-Heptan. Die Mindestoktanzahl der einzelnen Kraftstoffe wird in der DIN EN 228-Norm geregelt.^[94-96] Das sogenannte Klopfen ist ein in Ottomotoren unerwünschtes Selbstentzündungsphänomen, welches die Leistungsfähigkeit des Motors negativ beeinträchtigt, indem der Kraftstoff noch vor dem oberen Totpunkt des Zylinders zündet.^[24] Um dies zu vermeiden und damit die Oktanzahl zu erhöhen, wird den Ottokraftstoffen ein Antiklopfmittel zugegeben. Eines der ersten Antiklopfmittel war Tetraethylblei (TEL, engl.: „*tetraethyl lead*“), welches jedoch aufgrund seiner hohen Toxizität verboten ist und die Ottokraftstoffe oft den Zusatz „bleifrei“ enthalten.^[97-100] Heutzutage werden MTBE (Methyl-tertiär-butylether) oder ETBE (Ethyl-tertiär-butylether) als Antiklopfmittel eingesetzt,^[101;102] wobei der maximale Gehalt im Kraftstoff ebenfalls gesetzlich geregelt ist.^[103] Unter idealen Verbrennungsbedingungen würden ausschließlich die Produkte CO₂ und H₂O entstehen. Die stark vereinfachte Reaktion von Benzin mit dem Luftsauerstoff zu den genannten Produkten ist in Gl. 4 dargestellt.^[46]



Aufgrund von unvollständiger Verbrennung, welche u. a. durch inhomogene Vermischung und Wärmeverteilung entsteht, bilden sich jedoch weitere Produkte. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Abgase aus der Verbrennung von Benzin enthält CO (0,5 Vol%), unverbrannten KWs (350 ppm), NO_x (900 ppm), H₂ (0,17 Vol%), H₂O (10 Vol%), CO₂ (10 Vol%), O₂ (0,5 Vol%) und N₂. Diese unerwünschten Nebenprodukte werden am Katalysator nach Gl. 5-10 zu CO₂ und N₂ umgewandelt.^[46]



Im Fall der Reaktionen nach Gl 8-10 kann auch NO₂ anstatt NO als Reaktionspartner dienen. Die Abhängigkeit des Umsatzes der drei Schadstoffklassen in Abhängigkeit des A/F-Verhältnisses (Verhältnis von Luft zu Kraftstoff, engl.: „*air to fuel ratio*“) ist in Abb. 4 illustriert. Während der Verbrennung bilden sich die Stickoxide, v. a. NO, über drei unterschiedliche Mechanismen. Der Großteil des NO bildet sich über den Zeldovich-Mechanismus hinter der Flammenfront („*thermal NO_x*“) durch die Oxidation des Luftstickstoffs (90-95 %), 5-10 % bilden sich in der Flammenfront bei Temperaturen über 2500 K („*prompt NO_x*“) und der geringste Anteil an NO_x bildet sich durch die Oxidation von Stickstoffverbindungen, welche im Kraftstoff enthalten sind („*fuel NO_x*“).^[28;104-106] Sobald der

Katalysator seine Betriebstemperatur erreicht hat, ist das vorliegende A/F-Verhältnis nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung und die beschriebenen Reaktionen laufen mit einer sehr hohen Effizienz ab.^[28] Aufgrund der drei unterschiedlichen Reaktionen, d. h. Oxidation von CO und KWs zu CO₂ sowie Reduktion von NO_x zu N₂, wird der DWK zur Abgasnachbehandlung in Ottomotoren eingesetzt.^[24;28;45;107] Der schematische Aufbau eines Automobil-DWK-Systems ist in Abb. 5 dargestellt. Der benötigte Sauerstoffbedarf wird durch die im Abgasstrom liegende λ -Sonde geregelt. Diese ist ein Festkörperelektrolyt und besteht aus Y₂O₃ dotiertem ZrO₂.^[27;107-110] Der λ -Wert gibt an, ob das Kraftstoff-Luft-Gemisch mager ($\lambda > 1$), fett ($\lambda < 1$) oder ausgewogen ($\lambda = 1$) ist.

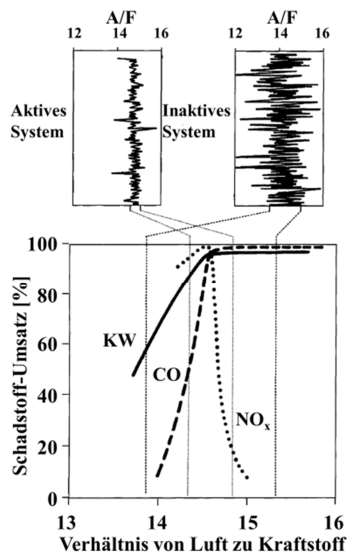


Abb. 4: Einfluss des A/F-Verhältnisses auf den Schadstoff-Umsatz am DWK,^[111] ($\lambda = 1$ bei A/F = 14,7). Hoher Umsatz aller Schadstoffe mit A/F < 14,7; höhere Abweichungen führen zu geringeren Umsätzen von KW/CO bzw. NO_x.

Der DWK-Grundkörper ist ein metallischer oder keramischer Monolith, auf welchen ein Washcoat aufgetragen ist, dieser wiederum dient als Träger für die feinverteilten katalytisch aktiven Komponenten Platin, Palladium und Rhodium (vgl. Abb. 5). Die untere Beschichtung in Abb. 5 (rechts) dient der Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Grundkörper und oberer Beschichtung, welche als eigentlicher Träger der Aktivmaterialien fungiert. Während Pt und Rh für die Reduktion verwendet werden, dienen Pt und Pd zur Oxidation. Der Washcoat selbst besteht meist aus γ -Al₂O₃, welches für die hohe spezifische Oberfläche und die Stabilisierung der Aktivkomponenten verantwortlich ist.^[28;45] Zusätzlich werden noch geringe Mengen an CeO₂ bzw. Ce_{1-x}Zr_xO₂ zugegeben. Es fungiert aufgrund seiner Fähigkeit zur schnellen und reversiblen Bildung von substöchiometrischen Phasen der Form CeO_{2-z} als Sauerstoffpuffer.^[45;107;110] Das Hauptziel in der Entwicklung von Ottomotoren liegt in der Steigerung ihrer Effizienz.^[24]

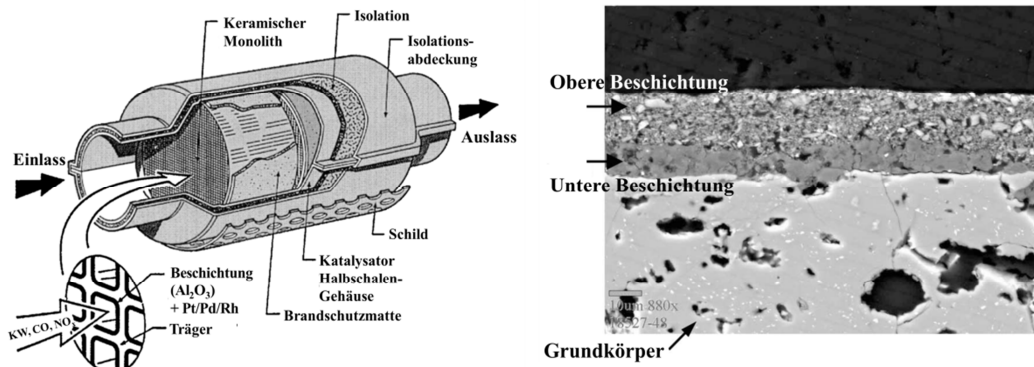


Abb. 5: Schematischer Aufbau eines Automobil DWK-Systems (links), REM-Aufnahme eines DWK-Grundkörpers mit Washcoat (rechts).^[46]

1.1.4.2 Dieselmotor

1.1.4.2.1 Funktionsweise und Emissionen

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Techniken zur Reduzierung der Schadstoffe in Dieselfahrzeugen erläutert werden, auf die Katalysatoren bzw. die Aktivmaterialien für die Rußoxidation wird in Kapitel 1.1.5 „Katalytische Rußoxidation“ näher eingegangen. Aufgrund seiner größeren Effizienz wird der Großteil der Fahrzeuge im Transportsektor mit Dieselmotoren betrieben.^[24;112] Im Gegensatz zum Ottomotor wird nur Luft anstatt eines zündfähigen Kraftstoff-Luft-Gemisches in den Brennraum geleitet. Diese Luft wird dann ebenfalls im Zylinder komprimiert, wodurch sie sich auf Temperaturen bis zu 900 °C erhitzt. Erst kurz vor dem oberen Totpunkt wird der Dieselmotorkraftstoff in den Brennraum zugegeben. Die hohe Temperatur reicht dabei aus, um den Kraftstoff zu entzünden, d. h. hier ist keine äußere Zündquelle notwendig.^[24;56] Aufgrund der fehlenden Zündquelle ist im Fall des Dieselmotorkraftstoffs die Selbstzündung erwünscht. Als Maß für die Zündwilligkeit wird die Cetanzahl verwendet, welcher üblicherweise über 40 liegt.^[24] Nach DIN EN 590 liegt die geforderte Mindest-Cetanzahl bei 51.^[94;113] Der Cetanwert eines Kraftstoffs gibt an, wieviel Vol% *n*-Hexadecan (alte Bezeichnung: Cetan) sich in einem Gemisch mit 1-Methylnaphthalin befinden muss, um die gleiche Zündwilligkeit zu erreichen.^[114-116] Dies bedeutet, dass ein Kraftstoff mit einer Cetanzahl von 40 sich wie ein Gemisch aus 40 Vol% *n*-Hexadecan und 60 Vol% 1-Methylnaphthalin verhält. Die KWs im Dieselmotorkraftstoff sind schwerer als im Ottomotor und besitzen einen Siedepunkt von ca. 180 °C bis 380 °C.^[24] Der Dieselmotor arbeitet immer mit Sauerstoffüberschuss, weshalb die KW- und CO-Emissionen im Vergleich zum Benzinmotor deutlich geringer sind.^[28;110] Der Überschuss an Sauerstoff erschwert jedoch stark eine direkte Reduktion der Stickoxide zu N₂.^[24;110;117] Zudem entsteht bei der Kraftstoffverbrennung in Dieselmotoren der stark krebserregende Dieselmotorschmutz.^[28;110] Das Katalysatorsystem besteht aus drei Komponenten, dem DOC zur Oxidation von CO und KWs, dem DPF zur Entfernung von Rußpartikeln und einem Katalysator zur Reduktion von

NO_x .^[110;117] Die drei unterschiedlichen Systeme sind räumlich voneinander getrennt,^[117] in Abb. 6 sind zwei Möglichkeiten der Abgasnachbehandlung in Dieselfahrzeugen dargestellt.

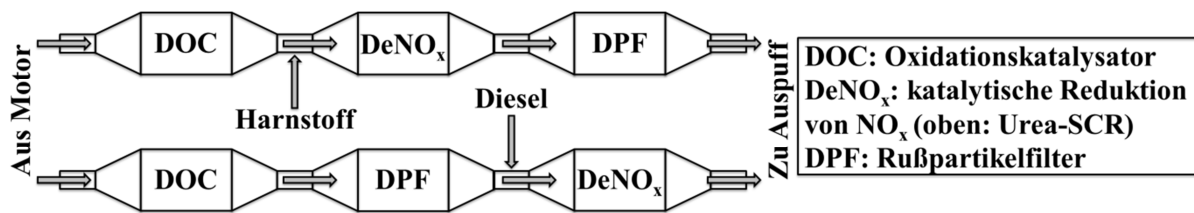


Abb. 6: Zwei mögliche Anordnungen der Komponenten DOC, DeNO_x und DPF für die Abgasnachbehandlung in Dieselfahrzeugen.

Die Oxidation von CO und KWs läuft ähnlich dem DWK an den Edelmetallen Pt und/oder Pd ab.^[110;117] Die größte Herausforderung ist die Reduktion der NO_x - und Ruß-Emissionen. Die Bildung dieser beiden Schadstoffe hängt unmittelbar zusammen. Durch höhere O_2 -Konzentrationen kann die Rußbildung zwar verringert werden, dies führt aber zwangsläufig zu größeren NO_x -Anteilen und wird die NO_x -Bildung durch Motormanagement verringert, steigt der Rußgehalt an.^[112] Die Abhängigkeit der Ruß- und NO_x -Bildung von der Temperatur und dem Äquivalenzverhältnis ϕ ($\phi = 1/\lambda$) ist in Abb. 7 dargestellt.

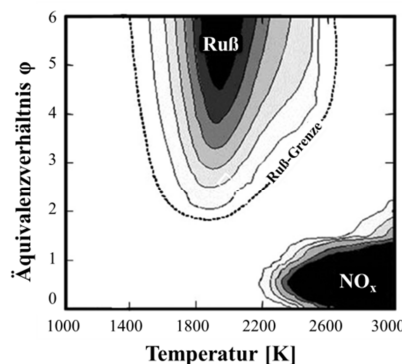
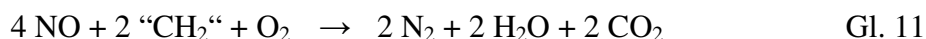


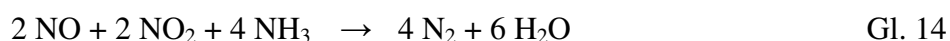
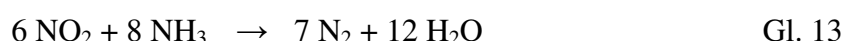
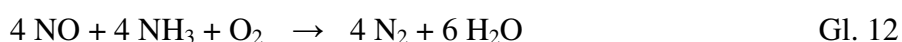
Abb. 7: Einfluss des Äquivalenzverhältnisses und der Temperatur auf die Ruß- und NO_x -Bildung.^[24] Geringe ϕ -Werte fördern Bildung NO_x und Rußbildung wird unterdrückt. Mit steigendem ϕ -Wert ändert sich das Verhältnis von Ruß/ NO_x zu Gunsten der Rußbildung.

1.1.4.2.2 Reduktion von Stickoxiden

Für die Reduktion von Stickoxiden existieren unterschiedliche Ansätze, welche auch bereits in der Praxis eingesetzt werden, wie z. B. das *AdBlue*[®]-System.^[94;95;113;118;119] Bei Mercedes-Benz durchläuft der Abgasstrom zuerst den DOC, hinter diesem befindet sich der DPF, gefolgt von der *AdBlue*[®]-Einspritzung und dem SCR-Katalysator.^[119] Die möglichen Techniken zur NO_x -Reduktion sind SCR (mit KWs oder NH_3 als Reduktionsmittel) und NSR.^[28] Bei der „lean-burn NO_x -Katalyse“, manchmal auch als HC-SCR (engl.: „hydrocarbon selective catalytic reduction“) oder NSCR (engl.: „non-selective catalytic reduction“) bezeichnet, sollen die Stickoxide mit Hilfe der KWs aus dem Kraftstoff reduziert werden (vgl. Gl. 11).^[28]



Hierbei muss das Reduktionsmittel ständig dem Abgasstrom zugeführt werden, was zu einem erhöhten Kraftstoffverbrauch führt.^[120] Diese Technologie ist jedoch nicht marktreif, denn die NO_x -Umsätze sind mit ca. 25 % sehr gering^[28] und es kann ein signifikanter Anstieg an N_2O beobachtet werden.^[117] Bei der NH_3 -SCR wird Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet, wobei diese Technologie hauptsächlich für stationäre Anwendungen eingesetzt wird.^[28;30] Die dabei ablaufenden Reaktionen sind in Gl. 12-14 dargestellt, die Reaktion nach Gl. 12 wird dabei als „*standard-SCR*“ und nach Gl. 13 als „*fast-SCR*“ bezeichnet.^[28;121]



In der Literatur findet sich eine Vielzahl an verschiedenen SCR-Katalysatorsystemen, welche auf Metalloxiden oder Zeolithen bzw. Alumosilikaten basieren. Zu den bekanntesten und am besten untersuchten gehören die Systeme $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$,^[122-127] Cu-Zeolith^[128-137] und Fe-Zeolith.^[135-141] Die Katalysezyklen der standard- und fast- NH_3 -SCR nach Tronconi *et al.* sind in Abb. 8 anhand eines V_2O_5 -Katalysators dargestellt.^[121]

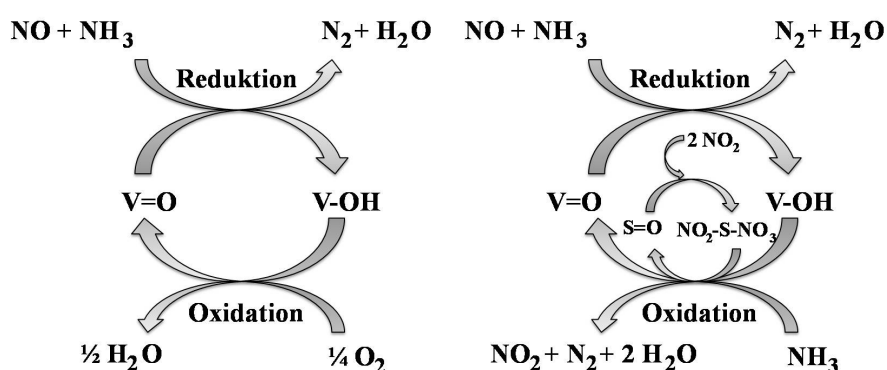
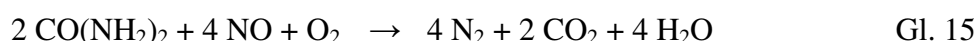


Abb. 8: Katalysezyklen der standard- NH_3 -SCR (links) und der fast- NH_3 -SCR (rechts); „ S=O “ entspricht einer nicht reduzierbaren oxidischen Spezies.^[53]

Die Anwendung in Fahrzeugen ist jedoch aufgrund des Transports und der Speicherung von giftigem, gasförmigem Ammoniak sehr unpraktisch, weshalb im mobilen Bereich eine wässrige Harnstofflösung als NH_3 -Quelle verwendet wird^[28] (bei dem *AdBlue*[®]-System wird eine 32,5 %-ige wässrige Harnstofflösung eingesetzt).^[94;95;113;118] Die sogenannte *Urea-SCR* läuft demnach nach Gl. 15 ab, wobei noch zusätzlich CO_2 gebildet wird.



Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion von Stickoxiden bietet die NSR-Katalyse, welche manchmal auch als LNT (engl.: „*lean NO_x trap*“) bezeichnet wird. Das grundlegende Reaktionsprinzip der NSR-Technologie nach Liu *et al.* ist in Abb. 9 vereinfacht dargestellt.^[142] Ein typischer NSR-Katalysator besteht aus drei Komponenten wie z. B.

Pt/BaO/Al₂O₃. Bei dem NSR-Prozess wechseln sich kraftstoffarme und kraftstoffreiche Phasen ab, welche in fünf Teilschritte unterteilt werden können:^[142-145]

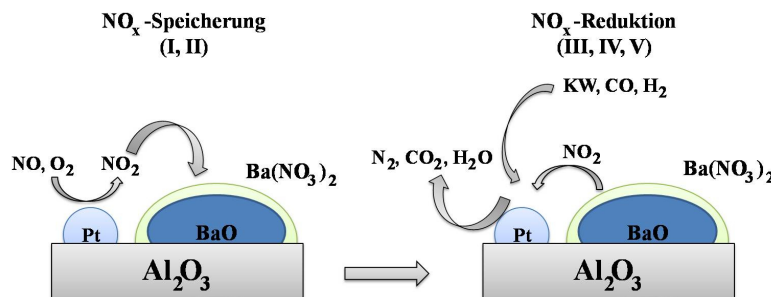


Abb. 9: Reaktionsmechanismus mit fünf Teilschritten der NSR an einem Pt/BaO/Al₂O₃-Katalysator.^[53]

Im ersten Schritt arbeitet der Motor mit Sauerstoffüberschuss, hierbei wird NO teilweise zu NO₂ oxidiert (I). Die Stickoxide werden dabei als Nitrate oder Nitrite gespeichert (II). Diese entstehen bei der Reaktion mit einem Alkali- oder Erdalkalioxid (z. B. Bariumoxid). Die Speicherperiode dauert in der Regel ca. 60 s bis 90 s. Im Anschluss werden die gespeicherten Stickoxide an einem Edelmetall (z. B. Pt) zu Stickstoff reduziert (IV, V). Dieser Prozess läuft unter kraftstoffreichen, reduzierenden Bedingungen ab und dauert etwa 3 s bis 5 s. Als Reduktionsmittel dienen dabei die im Abgas enthaltenen Komponenten CO, H₂ und KWs (III).^[142] Der NO_x-Umsatz mit abwechselnd kraftstoffarmen und -reichen Intervallen ist in Abb. 10 abgebildet.

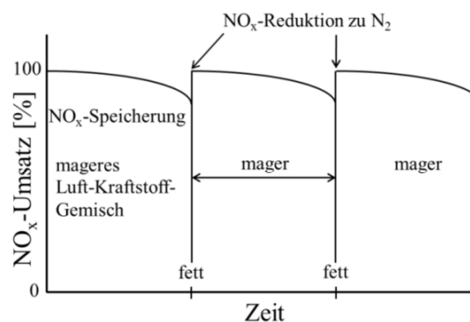


Abb. 10: Zeitintervalle der NO_x-Speicherung und Reduktion, Speicherung mit magerem Gemisch (kraftstoffarm), Reduktion mit fettem Gemisch (kraftstoffreich).^[46]

Das System Pt/BaO/Al₂O₃ ist eines der ersten NSR-Katalysatorsysteme und mit vielen Nachteilen verbunden. Dieser Katalysator unterliegt einer starken Deaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen, Vergiftung durch SO₂ und thermischer Zersetzung, wovon alle drei Komponenten betroffen sind.^[146-152] Neben dem genannten System finden sich in der Literatur unterschiedliche Materialkombinationen, wobei verschiedene Edelmetalle, Alkali- und Erdalkalimetallkomponenten sowie diverse Trägermaterialien (Metalloxide, Mischmetalloxide im Perowskit-Strukturtyp oder Zeolithe) verwendet werden.^[142;153]

1.1.4.2.3 Rußpartikelfilter

Der geläufigste DPF ist der Wandstromfilter (engl.: „*wall-flow filter*“). Es ist ein monolithischer Körper aus porösem Material, bei dem die Kanäle abwechselnd einseitig verschlossen sind (vgl. Abb. 11). Gase können durch die porösen Wände diffundieren, während die im Abgas enthaltenen Partikel zurückgehalten werden.^[110;112]

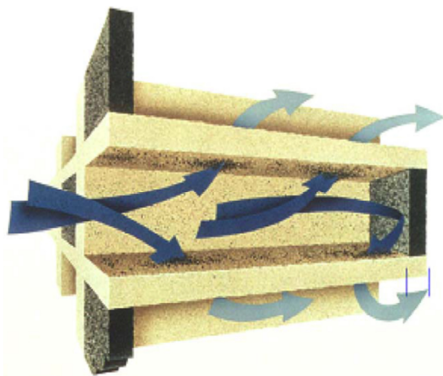


Abb. 11: Schematische Darstellung eines keramischen Wandstromfilters mit abwechselnd einseitig verschlossenen Kanälen.^[110] Gase (hellblau) diffundieren durch poröse Wände, Partikel (dunkelblau) werden zurückgehalten.

Bei einer bestimmten Beladungsmenge sinkt die Motorleistung und der Filter muss wieder regeneriert werden. Die Regenerierung geschieht durch Oxidation des Rußes zu CO_2 und H_2O .^[110;112] Die Porengrößen sowie -volumina variieren dabei stark in Abhängigkeit von der Regenerationsart und die Größe des Filters ist abhängig von dem Abgasvolumenstrom, um den Gegendruck möglichst gering zu halten. Für den Wandstromfilter können unterschiedliche Materialien verwendet werden, welche verschiedene Vor- und Nachteile besitzen, z. B. Cordierit, SiC, Si, Mullit, Al_2TiO_5 oder FeCrNi.^[112] Die Regeneration des DPF kann aktiv oder passiv erfolgen, dabei dient entweder O_2 oder NO_2 als Oxidationsmittel. Die passive DPF-Regeneration verläuft bei normalem Betrieb kontinuierlich und ohne Motorsteuerung. Für eine passive Regeneration mit O_2 muss die Abgastemperatur über 500°C und mit NO_2 über 250°C liegen.^[154] Die Rußoxidation mit O_2 und NO_2 in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abb. 12 dargestellt.

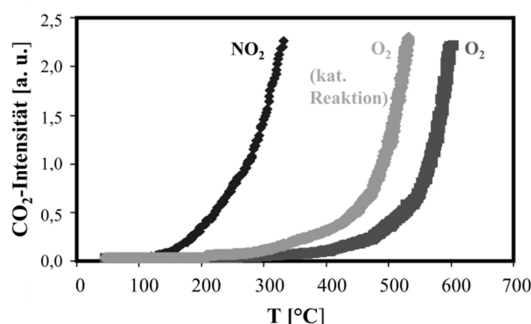


Abb. 12: Rußoxidation zu CO_2 mit NO_2 und O_2 in Abhängigkeit der Temperatur.^[154]

Die Abgastemperaturen hängen stark von der Fahrweise ab und können Temperaturen von 700°C erreichen. Pkws erreichen im „normalen“ Betrieb nur selten Abgastemperaturen von

über 200 °C, weshalb der DPF nicht kontinuierlich regeneriert werden kann. Lkws hingegen erreichen Temperaturen von über 250 °C, d. h. die passive Regeneration kann mit Hilfe von NO₂ erfolgen. Hierzu müssen die Abgase vor dem DPF den DOC durchströmen, wobei einerseits KWs sowie CO zu CO₂ und andererseits NO zu NO₂ oxidiert werden. Das entstandene NO₂ oxidiert dann wiederum den Ruß im DPF. Ob die aktive Regeneration mittels O₂ oder NO₂ geschieht, ist von dem NO_x-Gehalt im Abgas abhängig. Die Steigerung der Abgastemperatur auf 300-350 °C für eine NO₂-Regeneration kann entweder durch Motormanagement (Erhöhung des Kraftstoffanteils) oder durch die sogenannte Nacheinspritzung (engl.: „*post-injection*“) erfolgen. Bei der Nacheinspritzung wird der Dieselmotorkraftstoff zu einem sehr späten Zeitpunkt in die Verbrennungskammer eingespritzt, so dass dieser nicht vollständig verbrennen kann. Der Kraftstoff kann aber auch dem Abgas zugegeben werden. Das Ziel hierbei ist die Erhöhung des KW-Gehaltes im Abgasstrom. Die KWs werden am DOC oxidiert und durch die Exothermie dieser Reaktion steigt die Temperatur des Abgases an. Die aktive Regeneration mit NO₂ dauert aufgrund der geringen NO₂-Konzentration im Abgas verhältnismäßig lange. Der große Vorteil ist jedoch, dass hierbei hohe Temperaturen vermieden werden können. Für die Regeneration mittels O₂ muss die Temperatur mit 500-550 °C deutlich höher sein, was ebenfalls mit der Nacheinspritzung erreicht werden kann. Die Einspritzrate muss dementsprechend erhöht werden. Hierdurch kann die Temperatur des Abgases so stark angehoben werden, dass eine schnelle DPF-Regeneration möglich ist.^[154] Die aktive Regeneration des DPF ist nach etwa 500 km bis 1000 km notwendig, in Abhängigkeit des Motors und den Fahrbedingungen, dabei steigt der Kraftstoffverbrauch um ca. 2-5 %.^[112] Mit Hilfe von katalytisch aktiven Materialien, welche auf dem DPF aufgebracht werden können, ist eine Absenkung der Abbrandtemperatur des Rußes sowohl für die aktive als auch für die passive DPF-Regeneration möglich.

1.1.5 Katalytische Rußoxidation

In der Fachliteratur finden sich viele Berichte über katalytisch aktive Materialien, welche die Rußoxidation sowohl in stationären als auch in mobilen Anwendungen beschleunigen können. Diese aktiven Phasen können dabei in verschiedene Kategorien eingeteilt werden: Edelmetalle (v. a. Platin), (Misch-)Metalloxide (v. a. im Perowskit- oder Spinell-Strukturtyp), Katalysatoren auf CeO₂-Basis, Metallchloride, Salzschnmelzen und auf Alkalimetallen basierende Katalysatorsysteme. Der Vergleich zwischen den einzelnen Aktivmaterialien aus unterschiedlichen Literaturquellen anhand der veröffentlichten Daten erweist sich als sehr schwierig. Es existieren in der Praxis viele Faktoren, welche die katalytische Aktivität eines Systems mehr oder weniger stark beeinflussen können: Art des verwendeten Rußes, Kontaktart zwischen Katalysator und Ruß sowie verwendete Messbedingungen (Heizrate, Gasatmosphäre oder Verhältnis von Katalysator zu Ruß).^[155] Aufgrund der schlechten

Vergleichbarkeit untereinander wird im folgenden Kapitel auf die genauen Zahlenwerte der Abbrandtemperaturen bezüglich der katalytischen Rußoxidation überwiegend verzichtet.

Diesel Rußpartikel bestehen aus amorphem Kohlenstoff auf welchem unterschiedliche KWs adsorbiert sind. Die Zusammensetzung des Rußes ist dabei abhängig von der Betriebsweise des Motors. Die Reproduzierbarkeit eines realen Rußes ist fast unmöglich, weshalb in wissenschaftlichen Studien zumeist Modellruße eingesetzt werden. In einer vorangehenden Arbeit wurde die Abhängigkeit der Aktivität von dem verwendeten Ruß und von der Kontaktart zwischen Katalysator und Ruß untersucht.^[156;157] Dabei wurden drei Modellruße für TGA/DSC-Messungen verwendet: Fulleren-Ruß („fullerene soot“, Sigma-Aldrich), Printex[®] U und Printex[®] 90 (beide von Evonik-Degussa). Diese Messungen wurden mit einer Heizrate von 2 °C/min und einer Gasatmosphäre aus 8 % O₂ in N₂ durchgeführt. Die T₅₀-Werte der einzelnen Modellruße lagen bei 561 °C (Fulleren-Ruß), 593 °C (Printex[®] U) und 636 °C (Printex[®] 90). Die großen Unterschiede der drei Modellruße resultieren aus den verschiedenen Zusammensetzungen bzw. Oberflächen. Des Weiteren wurden in dieser Arbeit vier verschiedene Kontaktarten miteinander verglichen (loser, enger, nasser und Druck-Kontakt), wobei CeO₂ als Katalysator diente. Beim losen Kontakt werden Katalysator und Ruß mit einem Spatel vermischt, beim engen Kontakt werden Katalysator und Ruß gemörstert, beim nassen Kontakt wird das Katalysator/Ruß-Gemisch in einer Flüssigkeit unter Rühren suspendiert, und anschließend wird die Flüssigkeit entfernt (im Fall von Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck werden die Suspensionen unverschlossen stehen gelassen, bis die Flüssigkeit verdampft ist). Für den Druckkontakt wird ein Katalysator/Ruß-Gemisch im losen Kontakt unter hohen Drücken zu Tabletten verpresst. Bei diesen vier Kontaktarten stiegen die T₅₀-Werte wie folgt an: eng < lose < verpresst. Mit nassem Kontakt hing der T₅₀-Wert vom verwendeten Ruß ab. Bei Verwendung des engen Kontaktes liegen die T₅₀-Werte tiefer als in kommerziellen DPFs, der lose Kontakt entspricht mehr dem realen Kontakt.^[156] Beim Vergleich des losen und nassen Kontaktes konnte zum einen beobachtet werden, dass beim losen Kontakt die Werte der T₅₀-Temperaturen mit einer Standardabweichung von ca. 32 % sehr stark streuten, während diese mit nassem Kontakt bei unter 4 % lag. Zum anderen lagen die T₅₀-Werte mit nassem Kontakt durchschnittlich 80 °C tiefer als mitlosem Kontakt, was auf die bessere Homogenität des Gemisches zurückgeführt werden kann.^[157] Die Heizrate ist ein weiterer wichtiger Faktor, welcher großen Einfluss auf den T₅₀-Wert bei dynamischen Messungen nimmt. Je höher die verwendete Heizrate ist, desto höher fällt auch der gemessene T₅₀-Wert aus.

1.1.5.1 Metalloxid-Katalysatoren

1.1.5.1.1 Aktivmaterialien mit Perowskit-Struktur

Mischoxide im Perowskit-Strukturtyp besitzen die allgemeine Formel ABO_3 . Die katalytischen Eigenschaften hängen von der Natur der beiden Kationen bzw. von ihrem Valenzzustand ab. Die Kationen auf der A-Position sind typischerweise nicht katalytisch aktiv, sondern für die Stabilität der Perowskit-Struktur verantwortlich. Die katalytische Aktivität wird durch die Kationen auf der B-Position bestimmt. Durch die partielle Substitution der A-Kationen mit niedervalenten Kationen können strukturelle Defekte im Anionen- oder Kationenteilgitter erzeugt werden. Zudem kann sich dadurch die Oxidationsstufe von Übergangsmetallen ändern, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten. Dies hat einerseits eine bessere Redox-Eigenschaft des Materials zur Folge und andererseits führen Defekte im Sauerstoffgitter zu einer höheren Ionenleitfähigkeit, was sich ebenfalls positiv auf die katalytische Aktivität von Oxidationsreaktionen auswirken kann.^[158;159] Unsubstituierte Katalysatoren mit Perowskit-Struktur, wie z. B. $LaCoO_3$,^[160-165] $LaFeO_3$,^[166] $LaCrO_3$ ^[167] und $SrCoO_3$,^[168] zeigen hohe Aktivitäten hinsichtlich der katalytischen Rußoxidation. Dhakad *et al.* wiesen für $SrCoO_3$ eine sehr hohe thermische Stabilität und eine gleichbleibende Aktivität bei mehreren Zyklen nach.^[168] Pecchi *et al.* synthetisierten die Alkalimetallniobate $MNbO_3$, mit $M = Li, Na, K$ sowie Rb , und kalzinierten diese bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Hauptfaktoren für die katalytische Aktivität waren das Alkalimetall und die Kalziniertemperatur.^[165] Monosubstituierte Perowskit-Materialien der allgemeinen Form $A_{1-x}M_xBO_3$ oder $AB_{1-x}N_xO_3$ wurden ebenfalls auf katalytische Eigenschaften für die Rußoxidation getestet. Jiménez *et al.* untersuchten den Einfluss der partiellen Ca-Substitution im $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ -Perowskit. Durch den Einbau des niedervalenten Ca^{2+} auf der La^{3+} -Position konnte eine Steigerung der Aktivität beobachtet werden, wobei das beste Ergebnis bei einem Dotiergrad von $x = 0,4$ lag.^[169] $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ mit verschiedenen Dotiergraden wurden von Zhao *et al.* hergestellt und parallel auf Rußoxidation sowie Reduktion von Stickoxiden getestet. Die aktivste Zusammensetzung lag dabei bei $La_{0,97}Ce_{0,03}NiO_3$ und durch die Substitution von La^{3+} durch das höhervalente Ce^{4+} steigt die Ni^{2+} -Konzentration an, was zur Steigerung der katalytischen Aktivität führt.^[170] Die Position des A-Kations kann auch mehr als nur durch zwei unterschiedliche Kationen besetzt werden, wie von Doggali *et al.* berichtet wurde. Das von ihnen synthetisierte $Pr_{0,7}Sr_{0,2}K_{0,1}MnO_3$ wies neben guter Aktivität auch hohe thermische Stabilität auf.^[171] Nanostrukturiertes, Li-dotiertes $LaCrO_3$, wobei Li die Cr-Positionen einnimmt ($La_{0,8}Cr_{0,9}Li_{0,1}O_3$, $La_{0,8}Cr_{0,8}Li_{0,2}O_3$, $La_{0,8}Cr_{0,7}Li_{0,3}O_3$), wies mit steigendem Li-Gehalt auch ansteigende Aktivität auf.^[172;173] Es wurden auch doppelsubstituierte Systeme bezüglich der Rußoxidation untersucht. Durch die Synthese von $La_{0,9}K_{0,1}Co_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-z}$ konnte die Rußoxidation und NO_x -Speicherung des monosubstituierten $La_{0,9}K_{0,1}CoO_{3-z}$ abermals gesteigert werden.^[164] $La_{1-x}K_xCo_{1-y}Cu_yO_{3-z}$

zeigte höhere DeNO_x- und Rußoxiationsaktivität als reines LaCoO₃ bzw. die mit K oder Cu monosubstituierten Katalysatoren.^[163] Guo *et al.* gelang die Synthese des edelmetallhaltigen La_{0,9}K_{0,1}Co_{0,95}Pd_{0,1}O_{3-δ} über eine Sol-Gel-Route, welches den Ruß in Anwesenheit von Stickoxiden bei geringen Temperaturen oxidierte.^[174] Mischoxide mit Perowskit-Struktur können für den Rußabbrand auch als Trägermaterial für Edelmetalle dienen, wie z. B. Au, Ag oder Pt.^[175-179]

1.1.5.1.2 Aktivmaterialien mit Spinell-Struktur

Mischoxide im Spinell-Strukturtyp besitzen die allgemeine Zusammensetzung AB₂O₄. Fino *et al.* untersuchten die drei Spinelle CoCr₂O₄, MnCr₂O₄ und CoFe₂O₄ auf die parallele Beseitigung von Ruß und NO_x. Die Aktivität der Rußoxidation stieg von CoFe₂O₄ über MnCr₂O₄ zu CoCr₂O₄ an und die Reihenfolge der NO_x-Reduktion war dabei CoFe₂O₄ > CoCr₂O₄ > MnCr₂O₄. Für die zeitgleiche Beseitigung beider Schadstoffe ist demnach CoCr₂O₄ am besten geeignet.^[180;181] Auch BaAl₂O₄ zeigt unter O₂-Überschuss gute Aktivitäten hinsichtlich beider Reaktionen. Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Nitratspezies und den auf der Rußoberfläche gebildeten C(O)-Zwischenstufen eine Schlüsselrolle bei der Rußoxidation mit NO_x einnimmt.^[182] Zawadzki *et al.* beschäftigten sich mit dem Einfluss der Cu-Beladungsart auf einem ZnAl₂O₄-Spinell. Die partielle Substitution von Zn durch Cu (Zn_{0,95}Cu_{0,05}Al₂O₄) hatte eine Verschlechterung der Aktivität im Vergleich zum unsubstituierten Material zur Folge, während die Imprägnierung von ZnAl₂O₄ mit Cu (5 % Cu/ZnAl₂O₄) die Abbrandtemperatur stark absenkte.^[183] In Anwesenheit von NO zeigt CoAl₂O₄ im Vergleich zu ZnAl₂O₄ deutlich niedrigere Abbrandtemperaturen, welche im gleichen Bereich wie Pt/Al₂O₃ liegen. Die hohe Aktivität von CoAl₂O₄ ist darin begründet, dass es ähnlich zu Pt/Al₂O₃ in der Lage ist, NO zu NO₂ zu oxidieren. Als starkes Oxidationsmittel kann NO₂ den Rußabbrand merklich beschleunigen.^[184] Das mit dem niedervalenten K⁺ partiell substituierte Cu_{0,95}K_{0,05}Fe₂O₄ wies bei niedrigen O₂-Konzentrationen hohe Aktivitäten in Rußoxidation und NO_x-Reduktion auf. Unter stärker oxidierenden Bedingungen waren die parallele Rußoxidation und NO_x-Reduktion jedoch nicht mehr möglich.^[185] Kompositartige Materialien aus Co₃O₄ und CeO₂ zeigen höhere katalytische Aktivitäten als die beiden einzelnen Oxide. Durch das Einbringen von CeO₂ in den Cobalt-Spinell steigt die Redox-Kapazität stark an, wobei die optimale Zusammensetzung bei 20 mol% Co₃O₄ liegt. Bei höheren CeO₂-Anteilen kann eine Abnahme der katalytischen Aktivität beobachtet werden. Die Aktivitätsabnahme ist auf die Verringerung der Kontaktfläche zwischen beiden Oxiden zurückzuführen, wodurch der Anteil an isoliertem CeO₂ ansteigt.^[186]

1.1.5.2 Katalysatoren auf CeO₂-Basis

Die Struktur von CeO₂ wird nachfolgend in Kapitel 1.2 „Sauerstoffverbindungen von Bismut und Cer“ beschrieben. Die katalytische Aktivität von reinem CeO₂ ist stark von der Synthesemethode, den Synthesebedingungen und der daraus resultierenden Morphologie sowie der spezifischen Oberfläche abhängig.^[187-193] Während der RuBoxidation an CeO₂-Oberflächen unter oxidativen Bedingungen konnte die partiell reduzierte Ce₆O₁₁-Spezies nachgewiesen werden. Das Auftreten dieser Ce³⁺-haltigen Phase impliziert, dass die Rußpartikel mit Hilfe des Gittersauerstoffs oxidiert werden und Ce⁴⁺ dabei partiell reduziert wird.^[194] Bassou *et al.* untersuchten die Mikrokinetik der RuBoxidation an CeO₂ mittels TPO-Messungen (Temperatur-programmierte Oxidation, engl.: „*temperature-programmed oxidation*“) bei unterschiedlichen Kontaktarten sowie Massenverhältnissen und erstellten ein kinetisches Modell.^[195;196] CeO₂ bildet mit zahlreichen Oxiden feste Lösungen, durch diese Dotierungen kann die katalytische Aktivität weiter gesteigert werden. Bezüglich der katalytischen RuBoxidation sind u. a. die binären festen Lösungen mit ZrO₂,^[197-201] Nb₂O₅,^[202] MoO₃,^[203] La₂O₃,^[199;204] Pr₂O₃,^[198] Sm₂O₃,^[205] und HfO₂^[200] literaturbekannt. Flouty *et al.* berichteten, dass Mo-Oxid einerseits die Aktivität von CeO₂ steigert und andererseits die Beständigkeit gegenüber der Vergiftung durch SO₂ stark erhöht.^[203] In dem binären System CeO₂-ZrO₂ kann in Abhängigkeit der Zusammensetzung eine kubische oder eine bzw. zwei tetragonale Phasen beobachtet werden. Eine thermische Behandlung von polykristallinen CeO₂- bzw. CeO₂-ZrO₂-Proben führt zu einer Umstrukturierung der Kristalle. An der Oberfläche bilden sich die reaktiveren Ebenen {100} und {110} stärker aus und die weniger aktive {111}-Ebene bildet sich zurück.^[206] Die Aktivitätssteigerung mit niedervalenten Dotierelementen, wie z. B. La³⁺, beruht auf der Erhöhung der Leerstellen im Sauerstoffteilgitter, was die Bildung der zur Oxidation benötigten Aktivsauerstoffspezies fördert.^[199] Durch das Einbringen einer dritten Komponente kann die OSC auch bei niedrigen Temperaturen weiter gesteigert und somit die katalytische Aktivität erhöht werden, wie z. B. im Fall der ternären festen Lösung CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃.^[207]

1.1.5.3 Katalysatorsysteme auf der Basis von K/CeO₂

Die Gruppe um C. A. Querini hat das System K/CeO₂ bezüglich der katalytischen RuBoxidation und der (gleichzeitigen) NO_x-Reduktion in mehreren Veröffentlichungen untersucht.^[208-218] Der verwendete Modellruß wurde dabei immer selbst hergestellt, indem kommerziell erhältlicher Dieselmotorkraftstoff verbrannt und der dabei entstandene Ruß gesammelt und getrocknet wurde. Die Aktivitätsmessungen wurden mittels einer TPO-Technik durchgeführt. Die bei der Oxidation entstandenen Produkte CO und CO₂ wurden anschließend in einem Methanisierungsreaktor quantitativ in CH₄ umgewandelt und mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) quantifiziert. Als Maß für die Aktivität wurde das

Maximum des FID-Signals verwendet.^[219] Die Ergebnisse dieser Veröffentlichungen sollen aufgrund der Parallelen zu der vorliegenden Arbeit detaillierter zusammengefasst werden. In einer sehr frühen Arbeit von Miró *et al.* aus dem Jahr 1999 wurde das System K/CeO₂ auf die katalytische Aktivität bezüglich der Rußoxidation untersucht. Hier wurde kommerziell erhältliches CeO₂ mit einer wässrigen KOH-Lösung imprägniert, wobei der K-Gehalt bei 4,5 Gew% lag, und bei 400 °C kalziniert. Bei den Aktivitätsmessungen mit engem Katalysator/Ruß-Kontakt, einem Massenverhältnis von Katalysator zu Ruß von 20/1, einem Reaktionsgas bestehend aus 6 Vol% O₂ in N₂ und einer Heizrate von 12 °C/min hat sich gezeigt, dass CeO₂ eine katalytische Aktivität aufweist, welche auf die OSC zurückgeführt werden kann. Durch die Imprägnierung mit KOH konnte die Abbrandtemperatur weiter herabgesenkt werden. In der gleichen Arbeit wurde auch das System K/MgO mit gleicher Beladung untersucht. Aufgrund der fehlenden OSC von MgO konnte keine Steigerung der Aktivität beobachtet werden, hierfür ist ein weiteres Redox-aktives Material (CoO_x) notwendig. Dies bedeutet, dass die Aktivitätssteigerung durch K stark von der Redox-Aktivität des Trägermaterials abhängig ist und tritt nur dann auf, wenn eine Reduzierbarkeit des Trägers vorliegt. Durch das Aufbringen von K auf CeO₂ verbessert sich der Katalysator/Ruß-Kontakt aufgrund der hohen Mobilität von K, was eine Steigerung der Aktivität mit sich bringt.^[208] In einer weiterführenden Arbeit aus der gleichen Arbeitsgruppe mit den gleichen Zusammensetzungen von Pisarello *et al.* wurde ein Mechanismus für die Rußoxidation am K/CeO₂-Katalysator vorgeschlagen (vgl. Abb. 13). Hierbei läuft die Reaktion über ein K₂CO₃-Intermediat an der Katalysatoroberfläche ab und der zur Oxidation benötigte Sauerstoff wird von dem Trägermaterial CeO₂ zur Verfügung gestellt. Die reduzierte Ce³⁺-Spezies wird anschließend durch den Sauerstoff aus der Atmosphäre zu Ce⁴⁺ reoxidiert.^[209]

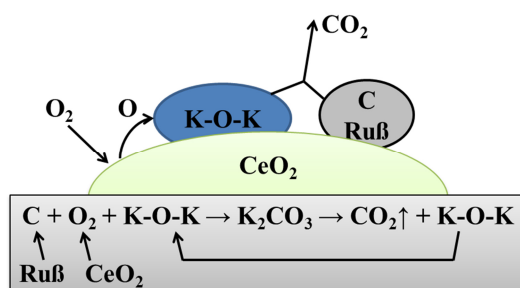


Abb. 13: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Rußoxidation an einem K/CeO₂-Katalysator nach Pisarello *et al.*^[209] Bildung eines K₂CO₃-Intermediats während der Reaktion von C (Ruß) und O₂ (CeO₂), dabei wird Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ reduziert. Zersetzung von K₂CO₃ unter Abgabe von CO₂ und Reoxidation zu Ce⁴⁺ durch O₂ aus der Atmosphäre.

Der Einfluss des K-Gehaltes wurde unter den gleichen Bedingungen wie bereits beschrieben von Peralta *et al.* untersucht. Als K-Quelle wurde für diese TPO-Messungen KNO₃ verwendet, dabei lag der Gesamt-K-Gehalt bei 2 Gew%, 4,7 Gew% und 7 Gew%. Die K-Beladung hatte in dieser Studie nur einen sehr geringen Einfluss auf Aktivität, wobei ein leichter Anstieg mit zunehmendem K-Gehalt zu beobachten war. Zudem ist noch sichtbar,

dass sich das FID-Signal verändert. Während bei einem K-Anteil von 7 Gew% nur ein Signal mit einer Schulter zu erkennen ist, weisen die Materialien mit geringeren K-Gehalten zwei Signale auf. Der Grund für das Auftreten von zwei Signalen wurde jedoch nicht diskutiert.^[211] Dieses System wurde auch hinsichtlich der NO_x-Speicherung, z. T. mit gleichzeitiger Rußoxidation, untersucht, wobei in den meisten Veröffentlichungen noch Ba hinzugefügt wurde. Die Ba-Komponente ist dabei besonders wichtig, um eine Vergiftung durch SO₂ zu vermeiden. Mit SO₂ im Gasstrom bildet sich aus dem KNO₃ im K/CeO₂-System quantitativ K₂SO₄, diese Reaktion ist bei Anwesenheit von Ba in Form von BaCO₃ reversibel.^[211;213;215;216] Gross *et al.* haben in ihrer Publikation nochmals den Einfluss des K-Gehaltes auf die katalytische Aktivität untersucht, wobei der Gesamt-K-Gehalt bei 4 Gew%, 7 Gew%, 10 Gew% und 14 Gew% lag. Sie fanden heraus, dass die Aktivität bis 7 Gew% ansteigt und mit höherer Beladung wieder absinkt. Sie schlussfolgerten daraus, dass bei geringer Beladung die K-Komponente die Reaktionsrate limitiert, wohingegen bei höherer Beladung die CeO₂-Oberfläche vollständig bedeckt ist und somit nicht genug CeO_x der Atmosphäre ausgesetzt ist. In diesem Fall ist die Reoxidation der limitierende Faktor. Zudem wurde die Stabilität der Katalysatoren untersucht. Die durchgeführten FT-IR-Messungen zeigten, dass sich der frische und gebrauchte Katalysator unterscheiden. Die frische Probe weist hauptsächlich Nitratschwingungen des K-Präkursors KNO₃ auf. Nach der katalytischen Rußoxidation treten zusätzliche Banden auf, welche der CO₃²⁻-Spezies zugeordnet werden können, was bedeutet, dass sich während der Reaktion aus dem KNO₃ intermediär K₂CO₃ bildet. Diese Schlussfolgerung konnte getroffen werden, weil die Nitratschwingungen an Intensität verlieren. Die Zersetzung von NO₃⁻-Ionen konnte anhand monodentater NO₂⁻-Schwingungen nachgewiesen werden. Des Weiteren konnten eine schwache Superoxid- und eine Peroxid-Bande beobachtet werden, welche in Verbindung zum CeO₂ gebracht werden können. Diese beiden Spezies sollen sich dabei bilden, wenn die Reduktion von Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ durch den Ruß und die Reaktion des Atmosphärensauerstoffs mit der Oberflächenleerstelle unter Bildung des Ce³⁺-O₂-Komplexes gleichzeitig ablaufen. All diese Indizien bestärken den vorgeschlagenen Mechanismus aus der früheren Arbeit und basierend auf weiteren Untersuchungen unter isothermen Bedingungen sowie REM-Aufnahmen wurde ein erweiterter Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (vgl. Abb. 14). Die dabei ablaufenden Reaktionen können Gl. 15-23 entnommen werden.^[214]

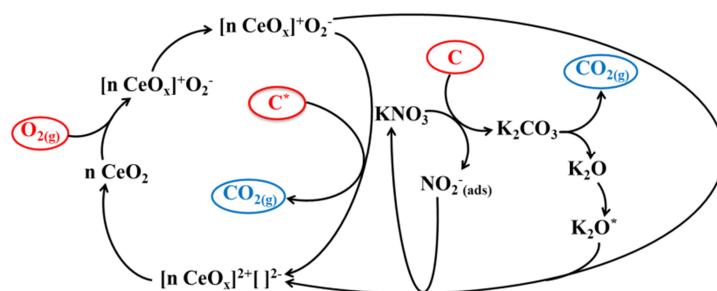
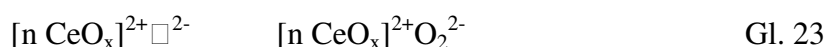
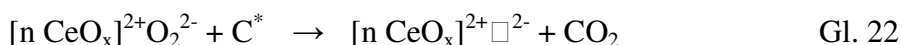
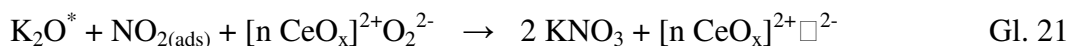
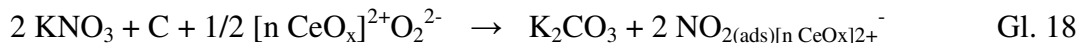
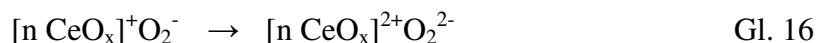
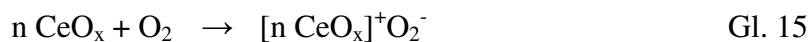


Abb. 14: Erweiterter Reaktionsmechanismus und Katalysezyklus der Rußoxidation an einem K/CeO₂-Katalysator nach Gross *et al.*^[214]



Neyertz *et al.* haben das System K/CeO₂ auf einen Cordierit-Monolith durch Imprägnierung aufgebracht und bezüglich der katalytischen Aktivität getestet, wobei Ce(NO₃)₃·6H₂O als Vorstufe für CeO₂ und KNO₃, KOH oder K₂CO₃ als K-Quelle dienten. Die Aktivitätsmessungen wurden analog zu den bereits beschriebenen Arbeiten durchgeführt, in diesem Fall jedoch mit einem losen Kontakt. Hierbei konnten deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen K-Präkursoren erkannt werden, wobei die katalytische Aktivität und die mechanische Stabilität der Schicht von KNO₃ über K₂CO₃ bis zu KOH stetig abnahm.^[217]

Zhang *et al.* untersuchten den Einfluss unterschiedlicher K-Halogenide KF, KCl, KBr und KI, dabei wurden zudem auch die Ce/K-Verhältnisse variiert. Die Proben wurden auf ein poröses Al₂O₃-Substrat aufgetragen und direkt über verbrennendem Dieselmotorkraftstoff beruht, so dass ein loser Kontakt entstand. Die dynamischen Aktivitätsmessungen mit einer Heizrate von 10 °C/min und unter Luftatmosphäre ergaben eine Aktivitätsreihenfolge der K-Halogenide von KF ≈ KCl > KBr > KI.^[220] Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen sind in Abb. 15 dargestellt (IOT = Zündtemperatur, engl.: „ignition onset temperature“).

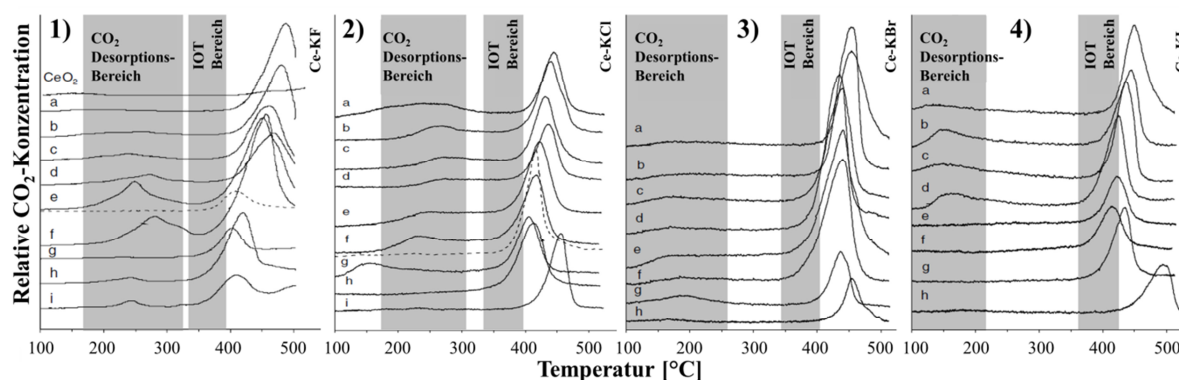


Abb. 15: Katalytische Aktivitäten von KX/CeO₂; X = F (1), Cl (2), Br (3) und I (4); Ce/K = 5/1 (a), 4/1 (b), 3/1 (c), 2/1 (d), 1/1 (e), 1/2 (f), 1/4 (g) und 1/6 (h).^[220]

Mit der gleichen Messmethode wurde von Zhang *et al.* auch der Einfluss der K-Beladung mit KNO₃ auf die katalytische Aktivität untersucht. Die molaren Verhältnisse von Ce/K lagen

dabei bei 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 und 1/5, die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen sind in Abb. 16A) zusammengefasst. In dieser Studie hat sich gezeigt, dass der K-Anteil nur einen geringen Einfluss auf die Zündtemperatur aufweist. Zudem wurde die Oxidationsrate der unterschiedlichen Zusammensetzungen unter isothermen Bedingungen bei 370 °C und 390 °C bestimmt (vgl. Abb. 16B)). Die Charakterisierung der einzelnen Materialien mittels XRD ergab, dass erst ab einem molaren Ce/K-Verhältnis von 1/2 eine KNO_3 -Phase nachgewiesen werden konnte und bei geringeren K-Gehalten nur CeO_2 im Diffraktogramm zu erkennen war. Dieser Sachverhalt wurde damit begründet, dass sich eine feste CeO_2 -K-Lösung bildet, wobei nur die Verkleinerung des CeO_2 -(1 1 1)-Netzebenenabstandes von 3,1109 nm zu 3,0873 nm darauf hinwies.^[221]

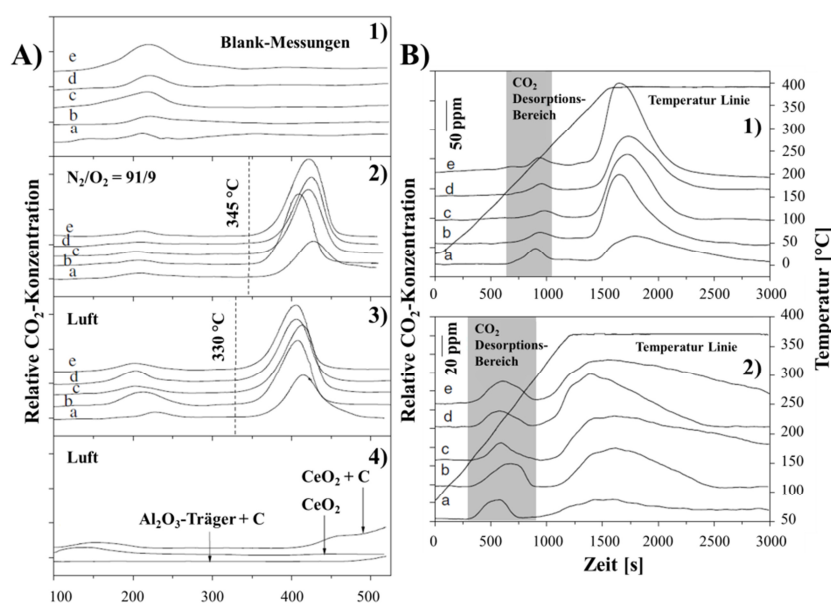


Abb. 16: Aktivitätsmessungen von $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$; A) dynamisch: 1) Blank-Messungen (ohne Ruß), 2) $\text{N}_2/\text{O}_2 = 91/9$, 3), 4) Luft; B) isotherm: 1) 390 °C, 2) 370 °C; Ce/K = 2/1 (a), 1/1 (b), 1/2 (c), 1/3 (d) und 1/5 (e).^[221]

Shan *et al.* imprägnierten CeO_2 mit KNO_3 bzw. K_2CO_3 mit Beladungen von 6 Gew%, 11 Gew%, 19 Gew% und 26 Gew% mit KNO_3 bzw. 7 Gew%, 12 Gew%, 23 Gew% und 33 Gew% mit K_2CO_3 . Die erhaltenen K/ CeO_2 -Katalysatoren wurden bei 400 °C kalziniert und mittels TGA/DSC unter syn. Luft auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet. Das Massenverhältnis von Katalysator zu Ruß lag bei 4/1 und die Heizrate bei 10 °C/min. Beide Systeme zeigten bei den Aktivitätsmessungen nur geringe Unterschiede untereinander (vgl. Tab. 2). Im Fall von $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ konnte bei den Aktivitätsmessungen immer ein erhöhter Massenverlust beobachtet werden, welcher auf die Zersetzung von KNO_3 zurückzuführen ist.^[222]

Tab. 2: Ergebnisse der katalytischen Messungen von K/CeO₂ mittels TGA/DSC.^[222]

Probe	Temperatur [°C]					Probe	Temperatur [°C]				
	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	T _{max}	ΔT		T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	T _{max}	ΔT
Ruß	530	590	630	597	88	CeO ₂ + Ruß	362	402	433	400	70
KNO ₃ + Ruß	390	430	460	403	70	7 Gew% K (K ₂ CO ₃)	367	396	418	400	51
6 Gew% K (KNO ₃)	369	397	411	400	42	12 Gew% K (K ₂ CO ₃)	360	390	413	390	53
11 Gew% K (KNO ₃)	367	392	403	396	36	23 Gew% K (K ₂ CO ₃)	357	386	407	390	50
19 Gew% K (KNO ₃)	374	397	407	400	33	33 Gew% K (K ₂ CO ₃)	359	387	410	390	51
26 Gew% K (KNO ₃)	378	403	417	394	39						

Wu *et al.* testeten KNO₃ mit den drei Trägermaterialien CeO₂, Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ und ZrO₂ auf die katalytische Rußoxidation. Durch die Imprägnierung konnte in allen drei Fällen sowohl mit engem als auch mit losem Kontakt eine Steigerung der Aktivität beobachtet werden. Nach einer thermischen Alterung bei 800 °C sank die Aktivität mit losem Kontakt ab, mit den Zr-haltigen Proben stieg diese im engen Kontakt noch weiter an (vgl. Tab. 3).^[223]

Tab. 3: T_{max}-Werte der katalytischen Rußoxidation mit engem und losem Kontakt.^[223]

Probe	CeO ₂		Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂		ZrO ₂	
	eng	lose	eng	lose	eng	lose
Trägeroxid (frisch)	505	585	482	550	580	600
K-imprägniert (frisch)	375	398	391	396	382	386
K-imprägniert (gealtert)	399	545	359	455	376	470

In der Literatur finden sich noch weitere Beispiele, welche die positive Wirkung von K auf die katalytische Aktivität von CeO₂-haltigen Katalysatorsystemen belegen.^[224-233]

1.2 Sauerstoffverbindungen von Bismut und Cer

Bismut bildet mit Sauerstoff die stöchiometrischen Verbindungen BiO, Bi₄O₇, Bi₂O₃, Bi₄O₇, BiO₂ und Bi₂O₅.^[234-236] Zudem sind noch einige substöchiometrische Verbindungen bekannt.^[235-237] Bi₂O₃ ist das stabilste und auch bedeutendste dieser Bi-O-Verbindungen.^[234;237] Von Bi₂O₃ waren bis Ende der 1990er Jahren nur die vier Modifikationen α, β, γ und δ bekannt,^[236-239] es konnten bislang drei weitere metastabile polymorphe Formen nachgewiesen werden: die orthorhombische ε-, die triklin ω- und eine hexagonale Hochdruckmodifikation.^[240-242] Bei Raumtemperatur (RT) ist die monokline α-Modifikation thermodynamisch stabil. Bei 729 °C bildet sich die kubisch-flächenzentrierte (*fcc*) δ-Phase, welche bis zur Schmelztemperatur von 824 °C stabil ist. Wird δ-Bi₂O₃ langsam abgekühlt, bildet sich wieder die α-Modifikation. Beim Abkühlprozess wird eine von zwei möglichen intermediären Phasen durchlaufen. Entweder bildet sich bei 650 °C die tetragonale β-Phase oder die kubisch-innenzentrierte (*bcc*) γ-Phase bei 639 °C. Die α-Phase bildet sich sehr schnell zwischen 650 °C und 490 °C, wobei γ-Bi₂O₃ bis RT stabil sein kann.^[237;238] Sowohl die β- als auch die γ-Phase sind bei RT metastabil und β-Bi₂O₃ kann durch Quenchen der Schmelze dargestellt werden.^[237;239] Der Polymorphismus bzw. die Phasenübergänge sind in Abb. 17 dargestellt. Durch thermische Zersetzung von Bismutit (Bi₂O₂CO₃) kann ebenfalls β-Bi₂O₃ erhalten werden.^[243] Jede dieser polymorphen Phasen besitzt eine kristalline Struktur,

welche mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften verbunden ist (elektrische, optische, mechanische usw.).^[244] Die α -Phase kristallisiert in der Raumgruppe (RG) $P2_1/c$ (14), eine Hälfte der Bi^{3+} -Kationen wird dabei verzerrt-oktaedrisch von sechs O^{2-} - und die andere quadratisch pyramidal von fünf O^{2-} -Anionen umgeben, wobei das Bi-Zentralatom in der Basisebene liegt. Zudem enthält Bi^{3+} ein freies Elektronenpaar, so dass die quadratisch-pyramidale Umgebung auch als quasi-oktaedrisch angesehen werden kann.^[245] Über unterschiedliche Synthesemethoden können α - Bi_2O_3 -Materialien phasenrein oder als Gemisch mit β - Bi_2O_3 im Nanometerbereich mit verschiedener Morphologie für eine Anwendung in der Photokatalyse hergestellt werden.^[244;246-250] Die β -Modifikation kristallisiert in der RG $P-42_1c$ (114) und bildet eine verzerrte Fluorit-Defektstruktur.^[244;248;251] In dieser Struktur sind alle Bi^{3+} -Kationen symmetrieäquivalent und die Sauerstoffleerstellen sind dabei geordnet.^[242] Die δ -Modifikation des Bi_2O_3 kristallisiert in der kubischen Fluorit-Defektstruktur mit ungeordneten Defekten in der RG $Fm-3m$ (225).

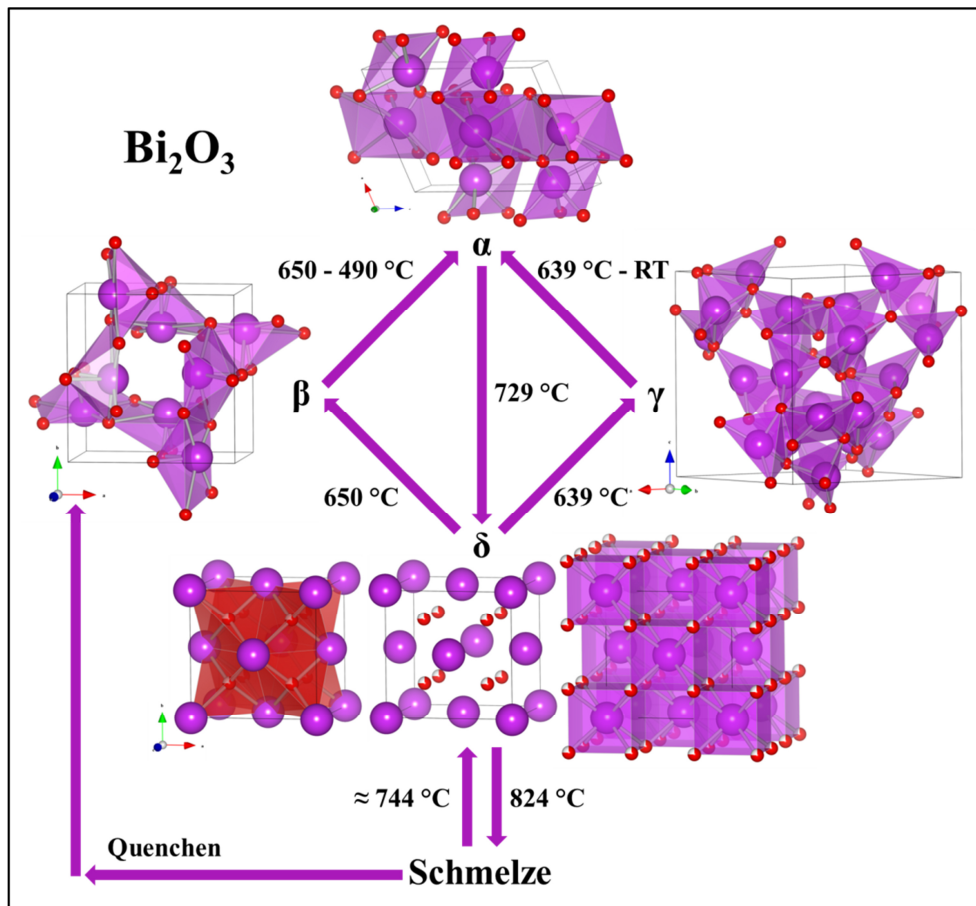


Abb. 17: Phasenübergänge von Bi_2O_3 nach Harwig *et al.*^[238;239] und Medernach *et al.*^[237] violett: Bi^{3+} , rot: O^{2-} ; δ - Bi_2O_3 : Anionenpositionen nur zu 75 % mit O^{2-} besetzt.

Aufgrund der Tatsache, dass Bi dreifach positiv geladen ist, enthält die Fluoritstruktur Leerstellen im Sauerstoffgitter. Alle Sauerstoffpositionen sind symmetrieäquivalent und zu 75 % statistisch besetzt.^[252-257] Aus diesem Grund verfügt diese hochsymmetrische Modifikation über eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit, welche z. B. in der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC, engl.: „solid oxide fuel cell“) angewendet werden

könnte.^[253-258] Die Umwandlungstemperatur von δ - Bi_2O_3 zu α - Bi_2O_3 kann durch Dotierung mit Seltenerdmetallen bzw. ihrer Kombination mit höhervalenten Kationen herabgesetzt werden, um somit die kubische Fluoritstruktur bei tieferen Temperaturen zu stabilisieren und die Sauerstoffionenleitung zu erhalten.^[258;259] Switzer *et al.* synthetisierten undotierte Einkristall- δ - Bi_2O_3 -Filme, wobei die Struktur auch bei RT stabil war.^[259] Das kubische γ - Bi_2O_3 kristallisiert innenzentriert in der RG *I23* (197).^[235;237] Auch diese metastabile Modifikation kann durch Dotierung mit tetravalenten Kationen stabilisiert werden.^[260] Bi_2O_3 kann vielfältig in Kombination mit anderen Oxiden eingesetzt werden, um diverse physikalische Eigenschaften zu verbessern (z. B. spektroskopische, strukturelle, optische, thermische, elektronische, Photolumineszenz- oder Fluoreszenzeigenschaften).^[261-277] Neben der Photokatalyse wird Bi_2O_3 auch als heterogener Katalysator eingesetzt. In einer Arbeit von Malik *et al.* wurden Aldehyde zu den korrespondierenden Carbonsäuren mit Hilfe von Bi_2O_3 umgesetzt.^[278] Boyadjian *et al.* verwendeten Bi_2O_3 -Li/MgO zum katalytischen, oxidativen Cracken von Naphtha zu Olefinen, wobei Hexan als Modellverbindung diente.^[279]

Cer bildet mit Sauerstoff die stöchiometrischen Verbindungen Ce_2O_3 und CeO_2 .^[280;281] CeO_2 kristallisiert in der Fluoritstruktur mit der RG *Fm-3m* (225). Die Kristallstruktur von CeO_2 ist in Abb. 18 dargestellt. CeO_2 ist dafür bekannt, dass es unter reduzierenden Bedingungen und erhöhten Temperaturen Sauerstoff abgibt und substöchiometrische Oxide mit der allgemeinen Formel CeO_{2-z} ($0 < z < 0,5$) bildet. Dabei bleibt die Fluoritstruktur erhalten und es entstehen Defekte im Sauerstoffgitter.^[281;282] Unter oxidierenden Bedingungen sind diese instabil und es bildet sich wieder CeO_2 aus.^[281] Aufgrund der Bildung von Sauerstoffleerstellen findet CeO_2 Anwendung in vielen Bereichen sowohl als struktureller und elektrischer Promoter in der heterogenen Katalyse sowie auch als katalytisch aktives Material.^[283]

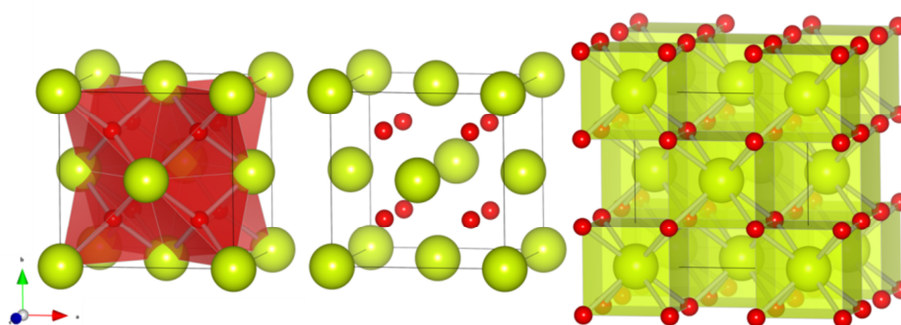


Abb. 18: Kristallstruktur von CeO_2 (Fluorit-Strukturtyp); grün: Ce^{4+} , rot: O^{2-} ; links: Ce_4O -Koordinationspolyeder (Tetraeder), Mitte: Elementarzelle, rechts: CeO_8 -Koordinationspolyeder (Würfel).

Eines der bekanntesten Einsatzgebiete von CeO_2 ist der DWK, in welchem es als Sauerstoffpuffer fungiert (vgl. Kapitel 1.1.4.1 „Ottomotor und Drei-Wege-Katalysator“). Die Eigenschaften, Morphologie und vielseitigen Anwendungsgebiete von CeO_2 wurden in diversen Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[283-291]

Aufgrund ihrer Strukturverwandtschaft bilden Bi_2O_3 und CeO_2 feste Lösungen. In einer frühen Arbeit von Hund konnte die Fluoritphase im System $\text{CeO}_2\text{-BiO}_{1,5}$ bis zu einem Bi-Anteil von 40 mol% beobachtet werden. Die Synthese erfolgte dabei über eine Festkörperreaktion aus den Oxiden CeO_2 und Bi_2O_3 bei einer Kalziniertemperatur von 800 °C. Bei der Bildung dieser festen Lösung ist die Kationenlage voll besetzt und die Anionenlücken nehmen mit steigendem Bi-Gehalt zu. Die größte Änderung der Gitterkonstante konnte dabei im Bereich von 0 mol% bis 10 mol% beobachtet werden. Durch den Einbau von Bi^{3+} in das CeO_2 -Gitter änderte sich zudem die Farbe der Proben von fahlgelb bei reinem CeO_2 , über leuchtend gelb bei Bi-Anteilen bis 15 mol%, bis hin zu leuchtend orange im Bereich von 20 mol% bis 40 mol% Bi^{3+} .^[292] Dikmen *et al.* synthetisierten diese festen Lösungen über eine hydrothermale Methode (260 °C, 10 MPa) aus den Nitraten. Der Bi-Gehalt wurde bei den Synthesen zwischen 0 mol% und 30 mol% in 5 mol%-Schritten variiert. Die röntgenographische Analyse zeigte einen Anstieg der Gitterparameter (GP) bis zu einem Bi-Gehalt von 20 mol%, bei höheren Anteilen blieb der GP relativ konstant. In den Diffraktogrammen konnte aber auch nach Kalzinierung bei 800 °C (8 h) keine Nebenphase nachgewiesen werden. Die ionische Leitfähigkeit steigt bis zu der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ an und sinkt wieder mit steigendem Bi-Gehalt. Anhand der vorliegenden Daten liegt der maximale Dotiergrad laut Dikmen *et al.* bei 20 mol% Bi.^[293] In der Veröffentlichung von Zhao *et al.* wurde $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (mit $x = 0,1; 0,2; 0,3$ und $0,4$) über eine modifizierte Pechini-Route, ebenfalls aus den Nitraten, synthetisiert und 4 h bei 500 °C kalziniert. In allen vier Diffraktogrammen konnte nur die kubische Fluoritstruktur nachgewiesen werden und die GPs stiegen linear mit steigendem Bi-Anteil an. Mit einem Dotiergrad höher als 0,4 kristallisierte immer $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ als Nebenphase aus.^[294] Die Ergebnisse dieser Studie decken sich mit denen von Hund.^[292;294] Chen *et al.* untersuchten dieses System im Bi-reichen Bereich. Die Proben wurden aus den Oxiden über eine Festkörperreaktion dargestellt und bei 820 °C kalziniert. In keinem Fall konnte eine Dotierung des Bi_2O_3 mit Ce^{4+} beobachtet werden. Werden die Proben nach der Kalzinierung gequenchet, bilden sich bis ca. 7,5 mol% Ce-Gehalt $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und CeO_2 , bis 15 mol% Ce-Anteil entsteht zusätzlich $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Bei einem Ce-Anteil von 15 mol% bis 30 mol% kann die α -Modifikation nicht mehr nachgewiesen werden. Werden die Proben nicht abgeschreckt, sondern bei 400 °C getempert, bilden sich bis 15 mol% Ce $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und CeO_2 . Bis 30 mol% Ce bildet sich neben CeO_2 nur $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Diese Ergebnisse zeigen einerseits, dass (nach dieser Synthesemethode) kein Ce^{4+} in das Bi_2O_3 -Gitter eingebaut wird, und andererseits, dass die bei RT metastabile β -Modifikation durch CeO_2 stabilisiert werden kann. Dies kann mit der Strukturverwandtschaft und den ähnlichen GPs begründet werden, d. h. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kann auf der CeO_2 -Oberfläche aufwachsen und wandelt sich beim Abkühlen nicht zur thermodynamisch stabilen monoklinen α -Modifikation um.^[251]

1.3 Kombinatorik und Hochdurchsatz

Bedingt durch den stetig ansteigenden Lebensstandard, steigen sowohl der Bedarf als auch die Ansprüche an die verwendeten funktionellen Materialien aller Art (z. B. Katalysatoren). Aus diesem Grund ist eine kontinuierliche Neu- und Weiterentwicklung dieser Materialien unerlässlich. Diese Prozesse sind meistens jedoch sehr anspruchsvoll, sehr teuer und nehmen viel Zeit in Anspruch. J. J. Hanak hat diese Problematik bereits Anfang der 1970er Jahre erkannt und schrieb in seiner Veröffentlichung: „*The present approach to the search for new materials suffers from a chronic ailment, that of handling one sample at a time in the processes of synthesis, chemical analysis and testing of properties. It is an expensive and time-consuming approach, which prevents highly-trained personnel from taking full advantage of its talents and keeps the tempo of discovery of new materials at a low level. Significant increase in the productivity in materials research can be realised by abandoning this duplication of effort and adopting the concept of processing many different materials at the same time.*“^[295] Diese Aussage bedeutet, dass die Produktivität deutlich erhöht werden kann, indem mehrere Versuche und Charakterisierungen gleichzeitig durchgeführt werden. Somit kann ein größerer Überblick über unterschiedliche Einflussgrößen gewonnen werden. In Abb. 19 ist ein Vergleich zwischen der Hochdurchsatzmethode und dem konventionellen Arbeiten dargestellt.

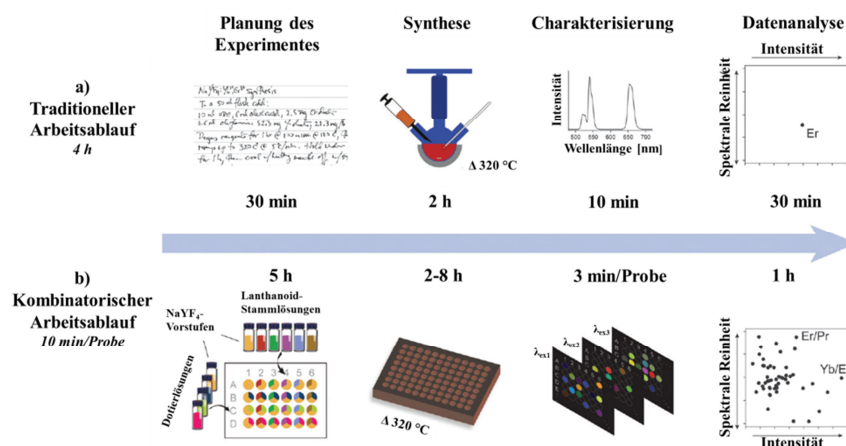


Abb. 19: Vergleich zwischen traditionellem (a) und kombinatorischem (b) Arbeitsablauf.^[296] Benötigte Zeiten für die vier Teilschritte: Planung, Synthese, Charakterisierung und Datenanalyse.

Wie aus Abb. 19 entnommen werden kann, wird beim traditionellen Arbeiten erst das Experiment geplant und danach durchgeführt. Die erhaltenen Produkte werden charakterisiert und anschließend die Daten ausgewertet. Anhand der erhaltenen Analysedaten wird das nächste Experiment geplant. Dies bedeutet, dass immer nur ein Experiment nach dem anderen durchgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu wird bei der HT-Methode eine Großzahl an Produkten hergestellt, wobei sich die Planung des Experimentes als deutlich komplizierter erweist. Die erhaltene Produktbibliothek kann dann entweder parallel oder sequentiell und automatisiert analysiert bzw. charakterisiert werden. Zudem ist anhand Abb. 19 ersichtlich,

dass die Planung der Experimente zwar deutlich mehr Zeit in Anspruch nimmt, der gesamte Arbeitsablauf jedoch stark verkürzt wird und mehr Daten generiert werden.^[296;297] Die beiden Begriffe „Kombinatorik“ und „Hochdurchsatz“ können nicht synonym verwendet werden, sondern werden klar voneinander abgegrenzt. Die „Kombinatorik“ bzw. ein „kombinatorisches“ Experiment bezieht sich auf die Änderung der Parameterauswahl, wie z. B. Lösemittel, Additive oder andere Rezepturbestandteile, während bei einem HT-Experiment die Wertigkeit dieser Parameter variiert wird, z. B. die Variation der Zusammensetzung, der Temperatur oder des Druckes.^[298]

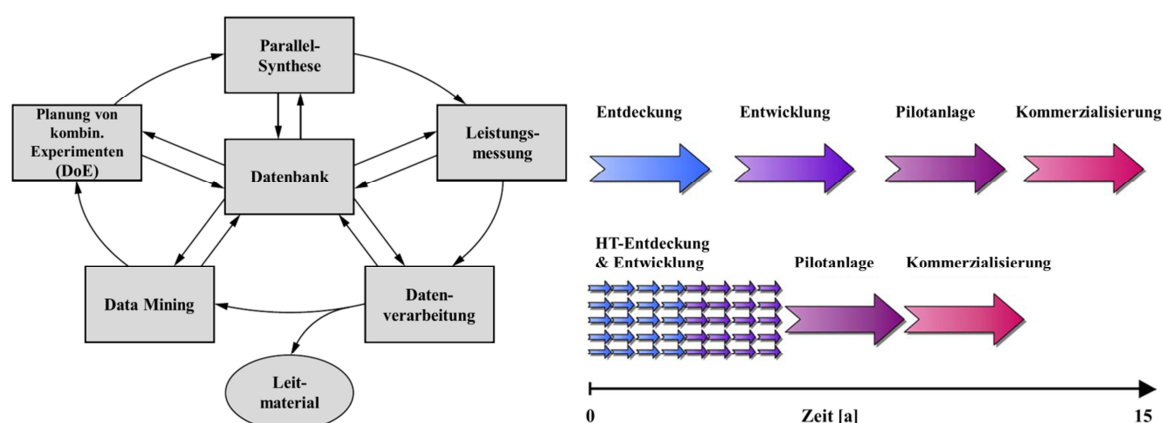


Abb. 20: Konzept des kombinatorischen Workflows zur Materialentwicklung (links),^[299] Einfluss von HT-Techniken auf die Entwicklung neuer Materialien (rechts).^[300]

Bei der Suche nach vollkommen neuen Materialien wird im ersten Stadium eines HT-Experimentes zunächst ein primäres Screening durchgeführt. Dabei wird eine große Anzahl an Substanzen auf die gewünschte Eigenschaft untersucht, wobei das Ergebnis oft nur als positiv oder negativ eingestuft wird. Die Materialien, welche sich im primären Screening als Treffer bzw. „Hits“ herausgestellt haben, werden im Anschluss verfeinert und einem sekundären Screening unterzogen. Die Ergebnisse dieses zweiten Screeningschrittes sind bezüglich der zu untersuchenden Eigenschaft deutlich aussagekräftiger. Die Hits aus diesem zweiten Schritt werden danach in einem dritten Schritt mittels konventionellen Messungen auf die gewünschte Eigenschaft evaluiert.^[300] Ist das Ergebnis der Evaluation nicht erfolgreich, d. h. Aktivität, Stabilität oder Selektivität entsprechen nicht den geforderten Ansprüchen, wird der HT-Zyklus erneut gestartet. Hierzu werden die gewonnenen Daten analysiert („Data Mining“) und nach dem „Design of Experiments“ (DoE) auf der Basis der Leitmaterialien wird eine neue Materialbibliothek synthetisiert.^[301] Eine erfolgreiche Evaluation der Ergebnisse führt im nächsten Schritt zum sogenannten „Scale-Up“, d. h. die Materialien werden in einem größeren Maßstab hergestellt, welche auch in einer Pilotanlage getestet werden können.^[300] Data Mining und DoE sind wichtige Elemente bei der Planung einer Materialbibliothek. Data Mining bezeichnet den Prozess zur Auswertung der erhaltenen Messdaten und deren Zusammenhang für die Planung neuer Leitsubstanzen. Als DoE wird die Planung neuer Versuchsreihen bezeichnet, wobei sowohl Daten aus der Literatur als auch eigens produzierte Ergebnisse miteinbezogen werden. Die Syntheseparameter, welche nach

dem Data Mining großen Einfluss auf das Produkt ausüben, sollen dabei so geplant werden, dass diese möglichst effizient und mit geringem Aufwand durchgeführt werden kann.^[299]

1.4 Synthesemethoden

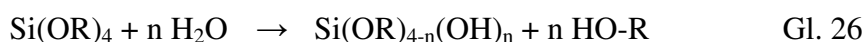
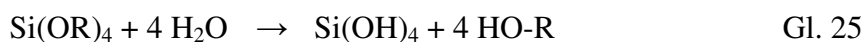
Oxidische Materialien können über verschiedene Methoden synthetisiert werden: Festkörperreaktion, Co-Fällung, Synthese aus Salzschnmelzen, Sol-Gel, hydrothermale Synthese, Polymerpyrolyse, Flüssigphasenreaktionen, Aerosolroute, Gasphasenreaktionen, Synthese aus Emulsionen und Imprägnierung. Jede Synthesemethode besitzt ihre Vor- und Nachteile und ihre Auswahl hängt von den gewünschten Eigenschaften des Produktes ab.^[302] Im folgenden Kapitel sollen die Prinzipien der für diese Arbeit relevanten Synthesemethoden vorgestellt werden.

1.4.1 Pechini- bzw. Citratgel-Methode

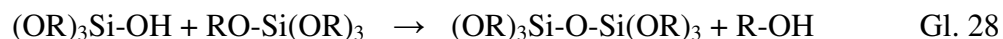
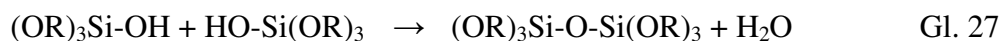
Die Pechini-Route zur Synthese von oxidischen Materialien ist eine Sonderform des Sol-Gel-Prozesses. Bei der „klassischen“ Sol-Gel-Synthese werden meistens Metallalkoxide (MOR_x) als Präkursoren eingesetzt. Der gesamte Prozess kann typischerweise in die zwei Teilschritte Hydrolyse und Kondensation unterteilt werden. Der Sol-Gel-Prozess soll kurz anhand eines Tetraalkoxyorthosilikat (Si(OR)_4) dargestellt werden. Bei der Hydrolyse wird formal der Alkoxyrest OR bei der Reaktion mit Wasser durch ein OH ausgetauscht (vgl. Gl. 24).



In Abhängigkeit des Wassergehaltes können Alkoxyreste vollständig oder partiell durch OH-Reste ausgetauscht werden (vgl. Gl. 25 und Gl. 26).



Die hydrolysierten Moleküle können im nächsten Schritt unter Abspaltung von Wasser oder des entsprechenden Alkohols R-OH untereinander kondensieren (vgl. Gl. 27 und Gl. 28).



Dieses Dimer reagiert weiter unter Hydrolyse und Kondensation über Trimer, Oligomer bis hin zu einem Makromolekül mit hunderten oder tausenden Monomereinheiten. Der Sol-Gel-Prozess kann dabei sauer oder basisch katalysiert ablaufen, was zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes bzw. zu partikulärem Wachstum führt.^[303]

Bei der Pechini-Methode werden polymerisierte Vorstufen (in Wasser) aus Metallsalzen, Ethylenglykol (EG) und Citronensäure (CA) mit geringer thermischer Behandlung hergestellt.

Mit Hilfe dieser Methode können die eingesetzten Kationen auf molekularer Ebene stöchiometrisch vermischt werden, wobei die Metallionen in der wässrigen Lösung von der CA komplexiert werden. Während der thermischen Behandlung polymerisieren die entstandenen Metallcitrate mit dem EG, dabei kondensieren CA und EG bzw. EG und EG untereinander unter Wasserabspaltung. Das Prinzip der Pechini-Route ist in Abb. 21 dargestellt.

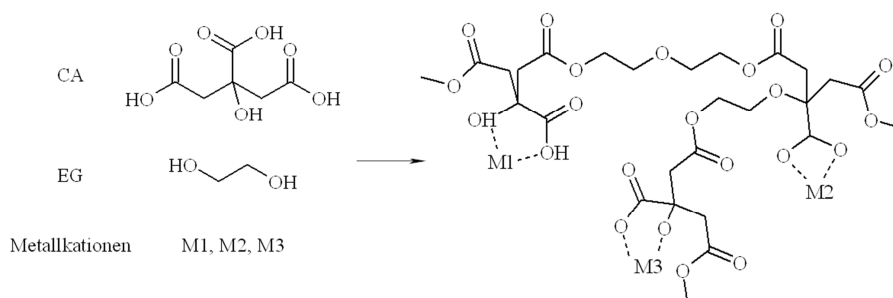


Abb. 21: Schematische Darstellung der Pechini-Methode: Ausbildung eines Polymers durch Reaktion von CA und EG mit Komplexbildung der Metallkationen durch CA.

Üblicherweise werden die Metallsalze zuerst in Wasser gelöst, gefolgt von der CA- bzw. EG-Zugabe und der thermischen Behandlung. Das nach der Polymerisation entstandene Gel kann dann einer Kalzinierung unterzogen werden. Als Komplexbildner können auch u. a. EDTA (Ethyldiamintetraacetat), Weinsäure, Glycolsäure oder Acetylaceton verwendet werden.^[304]

1.4.2 Co-Fällung

Für die Synthese von Katalysatoren im großen Maßstab gibt es prinzipiell die beiden Möglichkeiten Imprägnierung und Co-Fällung. Für die Imprägnierung von Trägermaterialien, welche meistens Pellets bzw. Formkörper sind, mit Katalysatorpräkursorlösungen wird im Regelfall keine komplizierte oder teure Ausstattung benötigt. Mit dieser Technik können die Formkörper entweder gleichmäßig oder mit einem Konzentrationsgradienten beladen werden. Im Gegensatz dazu erweist sich die Co-Fällung, also die gleichzeitige Fällung von mehreren Komponenten, in der Praxis als deutlich schwieriger, denn in diesem Fall müssen die Reaktionsbedingungen zu jeder Zeit genau kontrolliert werden. Die Reaktionsbedingungen müssen für jedes zu fällende System angepasst werden. Ein großer Vorteil der Co-Fällung von Träger- und Aktivmaterial gegenüber der Imprägnierung liegt in der Beladung mit Aktivmaterial bei geträgerten Katalysatoren. Während mit der Imprägniertechnik Beladungen von maximal 30 % erreichbar sind, können mittels Co-Fällung Beladungen von über 60 %, manchmal auch bis zu 80 % erreicht werden. Aus diesem Grund wird diese Art von Materialien auch als „Bulk“-Katalysator bezeichnet.^[305]

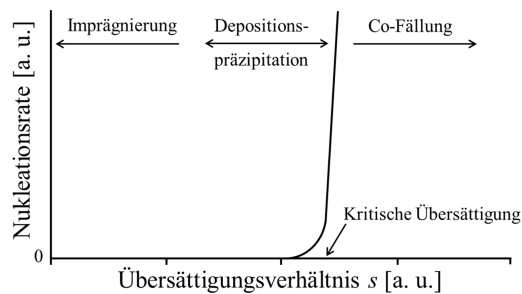


Abb. 22: Nukleationsrate in Abhängigkeit des Übersättigungsverhältnisses s .^[305] Imprägnierung wird unterhalb und Co-Fällung oberhalb der kritischen Übersättigungskonzentration durchgeführt. Dazwischen befindet sich die Depositionspräzipitation.

Die Fällung kann in drei Hauptschritte unterteilt werden: (1) Vermischung in der Flüssigphase, (2) Nukleation und Kristallwachstum zur Bildung der Primärpartikel sowie (3) Aggregation der Primärpartikel. Nukleation und Kristallwachstum laufen in der Regel zwar gleichzeitig ab, können jedoch auch separat betrachtet werden. In Mehrkomponentensystemen ist die Nukleation ein sehr komplexer Prozess, welcher mit der Bildung von Clustern beginnt, die in der Lage sind spontan zu wachsen, bis eine kritische Partikelgröße erreicht ist. Für die Nukleation muss zuerst eine Energiebarriere überwunden werden, wofür eine lokale Übersättigung notwendig ist. Somit liegt eine Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur vor. Unterhalb der kritischen Übersättigungskonzentration verläuft die Keimbildung sehr langsam und oberhalb sehr schnell. Die Imprägnierung läuft unterhalb der kritischen Keimbildungskonzentration ab, die Co-Fällung oberhalb und dazwischen befindet sich die „Depositionspräzipitation“ (engl.: „*deposition-precipitation*“) (vgl. Abb. 22). Besonders bei Mehrkomponentensystemen ist es wichtig, bei einem hohen Übersättigungsgrad zu arbeiten, so dass das Löslichkeitsprodukt aller Komponenten überschritten wird. Andernfalls kann es zum unerwünschten sequentiellen Ausfällen der einzelnen Komponenten führen.^[305]

1.5 Zielsetzung der Arbeit

Die Grenzwerte für die Emissionen der Schadstoffe CO, CO₂, KWs, NO_x und Ruß sowohl in stationären als auch mobilen Anwendungen werden gesetzlich sukzessiv immer weiter herabgesetzt. Wird dabei berücksichtigt, dass Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren im Vergleich zu alternativen Antrieben noch über Jahrzehnte auf den Straßen dominieren, müssen die Techniken zur Reduktion dieser Schadstoffe stetig weiterentwickelt werden. Mit Hilfe von Motormanagement lässt sich dies bis zu einem gewissen Grad realisieren, die katalytische Abgasnachbehandlung bleibt dabei aber dennoch unerlässlich, um die gesetzlich vorgegebenen Grenzwerte einhalten zu können. Somit ist die Neuentwicklung neuer Materialien bzw. die stetige Optimierung bestehender Systeme ein großer Bestandteil der Forschung in der Industrie und an Hochschulen. Aus diesem Grund bestand das Ziel der vorliegenden Arbeit darin, ein neues Aktivmaterial für die passive katalytische Oxidation von

H																		He			
Li	Be																				
Na	Mg																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg											
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Um bereits vorliegende Patente nicht zu verletzen, mussten die vorgegeben Grenzen der Materialzusammensetzungen eingehalten werden. Am Lehrstuhl für *Technische Chemie* an der *UdS* bestand die Möglichkeit der HT-Synthese mit Hilfe eines Pipettierroboters, weshalb eine auf Flüssigkeiten basierende Sol-Gel-Synthese verwendet werden sollte. Hierfür musste zunächst eine Syntheseroute entwickelt bzw. eine bereits bekannte so modifiziert werden, dass alle vorgegebenen Elemente zugänglich sind. Das Screening der synthetisierten Materialien hinsichtlich der katalytischen Aktivität sollte mittels schneller, sequentieller Thermogravimetrie (TGA) unter dynamischen Bedingungen durchgeführt werden, d. h. bei den Aktivitätsmessungen wird eine sehr hohe Heizrate von 10 °C/min verwendet. Während

den TGA-Messungen wurde immer der Wärmestrom mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, engl.: „*differential scanning calorimetry*“) gemessen. Die verwendete TGA/DSC verfügte über einen 34-fach Autosampler, somit war es möglich viele Proben automatisiert und in möglichst kurzer Zeit auf ihre katalytische Aktivität zu testen. Diese Screeningmethode wurde bereits in einer vorangehenden Promotionsarbeit verwendet.^[156] Das Massenverhältnis von Katalysator zu Modellruß, die Kontaktart und die Gaszusammensetzung für die TGA/DSC-Messungen wurden ebenfalls aufgrund der Vorarbeiten vorgegeben. Das Massenverhältnis von Probe/Ruß (Modellruß: *Printex*[®] U oder *Printex*[®] 90 von *Evonik Degussa GmbH*) sollte 4/1 sein und es sollte der lose Kontakt verwendet werden. Die TGA/DSC-Messungen sollten in einer Gasmischung aus 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂ (bei den Angaben in ppm handelt es sich immer um Vol-ppm) in einem Temperaturbereich von RT bis 800 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min und einer Gesamtflussrate des Reaktivgases von 50 mL/min durchgeführt werden. Als Maß für die Aktivität einer Probe sollte der „T₅₀-Wert“ herangezogen werden. Dieser Wert bezeichnet die Temperatur, bei der genau 50 Gew% des Rußes in der Probe/Ruß-Mischung oxidiert sind. Den ersten Meilenstein des Projektes stellt ein Material dar, welches nach Kalzinierung bei 400 °C folgende Bedingungen erfüllt: der T₅₀-Wert soll unter 450 °C liegen (mit einer Heizrate von 2 °C/min, einer Gasmischung bestehend aus 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂ undlosem Kontakt). Durch die identischen Probenvorbereitungen aufgrund der automatisierten Syntheseroute und Messbedingungen sind alle synthetisierten Materialien untereinander vergleichbar. Potentielle Katalysatoren müssen jedoch mit Materialien, die dem Stand der Technik entsprechen, aus Patent- und Fachliteratur verglichen werden. Für einen direkten Vergleich muss das Referenzmaterial mit dem potentiellen Katalysator unter gleichen Messbedingungen getestet werden, da die Messbedingungen nicht standardisiert sind und sich sehr stark voneinander unterscheiden können. Die Aktivmaterialien, welche als Referenzmaterialien verwendet werden sollten, waren nicht käuflich zu erwerben, weshalb diese zu gegebenem Zeitpunkt der Arbeit synthetisiert werden mussten. Die synthetisierten Aktivmaterialien sollen mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und TGA/DSC charakterisiert werden. Neben der katalytischen Aktivität müssen die Proben eine gewisse Stabilität aufweisen. Für die thermische Stabilität sollen die Materialien bei hohen Temperaturen von 800 °C kalzinieren werden. Zudem sollen Materialien, welche eine katalytische Aktivität aufweisen, einer hydrothermalen Alterung unterzogen werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Entwicklung einer Syntheseroute

Um die Synthese automatisiert durchführen zu können, musste eine geeignete Sol-Gel-Syntheseroute gefunden werden. Am Lehrstuhl für *Technische Chemie* an der UdS wurden die Propionsäure- und EG-Route oft zur Katalysatorsynthese verwendet und sind daher gut untersucht. Diese Methoden konnten aus unterschiedlichen Gründen für die gewählten Elemente nicht verwendet werden (z. B. lange Gelierzeiten von bis zu 14 Tagen, fehlende Vorstufen oder starke Hydrolyseempfindlichkeit einiger Präkursoren). Die Pechini-Route stellte hierbei eine mögliche Alternative dar. Hierbei wird Wasser als Lösemittel verwendet und neben den Metallvorstufen werden CA, EG und in einigen Fällen HNO_3 zugegeben. Die einzelnen Komponenten werden dabei im Regelfall nacheinander hinzugefügt. Für eine automatisierte Synthese musste ein Lösemittel gewählt werden, in dem sich alle Vorstufen lösen. Als molares Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}/\text{CA}$ wurde 20/4/1,5 gewählt (dieses wässrige Lösemittel wird in der Arbeit als „LM-1“ abgekürzt). Für die Synthese wurde immer CA-Monohydrat verwendet und das enthaltene Kristallwasser in das Verhältnis der LM-1-Komponenten miteinberechnet. Mit dieser Zusammensetzung wurden zuerst Löslichkeitsversuche durchgeführt. Die verwendete Pechini-Route wurde an die Synthesevorschrift von Kakihana *et al.* angelehnt.^[306] Dabei wurde das molare Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}/\text{CA}$ übernommen und nur die Kationenkonzentration um das Zehnfache erhöht, um möglichst viel des Probenmaterials zu erhalten. Daraus resultiert eine Kationenkonzentration von 529 mmol/L. Bei einer wässrigen Sol-Gel-Route ist es naheliegend Metallvorstufen zu verwenden, die bekanntermaßen wasserlöslich sind, wie z. B. Metallnitratre und Ammoniumsalze. Die Metallnitrat-Hydrate $\text{M}^{z+}(\text{NO}_3)_z \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Sm), Ammoniumsalze $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$) und $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ lösen sich unter intensivem Rühren bei RT bereits nach wenigen Minuten in LM-1. Die entsprechende Bi-Vorstufe $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ löst sich zunächst sehr schnell, nach kurzer Zeit (abhängig von der Ansatzgröße ca. 10-20 min) entsteht jedoch ein weißer Niederschlag, welcher auch nach Zugabe von konz. HNO_3 nicht wieder in Lösung geht. Sowohl Sb(III)- und Bi(III)-Acetat ($\text{Sb}(\text{OAc})_3$ und $\text{Bi}(\text{OAc})_3$) als auch Bi(III)-Citrat lösen sich nicht in LM-1. Sb_2O_3 löst sich erst nach Zugabe von konz. HNO_3 (20,0 μL pro mmol Sb). Abhängig von der Ansatzgröße kann der Lösevorgang bis zu mehreren Stunden andauern. Um das Lösemittel für alle Metallvorstufen möglichst gleich zu halten, wurden die bereits beschriebenen Präkursorlösungen, welche sich auch ohne Zugabe von konz. HNO_3 lösen, für die Synthese ebenfalls mit der gleichen Menge an konz. HNO_3 versetzt. Bi_2O_3 löst sich jedoch nicht unter diesen Bedingungen. In konz. HNO_3 (328 μL pro mmol Bi) bildet sich rasch eine klare gelbliche Bi-Lösung. Diese wird anschließend mit LM-1 auf das gewünschte Volumen

und die Zielkonzentration verdünnt. Als Nb-Vorstufe wurde Nb-Oxalat Monooxalat Addukt verwendet. Dieser Präkursor löst sich in LM-1 erst nach Erhitzen auf ca. 60-70 °C. Die Nb-Lösung ist nur wenige Stunden stabil, danach bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher sich jedoch nach erneutem Erhitzen wieder löst. Aus diesem Grund muss die Nb-Lösung immer kurz vor der Synthese frisch angesetzt werden. Als Si-Vorstufe wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet. TEOS löst bzw. mischt sich nicht mit dem wässrigen LM-1, es entstehen zwei flüssige Phasen, welche sich auch nach intensivem Rühren wieder entmischen. Für die Si-Vorstufe wurde die Hauptkomponente in LM-1 H₂O durch das gleiche Volumen an Ethanol (EtOH) ersetzt (das alkoholische Lösemittel wird als „LM-2“ abgekürzt). Das in LM-2 gelöste TEOS bleibt beim Mischen mit LM-1-Präkursorlösungen einphasig und es erfolgt keine Entmischung. Die Lösung ist, abhängig von der angesetzten Menge, bis zu mehreren Tagen stabil, bis sich schließlich ein farbloses Gel ausbildet. Die Gelierung der Präkursorlösungen soll erst während der Temperaturbehandlung stattfinden, deshalb wurde die TEOS-Lösung nicht mit konz. HNO₃ versetzt, um eine vorzeitige Gelierung zu vermeiden.

Im Laufe der Zusammenarbeit mit der *TIAG* wurden die zu verwendeten Elemente um die Alkalimetalle Na und K, die Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr und Ba sowie das Übergangsmetall Ti erweitert. Für diese sieben neuen Elemente mussten geeignete Vorstufen gefunden werden, welche für die Synthese mit der bereits vorhandenen Pechini-Route geeignet waren. Hierbei waren die Nitrate NaNO₃, KNO₃, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O und Sr(NO₃)₂ sehr gut im wässrigen LM-1 löslich. Barium(II)-Oxid (BaO) löst sich nicht und Barium(II)-Nitrat (Ba(NO₃)₂) nicht vollständig in LM-1. Mit Ba(II)-Acetat (Ba(OAc)₂) als Vorstufe bildet sich in der gewünschten Konzentration in LM-1 eine klare Lösung. Die meisten zur Verfügung stehenden Ti-Vorstufen waren Titanalkoxide, wie z. B. Ti(IV)-Isopropoxid (Ti[OCH(CH₃)₂]₄). Diese metallorganischen Verbindungen sind im Vergleich zu TEOS stärker hydrolyseempfindlich und können daher nicht für die Synthese im wässrigen LM-1 herangezogen werden. Auch das LM-2 ist wegen dem CA-Kristallwassergehalt in dieser Form als Lösemittel ungeeignet. Wenn hier eine stabile Lösung entstehen würde, dann würde die Ti-Alkoxidlösung beim Mischen mit anderen Präkursorlösungen in LM-1 sofort hydrolysieren und ausfallen. Es musste deshalb eine anorganische, wasserlösliche Ti-Vorstufe gefunden werden. Die Auswahl an Ti-Verbindungen, welche diese Voraussetzungen erfüllen, ist sehr begrenzt. Mögliche Vorstufen waren Titan(IV)-Sulfid (TiS₂) und Titan(IV)-Oxysulfat (TiOSO₄·xH₂SO₄·yH₂O). TiS₂ löst sich jedoch auch nach Zugabe von konz. HNO₃ nicht in LM-1. Das Löslichkeitsverhalten von TiOSO₄·xH₂SO₄·yH₂O in LM-1 ist sehr ähnlich zur Nb-Vorstufe, d. h. es löst sich erst nach Erhitzen auf ca. 60-70 °C. Nach etwa 30 min bis 90 min (abhängig von der Ansatzgröße) entsteht eine klare Lösung, welche bis zu mehreren Tagen stabil ist. Um den Ti-Gehalt der Vorstufe zu bestimmen, wurde diese unter ihrer Zersetzungstemperatur von 500 °C 5 h bei 357 °C in einem Muffelofen kalziniert. Die molare

Masse der Ti-Vorstufe (inklusive H_2SO_4 und H_2O) wurde als 212,71 g/mol bestimmt. Alle Metalllösungen haben folgendes molares Verhältnis (ausgenommen mit $\text{M} = \text{Bi}$ und Si): $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}/\text{CA}/\text{M} = 20/4/1,5/0,4$ mit 20,0 μL konz. HNO_3 pro mmol M ($c(\text{M}) = 529 \text{ mmol/L}$). Alle Lösungen müssen vor jeder Synthese frisch angesetzt werden, weil sie in Abhängigkeit der gelösten Metallvorstufe nach einigen Stunden bis einigen Tagen gelieren oder sich ein Niederschlag bildet.

Die synthetisierten Proben werden in dieser Arbeit nach der angesetzten Soll-Zusammensetzung benannt. Proben, welche nur eine Metallkomponente A enthalten, werden als A_{100}O_x bezeichnet, Proben mit zwei Metallkomponenten A und B als $\text{A}_a\text{B}_b\text{O}_x$ und Proben mit drei Komponenten A, B und C als $\text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c\text{O}_x$ etc., die Indizes a, b, c stehen dabei für die prozentualen molaren Anteile der Komponenten A, B, C und ergeben in der Summe immer 100 mol% ($a + b + c + \dots = 100$). Alle synthetisierten Proben enthalten ein mit „x“ indiziertes „O“ (O_x). Dies bedeutet, dass die Probe aufgrund der Kalzinierung in Luftatmosphäre eine oder mehrere (misch-)oxidische Komponente enthalten kann, bei welcher der genaue Sauerstoffgehalt, z. B. aufgrund sich ändernden Oxidationsstufen einzelner Komponenten durch Redoxvorgänge während der Synthese, nicht bekannt ist. Die Nomenklatur bezieht sich demnach nur auf die eingesetzten Mengen der Metallvorstufen für die Erzeugung (misch-)oxidischer Materialien und gibt keinerlei Aussage über die Phasenzusammensetzung der Produkte oder über die tatsächlich enthaltenen Mengen der Metallkomponenten im Produkt. Während der Synthese können sich flüchtige Komponenten bilden und somit kann die tatsächliche Zusammensetzung von den Soll-Werten abweichen. Eine Ausnahme von der generell gültigen Nomenklatur sind Fälle, in denen oxidische Basismaterialien, bestehend aus zwei Komponenten A und B, mit einer dritten Komponente C dotiert werden und in denen die Komponenten A und B im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen eingesetzt werden (z. B. 2/1). Ist das molare Verhältnis der Basiskomponenten $\text{A/B} = a/b$, der Dotiergrad von C = c mol% und die Summe aus $a + b + c = 100$, dann ist der molare Gesamtanteil von $\text{A} + \text{B} = 100 - c$. Diese Proben werden als $(\text{A}_a\text{B}_b)_{100-c}\text{C}_c\text{O}_x$ bezeichnet. Für das Screening wurde die Volumenänderung beim Lösen der Metallvorstufen vernachlässigt, d. h. die Angaben der molaren Verhältnisse der Proben stellen die Soll-Zusammensetzungen dar und können von den eigentlichen Gehalten abweichen.

2.2 Ergebnisse der Aktivitätsmessungen

2.2.1 Erste Katalysatorgeneration

2.2.1.1 Screening

Bei den Aktivitätsmessungen wäre durch das gewählte Massenverhältnis von Katalysator zu Ruß im Idealfall ein Massenverlust von 20 Gew% durch die Oxidation von Ruß zu CO₂ zu erwarten. Bedingt durch die Probenvorbereitung für die Aktivitätsmessungen (manuelle Einwaage von Katalysator und Ruß sowie die Homogenisierung mit einem Spatel in Rollrandgläsern) und durch die Auswertung (Bestimmung der Anfangs- und der Endtemperatur) kann es zu Abweichungen vom gewünschten Massenverhältnis von 4/1 kommen. Der Toleranzrahmen für den Gewichtsverlust bei den Aktivitätsmessungen wurde in dieser Arbeit auf 18-22 Gew% empirisch festgelegt. Liegt demnach der Massenverlust bei einer Aktivitätsmessung in diesem Bereich, kann davon ausgegangen werden, dass die Gewichtsabnahme von der Oxidation des Rußes herrührt. Sollte der Massenverlust unterhalb von 18 Gew% liegen, war entweder die Rußoxidation unvollständig oder es lag ein erhöhtes Katalysator/Ruß-Verhältnis vor, z. B. durch falsche Einwaagen oder Inhomogenität des Katalysator/Ruß-Gemisches. Bei Massenabnahmen von über 22 Gew% kann davon ausgegangen werden, dass entweder der Rußgehalt im Gemisch zu hoch war oder dass die Probe eine flüchtige Komponente enthält. Als Modellruß wurde bei allen TGA/DSC-Messungen, falls nicht anders angegeben, *Printex*[®] 90 verwendet. Die Modellruße *Printex*[®] U und *Printex*[®] 90 werden im Folgenden mit „PU“- bzw. „P90“-Ruß abgekürzt. Als Kontaktart wurde der lose Kontakt vorgegeben, d. h. Probe und Modellruß wurden physikalisch in einem Rollrandglas mit einem Spatel möglichst homogen vermischt. Die TGA/DSC-Messung unter dynamischen Bedingungen können auch als TPO bezeichnet werden. In Bezug auf die Oxidation von Ruß werden im Folgenden die Begriffe „TPO“- , „TGA/DSC“- und „Aktivitätsmessungen“ synonym verwendet. Falls TGA/DSC-Messungen nicht für die Rußoxidation verwendet oder die katalytischen Aktivitätsmessungen nicht mittels TGA/DSC durchgeführt worden sind, wird dies explizit angegeben. Die beiden Begriffe „T₅₀-Wert“ und „Aktivität“ werden hier synonym verwendet, d. h. beispielsweise eine „Aktivität von 550 °C“ bedeutet in diesem Kontext, dass die vermessene Probe einen T₅₀-Wert von 550 °C aufweist, „steigende Aktivität“ bezieht sich demnach auf sinkende T₅₀-Werte bzw. „sinkende Aktivität“ auf steigende T₅₀-Werte.

Für die erste Katalysatorgeneration wurden zwei Ansätze gewählt. Beim ersten Ansatz wurden die oxidischen Basismaterialien FeO_x, ZrO_x und Fe_aZr_bO_x (in molaren a/b-Verhältnissen von 2/1, 1/1 und 1/2) dotiert. Die allgemeinen Zusammensetzungen der 140 zu synthetisierenden Verbindungen sind Fe_{100-d}D_dO_x, Zr_{100-d}D_dO_x, (Fe₂Zr₁)_{100-d}D_dO_x, (Fe₁Zr₁)_{100-d}D_dO_x und (Fe₁Zr₂)_{100-d}D_dO_x, mit den Dotiergraden d = 3 mol% und 10 mol% und

den Dotierelementen D: Al, Si, Zn, Y, Nb, Mo, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, W und Bi. Die Basismaterialien sollten als Träger und das Dotiermaterial als Aktivkomponente dienen. Im zweiten Ansatz sollten 120 äquimolare Proben mit der allgemeinen Zusammensetzung $A_{50}B_{50}O_x$ (A und B entsprechen je einem der 16 gewählten Elemente, wobei immer $A \neq B$ gilt) synthetisiert werden.

Als Referenz für einen vollkommen unkatalysierten Rußabbrand wurde Seesand der Siebfraktion $< 100 \mu\text{m}$ verwendet. Eine Verdünnung des Modellrußes mit einem inaktiven Material ist besser mit den in dieser Arbeit durchgeführten Aktivitätsmessungen vergleichbar als reiner, unverdünnter Ruß. Bei einer Vermischung mit einem Inertmaterial ist der Kontakt zwischen den einzelnen Rußpartikeln untereinander viel geringer, somit kann die Oxidationsreaktion nicht zünden und die Reaktion läuft langsamer ab. Bei der Betrachtung der TGA/DSC-Kurven (vgl. Abb. 24) ist zu erkennen, dass der in der Probe enthaltene Ruß mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zur Maximaltemperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig oxidiert wird. Unter diesen Messbedingungen und der komplexen Gasmischung beginnt der thermische Rußabbrand bei ca. $570 \text{ }^\circ\text{C}$ und ist bei ca. $740 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen, der T_{50} -Wert liegt dabei bei $675 \text{ }^\circ\text{C}$.

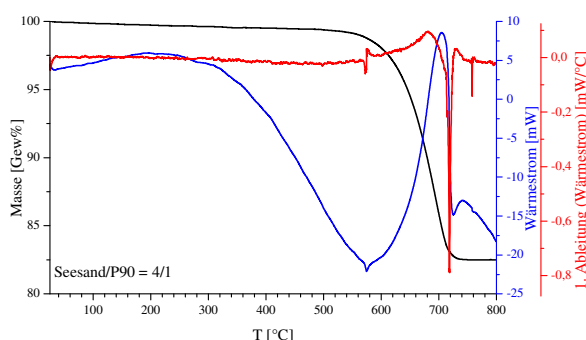


Abb. 24: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Sand/P90; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Seesand/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-800 $^\circ\text{C}$; Heizrate: $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der dotierten Fe-Zr-Oxide sind in Tab. 4 zusammengefasst und in Abb. 25 graphisch dargestellt. Bis auf $\text{Fe}_{90}\text{Bi}_{10}\text{O}_x$ und die Mo-haltigen Proben $\text{Fe}_{90}\text{Mo}_{10}\text{O}_x$, $(\text{Fe}_1\text{Zr}_1)_{90}\text{Mo}_{10}\text{O}_x$, $(\text{Fe}_2\text{Zr}_1)_{90}\text{Mo}_{10}\text{O}_x$, $(\text{Fe}_1\text{Zr}_2)_{90}\text{Mo}_{10}\text{O}_x$ liegen alle T_{50} -Werte über $640 \text{ }^\circ\text{C}$ und zeigen somit nur geringe bis keine katalytische Aktivität. Bei diesen hohen T_{50} -Werten kann davon ausgegangen werden, dass der Ruß rein thermisch abbrennt. Es fällt jedoch auf, dass die dotierten Zr-Oxide, mit Ausnahme von $\text{Zr}_{90}\text{Mo}_{10}\text{O}_x$ und $\text{Zr}_{90}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$, keine katalytische Aktivität aufweisen. Die T_{50} -Werte der restlichen Proben liegen alle im gleichen Temperaturbereich, d. h. es gibt kaum Unterschiede zwischen den Basis- und Dotierelementen. Nur mit Mo als Dotiermaterial sind deutliche Absenkungen im T_{50} -Wert, z. T. bis zu ca. $580 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\text{Fe}_{90}\text{Mo}_{10}\text{O}_x$, zu erkennen.

Tab. 4: T_{50} -Werte [°C] der dotierten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration; Basiselemente: Fe, Zr, Fe-Zr (2/1, 1/1, 1/2), Dotiergrad: 3 mol% und 10 mol%; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Basiselement	Fe		Fe ₂ Zr ₁		Fe ₁ Zr ₁		Fe ₁ Zr ₂		Zr	
Dotiergrad [mol%]	3	10	3	10	3	10	3	10	3	10
Dotierelement										
Al	652	660	652	669	648	658	668	670	699	700
Si	670	670	663	662	660	667	667	673	698	698
Zn	658	663	655	664	655	675	662	667	699	697
Y	655	655	649	664	657	664	667	673	700	699
Nb	665	672	671	670	668	680	673	677	701	699
Mo	656	578	636	596	651	591	659	600	699	668
Sb	669	670	663	668	661	674	674	679	701	699
La	652	649	667	662	651	671	670	677	700	700
Ce	653	644	662	656	649	645	662	659	697	677
Pr	652	651	657	670	646	665	667	677	699	698
Nd	658	666	647	661	656	670	662	671	700	699
Sm	654	657	662	671	649	665	663	676	700	699
W	671	661	667	672	660	675	673	686	700	699
Bi	658	639	677	660	649	650	666	672	695	688

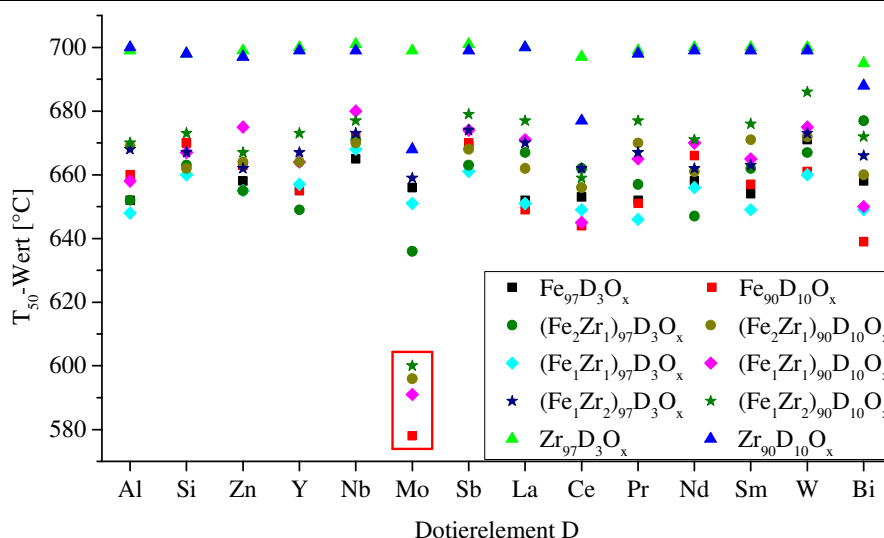


Abb. 25: Graphische Darstellung der T_{50} -Werte [°C] der dotierten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration; Basiselemente: Fe, Zr, Fe-Zr (2/1, 1/1, 1/2), Dotiergrad: 3 mol% und 10 mol%; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bei den Verbindungen der ersten Generation mit der allgemeinen Zusammensetzung $A_{50}B_{50}O_x$ zeigen hauptsächlich die Sb- und Mo-haltigen Proben katalytische Aktivität. Die T_{50} -Werte sind in Tab. 5 zusammengefasst und die 18 aktivsten (diese sind die aktivsten Proben aus der gesamten ersten Katalysatorgeneration) sind dabei gelb hervorgehoben. Die T_{50} -Werte sind bis zu 175 °C niedriger als bei reinem thermischen Abbund.

Tab. 5: T_{50} -Werte [°C] der Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration mit der allgemeinen Zusammensetzung $A_{50}B_{50}O_x$; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

A:B	Al	Si	Fe	Zn	Y	Zr	Nb	Mo	Sb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	W	Bi
Al		699	667	688	689	701	703	523	506	704	654	693	703	705	654	616
Si			672	687	699	700	701	517	533	690	661	657	689	693	665	655
Fe				675	688	664	687	570	663	658	645	682	690	696	649	617
Zn					690	690	690	536	632	685	667	642	683	686	674	642
Y						702	705	665	657	649	670	600	692	699	701	657
Zr							699	568	641	701	634	691	700	701	690	625
Nb								526	555	692	595	659	696	697	676	629
Mo									505	645	582	647	649	657	538	552
Sb										573	651	691	689	692	572	537
La											670	664	691	686	681	644
Ce												604	659	668	675	557
Pr													646	634	691	635
Nd														683	689	646
Sm															692	657
W																642
Bi																

Bei der Betrachtung der 20 aktivsten Proben aus der ersten Katalysatorgeneration (vgl. Tab. 6) fällt auf, dass bis auf $Bi_{50}Ce_{50}O_x$ (Rang 12) alle Proben Mo oder Sb enthalten und die aktivste Probe beide Elemente zu gleichen Anteilen beinhaltet. Mo-haltige Proben zeigen sehr hohe Massenverluste (oberhalb der durch den Rußabbrand bedingten 20 Gew%) ab einer Temperatur von ca. 720 °C, was auf eine Flüchtigkeit der Mo-Komponente schließen lässt. Diese Massenverluste der Mo-haltigen Proben werden in Kapitel 2.2.2.2 „Molybdänhaltige binäre Composition Spreads“ näher untersucht.

Tab. 6: T_{50} -Werte [°C] der 20 aktivsten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Rang	Probe	T_{50} [°C]	Rang	Probe	T_{50} [°C]
1	$Mo_{50}Sb_{50}O_x$	505	11	$Nb_{50}Sb_{50}O_x$	555
2	$Al_{50}Sb_{50}O_x$	506	12	$Bi_{50}Ce_{50}O_x$	557
3	$Mo_{50}Si_{50}O_x$	517	13	$Zr_{50}Mo_{50}O_x$	568
4	$Al_{50}Mo_{50}O_x$	523	14	$Fe_{50}Mo_{50}O_x$	569
5	$Nb_{50}Mo_{50}O_x$	526	15	$W_{50}Sb_{50}O_x$	572
6	$Sb_{50}Si_{50}O_x$	533	16	$Sb_{50}La_{50}O_x$	573
7	$Zn_{50}Mo_{50}O_x$	536	17	$Fe_{90}Mo_{10}O_x$	578
8	$Sb_{50}Bi_{50}O_x$	537	18	$Mo_{50}Ce_{50}O_x$	581
9	$Mo_{50}W_{50}O_x$	538	19	$(Fe_1Zr_1)_{90}Mo_{10}O_x$	591
10	$Mo_{50}Bi_{50}O_x$	552	20	$(Fe_2Zr_1)_{90}Mo_{10}O_x$	596

Die TGA- und DSC-Kurven (inklusive der 1. Ableitung der DSC-Kurven, um exo- und endotherme Peaks im Wärmestrom deutlicher erkennen zu können) der zwölf aktivsten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration sind in Abb. 26 graphisch dargestellt.

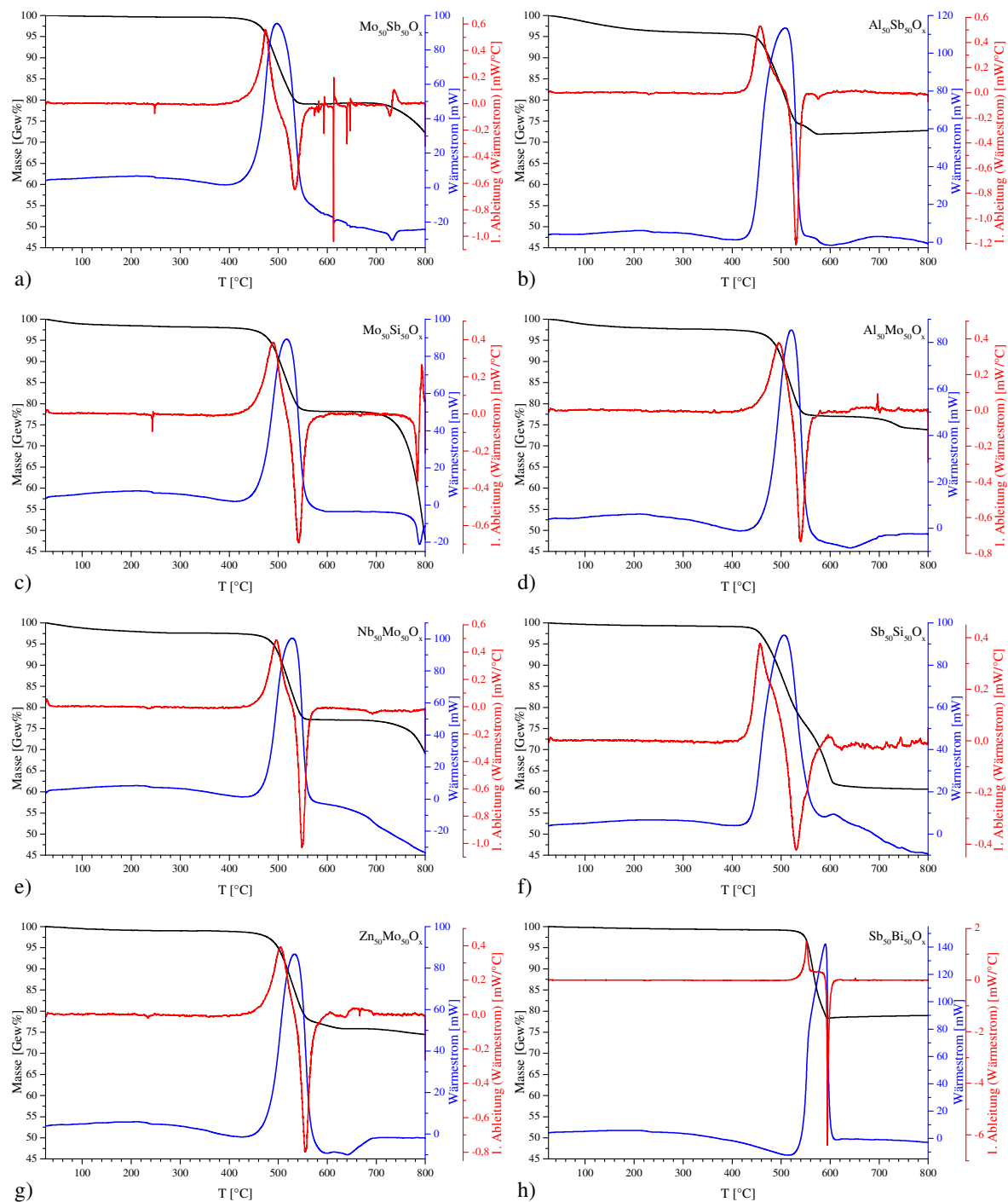


Abb. 26: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Aktivitätsmessungen von den zwölf aktivsten Proben aus der ersten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 $^{\circ}\text{C}$; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T : 25-800 $^{\circ}\text{C}$; Katalysator/Ru β = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

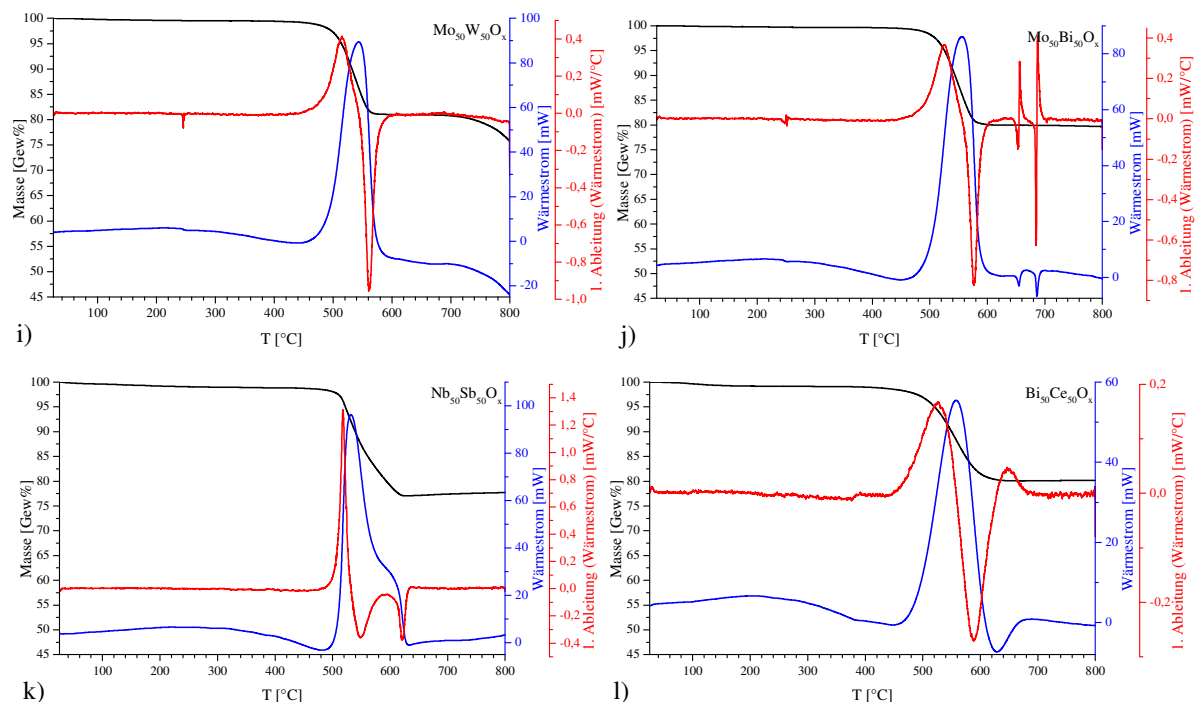


Abb. 26: (Fortsetzung): TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Aktivitätsmessungen von den zwölf aktivsten Proben aus der ersten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Die TGA-Kurven der Mo-haltigen Proben (vgl. Abb. 26 a), c)-e), g), i) und j)) zeigen während den Aktivitätsmessungen ähnliche Verläufe. Zwischen 25 °C und 150 °C ist ein geringer Massenverlust zu erkennen, welcher auf adsorbiertes H_2O zurückzuführen ist. Ab ca. 420 °C beginnt die katalytische Oxidation des Rußes, der stark exotherme Peak in der DSC-Kurve liegt hier im gleichen Temperaturbereich wie die Stufe des Massenverlustes. Bei einem Massenverlust von ca. 20 Gew% endet die Rußoxidation und die TGA-Kurven bleiben danach, abhängig von dem zweiten Element, nahezu konstant. Im Fall von $\text{Zn}_{50}\text{Mo}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26 g)) flacht die TGA-Kurve am Ende der Stufe leicht ab und im Wärmestromsignal ist ein weiterer exothermer Peak mit geringer Intensität zu erkennen. Diese Abflachung der TGA-Kurve und der daraus resultierende zweite exotherme Peak sind bereits literaturbekannt und können auf den Kontakt zwischen Katalysator und Ruß zurückgeführt werden.^[157] Besitzt der Katalysator in Bezug auf die eingesetzte Rußmenge eine relativ geringe Oberfläche, ist die direkte Kontaktfläche zwischen Katalysator und Ruß ebenfalls gering und die Rußpartikel neigen zur Agglomeration. Der erste exotherme Peak ist also auf die Rußmenge zurückzuführen, die in direktem Kontakt zur Katalysatoroberfläche steht, der zweite Peak entsteht durch Rußpartikel, die in geringerem Kontakt mit dem Katalysator stehen. Durch den geringeren Kontakt sinkt die Abbrandgeschwindigkeit daher ab.^[157] Aufgrund der hohen Heizrate kann der zweite Peak auch durch thermischen Abbrand verursacht werden. Ab ca. 720 °C nimmt die Masse wieder ab und diese Abnahme ist bis zur Endtemperatur von 800 °C nicht abgeschlossen. Im Fall von $\text{Mo}_{50}\text{Bi}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26 j)) ist der Massenverlust nach der

Rußoxidation noch sehr gering, während bei $\text{Mo}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26c)) die Gesamtmasse auf unter 50 Gew% fällt. Anhand der vorliegenden Messdaten können die flüchtigen Komponenten nicht identifiziert werden, hierzu müsste die TGA/DSC mit weiteren Analysemethoden gekoppelt werden, wie z. B. der Massenspektrometrie (MS) oder der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie). Es hat den Anschein, dass der Massenverlust zwar durch die Mo-Komponente verursacht wird, es jedoch abhängig vom zweiten Element zu unterschiedlichen Wechselwirkungen kommt, welche die flüchtige Mo-Komponente unterschiedlich stark stabilisieren bzw. destabilisieren. Die Identifizierung der flüchtigen Komponenten stand zu diesem Zeitpunkt nicht im Fokus der Arbeit und wurde deshalb nicht durchgeführt. In einigen DSC-Kurven sind diskrete endotherme Peaks mit geringer Intensität (im Vergleich zum exothermen Peak der Rußoxidation) zu erkennen. $\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26a)) hat zwischen 590 °C und 640 °C vier kleine endotherme Peaks und einen stärker ausgeprägten bei ca. 730 °C, $\text{Mo}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26c)) weist hingegen einen relativ intensiven endothermen Peak bei ca. 790 °C auf und in der DSC-Kurve von $\text{Mo}_{50}\text{Bi}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26j)) sind zwei scharfe Peaks bei 650 °C und 690 °C zu erkennen. Aufgrund der unterschiedlichen Lagen der genannten endothermen Peaks kann davon ausgegangen werden, dass diese nicht allein auf die Mo-Komponente in den einzelnen Systemen zurückzuführen sind. Im Fall von $\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ sind diese auch nicht durch das Vorliegen von Sb zu erklären, denn in den in Abb. 26 abgebildeten Kurven der restlichen Sb-haltigen Proben tauchen diese Peaks nicht auf. All diese diskreten endothermen Ereignisse können daher von chemischen Reaktionen hervorgerufen werden, wie z. B. Redoxvorgängen von Mo mit den anderen Kationen und/oder den Komponenten aus der Gasatmosphäre, die stark von dem zweiten Metallkation und der bzw. den bei der Kalzinierung gebildeten Phasen abhängen. Ohne die Kenntnis über die entstandenen Phasen während der Kalzinierung und weiterführenden Analysen der Produkte und der flüchtigen Phasen kann keine zuverlässige Aussage über die ablaufenden Prozesse getroffen werden. Zudem müsste untersucht werden, ob das Auftauchen dieser Peaks reproduzierbar ist.

Die Sb-haltigen Proben $\text{Al}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26b)) und $\text{Nb}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26k)) weisen wie $\text{Zn}_{50}\text{Mo}_{50}\text{O}_x$ eine Abflachung der Stufe in der TGA-Kurve während der Rußoxidation und die dazugehörigen zwei exothermen Peaks auf, was höchstwahrscheinlich ebenfalls auf den Kontakt zwischen Katalysator und Ruß zurückzuführen ist. Nach der eigentlichen Rußoxidation ist in allen TGA-Kurven der Sb-haltigen Proben (ausgenommen $\text{Sb}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$) ein leichter Anstieg der Masse zu verzeichnen. Dieser Anstieg könnte auf die partielle Oxidation von Sb_2O_3 zu Sb_2O_4 hinweisen, hierbei würde ein gewisser Anteil des vorhandenen Sb^{3+} zu Sb^{5+} oxidiert. Würde reines Sb_2O_3 diese Oxidation durchlaufen, wäre ein Massenanstieg von ca. 5,5 Gew% zu erkennen, durch das Vorliegen anderer Elemente in z. T. unbekannter Oxidationsstufe und Verbindungsklasse (Oxide, Hydroxide, Carbonate etc.) fällt dieser Anstieg in den verschiedenen Systemen prozentual unterschiedlich stark aus. Wie sich im

späteren Verlauf dieser Arbeit zeigen wird, bildet sich während der fünfstündigen Kalzinierung bei 400 °C in einigen Fällen durch Disproportionierung von Sb^{3+} elementares Sb (vgl. Kapitel 2.2.2.2.1 „Mo-Sb-O“). Der Anstieg der Masse könnte demnach auch durch die Oxidation von Sb^0 zu Sb_2O_3 bzw. Sb_2O_4 hervorgerufen werden. Im Fall von $\text{Sb}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ (Abb. 26f)) ist ebenfalls eine Abflachung der Stufe in der TGA-Kurve zu erkennen, diese beginnt allerdings erst bei einer Gesamtmasse von 77 Gew%, also bereits nachdem der Ruß abgebrannt ist. Diese flachere Stufe endet bei etwa 600 °C und die Gesamtmasse der Probe fällt dabei auf etwa 60 Gew%, d. h. der Gesamtmassenverlust liegt hier bei fast 40 Gew% und ist somit doppelt so hoch wie bei reiner Rußoxidation. Nach diesem hohen Massenverlust bleibt die Masse der Probe bis zur Endtemperatur von 800 °C annähernd konstant. Diese zusätzliche Massenabnahme von 20 Gew% lässt sich nur mit der Verflüchtigung einer Komponente erklären. Bei dem Vergleich der beiden Si-haltigen Proben $\text{Sb}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ fällt auf, dass während der beiden Messungen die Massenabnahme einen hohen Wert erreicht, welcher jedoch unterschiedlich stark ausfällt und die Temperaturen, bei denen dieser zusätzlich auftretende Massenverlust beginnt, unterscheiden sich ebenfalls um über 150 °C. Sollte sich in beiden Proben kein Mischoxid bilden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass in beiden Fällen SiO_2 entsteht, welches die flüchtigen Mo- bzw. Sb-Komponente thermisch nicht stabilisieren kann. Welche flüchtigen Verbindungen sich hier jedoch gebildet haben, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht und bleibt ungeklärt, weil es sich hier lediglich um ein Primärscreening handelt.

Die TGA-Kurve der einzigen Mo- und Sb-freien Probe $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ im Ranking (vgl. Abb. 26l)) weist keine besonderen Auffälligkeiten auf. Bis ca. 150 °C ist ein leichter Massenverlust aufgrund der Desorption von H_2O zu erkennen, die Stufe während der Rußoxidation zeigt keine Abflachungen und nach dieser Stufe bleibt die Masse des Systems bis zur Endtemperatur von 800 °C annähernd konstant. In der dazugehörigen DSC-Kurve ist bedingt durch die Rußoxidation ebenfalls nur ein stark exothermer Peak zu erkennen.

2.2.1.2 Stabilitätsmessungen

Um die Stabilität der Proben zu überprüfen, wurden Wiederholungs- bzw. Stabilitätsmessungen durchgeführt, welche in Tab. 7 zusammengefasst sind. Hierzu wurden die zwölf aktivsten Proben aus dem Screening der ersten Generation erneut synthetisiert und unter den gleichen Messbedingungen mittels TGA/DSC auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Die erneute Synthese diente zudem dazu, mögliche Fehler bei der Synthese oder Messung auszuschließen und gleichzeitig die Ergebnisse aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration zu validieren. Mit Beginn dieser Wiederholungsmessungen (Wdh. 1-Wdh. 4) wurde die Maximaltemperatur aller katalytischen Tests von 800 °C auf 700 °C herabgesetzt. Messungen bis 800 °C waren hier nicht mehr notwendig, denn die

T₅₀-Werte dieser zwölf Materialien sind aus dem Screening bekannt und die Rußoxidation sollte bis 700 °C abgeschlossen sein.

Tab. 7: T₅₀-Werte [°C] aus dem Screening und den Wiederholungsmessungen der zwölf aktivsten Proben der ersten Katalysatorgeneration; T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C (Screening), 25-700 °C (Wdh. 1-Wdh. 4); Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

		HT-Screening	Nach erneuter Synthese			
	Probe		Wdh. 1	Wdh. 2	Wdh. 3 ¹⁾	Wdh. 4 ¹⁾
1	Mo ₅₀ Sb ₅₀ O _x	505	501	496	617	489
2	Al ₅₀ Sb ₅₀ O _x	506	506	607	681	560
3	Mo ₅₀ Si ₅₀ O _x	517	513	503	594	493
4	Al ₅₀ Mo ₅₀ O _x	523	523	521	665	492
5	Nb ₅₀ Mo ₅₀ O _x	526	527	547	656	585
6	Sb ₅₀ Si ₅₀ O _x	533	532	keine Wdh.-Messung möglich		
7	Zn ₅₀ Mo ₅₀ O _x	536	533	543	601	518
8	Sb ₅₀ Bi ₅₀ O _x	537	571	608	607	518
9	Mo ₅₀ W ₅₀ O _x	538	539	540	646	486
10	Mo ₅₀ Bi ₅₀ O _x	552	552	keine Wdh.-Messung möglich		
11	Nb ₅₀ Sb ₅₀ O _x	555	555	617	645	631
12	Bi ₅₀ Ce ₅₀ O _x	557	552	554	665	545

¹⁾ Wdh. 3 ohne O₂, Flussrate: 30 mL/min, T₅₀-Werte beziehen sich auf die abgebrannte Rußteilmenge; Wdh. 4-Messungen mit den Proben nach Wdh. 3 durchgeführt, Rußgehalt < 20 Gew%.

Die ersten Wdh.-Messungen zeigen bei elf der zwölf Proben sehr gute Reproduzierbarkeit im Vergleich zum HT-Screening. Die Abweichungen der T₅₀-Werte liegen bei maximal 4 °C, was noch im Fehlerrahmen der Auswertung und der Probenvorbereitung liegt. Nur im Falle von Sb₅₀Bi₅₀O_x ist eine zu hohe Abweichung des T₅₀-Wertes von 44 °C zu erkennen. Ein Fehler bei der Synthese kann hier ausgeschlossen werden, denn alle Sb- und Bi-haltigen Proben wurden aus den jeweils gleichen Stammlösungen hergestellt. Ein Fehler beim Ansetzen der Präkursorlösungen hätte somit Auswirkungen auf alle Proben, die Sb oder Bi enthalten, und nicht nur auf Sb₅₀Bi₅₀O_x. Der Grund für die sehr hohe Abweichung liegt mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Homogenisierung des Probe/Ruß-Gemisches oder durch ungenügendes Mörsern der frischen Probe. Beides hätte einen schlechteren Probe/Ruß-Kontakt bzw. eine geringere Kontaktfläche zur Folge und somit auch einen Anstieg des T₅₀-Wertes. Eine falsche Einwaage bei der Probenvorbereitung für die Aktivitätsmessungen, d. h. ein falsches Probe/Ruß-Verhältnis, kann auch ausgeschlossen werden, weil der Massenverlust wie bei allen Messungen bei ca. 20 Gew% liegt. Nur Sb₅₀Si₅₀O_x zeigt wie bereits im Screening einen sehr hohen Massenverlust von 36 Gew%. Für die zweiten Wdh.-Messungen wurden die Proben vor dem Berußen nicht erneut gemörsert. Somit können auch eventuelle Sintereffekte und die damit verbundene Abnahme der Katalysatoroberfläche der Pulverproben für Aktivitätsabnahmen verantwortlich sein.

Wie Tab. 7 entnommen werden kann, wurden nur zehn der zwölf Proben erneut im Massenverhältnis von Katalysator zu Ruß von 4/1 berußen und der zweiten Wdh.-Messung

unterzogen. Die Proben weisen unterschiedliche Stabilitäten auf, davon hängt die Anzahl der Wdh.-Möglichkeiten ab. Die beiden Proben $\text{Sb}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{50}\text{Bi}_{50}\text{O}_x$ sind thermisch instabil und konnten für eine zweite Messung nicht wieder berußt werden, weil der Tiegelinhalt nach der ersten Messung mit einer erstarrten Schmelze vergleichbar war bzw. der Tiegel fast keine Probe mehr enthielt. Im Falle von $\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ war die Probe teilweise mit dem Tiegel zusammengesintert, es war aber noch genug Probenmaterial für weitere Messungen vorhanden. Die Proben $\text{Al}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$, $\text{Sb}_{50}\text{Bi}_{50}\text{O}_x$ und $\text{Nb}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ zeigen hohe Verluste in ihrer katalytischen Aktivität, was sich in den T_{50} -Werten von über 600 °C zeigt. Es kann prinzipiell verschiedene Gründe für die Abnahme der Aktivität geben, wie z. B. Sintereffekte der Proben, was eine Abnahme der aktiven Oberfläche zur Folge hat, oder Bildung inaktiver Verbindungen durch irreversible Phasenübergänge oder Festkörperreaktionen. Der Grund für die Aktivitätsabnahme wurde jedoch nicht weiter untersucht. Diese thermischen Effekte auf die Proben konnten am Anfang der Arbeit noch auftreten, weil die Maximaltemperatur bei den Messungen bei 800 °C (im Screening) bzw. 700 °C (bei Wdh.-Messungen) lag, aber die Proben nur bei 400 °C kalziniert wurden, was dazu führen kann, dass sich die Materialien über 400 °C in ihren Eigenschaften verändern.

Für die dritte Wdh.-Messung wurden die Proben nach der zweiten Messung erneut ungemörsert und im Massenverhältnis von 4/1 berußt. Die Messungen selbst wurden unter Ausschluss von O_2 durchgeführt mit einer Gesamtflussrate von 30 mL/min, einer Gasatmosphäre aus 580 ppm CO, 415 ppm NO, 80 ppm SO_2 , 80 ppm Propan in N_2 in einem Temperaturbereich von 25-700 °C und einer Heizrate von 10 °C/min. Diese Zusammensetzung ergibt sich daraus, dass das Gasgemisch für diese Messungen nicht mit syn. Luft verdünnt wurde. Durch die Abwesenheit von O_2 in der Gasatmosphäre fallen die T_{50} -Werte sehr hoch und die Massenverluste sehr gering aus. Die Oxidation des Rußes kann bei Sauerstoffausschluss nur durch den in der Probe enthaltenen Gittersauerstoff ablaufen und die katalytische Aktivität ist sehr stark von der OSC der einzelnen Probe abhängig. Dies bedeutet, dass Proben mit einer hohen OSC auch höhere Aktivitäten unter O_2 -Ausschluss aufweisen. In der vierten Wdh.-Messung wurde das übriggebliebene Katalysator/Ruß-Gemisch aus Wdh. 3 wieder unter der O_2 -haltigen Atmosphäre und den Bedingungen aus Wdh. 1 und 2 vermessen. Zu beachten ist, dass sich in der zu vermessenen Probe (Katalysator und Ruß) aufgrund der partiellen Oxidation in Wdh. 3 weniger Ruß befindet, das Massenverhältnis also größer als 4/1 ist. Die Ergebnisse aus Wdh. 1 und 2 sind deshalb nur bedingt mit den aus Wdh. 3 und 4 vergleichbar. Diese vier Wiederholungsmessungen sollen anhand von $\text{Mo}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ erläutert werden, das in den beiden ersten Messungen hohe Aktivitäten aufweist (vgl. Abb. 27).

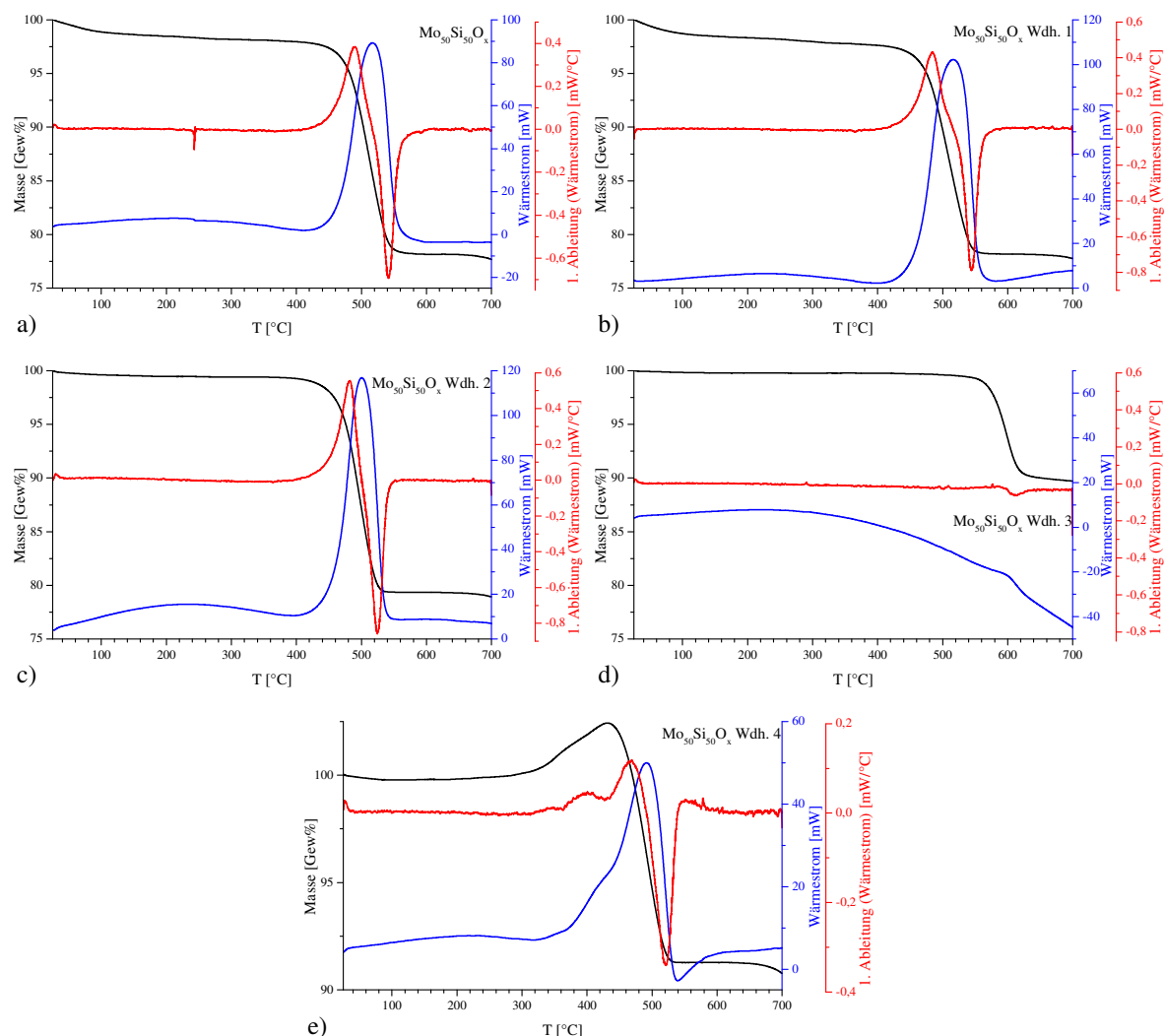


Abb. 27: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Wiederholungsmessungen am Beispiel von $\text{Mo}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ aus der ersten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 $^{\circ}\text{C}$; t_{kalz} : 5 h; Screening (a), Wdh. 1 (b), Wdh. 2 (c), Wdh. 3 (d) und Wdh. 4 (e); Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 (Wdh. 1, 2 und 4), 580 ppm CO , 415 ppm NO , 80 ppm SO_2 , 80 ppm Propan in N_2 (Wdh. 3); Flussrate: 50 mL/min (Wdh. 1, 2 und 4), 30 mL/min (Wdh. 3); Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g] (Wdh. 1-3), > 4/1 (tatsächliches Verhältnis unbekannt; Wdh. 4); T : 25-700 $^{\circ}\text{C}$; Heizrate: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Die erste und zweite Wdh.-Messung zeigen die gleichen Verläufe der TGA- und DSC-Kurven wie im Screening, mit dem Unterschied der Endtemperatur von 700 $^{\circ}\text{C}$ anstatt 800 $^{\circ}\text{C}$. Somit erfährt die Probe keinen zusätzlichen Massenverlust, welcher im Screening erst über 700 $^{\circ}\text{C}$ beginnt. In der zweiten Wdh.-Messung ist eine geringe Steigerung der Aktivität zu verzeichnen, denn der T_{50} -Wert sinkt um 10 $^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zur ersten Wdh.-Messung. Bei der dritten Messung ist ebenfalls nur eine Stufe zu erkennen, diese beginnt bei etwa 550 $^{\circ}\text{C}$ und endet bei 640 $^{\circ}\text{C}$, der Massenverlust bei dieser Stufe beläuft sich auf etwa 10 Gew%. Wird eine Oxidation des Rußes zu CO_2 bzw. CO , in Anbetracht des Sauerstoffausschlusses, für diese Massenabnahme vorausgesetzt, so kann diese nur ablaufen, wenn der zur Oxidation notwendige Sauerstoff direkt aus dem Kristallgitter des Katalysators stammt. Der Abbrand endet, sobald der Katalysator keinen Sauerstoff mehr zur Oxidation bereitstellen kann. Dies

kann durch die Diffusionshemmung der O^{2-} -Ionen aus der Bulkphase an die Katalysatoroberfläche geschehen, oder z. B. durch eine Phasenumwandlung aufgrund des Sauerstoffmangels und der daraus folgenden partiellen Reduktion der Kationen. Eine Reoxidation des Katalysators kann in diesem Fall nicht ablaufen, weil kein O_2 aus der Atmosphäre nachgeliefert wird und als O^{2-} wieder im Kristallgitter eingebaut werden kann. In diesem Fall wäre der Gesamtmassenverlust eine Kombination aus oxidiertem Ruß und dem Sauerstoffverlust aus dem Kristallgitter des Katalysators. Eine rein thermische Oxidation des Rußes kann wegen des mangelnden Sauerstoffs ebenfalls nicht ablaufen. Ein weiterer möglicher Erklärungsansatz für diese Stufe wäre das Vorliegen von leicht flüchtigen Rußkomponenten, die bei der gegebenen Temperatur sublimieren. Bei der Betrachtung der TGA-Kurve der 4. Wdh.-Messung wird jedoch sofort der Anstieg der Masse um ca. 2 Gew% ersichtlich, bezogen auf die Anfangsmasse der vierten Messung (die absolute Anfangsmasse der vierten Messung entspricht der Endmasse der dritten Messung), was auf die Aufnahme von Sauerstoff und eine Reoxidation des Katalysators schließen lässt. Dieser Anstieg erreicht sein Maximum bei ca. 430 °C und danach fällt die Gesamtmasse auf etwa 92 Gew%, d. h. der Gesamtmassenverlust dieser vierten Messung liegt bei 8 Gew%.

Die T_{50} -Werte der vierten Wiederholungsmessung weichen alle von den Werten der zweiten Messung ab, sie sind sogar teilweise viel tiefer, nur $Nb_{50}Mo_{50}O_x$ und $Nb_{50}Sb_{50}O_x$ zeigen schlechtere Werte. Die geringeren T_{50} -Werte aus der vierten Messung im Vergleich zu der zweiten liegen an dem geringeren Rußanteil. Aufgrund der partiellen Reduktion der Kationen aus der dritten Wdh.-Messung können die T_{50} -Werte der vierten Wdh.-Messungen nicht direkt mit denen der ersten und zweiten verglichen werden.

2.2.2 Zweite Katalysatorgeneration

Nach der Identifizierung von aktiven Materialien im Screening der ersten Generation, den sogenannten „Hits“, ist ein Composition Spread, d. h. eine diskrete Gradientenbibliothek mit Variation der molaren Zusammensetzung dieser Proben, der nächste Schritt, um die Zusammensetzung zu finden, bei welcher die katalytische Aktivität bezüglich der Rußoxidation am höchsten ist. Aufbauend auf den Ergebnissen der Stabilitätstests wurden in Absprache mit der TIAG vier Systeme ausgewählt, mit denen weitergearbeitet werden sollte. Mit den oxidischen Systemen Al-Sb-O, Bi-Sb-O, Si-Sb-O und Bi-Ce-O sollten binäre Composition Spreads synthetisiert und auf katalytische Aktivität untersucht werden. Die molare Zusammensetzungen der Metallkomponenten wurden immer in 5 mol%-Schritten von 0 mol% bis 100 mol% variiert, so dass in jedem der vier Systeme 21 verschiedene Zusammensetzungen ($Al_{100-y}Sb_yO_x$, $Bi_{100-y}Sb_yO_x$, $Si_{100-y}Sb_yO_x$, $Bi_{100-y}Ce_yO_x$) synthetisiert wurden. Abzüglich der mehrfach hergestellten Proben (2 x $Bi_{100}O_x$ und 3 x $Sb_{100}O_x$) enthält diese Messreihe insgesamt 81 verschiedene Proben. Diese Systeme enthalten alle jeweils drei Elemente (zwei Metallkomponenten und Sauerstoff) und zählen somit zu ternären Systemen.

Aufgrund der Tatsache, dass nur die Zusammensetzung der beiden Metallkomponenten variiert wird und der Sauerstoffgehalt daraus automatisch resultiert, können sie auch als quasi-binäre Systeme bezeichnet werden. Aus Gründen der Vereinfachung werden diese im Folgenden nur noch als „binäre“ bzw. „ternäre“ Systeme bezeichnet, wenn die entsprechenden Materialien drei Metallkomponenten (A-B-C-O) enthalten. Alle Proben wurden analog zur ersten Generation 5 h bei einer Temperatur von 400 °C kalziniert. Die Aktivitätsmessungen wurden alle in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 700 °C durchgeführt. Trotz der hohen katalytischen Aktivität von vielen Mo-haltigen Proben, wurden diese wegen einer möglichen Flüchtigkeit der Mo-Komponente seitens der *TIAG* nicht mehr als interessant für eine kommerzielle Nutzung eingestuft. Der Grund des Massenverlustes wurde untersucht, um sicherzugehen, dass dieser nur von der Mo-Komponente abhängig ist. Hierzu wurden die beiden aktivsten Mo-haltigen binären oxidischen Systeme Mo-Sb-O und Mo-Si-O in 25 mol%-Schritten, d. h. fünf unterschiedliche Zusammensetzungen pro System ($\text{Mo}_{100-y}\text{Sb}_y\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{100-y}\text{Si}_y\text{O}_x$; $y = 0, 25, 50, 75, 100$ mol%) synthetisiert und charakterisiert. Abzüglich der doppelt hergestellten Mo_{100} -Probe beläuft sich der Umfang der untersuchten Materialien auf neun unterschiedliche Proben.

2.2.2.1 Molybdänfreie binäre Composition Spreads

2.2.2.1.1 Al-Sb-O

Die T_{50} -Werte aus den Aktivitätsmessungen und die dazugehörigen Massenverluste dieses Composition Spreads sind graphisch in Abb. 28 zusammengefasst (die exakten Zahlenwerte befinden sich in Kapitel 7.4 „*Ergebnisse der Aktivitätsmessungen*“, Tab. 62). Das oxidische System Al-Sb-O weist bei einem Sb-Gehalt von 0 mol% bis 15 mol%, also $\text{Al}_{100}\text{O}_x$ bis $\text{Al}_{85}\text{Sb}_{15}\text{O}_x$, keine katalytische Aktivität auf. Die T_{50} -Werte und die Massenverluste von inaktiven Proben sind daher nicht in Abb. 28 dargestellt. Bei diesen Messungen erfolgt der Rußabbrand rein thermisch und bei der hohen Heizrate von 10 °C/min wird der Ruß bis zur Endtemperatur von 700 °C nicht vollständig oxidiert, somit kann auch kein genauer T_{50} -Wert ermittelt werden. Bei diesen Messungen liegen die Massenverluste deutlich unter den 15 Gew% und die anhand der TGA-Kurven bestimmten T_{50} -Werte dementsprechend bei ca. 700 °C. Erst ab einem Sb-Gehalt von 20 mol% steigt die Aktivität langsam an und bei 30 mol% Sb-Gehalt wird das binäre oxidische System sehr aktiv, die T_{50} -Werte liegen bis zur Zusammensetzung $\text{Al}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ alle konstant im Bereich von 503 °C bis 513 °C. Mit höherem Sb-Anteil steigen auch die T_{50} -Werte stetig bis zur reinen Sb-Probe ($\text{Sb}_{100}\text{O}_x$) auf einen T_{50} -Wert von 552 °C an. Bei der Betrachtung der Massenverluste in Abhängigkeit des Sb-Gehaltes in Abb. 28 fällt deutlich auf, dass mit steigendem Sb-Gehalt auch der Massenverlust stark ansteigt. Bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ liegen diese

noch im Toleranzrahmen von 18-22 Gew%. Danach steigt der Massenverlust jedoch stetig und signifikant bis zum Maximum von ca. 43 Gew% bei der reinen Sb-Probe an.

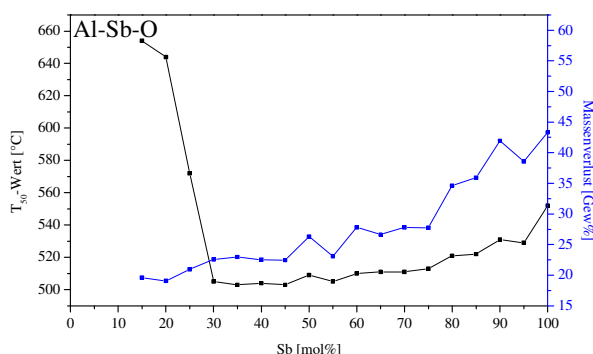


Abb. 28: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (-■-: T_{50} -Werte [°C]; -■-: Massenverlust [Gew%]) im binären Composition Spread Al-Sb-O; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Der hohe Massenverlust weist eine starke Abhängigkeit vom Sb-Anteil der Probe auf, was darauf schließen lässt, dass sich eine flüchtige Sb-haltige Komponente während der Synthese oder während der Messung gebildet hat. Es hat den Anschein, dass sich diese zumindest im Al-reichen Bereich nicht bzw. nur in geringen Mengen ausbildet oder durch die Anwesenheit von Al stabilisiert wird, z. B. durch Bildung einer temperaturstabileren Phase über eine Festkörperreaktion. Mit steigendem Sb-Gehalt der Probe reicht das vorhandene Al nicht mehr aus, um die Sb-Phase zu stabilisieren. In diesem System ist das Al-Sb-Mischoxid AlSbO_4 (ICSD# 108961) bekannt, es kristallisiert im Rutil-Strukturtyp und kann z. B. durch eine Festkörperreaktion zwischen Al_2O_3 und Sb_2O_3 bzw. Sb_2O_4 gebildet werden. Dieses Mischoxid bildet sich bei 700 °C aus den genannten Oxiden und zersetzt sich erst bei Temperaturen von über 1200 °C.^[307;308] Um die Ergebnisse aus diesem Composition Spread ohne weitere Charakterisierung interpretieren zu können, müssen einige Ergebnisse der dritten Generation herangezogen werden. An dieser Stelle kann gesagt werden, dass sich AlSbO_4 zu einem gewissen Anteil während der Kalzinierung bei 800 °C im Al-Sb-(M)-O-System ausbildet. Bei einem Sb-Anteil von 5 mol% bis ca. 50 mol% könnte sich AlSbO_4 bilden. In Abb. 29 sind die TGA/DSC-Kurven des Rußabbrandes von $\text{Al}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$ (a), $\text{Al}_{40}\text{Sb}_{60}\text{O}_x$ (b), $\text{Al}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ (c), $\text{Al}_{20}\text{Sb}_{80}\text{O}_x$ (d), $\text{Al}_{15}\text{Sb}_{85}\text{O}_x$ (e), $\text{Al}_{10}\text{Sb}_{90}\text{O}_x$ (f), $\text{Al}_5\text{Sb}_{95}\text{O}_x$ (g) und $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ (h) dargestellt. An den TGA-Kurven ist deutlich zu erkennen, dass die Massenabnahmen ab einem Sb-Gehalt von 60 mol% zweistufig ablaufen, während $\text{Al}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$ nur eine Stufe aufweist. $\text{Al}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$ (Abb. 29 a)) zeigt bis ca. 200 °C bedingt durch die Desorption von Wasser einen Massenverlust von etwa 8 Gew%, nach einem relativ konstanten Bereich über 220 °C beginnt der Rußabbrand und die Probe verliert weitere 22 Gew%. Damit ist sie als stabil einzustufen und dient in Abb. 29 als Referenz. Nach dieser Stufe steigt die Masse wieder leicht an bis zur Endtemperatur von 700 °C. Bei den restlichen Proben ist der anfängliche Massenverlust deutlich geringer ausgeprägt und nach dem Massenverlust durch die Rußoxidation kann eine weitere stark ausgeprägte Stufe beobachtet werden. In den DSC-

Kurven ist zudem noch in Abhängigkeit des Sb-Gehaltes zwischen 590 °C und 630 °C ein weiterer exothermer Peak zu erkennen. Dieser taucht auf, sobald der Massenverlust abgeschlossen ist. Die Massenverluste von Sb-Oxiden wurden bereits von Cody *et al.* mittels TGA/DSC-Messungen untersucht.^[309]

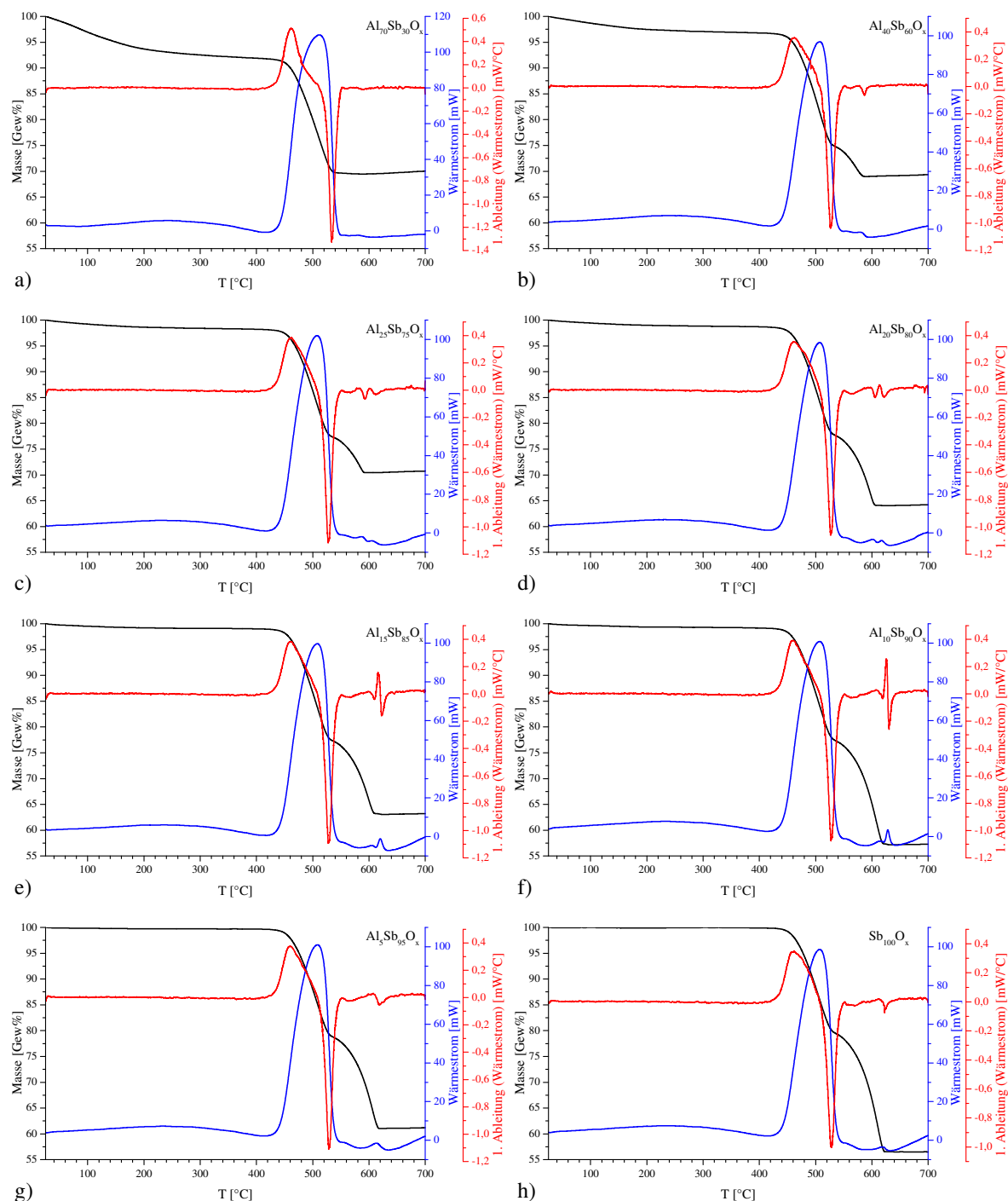


Abb. 29: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{Al}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$ (a), $\text{Al}_{40}\text{Sb}_{60}\text{O}_x$ (b), $\text{Al}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ (c), $\text{Al}_{20}\text{Sb}_{80}\text{O}_x$ (d), $\text{Al}_{15}\text{Sb}_{85}\text{O}_x$ (e), $\text{Al}_{10}\text{Sb}_{90}\text{O}_x$ (f), $\text{Al}_5\text{Sb}_{95}\text{O}_x$ (g) und $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ (h); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.

Die beobachteten Massenverluste können auf die Sublimation von Sb_2O_3 zurückgeführt werden. In der Arbeit von Cody *et al.* wurden u. a. die beiden Sb_2O_3 -Modifikationen Sénarmontit (kubische Modifikation) und Valentinit (orthorhombische Modifikation) sowohl unter N_2 - als auch Luftatmosphäre mit einer Heizrate von $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ vermessen (mit 8 % liegt der O_2 -Anteil in der vorliegenden Arbeit zwischen N_2 und syn. Luft). Wird die Sénarmontit-Modifikation in Luftatmosphäre erhitzt, so laufen Sublimation von Sb_2O_3 und Oxidation zu Sb_2O_4 gleichzeitig in einem Temperaturbereich von $500\text{ }^\circ\text{C}$ bis $660\text{ }^\circ\text{C}$ ab. Zwischen $660\text{ }^\circ\text{C}$ und $935\text{ }^\circ\text{C}$ ist keine Änderung der Masse zu beobachten, der Nettomassenverlust liegt bei 21 Gew% und als Endprodukt entsteht Cervantit ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$). Wird die Messung in N_2 -Atmosphäre durchgeführt, können zwei Stufen bei dem Massenverlust beobachtet werden. Im ersten Schritt sublimiert Sénarmontit und im zweiten kann eine Verdampfung der Schmelze beobachtet werden. Die Valentinit-Modifikation zeigt hingegen in Luftatmosphäre bis $780\text{ }^\circ\text{C}$ eine Massenzunahme von 1 Gew%, welche in zwei Stufen abläuft, und bis $935\text{ }^\circ\text{C}$ ist keine weitere Massenänderung zu verzeichnen. Als Endprodukt entsteht auch in diesem Fall $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$.^[309] Unter N_2 -Atmosphäre verhält sich Valentinit analog zu Sénarmontit, d. h. bei der Verflüchtigung können ebenfalls zwei Stufen beobachtet werden. Die erste wird durch die Sublimation von Valentinit verursacht und die zweite durch das Verdampfen der Schmelze.^[309] Diese Ergebnisse bestätigen die beobachteten Massenverluste im Al-Sb-O-System im Temperaturbereich von $500\text{ }^\circ\text{C}$ bis $625\text{ }^\circ\text{C}$. Der beobachtete Massenverlust bei $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ von ca. 43 Gew% ergibt sich demnach aus dem Rußabbrand (ca. 20 Gew%) und der Sublimation von Sb_2O_3 bzw. der Oxidation zu Sb_2O_4 (ca. 23 Gew%). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und der Studie von Cody *et al.* widersprechen somit der Arbeit von Agrawal *et al.*, welche besagt, dass Sb_2O_3 in Luftatmosphäre durch eine zweistufige partielle Oxidation zu Sb_2O_4 ab $510\text{ }^\circ\text{C}$ an Masse gewinnt und unter Inertatmosphäre (sowohl in N_2 als auch in Ar) nur eine Phasenumwandlung von Sénarmontit zu Valentinit abläuft.^[310]

2.2.2.1.2 Bi-Sb-O

Die T_{50} -Werte aus den Aktivitätsmessungen und die dazugehörigen Massenverluste dieses Composition Spreads sind graphisch in Abb. 30 zusammengefasst (die exakten Zahlenwerte befinden sich in Kapitel 7.4 „Ergebnisse der Aktivitätsmessungen“, Tab. 62). Im binären System Bi-Sb-O liegen die Massenverluste aller Zusammensetzungen bis inklusive einem Sb-Anteil von 90 mol% bei 18-22 Gew%, nur der Massenverlust von $\text{Bi}_{65}\text{Sb}_{35}\text{O}_x$ fällt mit fast 24 Gew% aus dem Fehlerrahmen, was wahrscheinlich auf ein kleineres Katalysator/Ruß-Verhältnis als 4/1 zurückzuführen ist (z. B. durch unzureichende Homogenisierung des Katalysator/Ruß-Gemisches bei der Probenvorbereitung). Erst bei einem Sb-Gehalt von 95 mol% steigt der Massenverlust auf 28 Gew% und bei der $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ liegt dieser bei ca.

43 Gew%. Diese Werte sind zwar zu hoch, aber der Anstieg der Massenverlustwerte bei höheren Sb-Anteilen ist im System Bi-Sb-O deutlich geringer ausgeprägt als bei Al-Sb-O.

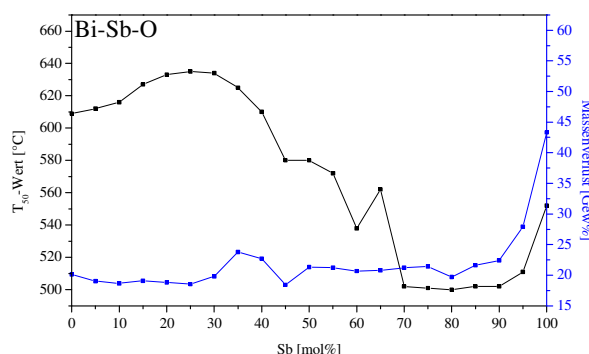


Abb. 30: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (-■-: T₅₀-Werte [°C]; -■-: Massenverlust [Gew%]) im binären Composition Spread Bi-Sb-O; T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bei einem Vergleich der Massenverluste beider Systeme untereinander muss beachtet werden, dass diese auf die eingewogene Gesamtmasse normiert sind und immer relativ dazu in Gew% angegeben werden. Treten in beiden Systemen die gleichen Änderungen in der Masse auf, welche auf die Sb-Komponente zurückzuführen sind, so werden diese sich aufgrund der unterschiedlichen Massen von Al und Bi bzw. deren Oxide (v. a. im Sb-armen Bereich) unterschiedlich relativ auf die Gesamtmasse auswirken. Wird eine flüchtige Sb-Komponente in Betracht gezogen, so ist es denkbar, dass diese durch Bi entweder stabilisiert oder ihre Bildung stark gehemmt wird. Bei der Betrachtung der Abbrandtemperaturen in Abb. 30 wird ersichtlich, dass die reine Bi-Probe (Bi₁₀₀O_x) mit einem T₅₀-Wert von 609 °C bereits eine geringe Grundaktivität besitzt. Diese Aktivität sinkt zunächst mit zunehmendem Sb-Gehalt der Probe. Die geringsten Aktivitäten sind bei einem Sb-Gehalt von 20 mol% bis 30 mol% zu beobachten. Die T₅₀-Werte sind hier fast identisch und liegen bei ca. 635 °C. Die Aktivität steigt wieder an, je geringer der Bi-Gehalt wird. Es werden T₅₀-Werte von ca. 540 °C erreicht. Im Zusammensetzungsbereich von Bi₃₀Sb₇₀O_x bis Bi₁₀Sb₉₀O_x gibt es eine signifikante Erhöhung der katalytischen Aktivität mit einer T₅₀-Erniedrigung von weiteren 40 °C. Die Werte liegen in diesem Zusammensetzungsbereich sehr konstant bei etwa 500 °C. Die Probe mit dem geringsten Bi-Gehalt in diesem binären Composition Spread (Bi₅Sb₉₅O_x) zeigt einen sehr geringen Abfall der Aktivität von 10 °C auf einen T₅₀-Wert von 510 °C und weist damit trotz Flüchtigkeit immer noch eine sehr hohe Aktivität auf. Während im Al-Sb-O-System die aktivsten Zusammensetzungen eher im Sb-armen Bereich liegen, sind diese im Bi-Sb-O-System im Sb-reichen Bereich zu finden. Im System Bi-Sb-O sind die zwei Mischoxide Bi₃SbO₇ und BiSbO₄ bekannt, in beiden liegt Sb in der Oxidationsstufe +5 vor. Von Bi₃SbO₇ existieren zwei polymorphe Formen: die triklinische Tieftemperatur- (α-Bi₃SbO₇) und die orthorhombische Hochtemperaturmodifikation (β-Bi₃SbO₇), die Phasenumwandlung von der α- zur β-Modifikation läuft bei 1030 °C ab. Das monokline Mischoxid BiSbO₄ ist isomorph zu β-Sb₂O₄ (Clinocervantit) und es wird eine feste Lösung mit der allgemeinen

Zusammensetzung $\text{Bi}_{1-x}^{3+}\text{Sb}_x^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$ im gesamten Zusammensetzungsbereich $0 \leq x \leq 1$ gebildet.^[311]

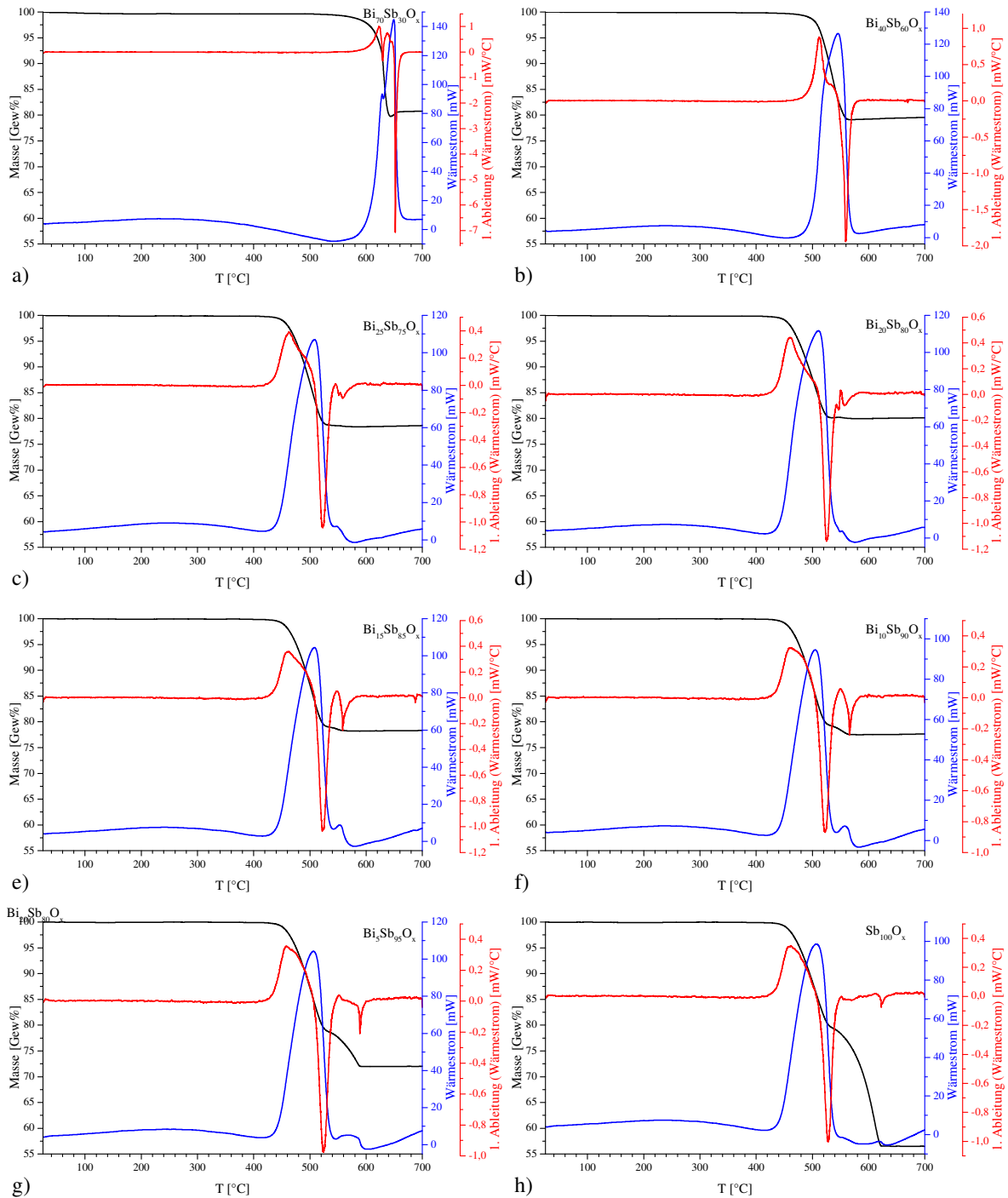


Abb. 31: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{Bi}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$ (a), $\text{Bi}_{40}\text{Sb}_{60}\text{O}_x$ (b), $\text{Bi}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ (c), $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}\text{O}_x$ (d), $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{85}\text{O}_x$ (e), $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{90}\text{O}_x$ (f), $\text{Bi}_5\text{Sb}_{95}\text{O}_x$ (g) und $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ (h); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.

Analog zum Al-Sb-O-System sind in Abb. 31 die TGA/DSC-Kurven mit den gleichen Sb-Anteilen wie in Abb. 29 dargestellt: $\text{Bi}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$ (a), $\text{Bi}_{40}\text{Sb}_{60}\text{O}_x$ (b), $\text{Bi}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ (c), $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}\text{O}_x$ (d), $\text{Bi}_{15}\text{Sb}_{85}\text{O}_x$ (e), $\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{90}\text{O}_x$ (f), $\text{Bi}_5\text{Sb}_{95}\text{O}_x$ (g) und $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ (h). In den

abgebildeten TGA/DSC-Kurven sind bis zur Rußoxidation keine Änderungen in der Masse oder dem Wärmestrom zu erkennen. Bei $\text{Bi}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$ (Abb. 31 a)) sind bei der Oxidation des Rußes noch zwei exotherme Peaks zu erkennen, welche mit steigendem Sb-Anteil zusammenfallen. Erst ab einem Sb-Gehalt von 75 mol% ist eine weitere Stufe in der TGA-Kurve und ein zusätzlicher exothermer Peak in der DSC-Kurve (bei ca. 560 °C) zu erkennen. Diese zusätzliche Stufe bzw. der zusätzliche Peak wird wahrscheinlich wieder durch die Sublimation bzw. Verdampfung von Sb_2O_3 erzeugt. Der geringe Massenverlust könnte mit der Bildung eines Bi-Sb-Mischoxides erklärt werden, welches im Vergleich zu Sb_2O_3 deutlich temperaturstabiler ist. In den DSC-Kurven sind keine Peaks zu erkennen, welche auf die Bildung dieses Mischoxides während der Aktivitätsmessung hinweisen. Sollte sich diese Mischphase bilden, würde dies während der Kalzinierung geschehen. Um diese These beweisen zu können, müssten die Proben vor und nach der Aktivitätsmessung charakterisiert werden.

2.2.2.1.3 Si-Sb-O

Die T_{50} -Werte aus den Aktivitätsmessungen und die dazugehörigen Massenverluste dieses Composition Spreads sind graphisch in Abb. 32 zusammengefasst (die exakten Zahlenwerte befinden sich in Kapitel 7.4 „Ergebnisse der Aktivitätsmessungen“, Tab. 62). Wie auch im System Al-Sb-O weisen auch hier die Proben mit den Zusammensetzungen $\text{Si}_{100}\text{O}_x$ und $\text{Si}_{95}\text{Sb}_5\text{O}_x$ keine katalytische Aktivität auf, d. h. der Rußabbrand läuft nicht vollständig bis zur Endtemperatur von 700 °C ab und die T_{50} -Werte liegen dementsprechend bei über 700 °C, weshalb diese nicht in Abb. 32 dargestellt sind. Mit steigendem Sb-Anteil steigt auch die Aktivität an. Die T_{50} -Werte sinken auf 520 ± 8 °C in dem Zusammensetzungsbereich von $\text{Si}_{85}\text{Sb}_{15}\text{O}_x$ bis $\text{Si}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$.

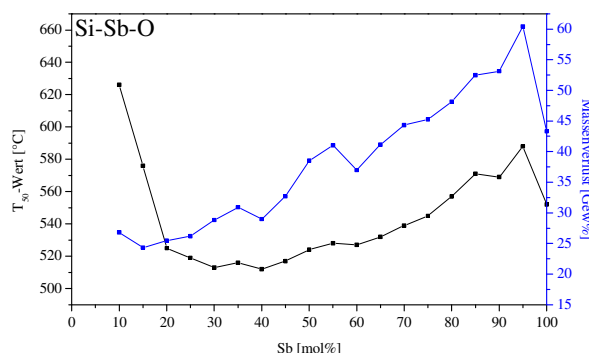


Abb. 32: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (-■-: T_{50} -Werte [°C]; -■-: Massenverlust [Gew%]) im binären Composition Spread Si-Sb-O; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Ab einem Sb-Gehalt von 40 mol% ist eine Verschlechterung der Aktivität zu erkennen. Die katalytische Aktivität fällt dabei kontinuierlich mit sinkendem Si-Anteil bis zur Probe mit dem höchsten molaren Sb-Anteil ab. Die Massenverluste sind im System Si-Sb-O generell im

gesamten Zusammensetzungsbereich mit über 25 Gew% viel zu hoch und steigen mit höherem Sb-Gehalt bis über 60 Gew% ($\text{Si}_5\text{Sb}_{95}\text{O}_x$) stark an. Während im System Bi-Sb-O der Massenverlust fast über den gesamten Zusammensetzungsbereich konstant bei etwa 20 Gew% liegt und im System Al-Sb-O dieser erst mit steigendem Sb-Anteil zu hoch wird (mit ca. 40 Gew% ist es die Gewichtsabnahme doppelt so hoch wie durch reinen Rußabbbrand möglich), so ist im gesamten System Si-Sb-O ein zu hoher Massenverlust zu erkennen. Dies bedeutet, dass die Gewichtsabnahme um den Faktor drei höher ist. Ähnlich zu dem System Al-Sb-O befinden sich hier die aktivsten Zusammensetzungen im Sb-armen Bereich. Die Massendifferenzen zwischen Si und Al sind deutlich geringer als die zwischen Bi und Al, so dass die normierten Massenverluste bei den Aktivitätsmessungen, welche auf die Sb-Komponente zurückzuführen sind, besser untereinander verglichen werden können. Anhand der hohen Massenverluste scheint es keine Stabilisierung des flüchtigen Sb_2O_3 durch Si zu geben, d. h. es gibt kaum Wechselwirkungen zwischen den oxidischen Si- und Sb-Komponenten und beide würden als einzelne Phasen nebeneinander vorliegen. Sollte sich doch eine Si-Sb-Phase ausgebildet haben, dann ist diese entweder ebenfalls flüchtig, zersetzt sich während der Messung oder liegt nur in sehr geringen Mengen vor. Im System Si-Sb-O ist nur die Verbindung $\text{Sb}_{0,84}\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$ (ICSD# 153029) bekannt, diese gehört jedoch zur Strukturklasse der Zeolithe, wobei sich Sb in den Kanälen des Zeoliths befindet (ZSM-5 + Sb). Aufgrund der Syntheseroute kann die Bildung dieses Zeoliths ausgeschlossen werden. Es sind aber auch die beiden Säuren $\text{H}_4\text{Sb}_4\text{O}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bekannt, die durch Ionenaustausch aus $\text{M}_4\text{Sb}_4\text{O}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) und $\text{Cs}_3\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)$ hergestellt werden. Die alkalimetallhaltigen Ausgangsmaterialien werden über eine Sol-Gel-Route synthetisiert. Werden diese beiden Säuren mittels TGA unter Luftatmosphäre mit $2^\circ\text{C}/\text{min}$ erhitzt, kann bis 420°C eine Dehydratisierung beobachtet werden (im Temperaturbereich zwischen 40°C und 420°C reversibel) und von 420°C bis 700°C zersetzen sie sich irreversibel zu den Endprodukten SiO_2 und Sb_6O_{13} , die Massenverluste liegen bei über 15 Gew%.^[312;313] Diese Ergebnisse von Pagnoux *et al.* können nicht auf die Ergebnisse des binären Composition Spreads übertragen werden, weil keine Alkalimetallionen in der Synthese eingesetzt worden sind. Auch die Bildung der alkalimetallfreien Säuren kann ausgeschlossen werden. Als Erklärungsansatz für die hohen Massenverluste können daher nur die Sublimation und Verdampfung von Sb_2O_3 in Betracht genommen werden. Die TGA/DSC-Kurven zeigen alle einen zweistufigen Verlauf (vgl. Abb. 33). Im Si-reichen Bereich ist die zweite Stufe noch schwach ausgeprägt, steigt der Sb-Gehalt auf über 50 mol%, ist die zweite Stufe deutlich zu erkennen. Ab einem Sb-Anteil von 80 mol% ist die zweite Stufe größer als die der Rußoxidation. Der Grund dafür, dass die Abnahme der Masse deutlich höher ist als im Al-Sb-O-System, ist vermutlich darin begründet, dass sich keine stabilisierende Si-Sb-Mischphase bildet wie es mit AlSbO_4 der Fall ist.

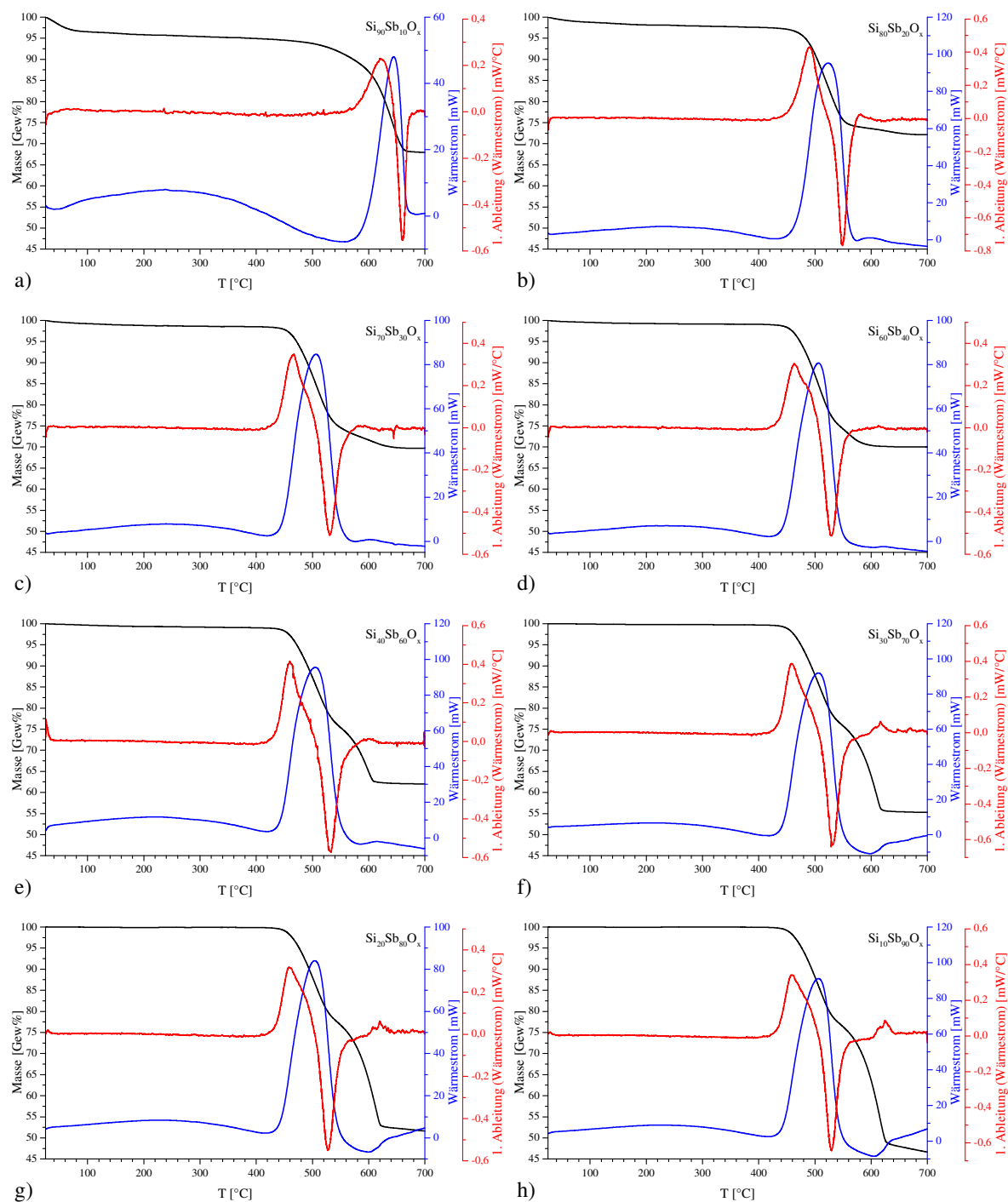


Abb. 33: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{Si}_{90}\text{Sb}_{10}\text{O}_x$ (a), $\text{Si}_{80}\text{Sb}_{20}\text{O}_x$ (b), $\text{Si}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$ (c), $\text{Si}_{60}\text{Sb}_{40}\text{O}_x$ (d), $\text{Si}_{40}\text{Sb}_{60}\text{O}_x$ (e), $\text{Si}_{30}\text{Sb}_{70}\text{O}_x$ (f), $\text{Si}_{20}\text{Sb}_{80}\text{O}_x$ (g) und $\text{Si}_{10}\text{Sb}_{90}\text{O}_x$ (h); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.

2.2.2.1.4 Bi-Ce-O

Die T_{50} -Werte aus den Aktivitätsmessungen und die dazugehörigen Massenverluste dieses Composition Spreads sind graphisch in Abb. 34 zusammengefasst (die exakten Zahlenwerte befinden sich in Kapitel 7.4 „Ergebnisse der Aktivitätsmessungen“, Tab. 62).

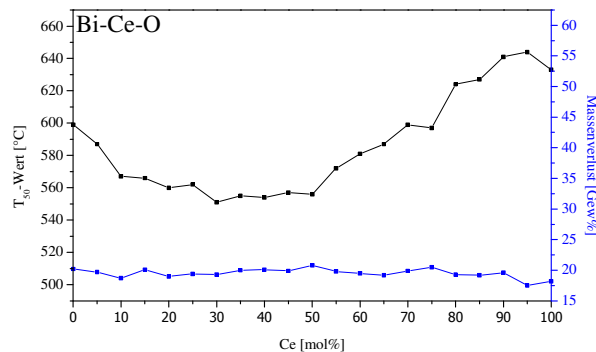


Abb. 34: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (-■-: T_{50} -Werte [°C]; -■-: Massenverlust [Gew.%]) im binären Composition Spread Bi-Ce-O; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Wie aus Abb. 34 ersichtlich ist, liegen die Massenverluste über den gesamten Zusammensetzungsbereich sehr konstant zwischen 18 Gew% und 21 Gew%. Aufgrund der Massenverluste kann davon ausgegangen werden, dass dieses System bis 700 °C im gesamten Zusammensetzungsbereich thermisch stabil ist. Somit sind im Bi-Ce-O-System keine flüchtigen Komponenten bis 700 °C enthalten. Die reine Bi-Probe hat einen T_{50} -Wert von ca. 600 °C und die Aktivität steigt mit zunehmendem Ce-Anteil. Die katalytische Aktivität ist bei einem Ce-Gehalt von 30 mol% bis 50 mol% am höchsten, hier liegen die T_{50} -Werte unter 560 °C. Mit sinkendem Bi-Anteil steigen auch die T_{50} -Werte stetig an, bis zu einem T_{50} -Maximum von 644 °C bei $\text{Bi}_5\text{Ce}_{95}\text{O}_x$. Bei der reinen Ce-Probe steigt die Aktivität wieder leicht auf einen T_{50} -Wert von 633 °C an. In Abb. 35 sind die TGA/DSC-Kurven von $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$ (a), $\text{Bi}_{80}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ (b), $\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{40}\text{O}_x$ (c), $\text{Bi}_{40}\text{Sb}_{60}\text{O}_x$ (d), $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}\text{O}_x$ (e) und $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$ (f) dargestellt. Es fällt auf, dass die Ce-reichen Proben den Ruß bis 700 °C nicht vollständig oxidieren. Die Einwaagen für die Aktivitätsmessungen liegen alle bei ca. 7 mg und der Gesamtrußgehalt ist in jeder Probe annähernd gleich, trotzdem ist zu erkennen, dass die Fläche des Peaks der Rußoxidation mit steigendem Ce-Anteil stark abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass das oxidische Material während der Rußoxidation einen zusätzlichen exothermen Vorgang durchläuft, der auf Bi zurückzuführen ist. Bei diesem zusätzlich auftretenden exothermen Vorgang kann es sich um eine Phasenumwandlung oder Kristallisation von Bi_2O_3 handeln.

Neben den reinen Bi- und Ce-Proben wurden drei Bi- und Ce-haltige Materialien mit den molaren Bi/Ce-Verhältnissen von 75/25, 50/50 und 25/75 mittels RFA und XRD charakterisiert. Die RFA-Messungen wurden ohne externe Kalibrierung durchgeführt und

weisen nur geringe Abweichungen von den Soll-Zusammensetzungen auf (vgl. Tab. 8), die dazugehörigen Diffraktogramme sind in Abb. 36 a) graphisch dargestellt.

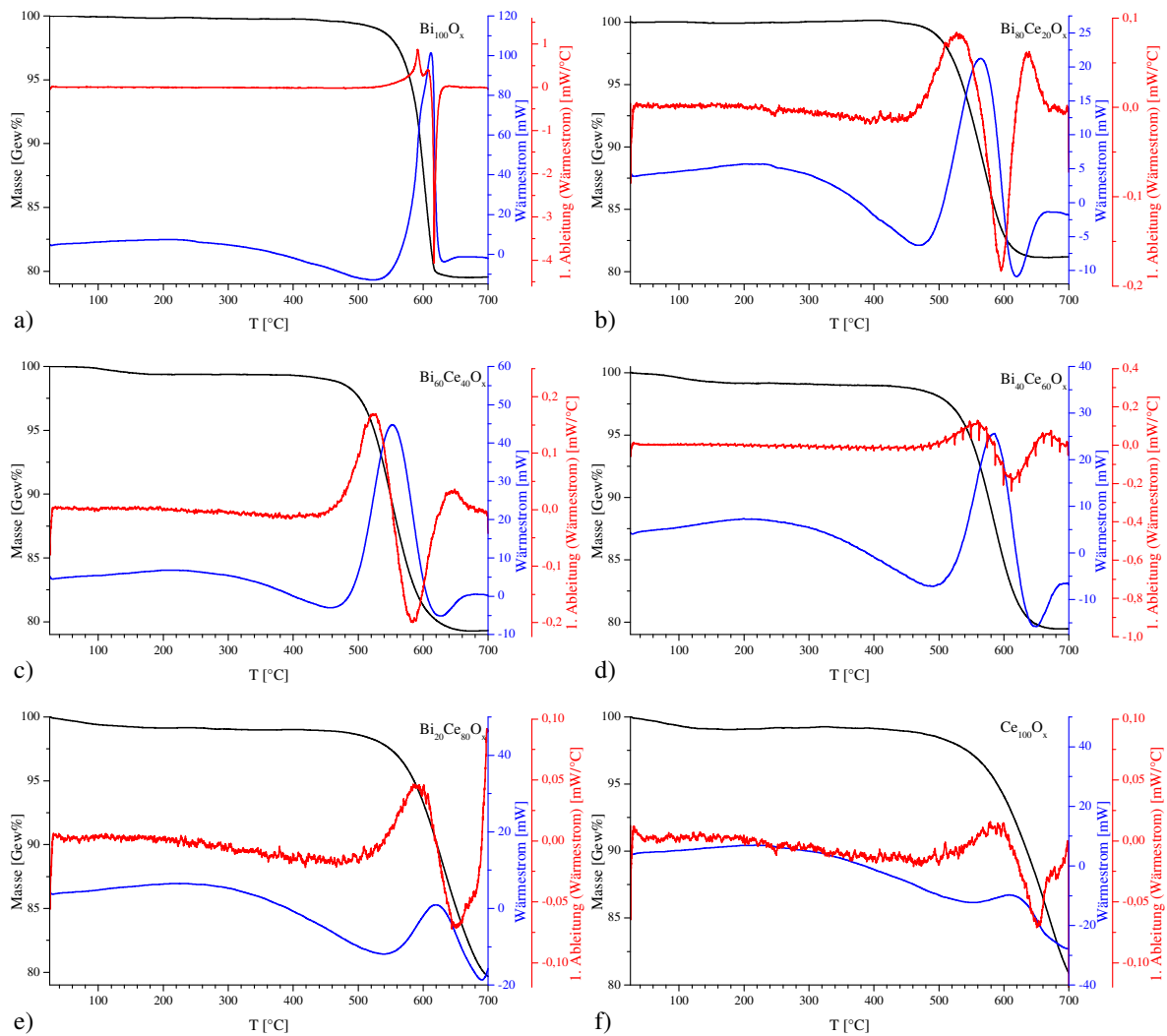


Abb. 35: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$ (a), $\text{Bi}_{80}\text{Ce}_{20}\text{O}_x$ (b), $\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{40}\text{O}_x$ (c), $\text{Bi}_{40}\text{Ce}_{60}\text{O}_x$ (d), $\text{Bi}_{20}\text{Ce}_{80}\text{O}_x$ (e) und $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$ (f); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.

Tab. 8: Ergebnisse der RFA-Messungen [mol%] (T_{kalz} : 400 °C) im binären oxidischen System Bi-Ce-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

Soll-Zusammensetzung	RFA [mol%]	
	Bi	Ce
$\text{Bi}_{100}\text{O}_x$	$100 \pm 0,99$	0 ± 0
$\text{Bi}_{75}\text{Ce}_{25}\text{O}_x$	$77,9 \pm 1,18$	$22,4 \pm 3,19$
$\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$	$49,3 \pm 1,29$	$50,7 \pm 1,66$
$\text{Bi}_{25}\text{Ce}_{75}\text{O}_x$	$27,7 \pm 1,33$	$72,3 \pm 0,99$
$\text{Ce}_{100}\text{O}_x$	$0,20 \pm 25,2$	$99,8 \pm 0,83$

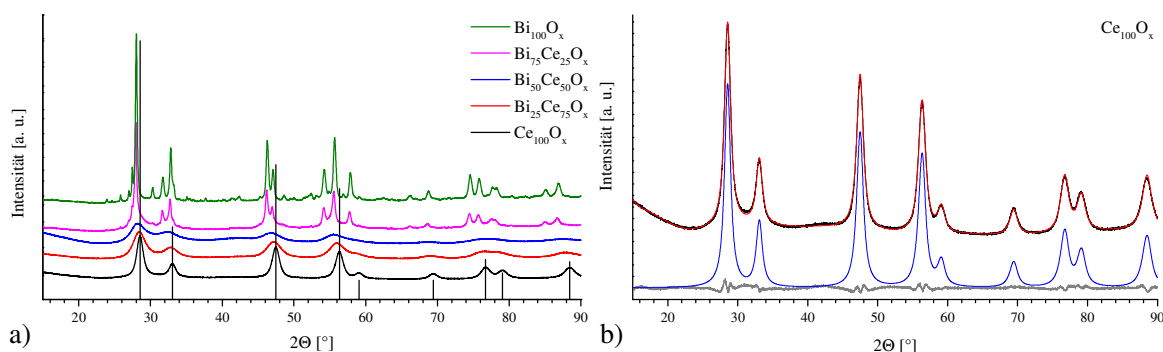


Abb. 36: Röntgen-Pulverdiffraktogramme (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h) von $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$, $\text{Bi}_{75}\text{Ce}_{25}\text{O}_x$, $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$, $\text{Bi}_{25}\text{Ce}_{75}\text{O}_x$ und $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$, Referenz: CeO_2 (ICSD# 61595) (a); Rietveld-Analyse von $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$ (b): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phase CeO_2 (blau).

Die Reflexe von $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$ können alle eindeutig der kubischen CeO_2 -Phase (Cerianit) zugeordnet werden, es sind demnach keine weiteren kristallinen Phasen vorhanden (vgl. Abb. 36b)). Das Diffraktogramm von $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$ weist hingegen eine hohe Anzahl an schmalen Reflexen auf, welche den Bi^{3+} -Verbindungen $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit, ICSD# 36245), $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (ICSD# 94229) und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zugeordnet werden können (vgl. Abb. 37). Nach Rietveld-Verfeinerung liegt $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mit ca. 80 Gew% als Hauptphase vor, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ bilden mit etwa 12 Gew% bzw. 8 Gew% die Nebenphasen. Bei allen Angaben zu den berechneten Phasenanteilen sei darauf hingewiesen, dass diese sich nur für die zur Berechnung verwendeten, identifizierten kristallinen Phasen beziehen. Anteile von amorphen und nicht identifizierten Phasen werden hier nicht mitberechnet. Das Diffraktogramm von $\text{Bi}_{75}\text{Ce}_{25}\text{O}_x$ ähnelt dem der $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$ -Probe, wobei die Reflexe breiter und weniger intensiv sind. Wie Abb. 38 entnommen werden kann, ist die Verbreiterung der Reflexe auf die zusätzlich vorliegende, vergleichsweise wenig kristalline CeO_2 - bzw. $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Phase zurückzuführen.

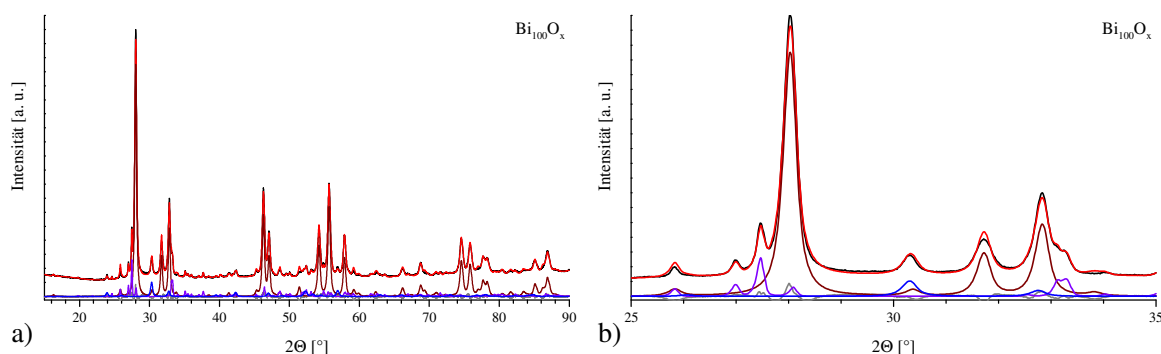


Abb. 37: Rietveld-Analyse von $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$ (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h); gesamt (a), vergrößert (2θ : 25-35° (b)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (braun), $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (violett), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (blau).

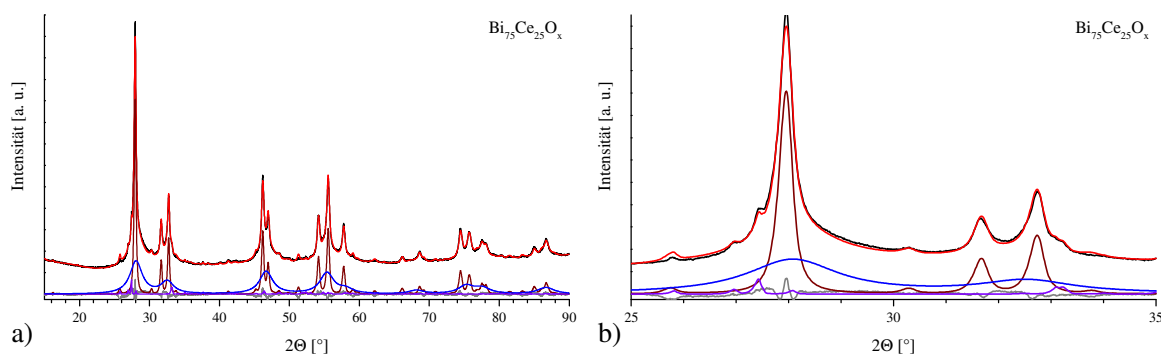


Abb. 38: Rietveld-Analyse von $\text{Bi}_{75}\text{Ce}_{25}\text{O}_x$ (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h); **gesamt (a), vergrößert (b):** Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (braun), $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (violett), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau).

Im Vergleich zu $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$ sind in den Diffraktogrammen der beiden Proben $\text{Bi}_{25}\text{Ce}_{75}\text{O}_x$ und $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ keine zusätzlichen Reflexe zu erkennen. Mit steigendem Bi-Gehalt verlieren diese deutlich an Intensität, werden breiter und verschieben sich zu kleineren 2θ -Werten. Auf den ersten Blick hat es demnach den Anschein, dass es sich hierbei ebenfalls um einphasige Systeme handelt bzw. dass sich hier nur eine kristalline Phase ausbildet. Aufgrund der Anzahl der Reflexe und deren Verschiebung zu kleineren 2θ -Werten müsste die kubische Elementarzelle von CeO_2 größer werden, was z. B. durch Dotierung mit Bi^{3+} erreicht werden könnte. Der GP a von CeO_2 der $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$ liegt bei 5,4049(2) Å und im Fall von $\text{Bi}_{25}\text{Ce}_{75}\text{O}_x$ bei 5,425(1) Å (verfeinert mit CeO_2 , $R_{\text{wp}} = 1,256$, verfeinert mit $\text{CeO}_2 + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; $R_{\text{wp}} = 1,006$, 85 Gew% + 15 Gew%), 5,431(1) Å (verfeinert mit $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 92 Gew% + 8 Gew%, $R_{\text{wp}} = 0,978$, verfeinerter Dotiergrad $x = 0,3833$) bzw. 5,4363(7) Å (verfeinert mit $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $R_{\text{wp}} = 1,129$, verfeinerter Dotiergrad $x = 0,3927$). In allen vier Fällen ist eine Vergrößerung des GP zu erkennen, was auf eine Dotierung mit Bi^{3+} schließen lässt. Die beste Anpassung wird mit $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ erreicht. Somit würde sich eine Verbindung mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ bilden. Die Dotierung von CeO_2 mit Bi^{3+} ist bereits in der Literatur beschrieben und der maximale Dotiergrad liegt abhängig von der Literaturquelle bei 20 mol% bis 40 mol%. Bei Überschreitung dieses Maximalwertes kristallisiert eine zusätzliche Bi_2O_3 -Phase aus (siehe Kapitel 1.2 „Sauerstoffverbindungen von Bismut und Cer“).^[292-294] Wenn es sich bei der Bi_2O_3 -Phase um die β -Modifikation handelt und diese nur geringe Kristallinität aufweist, kann die Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme aufgrund der Strukturverwandtschaft von CeO_2 und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mit verschiedenen Strukturmodellen durchgeführt werden. Beide kristallisieren in der Fluoritstruktur, wobei CeO_2 in der kubischen Modifikation kristallisiert und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ eine tetragonal-verzerrte Defektvariante darstellt. Die Verzerrung ist dabei die Folge davon, dass im Vergleich zur kubischen Fluoritstruktur einerseits nur 75 % der Sauerstoffplätze besetzt sind und andererseits Bi^{3+} über ein freies Elektronenpaar verfügt. In Abb. 39 sind die Ähnlichkeiten beider Strukturen verdeutlicht. Wegen der hohen Symmetrie im kubischen Fluoritgitter sind sowohl alle Ce^{4+} - als auch alle O^{2-} -Lagen untereinander symmetrieäquivalent, d. h. jedes O^{2-} ist tetraedrisch von vier Ce^{4+} umgeben (nur ein Teil der

Ce_4O -Koordinationspolyeder ist dargestellt, um die Ähnlichkeit beider Strukturen hervorzuheben). Im $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Gitter besetzen die Sauerstoffatome zwei unterschiedliche Atomlagen im Verhältnis 2/1 (Punktlagen x, y, z mit der Wyckoff-Position 8e und $0, \frac{1}{2}, z$ mit der Wyckoff-Position 4d), welche unterschiedlich von Bi^{3+} koordiniert sind (die beiden unterschiedlichen Positionen sind jeweils mit und ohne Polyeder dargestellt).

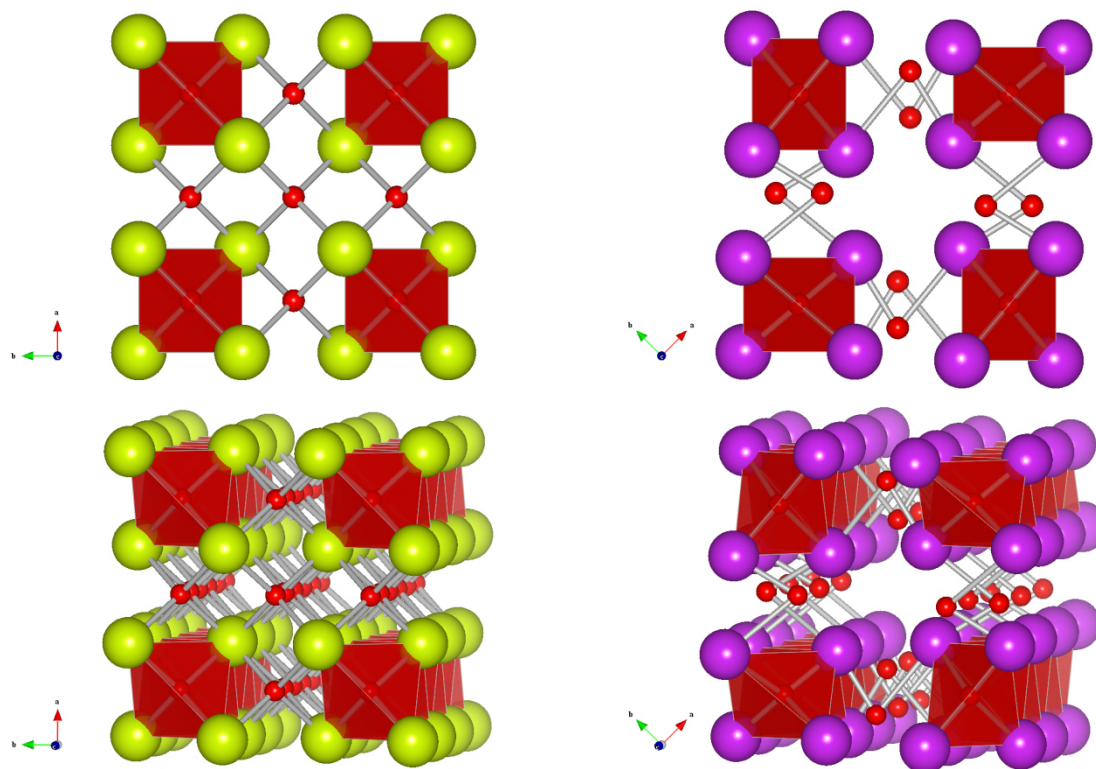


Abb. 39: Darstellung der Strukturverwandtschaft der kubischen Fluoritstruktur von CeO_2 (links) und der tetragonal-verzerrten Defekt-Fluoritstruktur von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (rechts): O^{2-} (rot), Ce^{4+} (grün) und Bi^{3+} (violett).

Als Beispiel dafür, dass manche Diffraktogramme im System Bi-Ce-O mit verschiedenen Anpassungsmodellen verfeinert werden können, wurde das Diffraktogramm von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ mit acht unterschiedlichen Modellen angepasst (vgl. Abb. 40). Zu diesen gehören einerseits die vier einzelnen Strukturen des undotierten CeO_2 (a), des Bi^{3+} -dotierten CeO_2 als $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (b), des undotierten $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (c) und des Ce^{4+} -dotierten $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ als $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (d) und andererseits die vier möglichen Kombinationen aus den beiden undotierten Phasen CeO_2 und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (e), den beiden dotierten Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (f) und mit jeweils einer dotierten Phase $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (g) sowie CeO_2 und $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (h). Im Fall einer Bi^{3+} -Dotierung von CeO_2 kann die allgemeine Zusammensetzung $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ formuliert werden, wird Ce^{4+} durch Bi^{3+} ersetzt, würde primär ein Überschuss an negativer Ladung durch O^{2-} -Ionen entstehen. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, muss pro eingebauten Bi^{3+} auf der Ce^{4+} -Position eine negative Ladung aus dem System entfernt werden, was $\frac{1}{2} \text{O}^{2-}$ entspricht. Der maximale Dotiergrad x wurde in Anlehnung an die Arbeit von Hund auf $x = 0,4$ gesetzt,^[292] so dass die Grenzen der Zusammensetzung zwischen CeO_2 mit $x = 0$ und $\text{Ce}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{O}_{1,8}$ mit $x = 0,4$

liegen. Hierbei wird $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ wie reines CeO_2 in der RG $Fm\bar{3}m$ verfeinert. Im Gegensatz zur Bi^{3+} -Dotierung von CeO_2 ist die Ce^{4+} -Dotierung von Bi_2O_3 nicht in der Literatur beschrieben. Es kann lediglich im Bi-reichen Zusammensetzungsbereich zwischen Bi_2O_3 und CeO_2 eine Stabilisierung der $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase in Anwesenheit von CeO_2 beobachtet werden (vgl. Kapitel 1.2 „Sauerstoffverbindungen von Bismut und Cer“).^[251]

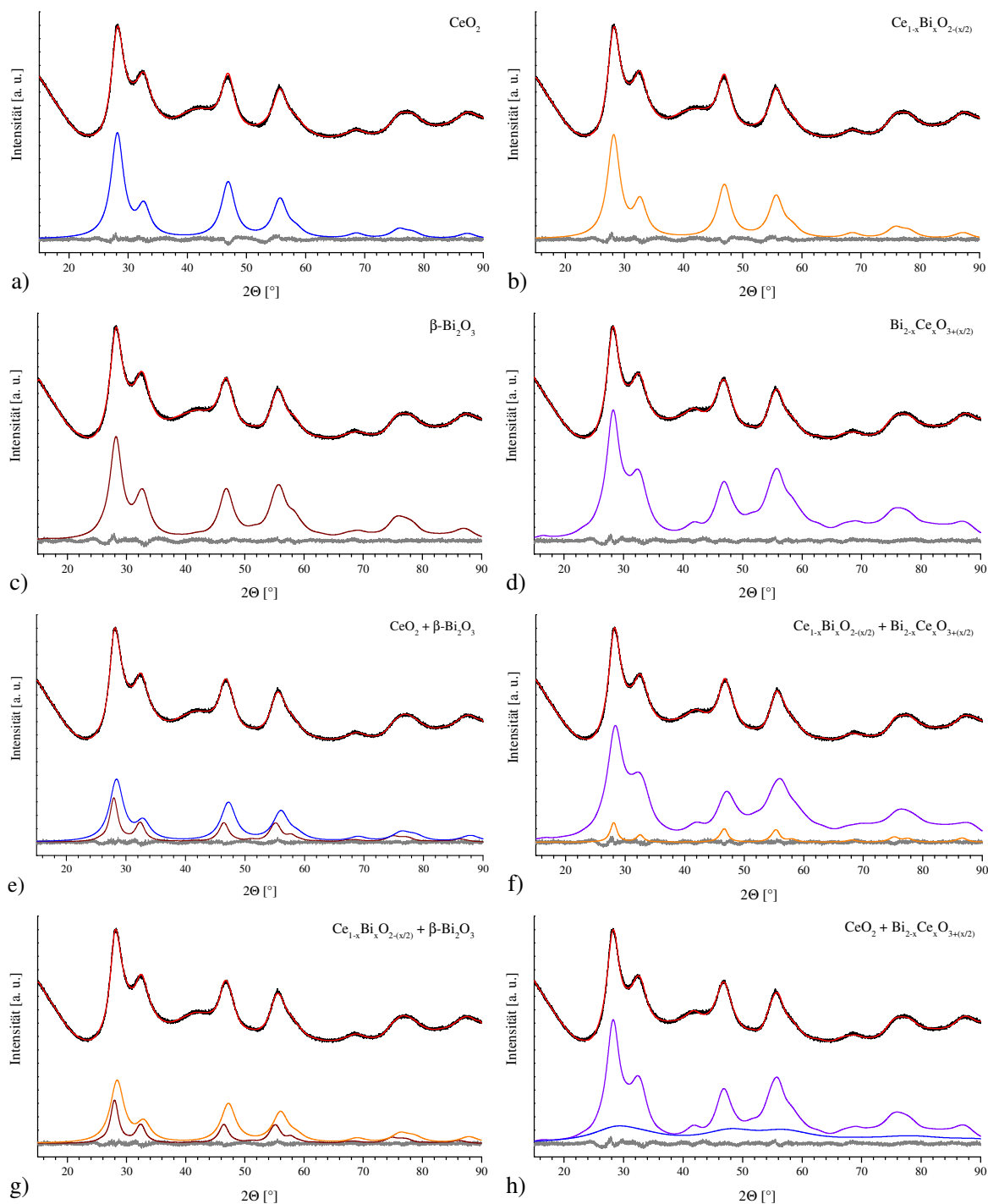


Abb. 40: Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h) mit unterschiedlichen Modellen: CeO_2 (a), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (b), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (c), $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (d), $\text{CeO}_2 + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (e), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (f), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (g) und $\text{CeO}_2 + \text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (h); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerungen der Phasen CeO_2 (blau), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (braun), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (orange) und $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (violett).

Bei einer theoretischen Dotierung von Ce^{4+} auf der Bi^{3+} -Position in der tetragonalen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Struktur würde ein Überschuss an positiver Ladung entstehen, welcher durch zusätzliche O^{2-} -Ionen ausgeglichen werden muss. Die allgemeine Zusammensetzung dieser theoretischen Verbindung wäre $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$. Wie bereits bei der Beschreibung der beiden Strukturen erwähnt wurde, enthält $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zwei unterschiedliche Sauerstoffpositionen, welche jeweils mit einem Besetzungsgrad von 1 vollständig besetzt sind. Die zur Ladungsneutralität benötigten O^{2-} -Ionen können daher diese Positionen nicht besetzen, sondern müssen die in der verzerrten Fluoritstruktur von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ vorhandenen Leerstellen einnehmen. Im Verfeinerungsmodell des Diffraktogramms von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ mit $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ in der RG $P\bar{4}2_1c$ wurde das molare Verhältnis von Bi/Ce auf 50/50 gesetzt, d. h. mit einem Dotiergrad $x = 1$ ist die Zusammensetzung $\text{Bi}_1\text{Ce}_1\text{O}_{3,5}$, die zusätzlichen O^{2-} wurden auf die Atomlage $0,0,z$ mit einer Multiplizität von 4 und einem Besetzungsgrad von $\frac{3}{4}$ gesetzt. Die allgemeine Punktlage z wurde dabei während der Rietveld-Analyse mitverfeinert. Wie aus Abb. 40 ersichtlich ist, können rein mathematisch alle acht Modelle für die Anpassung des Diffraktogramms von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ verwendet werden, denn die verfeinerten Gesamtkurven werden den gemessenen Daten sehr gut angepasst und unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die R_{wp} -Werte der einzelnen Verfeinerungen, welche im verwendeten Programm für die Rietveld-Analyse *Topas* als Maß für die Güte der Anpassung stehen, liegen auch dementsprechend alle sehr nahe beieinander, zwischen 0,978 und 0,802 (vgl. Tab. 9).

Tab. 9: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h) mit acht unterschiedlichen Verfeinerungsmodellen: CeO_2 (a), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (c), $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (d), $\text{CeO}_2 + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (e), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (f), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (g) und $\text{CeO}_2 + \text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (h); R_{wp} -Werte, Phasenanteile [Gew%], GP a , c [Å] der verwendeten Phasen, Dotiergrade x von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$; Verfeinerte Phasen: CeO_2 (I), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (II), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (III) und $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (IV).

Verfeinerungsmodell ¹⁾								
	a	b	c	d	e	f	g	h
R_{wp}	0,978	0,994	0,943	0,960	0,802	0,904	0,802	0,966
I	100				78,86			33,87
a	5,456(3)				5,433(3)			5,37(3)
II		100			22,14		21,67	
a		7,690(6)			7,763(5)		7,765(6)	
c		5,555(5)			5,575(5)		5,578(6)	
III			100			7,22	78,33	
a			5,461(3)			5,497(2)	5,435(4)	
x			0,098			0,4	0,052	
IV				100		92,78		66,13
a				7,705(4)		7,632(4)		7,701(5)
c				5,585(4)		5,565(4)		5,587(5)

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), a [Å]: 5,4110; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 41764, RG: $P\bar{4}2_1c$ (114), a [Å]: 7,7380, c [Å]: 5,7310.

Um im weiteren Verlauf der Arbeit die Ergebnisse besser untereinander vergleichen zu können, muss für dieses System ein Modell gewählt werden, welches auf möglichst viele Diffraktogramme von Bi- und Ce-haltigen Proben angewendet werden kann. Bei Anwesenheit

von nur Bi oder nur Ce sind die anzuwendenden Modelle reines $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bzw. CeO_2 . Die Verfeinerung mit einem tetragonal-verzerrten Fluorit-Modell, sowohl reines $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ als auch reines $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$, ist trotz guter Anpassung eher unwahrscheinlich, da laut Literatur bislang keine Ce-Dotierung von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nachgewiesen ist.^[251] Aus diesem Grund werden auch die beiden anderen Modelle, welche die Ce^{4+} -dotierte $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase beinhalten, nicht für die weiteren Verfeinerungen verwendet. Bei der Verwendung des Modells (h), welches CeO_2 und $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ beinhaltet, wird die CeO_2 -Phase nur unzureichend angepasst. Bei dem Vergleich der Ergebnisse der beiden kubischen Verfeinerungen, also einerseits mit reinem CeO_2 und andererseits mit reinem $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, fällt auf, dass sich die berechneten GP a kaum unterscheiden. Beide liegen bei ca. 5,46 Å und der von *Topas* berechnete Dotiergrad im Fall von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ liegt bei ca. 10 mol%, obwohl 50 mol% Bi in der Probe vorliegen und bis zu 40 mol% in das CeO_2 -Gitter eingebaut werden könnten. Dieser Unterschied zum zu erwarteten Ergebnis könnte an der geringen Kristallinität liegen. Die dotierte Variante ist jedoch wahrscheinlicher als das reine CeO_2 . Die beiden Modelle (e und g), welche aus zwei Komponenten bestehen ($\text{CeO}_2 + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), liefern nach der Verfeinerung fast identische Ergebnisse, d. h. hier sind sowohl die R_{wp} -Werte als auch die Phasenanteile und GPs gleich. Der Dotiergrad x für $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ wird mit etwa 5 mol% berechnet. Dies bedeutet, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen zu gering sind, um einem den Vorzug zu geben. Aufgrund der Literaturangaben wäre die Verwendung von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ gegenüber CeO_2 v. a. bei niedrigen Bi-Gehalten (< 40 mol%) sinnvoller. Aus den genannten Gründen werden, wenn möglich, alle folgenden Rietveld-Verfeinerungen der Diffraktogramme im Bi-Ce-O-System unabhängig des Bi-Gehaltes mit „ $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ “ (Modell (g)) durchgeführt, weil bei der verwendeten Syntheseroute und den Kalzinierungsbedingungen eine Bildung von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ neben $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ nicht ausgeschlossen werden kann.

2.2.2.2 Molybdänhaltige binäre Composition Spreads

Im Screening der ersten Katalysatorgeneration hat sich angedeutet, dass viele Mo-haltige Proben eine flüchtige Komponente enthalten. Dieser Sachverhalt sollte anhand einiger ausgewählter Proben in den beiden aktivsten Mo-haltigen Systemen Mo-Sb-O und Mo-Si-O untersucht werden. Hierzu wurden zunächst je fünf Zusammensetzungen pro System in 25 mol%-Schritten zwischen 0 mol% und 100 mol% Mo-Anteil synthetisiert und wie bereits zuvor 5 h bei 400 °C kalziniert. Die Stabilität der Proben wurde dann mittels Massenverlust nach Kalzinierung bei 800 °C bestimmt. Vor und nach der Kalzinierung bei 800 °C wurden die Proben mittels RFA vermessen und die Werte relativ zueinander verglichen. Der Massenverlust wurde dabei immer nur mittels Tiegelwägung ermittelt, um vor den RFA-Messungen einen möglichen Hinweis durch eventuellen Massenverlust auf flüchtige Komponenten zu erhalten. Bei den Werten der Massenverluste, die mittels

Differenzwägungen der Proben im Korundtiegel vor und nach Kalzinierung bei 800 °C durchgeführt wurden, ist zu beachten, dass diese über deutlich höhere relative Fehler verfügen als beispielsweise bei den TGA-Messungen. Die Proben wurden nach der Kalzinierung bei 400 °C in einen Korundtiegel eingewogen und anschließend bei 800 °C kalziniert. Danach wurden die Massen der Tiegel erneut bestimmt und so die Differenz ermittelt. Diese Massendifferenzen dienen dabei lediglich zur groben Abschätzung, ob die Probe bei 800 °C an Masse verliert und falls dies der Fall sein sollte, ob der Verlust tendenziell hoch oder gering ist.

2.2.2.2.1 Mo-Sb-O

Nach zweistündiger Kalzinierung bei 800 °C haben alle fünf Proben einen deutlichen Massenverlust erlitten (vgl. Tab. 10). Die Mo-freie Probe $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ verliert ca. 36 Gew% und somit am wenigsten im Vergleich zu den restlichen vier Materialien. Mit steigendem Mo-Gehalt wird der Massenverlust stetig höher, so ist bei $\text{Mo}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ eine Massenabnahme von über 38 Gew% zu verzeichnen, bei $\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ sind es fast 66 Gew% und bei $\text{Mo}_{75}\text{Sb}_{25}\text{O}_x$ sogar über 95 Gew%. Die RFA-Messungen der drei Mo- und Sb-haltigen bei 400 °C kalzinierten Proben zeigen stets einen Mo-Unterbefund an von ca. 10 mol% bis 15 mol%. Dieser kann darauf zurückgeführt werden, dass für diese Messungen keine externe Kalibrierung durchgeführt wurde. Im Fall von Mo-haltigen Proben überlagern sich zudem die Mo- K_α -Linie und die Bremsstrahlung der Rh-Anodenquelle, was ebenfalls zu Unterbefunden führt.

Tab. 10: Ergebnisse der RFA-Messungen (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h) und Δm [Gew%] nach Kalzinierung bei 800 °C (2 h) im binären oxidischen System Mo-Sb-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

Soll-Zusammensetzung	Δm [Gew%]	RFA [mol%]	
		Mo	Sb
$\text{Mo}_{100}\text{O}_x$	85,9	$98,3 \pm 0,92$	$1,70 \pm 23,2$
$\text{Mo}_{75}\text{Sb}_{25}\text{O}_x$	95,2	$59,5 \pm 1,02$	$40,5 \pm 2,94$
$\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$	65,9	$33,2 \pm 1,13$	$66,8 \pm 1,29$
$\text{Mo}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$	38,6	$14,1 \pm 1,43$	$85,9 \pm 1,29$
$\text{Sb}_{100}\text{O}_x$	35,7	0 ± 0	$100 \pm 1,23$

Die reine Mo-Probe verliert prozentual etwas weniger an Masse, wobei der Wert von ca. 86 Gew% trotz dessen sehr hoch ist. Die Massenabnahmen der Sb-haltigen Proben wurden bereits in Kapitel 2.2.2.1.1 „Al-Sb-O“ beschrieben und beruhen auf der Sublimation von Sb_2O_3 . Diese extrem hohen Verluste können daher und aufgrund der Tatsache, dass $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ bereits über 30 Gew% verliert, nicht nur über die Flüchtigkeit einer Komponente erklärt werden. Es wäre demnach möglich, dass entweder beide Metallkomponenten nicht thermisch stabil sind oder dass eine thermisch instabile Mo-Sb-Verbindung während der Kalzinierung bei 800 °C entsteht. Sollten sich in diesem System die Oxide MoO_3 und Sb_2O_3 nebeneinander bilden und dabei nur MoO_3 die flüchtige Komponente wäre, würden die theoretischen

Massenverluste für $\text{Mo}_{75}\text{Sb}_{25}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ bei ca. 50 Gew%, 33 Gew% und 20 Gew% liegen. In der Literatur wird die Sublimationstemperatur von MoO_3 mit 500 °C angegeben.^[314] Bei diesen Materialien kann deshalb der hohe Massenverlust durch die Sublimation von Sb_2O_3 und MoO_3 erklärt werden. Zu dem Massenverlust kommt noch das Schmelzen aller Mo-haltigen Proben während der Kalzinierung, was zur Folge hat, dass die Proben nach dieser Temperaturbehandlung erstarrten Schmelzen ähneln und mit den verwendeten Korundtiegeln zusammengesintert sind. Es konnten deshalb keine RFA- und XRD-Messungen der bei 800 °C kalzinierten Materialien durchgeführt werden. Die Tatsache, dass die Mo-haltigen Proben nach Kalzinierung bei 800 °C erstarrten Schmelzen ähneln, kann mit der MoO_3 -Schmelztemperatur von 795 °C erklärt werden. Im System Mo-Sb-O sind die Mischoxide MoSb_2O_6 , $\text{Mo}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Mo}_{10}\text{Sb}_2\text{O}_{31}$ bekannt und werden im Vakuum aus den Oxiden Sb_2O_3 und MoO_3 synthetisiert, im Fall von $\text{Mo}_{10}\text{Sb}_2\text{O}_{31}$ wird zusätzlich elementares Mo zugesetzt.^[315-318] Wie aus den Diffraktogrammen des Mo-Sb-O-Systems zu erkennen ist, kann MoO_3 in einigen Proben eindeutig nachgewiesen werden (vgl. Abb. 42 und Abb. 43). Bei den Mo-reichen Materialien kann jedoch keine MoO_3 -Phase nachgewiesen werden. Der Grund für das Fehlen einer MoO_3 -Phase könnte sein, dass sich während der Kalzinierung substöchiometrische Mo-Oxide bilden. Die Bildung von Sb-Mo-Mischoxiden, welche sich bei Temperaturen von über 400 °C wieder entmischen, kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. In beiden Fällen würde sich MoO_3 erst während der Kalzinierung bei 800 °C in Luftatmosphäre bilden. Wie in Abb. 41 zu erkennen ist, ist das Mo-Sb-O-System sehr komplex und jede Probe enthält mehrere kristalline Phasen. Es sind zudem nur wenige Zusammenhänge oder Übergänge zwischen den unterschiedlichen Proben zu erkennen.

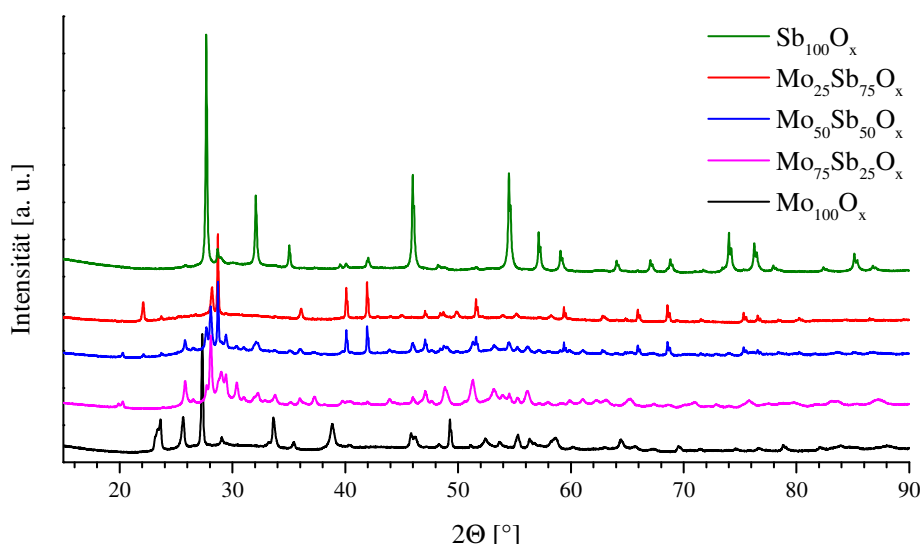


Abb. 41: Röntgen-Pulverdiffraktogramme (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h) von $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ (grün), $\text{Mo}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ (rot), $\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ (blau), $\text{Mo}_{75}\text{Sb}_{25}\text{O}_x$ (pink) und $\text{Mo}_{100}\text{O}_x$ (schwarz).

Die reine Sb-Probe, $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$, enthält drei unterschiedliche kristalline Phasen, zum einen die beiden Sb_2O_3 -Modifikationen Sénarmontit (ICSD# 240206) sowie Valentinit (ICSD# 105547) und zum anderen elementares Sb (ICSD# 64695). Nach Rietveld-Verfeinerung liegt

Sénarmontit als Hauptphase mit ca. 90 Gew% vor und die beiden Nebenphasen jeweils zu etwa 5 Gew%. Die Rietveld-Analyse von $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ ist in Abb. 42 dargestellt. $\text{Mo}_{100}\text{O}_x$ enthält zwei verschiedene kristalline MoO_3 -Modifikationen (vgl. Abb. 43), eine orthorhombische („ $\text{MoO}_3\text{-B}$ “, ICSD# 152315) und eine monokline Hochtemperaturmodifikation („ $\text{MoO}_3\text{-HT}$ “, ICSD# 80577) im Massenverhältnis von etwa 1/2.

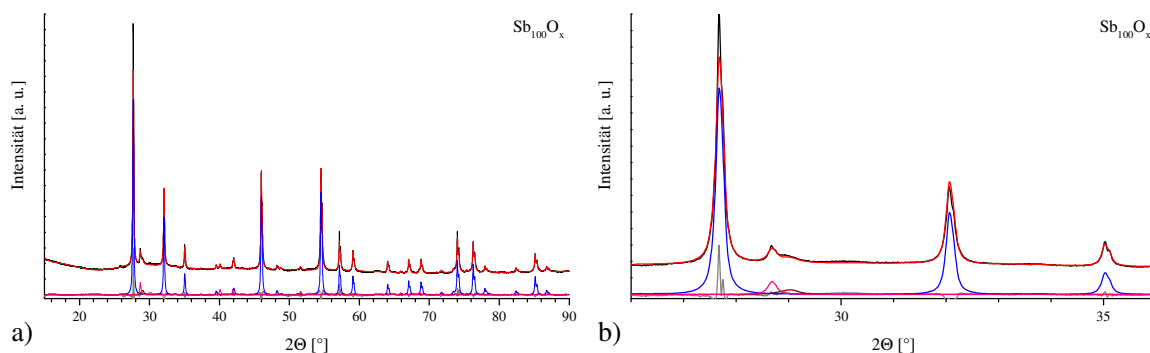


Abb. 42: Rietveld-Analyse von $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h); **gesamt (a), vergrößert (2θ : 26-36° (b)):** Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen Sb_2O_3 (Sénarmontit, blau), Sb_2O_3 (Valentinit, braun), Sb (pink).

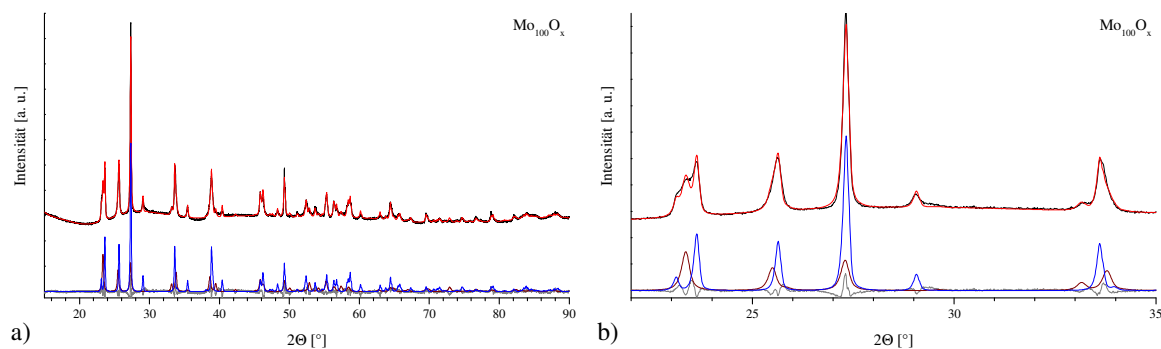


Abb. 43: Rietveld-Analyse von $\text{Mo}_{100}\text{O}_x$ (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h); **gesamt (a), vergrößert (2θ : 22-35° (b)):** Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\text{MoO}_3\text{-HT}$ (blau), $\text{MoO}_3\text{-B}$ (braun).

Die Komplexität dieses Systems zeigt sich in den Diffraktogrammen der drei Materialien, welche sowohl Mo als auch Sb enthalten. Im Diffraktogramm von $\text{Mo}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ kann nur elementares Sb^0 eindeutig nachgewiesen werden. Einige Reflexe können zwar mit den beiden Phasen $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (ICSD# 8199) und $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (Clinocervantit, ICSD# 153156) beschrieben werden, dies allerdings nur mit den Vorzugsorientierungen in den Raumrichtungen $[010]$ für $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ und $[111]$ für $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$. Aber ein eindeutiger Nachweis kann hier nicht erbracht werden. Falls diese Phasen vorliegen, so müsste eine Disproportionierung von Sb^{3+} zu Sb^0 und Sb^{5+} ablaufen. Wie jedoch aus Abb. 44 ersichtlich wird, liegen weitere Reflexe vor, welche durch die genannten Phasen nicht beschrieben werden. Dabei können die Phasen, die in den beiden Materialien $\text{Sb}_{100}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{100}\text{O}_x$ vorliegen, sowie weitere Sb^{3+} -, Sb^{5+} -, $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ - und Mo^{2+} -, Mo^{4+} -, Mo^{6+} -Oxide ausgeschlossen werden. Durch die unklaren Ergebnisse reicht in diesen beiden Fällen die Grundlage für eine fundierte Diskussion und Interpretation der Daten nicht aus. Die Rietveld-Analysen der Diffraktogramme von

$\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{75}\text{Sb}_{25}\text{O}_x$ sind aufgrund der schlechten Anpassung der Reflexe nicht dargestellt. Das Gleiche gilt auch für das Diffraktogramm von $\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$, auch hier kann nur elementares Sb nachgewiesen werden.

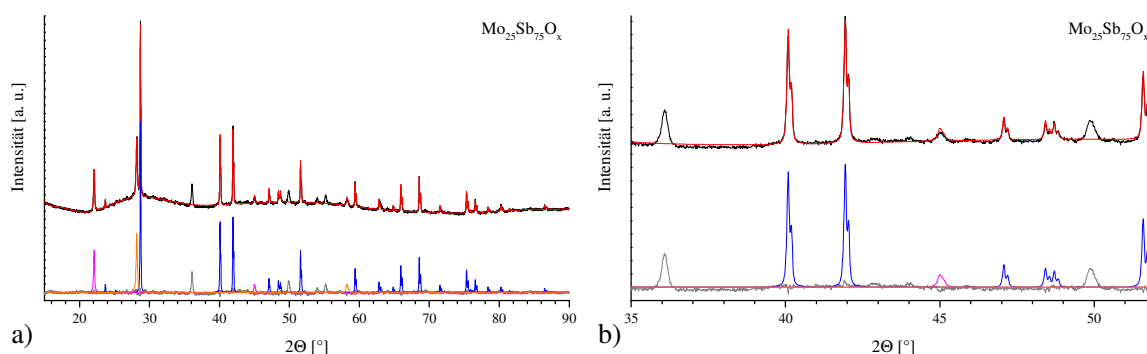


Abb. 44: Rietveld-Analyse von $\text{Mo}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h); **gesamt (a), vergrößert (2 Θ : 35-52° (b))**: Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen Sb (blau), $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (pink) und $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (Clinocervantit, orange).

2.2.2.2.2 Mo-Si-O

Wie bereits Mo-Sb-O ist auch das zweite Mo-haltige System thermisch instabil. Auch hier ist der Massenverlust während der Kalzinierung bei 800 °C sehr hoch. Der geringste Verlust von etwa 10 Gew% ist bei $\text{Si}_{100}\text{O}_x$ zu beobachten, wobei mit steigendem Mo-Gehalt auch die Massenabnahme stetig höher wird, sodass im Fall von $\text{Mo}_{100}\text{O}_x$ Verlust von über 80 Gew% zu verzeichnen ist. Der Massenverlust von $\text{Si}_{100}\text{O}_x$ resultiert wahrscheinlich aus der Desorption von Wasser. Bei den Proben, welche bei 400 °C kalzinieren wurden, ist in den RFA-Messungen stets ein Überbefund an Mo zu erkennen. Dieser lässt sich durch die Anwesenheit des vergleichsweise sehr leichten Elements Si erklären. Nach Kalzinierung bei 800 °C konnten nur vier Proben mittels RFA charakterisiert werden. $\text{Mo}_{100}\text{O}_x$ konnte bereits im System Mo-Sb-O nicht untersucht werden, weil kaum Probenmaterial nach der Kalzinierung zur Verfügung stand. Die restlichen Proben konnten RFA-Messungen unterzogen werden, wiesen aber kaum Mo auf (vgl. Tab. 11). Die Werte sind so gering, dass sie kleiner als der angegebene Messfehler sind. Die Abwesenheit von Mo in diesen Proben zeigt, dass sich bei der verwendeten Syntheseroute eine flüchtige Mo-Verbindung bildet, welche bei Temperaturen von über 700 °C in die Gasphase übergeht und somit für den Einsatz als Katalysator zur Rußoxidation nicht geeignet ist.

Tab. 11: Ergebnisse der RFA-Messungen (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h und T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h) und Δm [Gew %] nach Kalzinierung bei 800 °C im binären oxidischen System Mo-Si-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

Soll-Zusammensetzung	Δm [Gew %]	RFA [mol %]			
		400 °C		800 °C	
		Mo	Si	Mo	Si
Mo ₁₀₀ O _x	81,3	98,9 ± 0,32	1,10 ± 12,3		
Mo ₇₅ Si ₂₅ O _x	73,0	87,1 ± 0,32	12,9 ± 2,28	1,70 ± 0,61	98,3 ± 0,61
Mo ₅₀ Si ₅₀ O _x	69,7	73,1 ± 0,32	26,9 ± 1,43	0,70 ± 1,49	99,3 ± 0,59
Mo ₂₅ Si ₇₅ O _x	55,1	46,3 ± 0,37	53,7 ± 0,95	0,50 ± 1,80	99,5 ± 0,61
Si ₁₀₀ O _x	10,2	0 ± 0	100 ± 1,22	0 ± 0	100 ± 1,20

Rives *et al.* untersuchten die beiden Systeme Al₂O₃-MoO₃ und SiO₂-MoO₃.^[319] Die in der Veröffentlichung verwendeten Proben wurden einerseits durch Imprägnierung der Träger Al₂O₃ bzw. SiO₂ mit wässriger Lösung aus (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit verwendet) und andererseits durch Mörsern der Trägermaterialien mit MoO₃, welches aus thermischer Zersetzung von (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O erhalten wurde, synthetisiert. Die Kalzinertemperaturen lagen bei 770 K (Zersetzung von ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) und 1100 K (Schmelzen von MoO₃) und wurden in Luftatmosphäre durchgeführt. Bei Al₂O₃ als Träger wurden die beiden Phasen MoO₃ und Al₂(MoO₄)₃ mittels XRD identifiziert, mit SiO₂ als Trägermaterial konnte wie auch in dieser Arbeit nur MoO₃ als einzige kristalline Phase nachgewiesen werden. MoO₃ wird durch die Wechselwirkungen mit Al₂O₃ bis zur Temperatur von 1100 K stabilisiert, während im Fall von SiO₂ keine Stabilisierung zu erkennen war. Rives *et al.* konnten ebenfalls einen sehr hohen Massenverlust durch die Sublimation von MoO₃ beobachten, von der eingesetzten Beladungsmenge sind nach der Kalzinierung bei 1100 K nur 6,5 % übrig geblieben.^[319]

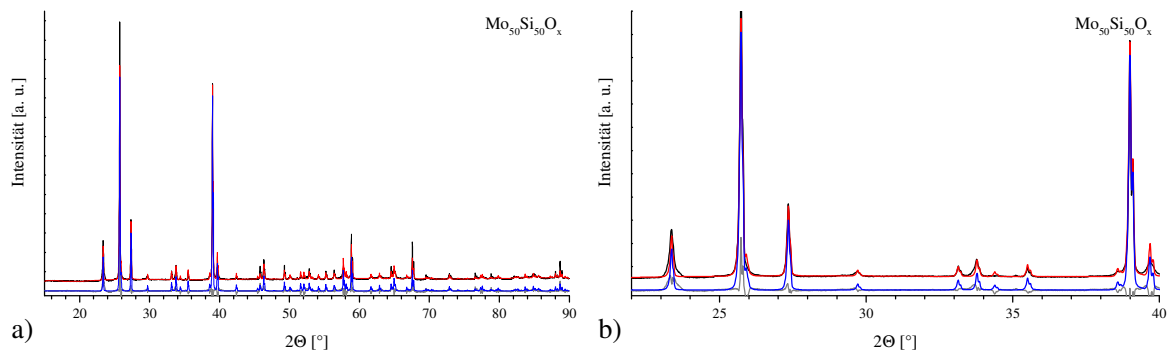


Abb. 45: Rietveld-Analyse von Mo₅₀Si₅₀O_x (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h); gesamt (a), vergrößert (2θ : 22-40° (b)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen MoO₃-A (blau).

In diesem System wurde nur Mo₅₀Si₅₀O_x mittels XRD charakterisiert (vgl. Abb. 45). Das Diffraktogramm von Mo₅₀Si₅₀O_x zeigt keine kristallinen Si-Phasen. Es ist eine orthorhombische MoO₃-Phase („MoO₃-A“, ICSD# 152312) zu erkennen, welche eine starke Vorzugsorientierung entlang der Raumdiagonalen [1 1 1] aufweist.

2.2.3 Dritte Katalysatorgeneration

Bei den Untersuchungen der binären oxidischen Systeme hat sich gezeigt, dass die Mo-haltigen Proben gute Aktivitäten aufweisen, jedoch aufgrund der Flüchtigkeit von MoO_3 nicht für die Automobilanwendung geeignet sind. Das Si-Sb-O-System ist ebenfalls aufgrund der fehlenden thermischen Stabilisierung gegen die Sublimation von Sb_2O_3 durch SiO_2 nicht als Katalysatormaterial geeignet. Das System Bi-Sb-O zeigte bei einem Sb-Gehalt von über 70 mol% hohe Aktivitäten, wurde aber auch nicht weiterverfolgt. Seitens des Projektpartners bestanden in diesem System Bedenken wegen der möglichen Sublimation von Sb_2O_3 bei hohen Sb-Gehalten. Bei niedrigen Sb-Gehalten ist die katalytische Aktivität des Bi-Sb-O-Systems zu gering, um das System in diesem Zusammensetzungsbereich weiter zu untersuchen. Die beiden Systeme Al-Sb-O und Bi-Ce-O erfüllten in bestimmten Zusammensetzungsbereichen alle notwendigen Voraussetzungen bezüglich Aktivität, Stabilität und Toxizität, so dass auf ihrer Basis eine neue Generation potenzieller Katalysatoren synthetisiert werden konnte. Ausgehend von den aktivsten Zusammensetzungen der binären Katalysatoren wurden ternäre Systeme mit der allgemeinen Form $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ ($\text{M} = \text{Si, Fe, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Sm, W, Bi, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti}$) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ ($\text{M} = \text{Al, Si, Fe, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, La, Pr, Nd, Sm, W, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti}$) synthetisiert. Beide Systeme wurden sowohl bei 400 °C (5 h) als auch 800 °C (2 h) kalziniert und auf ihre katalytische Aktivität hinsichtlich des Rußabbrandes mittels TGA/DSC untersucht. Die verschiedenen Kalzinierungstemperaturen werden als Kürzel „*lt*“ (*low temperature*, 400 °C) bzw. „*ht*“ (*high temperature*, 800 °C) den Probenamen angehängt, um diese voneinander unterscheiden zu können. Die *ht*-Proben haben dabei vor der Kalzinierung bei 800 °C die gleiche Temperaturbehandlung erfahren wie die entsprechenden *lt*-Proben. Der Einfluss der Kalzinierungsdauer auf die katalytische Aktivität wurde ebenfalls untersucht. Hierbei wurden alle Proben, mit Ausnahme der alkali-, erdalkali- und titanhaltigen Materialien, jeweils 5 h und 7 h bei 400 °C kalziniert. Um die einzelnen Proben voneinander unterscheiden zu können, werden diejenigen, welche sieben Stunden bei 400 °C kalziniert wurden, „*lt7*“ versehen. Hier steht „*lt*“ ebenfalls für „*low temperature*“ und „7“ für die Kalzinierungsdauer von sieben Stunden. Im folgenden Kapitel werden die Begriffe „Dotierung“ und „Dotierelement“ für die Elemente, die zu 10 mol% in den Proben vorliegen, verwendet. Ob es sich bei den verschiedenen Proben um eine tatsächliche Dotierung handelt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht immer eindeutig nachgewiesen oder widerlegt, sondern nur aufgrund der vorliegenden Daten diskutiert werden. Des Weiteren werden die verwendeten Dotierelemente aus Übersichtsgründen in verschiedene Gruppen eingeteilt, um mögliche Trends und Tendenzen in der Aktivität und/oder der Phasenzusammensetzung zwischen ähnlichen Elementen zu erkennen. So werden die Alkalimetalle (AM), Erdalkalimetalle (EM), Lanthanoide (Ln), erste und zweite Übergangsmetallreihe (ÜM) und Hauptgruppenelemente (HG) als jeweils eine eigene Gruppe betrachtet und diskutiert.

2.2.3.1 $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$

In Tab. 12 sind die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen und der RFA-Messungen zusammengefasst. Nach Kalzinierung bei 800 °C für 2 h liegen die Massenverluste, welche über Tiegelwägung bestimmt wurden, zwischen 7 Gew% und ca. 12 Gew%. Die RFA-Messungen wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Proben selbst flüchtig sind oder eine flüchtige Komponente enthalten. Nach den Ergebnissen aus dem binären Al-Sb-O Composition Spread sollte untersucht werden, ob auch bei der Einführung eines dritten Elementes die Sublimation von Sb_2O_3 ein mögliches Problem darstellt.

Tab. 12: Ergebnisse der RFA-Messungen [mol%] (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h und T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h) und Massenverluste Δm [Gew%] nach Kalzinierung bei 800 °C im ternären oxidischen System $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

M	Δm [Gew%]	RFA [mol%] (Al:Sb:M)		M	Δm [Gew%]	RFA [mol%] (Al:Sb:M)	
		400 °C	800 °C			400 °C	800 °C
Si	9,74	43:50:7	36:56:8	Sm	9,77	36:47:17	32:51:17
Fe	11,3	36:46:18	32:49:19	W	7,13	32:47:21	28:50:22
Zn	8,27	36:45:19	34:47:19	Bi	8,75	33:47:20	29:49:22
Y	10,8	32:49:19	31:50:19	Na	11,8	38:49:13	26:42:32
Zr	8,87	33:48:19	31:50:19	K	8,80	41:49:10	37:53:10
Nb	9,24	28:50:22	31:50:19	Mg	9,36	43:56:1	39:58:3
Mo	7,45	31:50:19	31:51:18	Ca	10,0	39:51:10	36:52:12
La	9,54	36:50:14	34:50:16	Sr	10,1	35:46:19	27:53:20
Ce	10,8	36:48:16	30:55:15	Ba	7,07	37:48:15	36:48:16
Pr	9,52	35:49:16	32:51:17	Ti	12,4	37:48:15	37:48:15
Nd	10,3	35:48:17	35:49:16				

Die RFA-Messungen wurden ohne externe Kalibrierung durchgeführt, d. h. es handelt sich hier lediglich um relative Messungen. Alle Proben zeigen sowohl bei 400 °C als auch bei 800 °C nahezu die gleichen Zusammensetzungen, was dafür spricht, dass alle Proben thermisch stabil sind und keine flüchtigen Al-Sb-M-Komponenten enthalten sowie die Sublimation von Sb_2O_3 in diesem Zusammensetzungsbereich nicht bzw. nur in sehr geringem Maße abläuft. In den meisten Fällen ist der gemessene Sb-Anteil bei 800 °C um einige mol% höher als bei 400 °C. Nur bei den leichten Dotierelementen weichen die Ergebnisse der Proben, die bei 400 °C kalziniert wurden, von denen der bei 800 °C kalzinierten Proben ab. Die höchsten Abweichungen sind hier auch bei den mittels RFA nur schwer nachweisbaren Elementen Na, Mg und Si zu erkennen. Der relativ hohe Massenverlust von 10 ± 2 Gew% liegt vermutlich an adsorbiertem Wasser (vgl. Kapitel 2.2.3.1.1 „ $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -lt/lt7“). Wegen der fehlenden externen Kalibrierung weichen die gemessenen Werte von den Soll-Zusammensetzungen ab. Im Fall von Sb wird immer ein Überbefund von etwa 15 mol% bis 20 mol% gemessen, diese Werte sind unabhängig von dem Dotierelement und deshalb als systematische Fehler zu sehen. Der gemessene Überbefund kann auch in diesem Fall damit erklärt werden, dass Sb im Vergleich zu Al, welches mit 60 mol% den größten molaren Anteil

der Proben ausmacht, viel größer und schwerer ist. Obwohl einige Dotierelemente größer und schwerer sind als Sb, ist der Gehalt mit 10 mol% relativ gering, so dass auch hier ein gewisser Messfehler entsteht. Die gemessenen Werte liegen zumeist bei 15 mol% bis 20 mol%. Bei den leichten Dotierelementen wie Na, Mg, Si, K und Ca weichen die gemessenen Werte von den der restlichen Elemente zu geringeren Werten ab, weil sie, wie bereits beschrieben, sowohl nur in geringen Mengen in der Probe enthalten sind als auch mittels RFA nur schwer nachzuweisen sind, was dann auch Auswirkungen auf die Al- und Sb-Werte hat. Bei Proben mit Dotierelementen, welche eine Ordnungszahl größer/gleich der von Ti besitzen, sind die Werte aber bei beiden Temperaturen nahezu identisch und daher als nicht flüchtig zu betrachten.

In Tab. 13 sind die Ergebnisse der katalytischen Tests aller $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -Materialien zusammengefasst. Beim Vergleich der T_{50} -Werte der dotierten Proben, die 5 h bei 400 °C kalziniert wurden, mit den undotierten Al-Sb-O-Proben aus dem binären Composition Spread, welche im gleichen Al-Sb-Zusammensetzungsbereich liegen, fällt auf, dass die meisten Proben beim verwendeten losen Kontakt eine geringere katalytische Aktivität aufweisen. Die Massenverluste bei den Aktivitätsmessungen liegen alle im Toleranzbereich von 20 ± 2 Gew%. Bei $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Si}_{10}\text{O}_x$ und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Ti}_{10}\text{O}_x$ sind geringe Abweichungen zu erkennen.

Tab. 13: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew %]) im ternären oxidischen System $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$; T_{kalz} : 400 °C (5 h), 400 °C (7 h) und 800 °C (2 h); Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

M	400 °C, 5 h		400 °C, 7 h		800 °C, 2 h		M	400 °C, 5 h		800 °C, 2 h	
	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]		T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
Si	495	23,3	588	22,0	667	19,6	Na	543	20,5	660	19,2
Fe	663	20,3	642	18,2	700	11,3	K	503	22,6	630	20,1
Zn	650	18,8	624	20,6	700	12,2	Mg	642	20,2	700	10,5
Y	700	17,6	649	20,4	700	11,4	Ca	619	19,8	662	19,7
Zr	700	18,5	644	19,9	700	10,7	Sr	539	19,9	700	14,7
Nb	657	21,5	580	21,7	667	20,8	Ba	499	21,8	672	20,2
Mo	560	19,9	537	18,1	621	19,9	Ti	538	16,1	700	10,2
La	664	19,8	637	19,4	700	11,7					
Ce	700	16,2	657	20,6	700	11,6					
Pr	665	21,4	640	21,1	700	12,0					
Nd	662	19,3	645	20,8	700	10,8					
Sm	666	21,5	638	19,4	700	11,4					
W	604	20,4	545	21,4	700	15,5					
Bi	650	22,1	562	20,3	700	13,3					

$T_{50} = 700$ °C: kein vollständiger Rußabbbrand bis 700 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min;

Vergleichswerte aus binärem Al-Sb-O Composition Spread: T_{50} [°C] (Δm [Gew %]):

$\text{Al}_{70}\text{Sb}_{30}\text{O}_x$: 505 °C (22,6 Gew %); $\text{Al}_{65}\text{Sb}_{35}\text{O}_x$: 503 °C (23,0 Gew %); $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{40}\text{O}_x$: 504 °C (22,6 Gew %).

Im Fall von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Si}_{10}\text{O}_x$ ist der Verlust um etwa 1,1 Gew% zu hoch und bei $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Ti}_{10}\text{O}_x$ um 1,9 Gew% zu gering. Nur drei der 21 $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben zeigen eine ähnliche oder leicht erhöhte Aktivität, wobei nur mit $\text{M} = \text{Si}$ eine signifikante Steigerung der Aktivität zu beobachten ist. Hier ist der T_{50} -Wert um fast 10 °C niedriger als bei $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{40}\text{O}_x$, mit $\text{M} = \text{K}$ und Ba ist keine signifikante Verbesserung zu erkennen. Die Proben mit den Dotierelementen Ti, Si, Na, Mo und W zeigen noch eine gewisse Aktivität, die T_{50} -Werte liegen etwa zwischen 540 °C und 600 °C. Die T_{50} -Werte der restlichen Proben liegen weit über 600 °C und können somit als kaum bzw. nicht aktiv eingestuft werden.

2.2.3.1.1 $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt/lt7*

Unabhängig von der katalytischen Aktivität, bildet sich bei allen AM- und EM-dotierten $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben nur Sénarmontit als einzige kristalline Phase aus. Die TGA-Messkurven der AM- und EM-dotierten $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben sind in Abb. 46 a), die dazugehörigen Diffraktogramme in Abb. 46 b) und die Rietveld-Analyse von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*lt* repräsentativ für alle AM- und EM-Proben in Abb. 47 dargestellt. Die Abwesenheit einer kristallinen Al-Phase in den Diffraktogrammen kann dadurch erklärt werden, dass die Kalzinierungsbedingungen (T_{kalz} und/oder t_{kalz}) für die Ausbildung nicht ausreichen und somit ein amorphes Al-Oxid bzw. -Hydroxid entsteht.

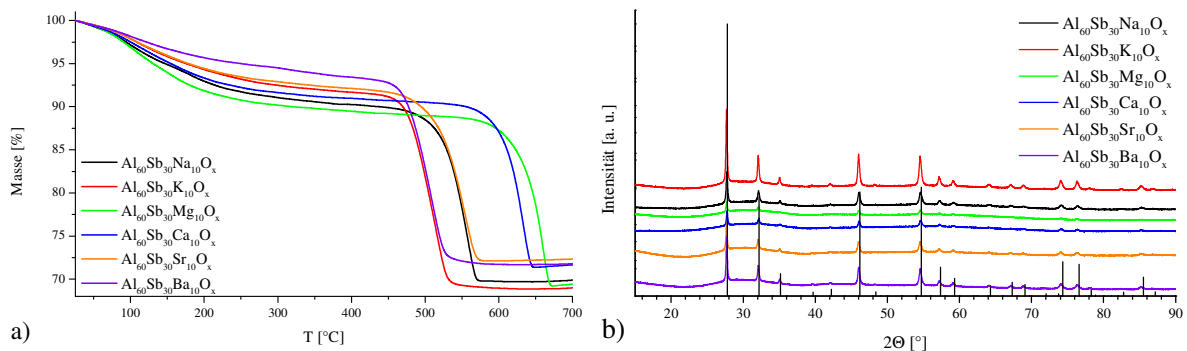


Abb. 46: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz Sb_2O_3 (Sénarmontit, ICSD# 240206) (b) der AM- und EM-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; $\text{M} = \text{Na}$ (schwarz), K (rot), Mg (grün), Ca (blau), Sr (orange) und Ba (violett); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T : 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min;

Die TGA-Kurven zeigen alle einen ähnlichen Verlauf (vgl. Abb. 46 a)), bis ca. 200 °C ist ein relativ hoher Massenverlust zu beobachten, was auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen ist, gefolgt von einem leichten linearen Abfall bis die eigentliche Stufe des Rußabbrands beginnt. Die Onset-Temperaturen liegen hier zwischen 450 °C bei Na, K, Sr sowie Ba und etwa 550 °C bei Mg und Ca, wobei sich die Stufe bei Na und Sr über einen größeren Temperaturbereich hinzieht. Der hohe Massenverlust durch die Desorption von Wasser bis 200 °C erklärt den Massenverlust aus Tab. 12, welcher bei der Tiegelwägung gemessen wurde (vgl. auch Abb. 48 a) und Abb. 49 a)).

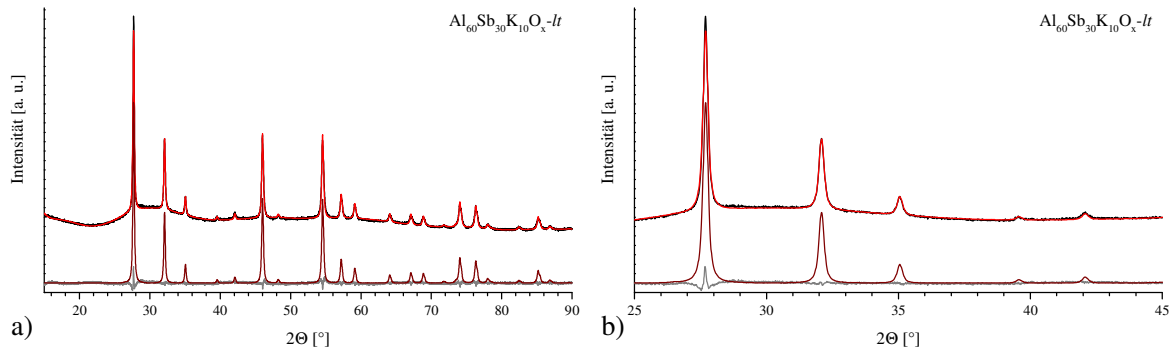


Abb. 47: Rietveld-Analyse von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ gesamt (a), vergrößert (2Θ : $25\text{-}45^\circ$) (b)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phase Sb_2O_3 (Sénarmontit, braun); T_{kalz} : 400°C ; t_{kalz} : 5 h.

In Abb. 47 ist deutlich zu erkennen, dass $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ nur eine kristalline Phase enthält, und dass alle Reflexe eindeutig der Sénarmontit-Phase zugeordnet werden können. Gleiches gilt auch für die restlichen AM- und EM-haltigen Proben. Obwohl diese Materialien alle eine amorphe Al-Phase enthalten, wird der Anteil der Sb_2O_3 -Phase hier mit 100 Gew% angegeben, weil dies die einzige kristalline Phase in diesen Proben ist (vgl. Tab. 14).

Tab. 14: Phasenanteile der $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ - und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-lt}^7$ -Proben [Gew%] nach Rietveld-Analyse.

M	$\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$			$\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-lt}^7$ ¹⁾		
	Sb_2O_3 (Sénarmontit)	Sb_2O_3 (Valentinit)	$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	Sb_2O_3 (Sénarmontit)	Sb_2O_3 (Valentinit)	$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$
Na	100					
K	100					
Mg	100					
Ca	100					
Sr	100					
Ba	100					
Ti	100					
Fe	100			100		
Zn	100			100		
Y	100			100		
Zr				100		
Nb	100			72,8		27,2
Mo	20,49		79,51	6,75		93,25
W	100			100		
La	100			100		
Ce	68,62	31,38		100		
Pr	100			100		
Nd	100			100		
Sm	100			100		
Si	100			48,74		51,26
Bi ³⁾	53,21	5,41		45,43	5,19	

¹⁾ keine $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x\text{-lt}^7$ -Proben mit M = Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti

²⁾ Sb_2O_3 (Sénarmontit), ICSD# 240206, RG: $Fd\bar{3}m$ (227), a [Å]: 11,1160;

Sb_2O_3 (Valentinit), ICSD# 105547, RG: $Pccn$ (56), a [Å]: 4,9200, b [Å]: 12,4600, c [Å]: 5,4200

$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (Cervantit), ICSD# 919, RG: $Pna2_1$ (33), a [Å]: 5,4560, b [Å]: 4,8140, c [Å]: 11,7870;

³⁾ $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$: $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [Gew%]: 41,65; $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x\text{-lt}^7$: $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [Gew%]: 49,38.

Es ist auch nicht auszuschließen, dass ein geringer Teil der Al^{3+} -Ionen in das Sb_2O_3 -Gitter eingebaut wird. Ein Einbau in das Sb_2O_3 -Gitter kann bei allen *lt*- und *lt*7-Proben nicht nachgewiesen werden. Werden die GPs der Sénarmontit-Phase verglichen (siehe Kapitel 7.3, Tab. 44), unterscheiden sich diese innerhalb der *lt*- bzw. *lt*7-Proben nicht signifikant voneinander, zwischen den beiden Temperaturbehandlungen werden z. T. große Unterschiede deutlich. Dies bedeutet, dass sich diese Systeme noch nicht im Gleichgewicht befinden, weshalb eine Erklärung der Aktivität anhand der GPs nicht möglich ist. Falls eine katalytische Aktivität vorliegt, so ist diese wahrscheinlich auf eine höhere Oberfläche und/oder Kontakt zurückzuführen. Bei den ÜM-dotierten Proben sind nur im Falle von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Ti}_{10}\text{O}_x$ -*lt* und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Zn}_{10}\text{O}_x$ -*lt* Sénarmontit-Reflexe deutlich zu erkennen. Die restlichen ÜM- sowie alle Ln-haltigen Proben sind sehr amorph und in den Diffraktogrammen sind nur die intensivsten Sénarmontit-Reflexe ((hkl): (2 2 2), (0 0 4), (0 4 4), (6 2 2)) zu erkennen und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Zr}_{10}\text{O}_x$ -*lt* enthält keine kristallinen Phasen (vgl. Abb. 48 b) und Abb. 49 b)). Durch die geringe Intensität der Reflexe ist auch die Rietveld-Analyse mit relativ hohen Fehlern behaftet. Diese amorphen Proben zeigen auch keine katalytische Aktivität.

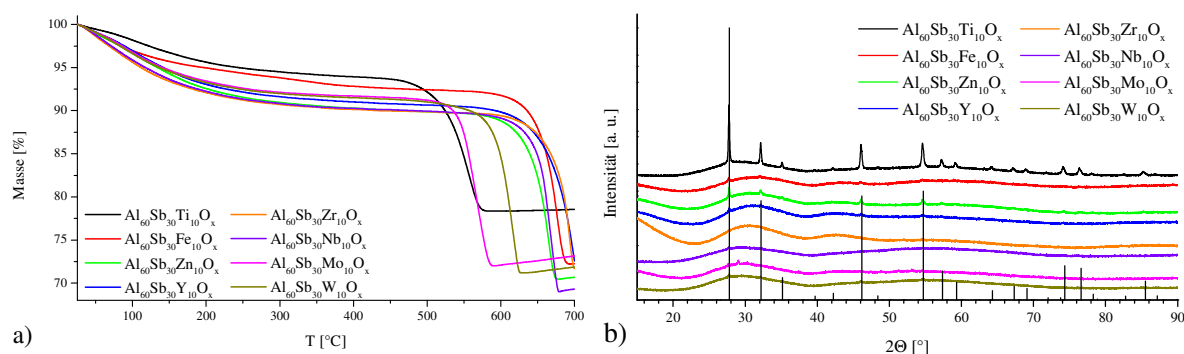


Abb. 48: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz Sb_2O_3 (Sénarmontit, ICSD# 240206) (b) der ÜM-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; M = Ti (schwarz), Fe (rot), Zn (grün), Y (blau), Zr (orange), Nb (violett), Mo (magenta) und W (dunkelgelb); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Nur $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Ti}_{10}\text{O}_x$ -*lt* und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Mo}_{10}\text{O}_x$ -*lt* weisen katalytische Aktivität auf. Die Mo-haltige Probe unterscheidet sich jedoch stark von den anderen Materialien, das Diffraktogramm enthält neben den Sb_2O_3 -Reflexen noch einige weitere, ebenfalls sehr schwach ausgeprägte Reflexe, welche nach Rietveld-Verfeinerung der α - Sb_2O_4 -Phase (Cervantit) eindeutig zugeordnet werden können. Laut Verfeinerung liegt dieses $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ -Oxid als Hauptphase mit fast 70 Gew% und Sb_2O_3 mit etwa 30 Gew% als Nebenphase vor (diese Werte beziehen sich wieder nur auf die beiden kristallinen Phasen). Durch das Einbringen von Si in das Al-Sb-O-System kristallisiert die Sénarmontit-Phase sehr gut aus und die Aktivität steigt leicht im Vergleich zu den Referenzmaterialien aus dem binären Composition Spread an. Der T_{50} -Wert liegt bei 495 °C, woraus resultiert, dass $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Si}_{10}\text{O}_x$ -*lt* zu diesem Zeitpunkt der Arbeit das aktivste, bisher erhaltene

Katalysatormaterial darstellt. Im Fall von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x\text{-}lt$ bilden sich die drei Phasen Sénarmontit, Valentinit und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, was jedoch keinen positiven Einfluss auf die Aktivität ausübt.

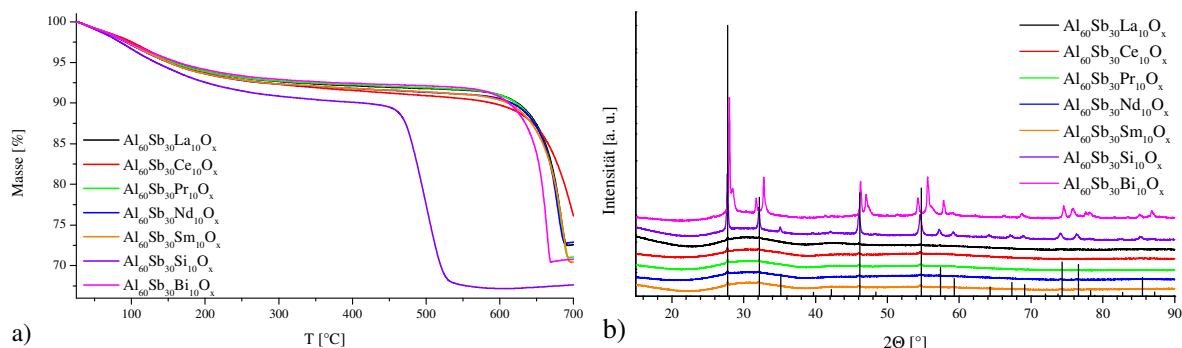


Abb. 49: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz Sb_2O_3 (Sénarmontit, ICSD# 240206) (b) der Ln- und HG-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-}lt$ -Proben; M = La (schwarz), Ce (rot), Pr (grün), Nd (blau), Sm (orange), Si (violett) und Bi (magenta); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bei längerer Temperaturbehandlung können prinzipiell zwei gegenläufige Effekte bezüglich der katalytischen Aktivität auftreten. Zum einen steigert längeres Kalzinieren im Regelfall die Kristallinität, was eine höhere Aktivität zur Folge haben kann (falls die kristalline Phase katalytisch aktiv ist), und zum anderen kann es aber auch zu Sintereffekten kommen, welche die katalytisch aktive Oberfläche negativ beeinflussen. Die Verlängerung der Kalzinierdauer von fünf auf sieben Stunden bei 400 °C hat im Allgemeinen einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität. Nur $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Si}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ verliert bei längerer Kalzinierdauer an katalytischer Aktivität, der T_{50} -Wert steigt um 93 °C von 495 °C auf 588 °C. Dieser Wert ist jedoch immer noch niedriger als bei den meisten $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ -Proben. Die meisten Diffraktogramme der Proben, welche sowohl 5 h als auch 7 h bei 400 °C kalziniert wurden, unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die größten Unterschiede in den Diffraktogrammen weisen die Proben $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ mit M = Si, Nb, Mo, W, Bi und Ce auf (vgl. Abb. 50). Die restlichen Proben zeigen nur Sénarmontit als einzige kristalline Phase. Im Fall von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{W}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ (d) ändert sich primär nur die Kristallinität der Sb_2O_3 -Phase, welche im Vergleich zu anderen Proben jedoch viel höher. Bei $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Si}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ (a), $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Nb}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ (b), $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Ce}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ (f), $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Zr}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ (nicht dargestellt) und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Mo}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ (c) ändert sich nicht nur die Kristallinität bzw. Reflexintensität, sondern noch die einzelnen Phasenzusammensetzungen, wobei sich bei $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Zr}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ erst bei dieser Kalzinierdauer eine kristalline Sénarmontit-Phase ausbildet. Die Ce-dotierte Probe enthält nach längerer Kalzinierdauer bei 400 °C nur noch eine kristalline Phase. Bei Mo-Dotierung bildet sich ebenfalls der Sb_2O_3 -Phasenanteil sehr stark zurück, nach siebenständiger Kalzinierung steigt der Massengehalt der Hauptphase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ von ca. 80 Gew% auf über 93 Gew%, was im Diffraktogramm deutlich zu erkennen ist. Durch die

Tatsache, dass $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Mo}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ mit einem T_{50} -Wert von 537 °C die aktivste Probe aller $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ -Proben ist, kann davon ausgegangen werden, dass $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ im Vergleich zu Sb_2O_3 die katalytisch aktivere Phase sein könnte. Diese Annahme wird ebenfalls von der Nb-haltigen Probe bestätigt. Hier kann die Ausbildung der Cervantit-Phase mit gleichzeitigem Anstieg der katalytischen Aktivität beobachtet werden. Jedoch bildet $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ mit etwa 27 Gew% nur eine Nebenphase, d. h. es wird deutlich weniger Sb^{3+} zu Sb^{5+} oxidiert.

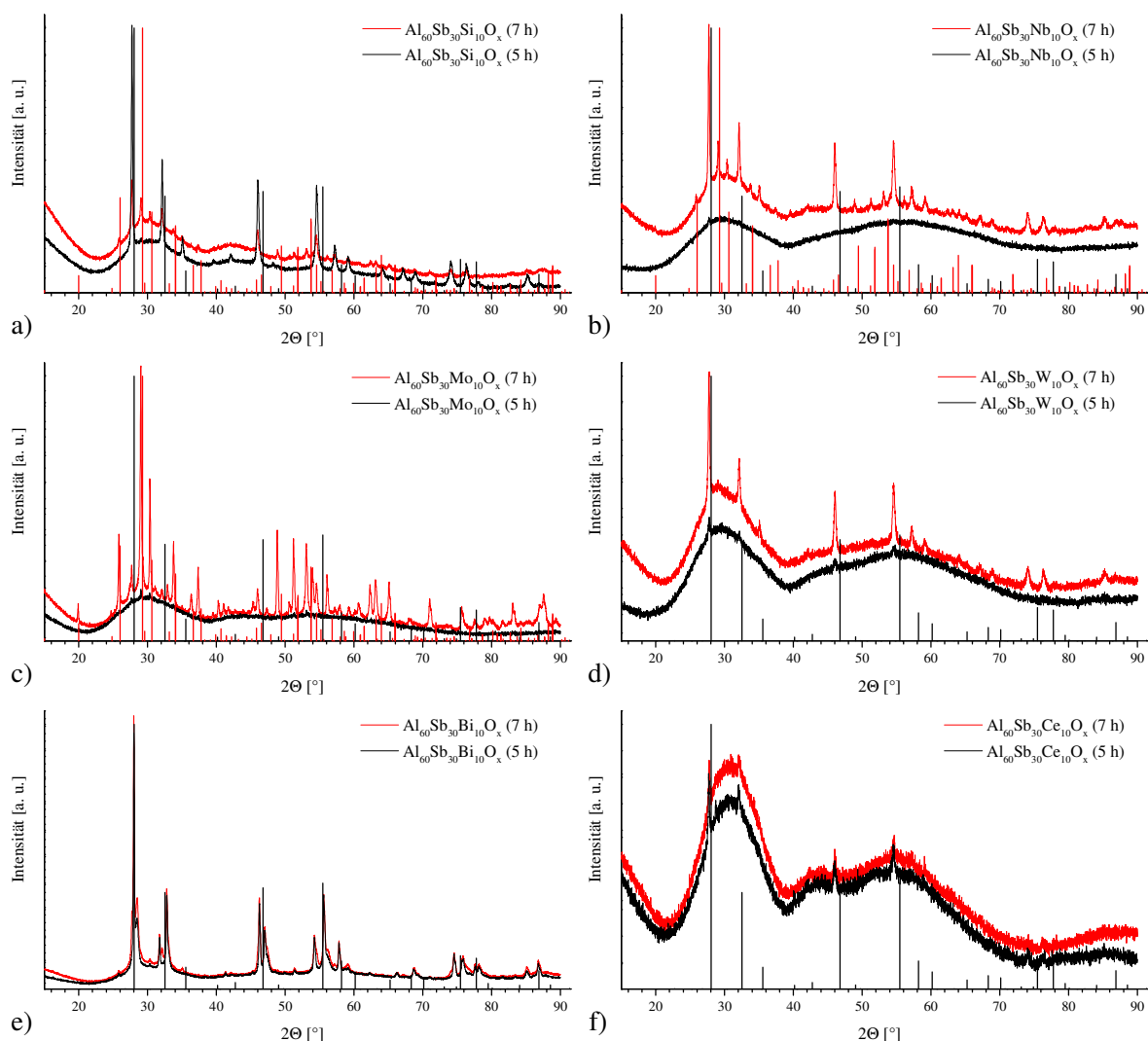


Abb. 50: Direkter Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zwischen ausgewählten $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-}lt$ - (schwarz) und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ -Proben (rot); M = Si (a), Nb (b), Mo (c), W (d), Bi (e) und Ce (f); Referenzen: Sb_2O_3 (schwarz, Sénarmontit, ICSD# 240206), $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (rot, Cervantit, ICSD# 919).

Im Fall von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{W}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ kann eine Erniedrigung des T_{50} -Wertes um ca. 60 °C beobachtet werden. Im Diffraktogramm ist nur Sénarmontit als einzige kristalline Phase zu erkennen. Dies schließt allerdings das Vorliegen einer amorphen $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ -Phase nicht aus. Bei $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ ändert sich die Phasenzusammensetzung im Vergleich zu $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x\text{-}lt$ nur geringfügig, wobei die katalytische Aktivität stark ansteigt. Die T_{50} -Temperatur sinkt von 650 °C auf 562 °C. Bei einem Vergleich der beiden Diffraktogramme von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x\text{-}lt$ und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x\text{-}lt7$ (vgl. Abb. 50e)) ist zu

erkennen, dass diese fast identisch sind und nur geringe Intensitätsunterschiede aufweisen. Bei 2θ -Werten von etwa $27,7^\circ$, $32,1^\circ$, $35,1^\circ$, $45,9^\circ$ und $54,5^\circ$ sind bei siebenstündiger Temperaturbehandlung zusätzliche Reflexe bzw. Schultern an Reflexen zu erkennen, welche aufgrund der geringen Intensität oder starker Überlagerung mit anderen Reflexen nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden können. Es ist daher wahrscheinlich, dass Bi_2O_3 oder die unbekannte Phase katalytisch aktiv ist.

Bei allen Erklärungsansätzen für die Steigerung der katalytischen Aktivität durch längere Kalzinierdauer dürfen aber auch die erheblichen Nachteile der Probenvorbereitung des losen Kontaktes nicht vernachlässigt werden. Wie bereits gezeigt wurde, können auch nur geringe Abweichungen in der Probenvorbereitung, z. B. Homogenität der Probe/Ruß-Gemische, oder in den unterschiedlichen Pulvereigenschaften der verschiedenen Proben, wie z. B. Schüttdichte, Härte oder physikalische Mischbarkeit mit Ruß, enorme Einflüsse auf die Leistung der Katalysatoren haben.

2.2.3.1.2 $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$

Nach zweistündiger Kalzinierung bei 800°C fällt die katalytische Aktivität aller 21 Proben stark ab. Die Proben, welche schon vorher nur geringe Aktivität zeigten, konnten während der Aktivitätsmessungen mittels TGA/DSC bis zur Endtemperatur von 700°C und einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ nicht die Gesamtmenge an Ruß abbrennen. Die Gewichtsverluste liegen deshalb zwischen 10 Gew% und 16 Gew% und die T_{50} -Werte sind mit 700°C angegeben. Nur sieben $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben ($\text{M} = \text{Si}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ und Ba) haben unter den gegebenen Messbedingungen den Ruß vollständig oxidiert. Die T_{50} -Werte liegen jedoch fast alle bei 660°C bis 670°C , die aktivsten sind in dieser Reihe $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Mo}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit T_{50} -Werten von 621°C bzw. 630°C . Die Abbrandkurven sind Abb. 51 a), Abb. 52 a) und Abb. 53 a) zu entnehmen. Bei Betrachtung der Diffraktogramme fällt auf, dass sich in allen Proben eine neue kristalline Phase ausbildet (vgl. Abb. 51 b), Abb. 52 b) und Abb. 53 b)). Diese Reflexe, welche bei allen Proben in unterschiedlichen Intensitäten vorliegen, können der AlSbO_4 -Phase eindeutig zugeordnet werden. Prozentual bildet AlSbO_4 dabei immer die Hauptphase, wobei in keinem Diffraktogramm weitere kristalline Al-Phasen zu erkennen sind. Die Bildung dieses Al-Sb-Mischoxides scheint auch der Grund für die geringe katalytische Aktivität zu sein. Das Fehlen einer weiteren Al-Phase lässt sich nur dadurch erklären, dass nur ein gewisser Anteil der amorphen Al^{3+} -Oxid bzw. -Hydroxid mit Sb_2O_3 oder Sb_2O_4 zu AlSbO_4 abreagiert. Das überschüssige Al kann aufgrund von fehlenden Reaktionspartnern bei den gegebenen Kalzinierbedingungen keine Festkörperreaktion eingehen und bleibt im amorphen Zustand. Ein weiterer Grund für die Abnahme der katalytischen Aktivität ist mit hoher Wahrscheinlichkeit der Oberflächenverlust durch die Kalzinierung bei 800°C , was sich unterschiedlich stark auf die Proben auswirkt.

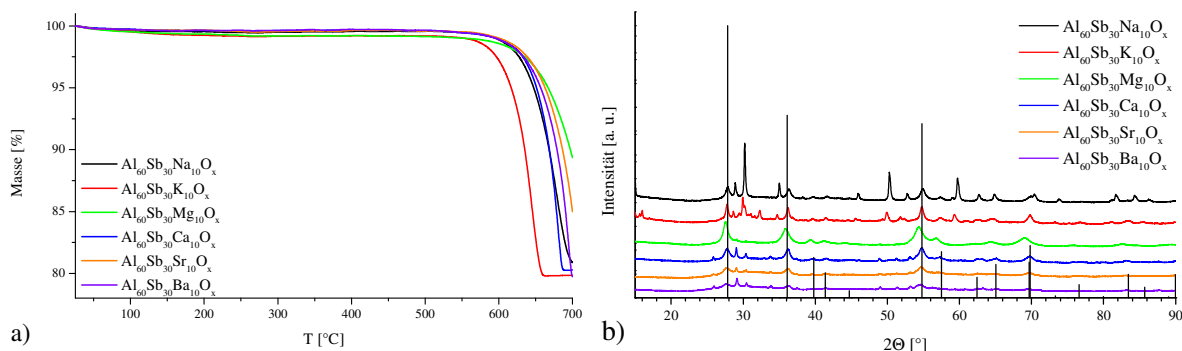


Abb. 51: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz AlSbO_4 (ICSD# 108961) (b) der AM- und EM-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -ht-Proben; M = Na (schwarz), K (rot), Mg (grün), Ca (blau), Sr (orange) und Ba (violett); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

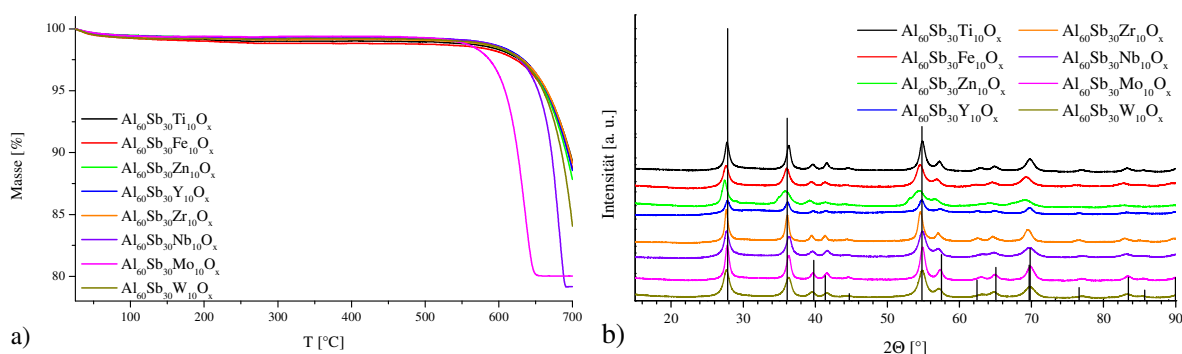


Abb. 52: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz AlSbO_4 (ICSD# 108961) (b) der ÜM-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -ht-Proben; M = Ti (schwarz), Fe (rot), Zn (grün), Y (blau), Zr (orange), Nb (violett), Mo (magenta) und W (dunkelgelb); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

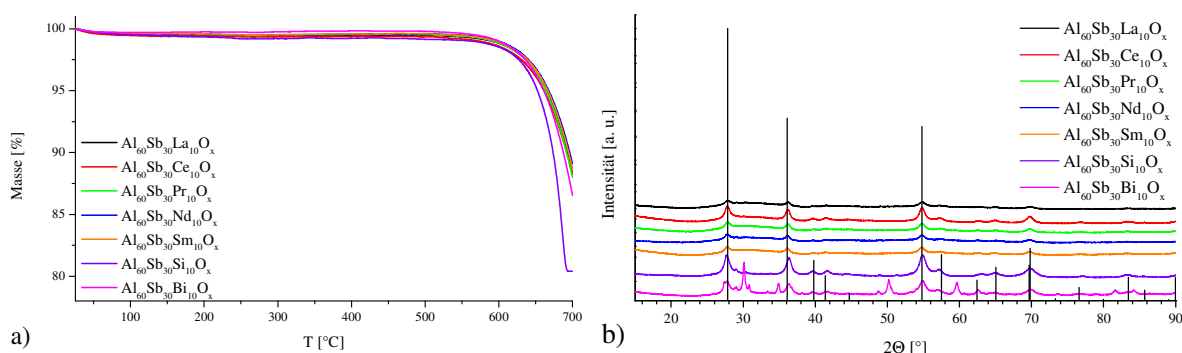


Abb. 53: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz AlSbO_4 (ICSD# 108961) (b) der Ln- und HG-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -ht-Proben; M = La (schwarz), Ce (rot), Pr (grün), Nd (blau), Sm (orange), Si (violett) und Bi (magenta); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Die Phasenzusammensetzungen aller $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -ht-Materialien sind in Tab. 15 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass sich in vielen Proben eine $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ -haltige Phase

ausbildet (α - Sb_2O_4 oder Sb_6O_{13} (ICSD# 108994)) und wenige noch ein Sb-M-Mischoxid enthalten. Diese haben jedoch keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Falls demnach α - Sb_2O_4 über katalytische Aktivität bezüglich des Rußabbrandes verfügt, so reicht die vorhandene Menge nicht aus, oder die Oberfläche der Proben ist zu gering.

Tab. 15: Mittels Rietveld-Analysen berechnete Phasenanteile [Gew %] der $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben.

M	AlSbO_4 ¹⁾ [Gew %]	α - Sb_2O_4 ¹⁾ [Gew %]	M-Phase ^{1)/} Anteil [Gew %]	M	AlSbO_4 ¹⁾ [Gew %]	α - Sb_2O_4 ¹⁾ [Gew %]	M-Phase ^{1)/} Anteil [Gew %]
Na	57,18		Sb_6O_{13} / 42,82	Nb	100		
K ²⁾	k. A.		Sb_6O_{13} / k. A.	Mo	100		
			β - KSbO_3 / k. A.	W	100		
Mg	94,85	5,15		La	95,00	5,00	
Ca	85,74	10,18	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ / 4,08	Ce	100		
Sr	93,62	6,38		Pr	88,16	11,84	
Ba	78,28	21,72		Nd	96,74	3,26	
Ti	98,95	1,05		Sm	97,78	2,22	
Fe	100			Si	97,60	2,40	
Zn	79,10	2,34	ZnSb_2O_6 / 18,57	Bi	72,47		Sb_6O_{13} / 23,96
Y	100						BiSbO_4 / 3,57
Zr	98,26	1,74					

¹⁾ Sb_2O_3 (Sénarmontit), ICSD# 240206, RG: $Fd\bar{3}m$ (227), a [Å]: 11,1160;
 AlSbO_4 : ICSD# 108961; RG: $P4_2/mnm$ (136); a [Å]: 4,5300; c [Å]: 2,9730;
 α - Sb_2O_4 (Cervantit), ICSD# 919, RG: $Pna2_1$ (33), a [Å]: 5,4560, b [Å]: 4,8140, c [Å]: 11,7870;
 BiSbO_4 : ICSD# 35478, RG: $C2/c$ (15), a [Å]: 12,0294, b [Å]: 4,4640, c [Å]: 5,4640, β [°] 105,4790;
 $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$: ICSD# 77063, RG: $Imma$ (74), a [Å]: 7,2900, b [Å]: 10,2000, c [Å]: 7,4500;
 β - KSbO_3 : ICSD# 77333, RG: $Fd\bar{3}m$ (227), a [Å]: 10,2900;
 Sb_6O_{13} : ICSD# 108994, RG: $Fd\bar{3}m$ (227), a [Å]: 10,3030;
 ZnSb_2O_6 : ICSD# 30409, RG: $P4_2/mnm$ (136), a [Å]: 4,6700, c [Å]: 9,2600;

²⁾ k. A.: Aufgrund der schlechten Anpassung kann keine eindeutige Aussage über die Phasenanteile getroffen werden; Phasenanteile: $\text{AlSbO}_4 \gg \text{Sb}_6\text{O}_{13} \gg \beta$ - KSbO_3 .

Aufgrund des hohen Aktivitätsverlustes nach der Kalzinierung bei 800 °C durch die Bildung der inaktiven AlSbO_4 -Phase wurde das System $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ in Absprache mit dem Projektpartner als ungeeignet für den Einsatz als Katalysatormaterial eingestuft und deshalb in der nächsten Katalysatorgeneration nicht mehr berücksichtigt.

2.2.3.2 $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$

Die Massenverluste der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben nach Kalzinierung bei 800 °C liegen alle unter 3 Gew%, was im Fehlerbereich der Einwaagen liegt und schon einen Hinweis darauf liefert, dass keine flüchtigen Komponenten enthalten sind (vgl. Tab. 16). Die relativen RFA-Messungen, welche in Tab. 16 dargestellt sind, zeigen, dass die Zusammensetzungen der *lt*- und *ht*-Proben fast identische Werte liefern, und somit ebenfalls stark darauf hinweisen, dass keine flüchtigen Komponenten im Bi-Ce-M-O-System vorhanden sind und dass es thermisch stabil ist. Die gemessenen Werte von Bi sind trotz des äquimolaren Anteils in den RFA-Messungen immer höher als die von Ce, beide sind aber bei den meisten der 21 Proben relativ konstant.

Tab. 16: Ergebnisse der RFA-Messungen [mol%] (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h und T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h) und Massenverluste Δm [Gew%] nach Kalzinierung bei 800 °C im ternären oxidischen System $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

M	Δm [Gew%]	RFA [mol%] (Bi:Ce:M)		M	Δm [Gew%]	RFA [mol%] (Bi:Ce:M)	
		400 °C	800 °C			400 °C	800 °C
Al	1,84	57:37:6	54:41:5	Nd	1,74	49:37:14	48:38:14
Si	1,90	51:41:8	54:40:6	Sm	1,56	48:41:11	51:38:11
Fe	0,94	52:39:9	54:37:9	W	1,54	51:38:11	53:35:12
Zn	0,86	51:38:11	52:38:10	Na	1,49	39:31:30	38:32:30
Y	1,50	49:41:10	52:37:11	K	0,77	52:42:6	57:36:7
Zr	1,59	52:38:10	50:40:10	Mg	2,28	52:36:12	48:42:10
Nb	2,15	49:41:10	53:37:10	Ca	2,39	53:41:6	56:39:5
Mo	1,14	55:35:10	52:39:9	Sr	2,68	54:36:10	50:40:10
Sb	2,05	52:38:10	55:37:8	Ba	2,71	51:40:9	54:39:7
La	1,70	55:35:10	53:37:10	Ti	2,93	55:37:8	53:40:7
Pr	1,48	52:40:8	53:39:8				

Der Bi-Anteil liegt überwiegend bei 50 mol%, der Ce-Anteil bei etwa 40 mol% und der Anteil des jeweiligen Dotierelementes bei etwa 10 mol%. Abhängig von dem Dotierelement schwanken die Werte geringfügig, je leichter das Dotierelement ist, desto schlechter sind die Messergebnisse. So wird z. B. der Na-Gehalt in $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x$ durchschnittlich mit 30 mol% angegeben, wobei der absolute Messfehler mit 20 % angegeben wird und der relative Fehler somit bei fast 67 % liegt. In Tab. 17 sind die Ergebnisse aller Aktivitätsmessungen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -Materialien zusammengefasst.

Tab. 17: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) im ternären oxidischen System $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$; T_{kalz} : 400 °C (5 h), 400 °C (7 h) und 800 °C (2 h); Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

M	400 °C, 5 h		400 °C, 7 h		800 °C, 2 h		M	400 °C, 5 h		800 °C, 2 h	
	T_{50}	Δm	T_{50}	Δm	T_{50}	Δm		T_{50}	Δm	T_{50}	Δm
	[°C]	[Gew%]	[°C]	[Gew%]	[°C]	[Gew%]		[°C]	[Gew%]	[°C]	[Gew%]
Al	587	18,3	574	19,6	578	18,2	Na	569	19,5	584	19,9
Si	640	18,2	617	19,3	599	18,4	K	515	18,9	535	18,5
Fe	580	18,9	576	18,9	585	19,8	Mg	593	19,0	587	18,6
Zn	613	18,3	586	19,3	590	18,9	Ca	618	19,2	602	18,1
Y	587	18,8	596	18,4	576	18,6	Sr	639	20,4	602	19,1
Zr	579	19,2	572	19,2	579	19,0	Ba	622	20,7	605	21,6
Nb	594	19,7	589	19,7	614	18,4	Ti	649	19,6	641	20,1
Mo	601	19,2	602	18,8	606	19,0					
Sb	639	18,6	623	18,8	606	19,0					
La	588	18,6	585	18,7	573	18,7					
Pr	581	19,0	577	19,8	566	17,5					
Nd	589	18,9	593	19,6	577	18,9					
Sm	592	18,2	590	17,3	579	18,9					
W	612	19,2	609	19,3	608	18,7					

Vergleichswerte aus binärem Bi-Ce-O Composition Spread: T_{50} [°C] (Δm [Gew%]):

$\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{40}\text{O}_x$: 554 °C (20,1 Gew %); $\text{Bi}_{55}\text{Ce}_{45}\text{O}_x$: 557 °C (19,9 Gew %); $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$: 556 °C (20,8 Gew %).

Bei der Betrachtung der Ergebnisse aus den Aktivitätsmessungen (T_{50} - und Δm -Werte) der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben mit den Vergleichswerten aus dem binären Composition Spread (ebenfalls 5 h bei 400 °C kalziniert), welche T_{50} -Werte von ca. 555 °C haben, fällt auf, dass nur $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*lt* eine höhere Aktivität aufweist. $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x$ -*lt* ist mit einer T_{50} -Temperatur von 569 °C weniger aktiv als $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$, aber die Differenz von etwa 10 °C ist noch vergleichsweise gering und kann auch als sehr aktiv angesehen werden. Die restlichen Proben sind wiederum um mindestens 10 °C schlechter, d. h. die T_{50} -Werte liegen über 580 °C. Die Massenverluste aller *lt*-, *lt7*- und *ht*-Proben liegen im Toleranzbereich von 20 ± 2 Gew% (vgl. Tab. 17). Insgesamt ist anhand der TGA-Kurven ersichtlich, dass alle Bi-Ce-M-O-Proben im Vergleich zu Al-Sb-M-O-Proben deutlich weniger Wasser adsorbieren und die Gewichtsverluste vor der eigentlichen katalytischen Rußoxidation kleiner als 5 Gew% sind. Die Massen der Proben sind nach Desorption des Wassers bis zum Rußabbbrand relativ konstant, wodurch sich die Onset-Temperaturen deutlich besser bestimmen lassen als noch im Al-Sb-M-O-System.

2.2.3.2.1 $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt/lt7*

Die Dotierung von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ mit Alkalimetallen führt wie bereits bei $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ zu den besten Ergebnissen der jeweiligen *lt*-Materialien. Die TGA-Kurven und die entsprechenden Diffraktogramme der AM- und EM-dotierten Proben sind in Abb. 54 dargestellt. Durch das Einbringen von K in das Bi-Ce-O-System wird eine Absenkung des T_{50} -Wertes von 50 °C erreicht, im Al-Sb-O-System hatte es keinen Effekt auf die katalytische Aktivität. Die Änderung der Aktivität fällt durch Dotierung mit Na im Bi-Ce-O-System deutlich geringer aus als bei Al-Sb-O. Während die Aktivität bei der Dotierung mit Erdalkalimetallen von Al-Sb-O noch mit steigender Ordnungszahl von Mg zu Ba stetig zunimmt ($\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$), hat $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Mg}_{10}\text{O}_x$ -*lt* die höchste katalytische Aktivität innerhalb der zweiten Hauptgruppe. Es ist auch kein Trend innerhalb der EM-Dotierungen zu erkennen.

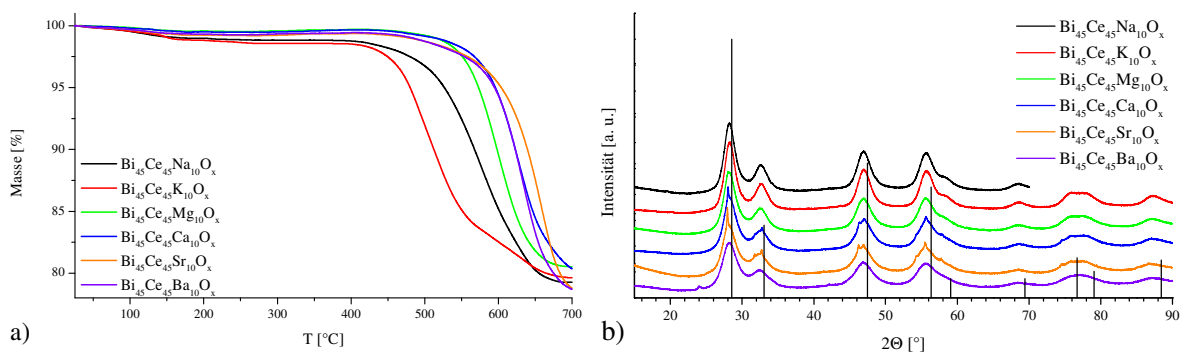


Abb. 54: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der AM- und EM-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; M = Na (schwarz), K (rot), Mg (grün), Ca (blau), Sr (orange) und Ba (violett); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Die Aktivität ist bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Mg}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ am höchsten und bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ am geringsten, $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ca}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ba}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ sind mit T_{50} -Werten von 618 °C bzw. 622 °C nahezu identisch. Die Aktivitätsreihe von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ mit den Elementen der zweiten Hauptgruppe ist demnach $\text{Mg} > \text{Ca} \approx \text{Ba} > \text{Sr}$. Sowohl bei den AM- als auch bei den EM-Proben bildet sich, wie bereits bei den undotierten Ce-reichen Proben, als Hauptphase das kubische Bi-Ce-Mischoxid und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ als Nebenphase. Aufgrund der geringen Kristallinität überlagern sich die Reflexe der beiden Phasen CeO_2 bzw. $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, so dass die Diffraktogramme als einphasig erscheinen. In den beiden Diffraktogrammen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ca}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ sind die schmalen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Reflexe deutlich zu erkennen. Diese Reflexe liegen über den relativ breiten CeO_2 - bzw. den $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Reflexen. Es hat den Anschein, dass im Diffraktogramm von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Mg}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ nur die kristalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Phase vorhanden ist, bei näherer Betrachtung fällt jedoch auf, dass die $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Reflexe, v. a. der intensivste (111)-Reflex, an seinem Maximum etwas abgeflacht ist und eine kleine „Spitze“ aufweist. Diese würde in diesem Fall auch auf den (021)-Reflex einer kristallinen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase deuten. Im Diffraktogramm von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ba}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ sind zwei Reflexe bei $2\theta \approx 24^\circ$ und 42° deutlich zu erkennen, welche keiner Ba-haltigen Phase eindeutig zugeordnet werden können, d. h. die berechneten Phasenanteile von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fallen etwas geringer aus. Bei vielen ternären $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ -Proben ist im Vergleich zu $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$ eine Vergrößerung des GP zu erkennen. Aufgrund der Breite der Reflexe und deren starker Überlagerung ist es jedoch nicht möglich auszusagen, ob diese Vergrößerung auf Bi, das entsprechende Dotierelement oder beide zurückzuführen ist.

Die Diffraktogramme der beiden AM-haltigen Proben sind nahezu identisch bezüglich der Reflexlagen, -breiten und -intensitäten. Beide enthalten jedoch Reflexe mit sehr geringer Intensität, welche keiner Na- bzw. K-Phase eindeutig zugeordnet werden können. Diese nicht zugeordneten Reflexe liegen im Fall von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ bei $2\theta \approx 20^\circ$, 24° und 42° (bei $2\theta \approx 37^\circ$ und 40° könnten evtl. weitere Reflexe liegen, diese sind nur sehr schwer zu erkennen). Die XRD-Messung von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ wurde aus technischen Gründen abgebrochen (2θ -Messbereich von 15° bis 70°). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Messung jedoch nicht wiederholt. Im Fall von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ sind bei $2\theta \approx 30^\circ$ und 44° wenig intensive Reflexe zu erkennen, es könnten auch hier noch weitere Reflexe zwischen 24° und 26° bzw. zwischen 36° und 42° liegen, welche aber ebenfalls nur unter Achsenspreizung zu sehen sind. Die Zuordnung der Reflexe, ausgenommen CeO_2 bzw. $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, zu einer bestimmten Phase erweist sich im Allgemeinen bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ als schwierig, denn die Anpassungen der $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Phase sind trotz in der Regel niedriger R_{WP} -Werte nicht besonders gut, sodass oft keine Aussagen darüber getroffen werden können, ob sich unter Umständen noch weitere Reflexe unter denen der

CeO₂- bzw. Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}-Phase befinden. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Bi₄₅Ce₄₅M₁₀O_x-*lt*-Proben sind im Anhang in Kapitel 7.3, Tab. 46 zusammengefasst.

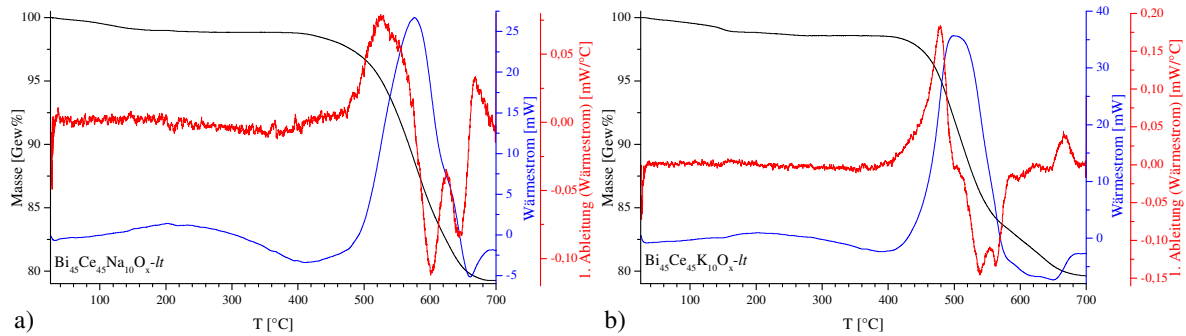


Abb. 55: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Aktivitätsmessungen von Bi₄₅Ce₄₅Na₁₀O_x-*lt* (a) und Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*lt* (a); T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

In Abb. 55 sind die TGA/DSC-Kurven und die dazugehörigen 1. Ableitungen der DSC-Kurven der beiden aktivsten Proben Bi₄₅Ce₄₅Na₁₀O_x-*lt* und Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*lt* dargestellt. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass die TGA-Kurven gegen Ende der Rußoxidationsstufe abflachen, wobei es bei Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*lt* deutlich stärker ausgeprägt ist. In den dazugehörigen Wärmestromkurven ist ebenfalls eine Schulter des exothermen Peaks der Rußoxidation bzw. ein zweiter kleinerer exothermer Peak zu erkennen. Dies weist höchstwahrscheinlich auf eine geringe Kontaktfläche zwischen Katalysator und Ruß hin, somit hat es den Anschein, dass diese beiden Materialien trotz hohen katalytischen Aktivitäten über relativ geringe Oberflächen verfügen. Die TGA/DSC-Kurven der EM-dotierten Materialien weisen hingegen keine Besonderheiten auf und sind deshalb hier nicht abgebildet.

Die Aktivitäten der ÜM-dotierten Proben sind sehr gering und die T₅₀-Werte liegen zwischen 579 °C und 649 °C, die Aktivitäten steigen in folgender Reihenfolge an: Ti << Zn ≈ W < Mo < Nb < Y < Fe ≈ Zr. Mit einer T₅₀-Temperatur von 649 °C ist Bi₄₅Ce₄₅Ti₁₀O_x-*lt* unter diesen Messbedingungen die schlechteste aller Bi₄₅Ce₄₅M₁₀O_x-Proben (*lt*, *lt*7 und *ht*). Die restlichen ÜM-haltigen *lt*-Proben verhalten sich untereinander sehr ähnlich, die Verläufe der TGA-Kurven unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch die Onset-Temperaturen, was sich dann auch gleichermaßen auf die T₅₀-Werte und die Endtemperaturen auswirkt (vgl. Abb. 56a)). In der Phasenanalyse zeigt sich, dass alle Proben „einphasig“ sind und wieder nur Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)} und β-Bi₂O₃ als kristalline Phasen vorliegen, wobei sich die Reflexe dieser beiden Phasen stark überlagern. Die β-Bi₂O₃-Reflexe sind im Diffraktogramm von Bi₄₅Ce₄₅Nb₁₀O_x-*lt* deutlich zu sehen, während im XRD von Bi₄₅Ce₄₅Ti₁₀O_x-*lt* nur eine kleine „Spitze“ auf dem CeO₂-(1 1 1)-Reflex zu erkennen ist (vgl. Abb. 56b)). Das Vorliegen einer kristallinen β-Bi₂O₃-Phase hat jedoch auch bei den Dotierungen mit Übergangsmetallen keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Während die meisten Übergangsmetalle in beiden Systemen (Al-Sb-M-O und Bi-Ce-M-O) den gleichen Einfluss auf die katalytische

Aktivität haben, führt die Mo-Dotierung im Al-Sb-M-O-System zu deutlich besseren Ergebnissen im Vergleich zu den restlichen Elementen der Übergangsreihen. Im Bi-Ce-M-O-System hat Mo keinen derart signifikanten Effekt auf die katalytische Aktivität.

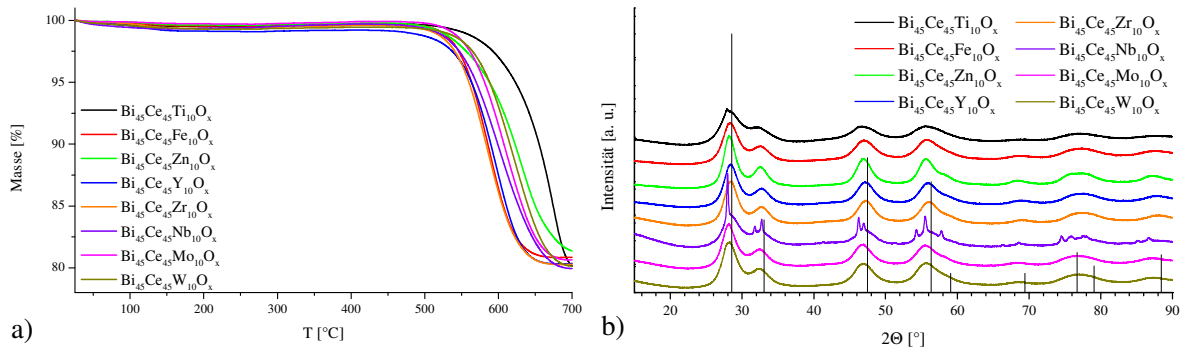


Abb. 56: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der $\ddot{U}M$ -haltigen $Bi_{45}Ce_{45}M_{10}O_x$ -*lt*-Proben; M = Ti (schwarz), Fe (rot), Zn (grün), Y (blau), Zr (orange), Nb (violett), Mo (magenta) und W (dunkelgelb); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Eine Dotierung mit Elementen der Ln-Reihe führt ebenfalls zu einer Verschlechterung in der katalytischen Aktivität, dabei verhalten sich die $Bi_{45}Ce_{45}M_{10}O_x$ -*lt*-Proben (M = La, Pr, Nd und Sm) in allen Tests und Analysen nahezu identisch. Der Anstieg der T_{50} -Werte liegt im Vergleich zu dem binären $Bi_{50}Ce_{50}O_x$ bei etwa 30 °C, somit liegen alle Werte bei 580 °C bis 590 °C mit einem Massenverlust von 18 Gew% bis 19 Gew%. Die TGA-Kurven verlaufen ebenfalls nahezu identisch mit einer geringen Versetzung von wenigen Grad Celsius, d. h. die Proben unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer Onset-Temperatur (vgl. Abb. 57 a)). Die Diffraktogramme (vgl. Abb. 57b)) und die dazu gehörenden Rietveld-Verfeinerungen unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig voneinander, in keinem Diffraktogramm sind β - Bi_2O_3 -Reflexe zu erkennen.

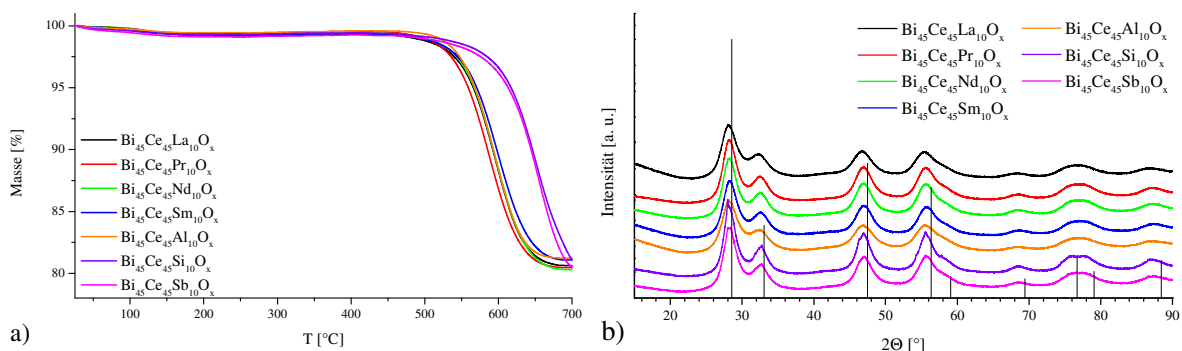


Abb. 57: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der Ln- und HG-haltigen $Bi_{45}Ce_{45}M_{10}O_x$ -*lt*-Proben; M = La (schwarz), Pr (rot), Nd (grün), Sm (blau), Al (orange), Si (violett) und Sb (magenta); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Die berechneten GPs werden innerhalb der Periode von La zu Sm kleiner (La: 5,442(3) Å, Pr: 5,441(2) Å, Nd: 5,438(2) Å und Sm: 5,433(2) Å). Aufgrund der Lanthanoidkontraktion

scheint ein Einbau von Ln^{3+} in das Fluoritgitter als wahrscheinlich. Ebenso verhält sich die Al-dotierte $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ -Probe, diese hat ebenfalls einen T_{50} -Wert von 587 °C und enthält keine $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Reflexe. Die beiden anderen auf HG-basierenden Proben $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Si}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sb}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ sind mit T_{50} -Temperaturen von 640 °C bzw. 639 °C nur minimal aktiver als $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ti}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$. Es ist direkt ersichtlich, dass $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Si}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ einen relativ geringen Anteil von an $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (ca. 12 Gew%) enthält und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sb}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ hingegen „einphasig“ ist.

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der *lt7*-Proben unterscheiden sich nur sehr geringfügig von denen der *lt*-Proben. Die T_{50} -Werte sinken signifikant bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Si}_{10}\text{O}_x\text{-lt7}$ um 23 °C ($T_{50} = 617$ °C) und bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Zn}_{10}\text{O}_x\text{-lt7}$ um 37 °C ($T_{50} = 586$ °C). Nur hier wird die Aktivität durch die längere Kalzinierdauer bei 400 °C deutlich verbessert, die T_{50} -Temperaturen der restlichen Proben ändern sich nur um wenige Grad Celsius, sodass es sich um Schwankungen bei der Probenvorbereitung, Messung oder Auswertung handeln kann. Hohe katalytische Aktivitäten sind trotz dessen jedoch nicht erreicht worden, d. h. der Effekt, der bei einigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-lt7}$ -Proben zu sehen ist, bleibt hier aus und aufgrund dessen wurde auf eine Charakterisierung mittels XRD verzichtet.

2.2.3.2.2 $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$

Nach zweistündiger Kalzinierung der *lt*-Proben bei 800 °C sind teilweise große Änderungen in der katalytischen Aktivität und/oder in den Diffraktogrammen zu erkennen. Auf die meisten Proben hat die Kalziniertemperatur jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität, d. h. die ΔT_{50} -Werte liegen bei maximal 15 °C. Nur bei wenigen Materialien sind deutliche Unterschiede zu erkennen. In Abb. 58 sind die TGA-Kurven (a) und die Diffraktogramme (b) der AM- und EM-dotierten $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Materialien dargestellt.

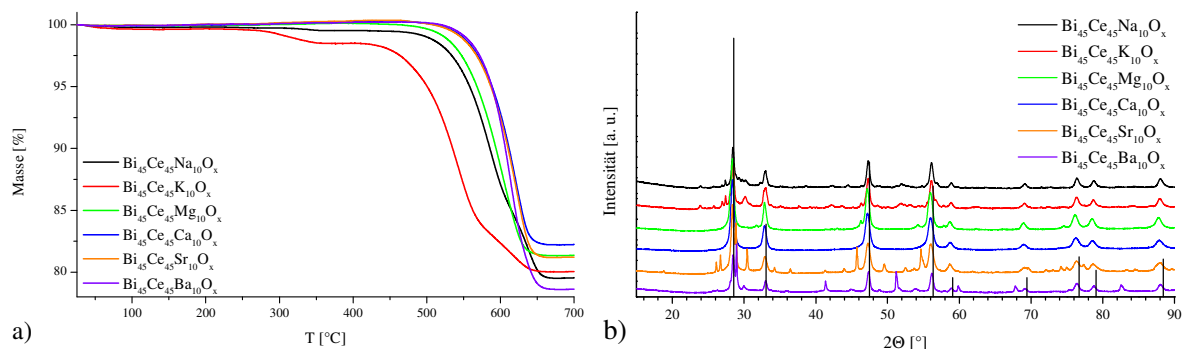


Abb. 58: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der AM- und EM-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben; M = Na (schwarz), K (rot), Mg (grün), Ca (blau), Sr (orange) und Ba (violett); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Beide AM-Proben werden nach Kalzinierung bei 800 °C inaktiver, die T_{50} -Temperatur steigt bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ um 15 °C von 569 °C auf 584 °C und bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ erhöht sich der T_{50} -Wert um 20 °C von 515 °C auf 535 °C. Obwohl $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ an katalytischer Aktivität verliert, ist dieses jedoch mit einem T_{50} -Wert von 535 °C das aktivste aller *ht*-Materialien, einschließlich aller $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben, und ist zudem noch ca. 20 °C tiefer als der des Ausgangsmaterials $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$. Auf der Grundlage dieser thermischen Stabilität und gleichzeitig hohen katalytischen Aktivität von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ wird dieses Bi-Ce-K-O-System im nächsten Schritt einem ternären Composition Spread unterzogen, um die optimale Zusammensetzung zu ermitteln (vgl. Kapitel 2.2.4.2 „Bi-Ce-K-O“). Beim Vergleich der Diffraktogramme der *lt*- und *ht*-Proben untereinander werden starke Unterschiede sichtbar. Während die Diffraktogramme der *lt*-Proben hauptsächlich $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - und einige wenige nicht zugeordnete Reflexe mit sehr geringer Intensität enthalten, sind in den AM-haltigen *ht*-Proben deutlich mehr Reflexe zu erkennen. Es entsteht in beiden Fällen ein komplexes Gemisch aus mindestens vier unterschiedlichen Phasen, in denen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ die Hauptphase bildet. Zudem enthalten beide Materialien $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Diese beiden Nebenphasen liegen nur in den AM-Proben vor und unterscheiden sich somit von den restlichen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben. Die restlichen Reflexe können aufgrund der geringen Intensität und der starken Überlagerung nur schwer einer Phase zugeordnet werden. Die Rietveld-Analysen der beiden AM-Proben sind in Abb. 59 dargestellt.

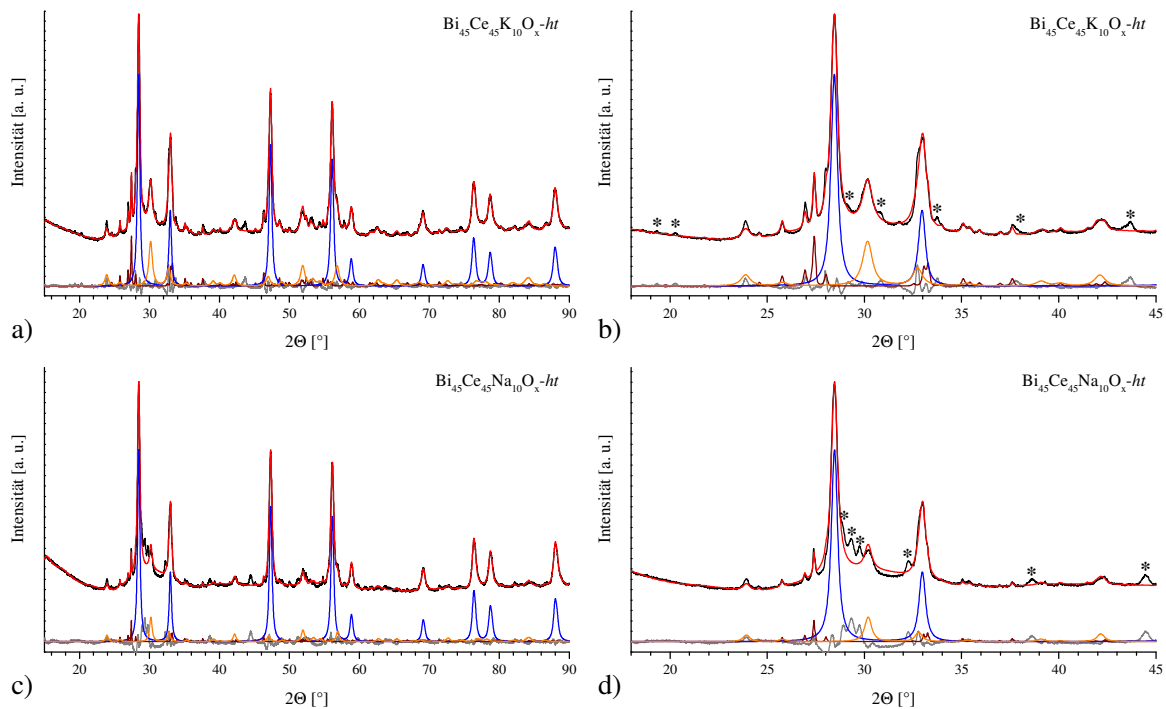


Abb. 59: Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ (gesamt (a), vergrößert: 2θ : 18-45° (b)) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ (gesamt (c), vergrößert: 2θ : 18-45° (d)); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau), $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (braun) und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit, orange), nicht identifizierte Phase (*).

Diese nicht zugeordneten Reflexe, welche in Abb. 59 mit „*“ markiert sind, treten jedoch bei beiden Proben bei unterschiedlichen 2Θ -Werten auf. Dies deutet darauf hin, dass sich hier sehr wahrscheinlich eine Na- bzw. K-haltige Verbindung bildet, z. B. Oxid, Hydroxid, Carbonat oder Hydrogencarbonat jeweils als Hydrat oder in dehydratisierter Form, wobei auch die Kombination mit Bi und/oder Ce möglich sein könnte. Die hydratisierten Formen könnten beim Abkühlen der Proben auf RT entstehen. Die Bildung von Nitraten oder Nitriten kann aufgrund der hohen Kalziniertemperatur ausgeschlossen werden, denn diese sollten sich bei einer Temperatur von 800 °C bereits zersetzt haben. Werden die Phasenzusammensetzung und die Aktivität von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ verglichen, so fällt auf, dass die Phasenanteile von $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ im Fall der K-Dotierung deutlich höher sind. Dies deutet darauf hin, dass $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und/oder $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ katalytisch aktiv sein können bzw. dass die Aktivität auf die Phasenkombination zurückgeführt werden kann, d. h. die Aktivität von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ wird positiv beeinflusst. Dieser Sachverhalt soll in der vierten Katalysatorgeneration geklärt werden. Die Nebenphasen, die in den $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben identifiziert werden konnten, sind mit den dazugehörigen RGs im Anhang in Kapitel 7.3, Tab. 40 und die Verfeinerungsdaten in Tab. 48 zusammengefasst.

Die EM-haltigen Materialien reagieren alle positiv auf die erhöhte Kalziniertemperatur hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität. Alle vier Proben weisen eine mehr oder minder starke Absenkung der T_{50} -Temperatur auf. Während $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Mg}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ eine insignifikante Absenkung von 6 °C auf 587 °C vorzuweisen hat, verbessern sich $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ca}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$, $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ba}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ um 16 °C, 37 °C bzw. 17 °C, sodass sich die T_{50} -Werte der drei Materialien auf knapp über 600 °C angleichen (Ca, Sr: 602 °C, Ba: 605 °C). Trotz der Aktivitätssteigerung sind alle mit einer T_{50} -Temperatur von etwa 600 °C immer noch als nur mäßig bzw. kaum aktiv einzuordnen. Obwohl die Aktivitäten nahezu identisch sind, unterscheiden sich die Diffraktogramme stark voneinander. $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ca}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ enthält nur $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$. Bei den restlichen drei EM-haltigen Proben liegt diese in sehr unterschiedlichen Gehalten als Hauptphase vor, $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Mg}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ enthält zusätzlich noch $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und MgO, während sich bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Ba}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ Mischoxide zwischen dem EM-Element und Bi bilden (vgl. Tab. 18). Ohne weitere Untersuchungen lässt sich hier deshalb nur schwer die annähernd gleiche Aktivität erklären.

In Abb. 60 sind die TGA-Kurven (a) und die Diffraktogramme (b) der ÜM-dotierten $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben dargestellt. Die Aktivitätsreihe der ÜM-haltigen *ht*-Proben ändert sich im Vergleich zu den entsprechenden *lt*-Proben nur in geringem Maße: $\text{Ti} \ll \text{Nb} < \text{W} \approx \text{Mo} < \text{Zn} \approx \text{Fe} < \text{Zr} \approx \text{Y}$. Die T_{50} -Werte der Proben mit den Dotierelementen Fe, Zn, Y und Zr liegen zwischen 575 °C und 590 °C, wobei tendenziell die zweiphasigen Proben mit hohem $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ - und relativ geringem $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Anteil etwas aktiver sind. Mit Fe und Zn bilden sich noch zusätzlich die Nebenphasen BiFeO_3 bzw. ZnO aus und der $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Gehalt

liegt bei ca. 65 Gew%. $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -ht-Proben mit $\text{M} = \text{Nb}$, Mo und W sind mit T_{50} -Werten als wenig aktiv einzustufen. Der $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Anteil liegt hier auch bei ca. 90 Gew%.

Tab. 18: Phasenzusammensetzungen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -ht-Proben [Gew %].

Dotierelement M ($\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$)	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ [Gew %]	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [Gew %]	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [Gew %]	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [Gew %]	M-Phase/ Anteil [Gew %]
Na ¹⁾	82,93		3,65	13,42	
K ¹⁾	67,35		9,53	23,13	
Mg	85,47	11,36			MgO/ 3,17
Ca	100				
Sr	74,81				$\text{Bi}_{1,72}\text{Sr}_{0,53}\text{O}_3$ / 25,19
Ba	47,94				$\text{Ba}_{0,156}\text{Bi}_{0,844}\text{O}_{1,422}$ / 33,14
					$\text{Ba}_{2,28}\text{Bi}_{1,72}\text{O}_6$ / 18,92
Ti ¹⁾	80,80	0,61			$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / 7,38
					$\text{Bi}_{3,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / 6,35
					$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / 4,87
Fe	65,20	21,25			BiFeO_3 / 13,55
Zn	66,11	28,21			ZnO/ 5,68
Y	90,69	9,31			
Zr	87,01	12,99			
Nb	95,93	4,07			
Mo	86,56	4,10			Bi_2MoO_6 / 0,79
					$\text{Bi}_{26,4}\text{Mo}_{9,6}\text{O}_{68,4}$ / 8,55
W	91,46	8,54			
La	100				
Pr	100				
Nd	100				
Sm	100				
Al	80,10	9,69			$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ / 10,21
Si	93,26				Bi_2SiO_5 / 6,74
Sb	100				

Die ICSD# und GPs der identifizierten M-Phasen sind Tab. 40 zu entnehmen;

¹⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

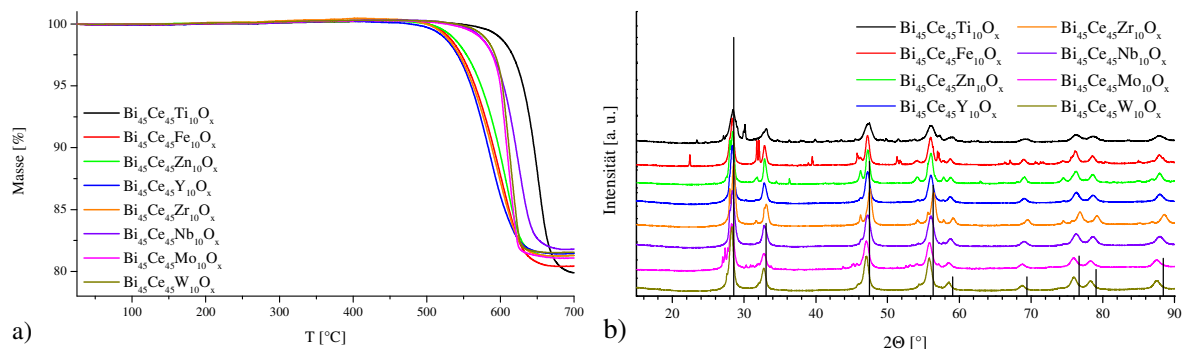


Abb. 60: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der ÜM-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -ht-Proben; $\text{M} = \text{Ti}$ (schwarz), Fe (rot), Zn (grün), Y (blau), Zr (orange), Nb (violett), Mo (magenta) und W (dunkelgelb); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T : 25-700 °C; Katalysator/ $\text{Ru}_\beta = 4/1$ [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Abb. 61 zeigt die TGA-Kurven (a) und die dazugehörigen Diffraktogramme der Ln- und HG-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben. Die vier mit Lanthanoiden dotierten Materialien verhalten sich untereinander alle sehr ähnlich sowohl hinsichtlich der katalytischen Aktivität als auch der Phasenzusammensetzung. Die Aktivität steigt bei allen im Vergleich zu ihren entsprechenden *lt*-Proben nur geringfügig um 12 °C bis 15 °C, sie liegen alle im T_{50} -Bereich von 566 °C bis 579 °C und haben somit nur eine vergleichsweise geringe katalytische Aktivität. In Bezug auf die Diffraktogramme ändert sich von der *lt*- zur *ht*-Probe nur die Kristallinität, die Reflexe werden alle intensiver und es sind auch alle CeO_2 - bzw. $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Reflexe, welche sich im 2θ -Bereich von 15° bis 90° befinden, deutlich zu erkennen. Bezüglich der Phasenzusammensetzung bzw. der Änderung der Diffraktogramme nach der Temperaturbehandlung bei 800 °C verhält sich $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sb}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ ähnlich zu den Ln-dotierten Materialien.

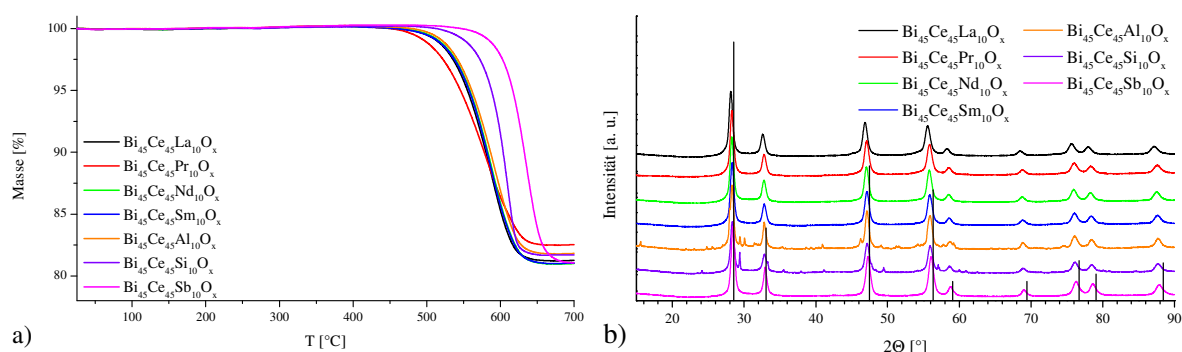


Abb. 61: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (links) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (rechts) der Ln- und HG-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben; M = La (schwarz), Pr (rot), Nd (grün), Sm (blau), Al (orange), Si (violett) und Sb (magenta); T_{kaltz} : 800 °C; t_{kaltz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Auch die Sb-haltige Probe bleibt „einphasig“ bei steigender Kristallinität. Anders als bei den Ln-Proben steigt die katalytische Aktivität von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sb}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ jedoch stärker an und der T_{50} -Wert wird um 33 °C herabgesetzt. Trotz dieser signifikanten Steigerung bleibt $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Sb}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit einer T_{50} -Temperatur von 606 °C nur mäßig aktiv und ist somit auf dem gleichen Niveau wie $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit M = Mo und W. Die Verbesserung der Aktivität der zwei anderen mit HG-Elementen dotierten Materialien ist im Fall von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Al}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit 9 °C nicht signifikant, während sie bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Si}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ um 41 °C ansteigt. Trotz dessen bleibt $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Al}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit einem T_{50} -Wert von 578 °C aktiver als $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Si}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit 599 °C. Bei beiden Materialien ändert sich die Phasenzusammensetzung, wobei $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ als Hauptphase bestehen bleibt. Im Fall von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Al}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ bilden sich noch die beiden Nebenphasen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (ICSD# 20069), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Si}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ enthält nur das Bi-Si-Mischoxid Bi_2SiO_5 (ICSD# 30995) als Nebenphase.

Aufgrund der vorliegenden Daten der TGA/DSC- und XRD-Messungen ist es nicht möglich eine allgemeingültige Erklärung für die Aktivitäten der einzelnen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -Materialien

(*lt* und *ht*) zu liefern. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass sich während der Kalzinierung bei 800 °C die Oberfläche verringert und somit ebenfalls einen großen Einfluss hat. Diese wurden jedoch nur im Fall der aktivsten Probe $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ bestimmt (siehe Kapitel 2.2.3.2.3 „TGA- und XRD-Untersuchungen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ “). Mit wenigen Ausnahmen reagiert jedes dieser 21 Systeme unterschiedlich auf die Kalzinierung bei 800 °C. Diese Temperaturbehandlung hat bei den meisten Proben im Vergleich zur Kalzinierung bei 400 °C keinen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität, obwohl sich die Phasenzusammensetzungen z. T. sehr stark verändern. In den meisten Systemen bildet sich mindestens eine Bi- und M-haltige Mischoxidphase bzw. ein M-Oxid neben der Hauptphase $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ aus. Dies führt dazu, dass der berechnete $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Gehalt bei sehr ähnlichen Aktivitäten zwischen ca. 50 Gew% und 100 Gew% liegt. Auch der prozentuale Gewichtsanteil der $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase liegt in Abhängigkeit der Probe zwischen 0 Gew% und ca. 30 Gew%. Ohne weitere Untersuchungen lässt sich daher keine Aussage zweifelsfrei darüber treffen, welchen Einfluss die einzelnen Phasen auf die Aktivität bzw. die Oberfläche ausüben, d. h. welche Phase aktiv ist und welche die Aktivität beschleunigen oder hemmen. Aufgrund der relativ geringen katalytischen Aktivität wurde dies im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Von den vermessenen Materialien stechen die beiden AM-haltigen aus der Masse heraus, denn nur hier kann die Bildung der beiden Phasen $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ beobachtet werden. Im Fall der K-haltigen Probe liegen diese mit ca. 10 Gew% bzw. ca. 23 Gew% zu hohen Anteilen vor, was bedeuten kann, dass diese entweder selbst über katalytische Aktivität verfügen oder als Promotoren für die aktive Phase $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ dienen. Aufgrund der Tatsache, dass nur mit K-Dotierung eine Steigerung der Aktivität zu verzeichnen war, wird dieses System in der vierten Katalysatorgeneration weiter untersucht.

2.2.3.2.3 TGA- und XRD-Untersuchungen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$

Als aktivste ternäre *ht*-Probe wurde $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ unberuht mittels TGA/DSC-Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären untersucht und anschließend mittels XRD charakterisiert. Als Gasatmosphäre wurde einerseits die komplexe Gasmischung aus den Aktivitätsmessungen verwendet (mit „Mix“ indiziert), andererseits wurde die Probe auch unter N_2 - und syn. Luft-Atmosphäre (indiziert mit „ N_2 “ bzw. „Air“) vermessen. Ziel dieser drei Messungen war es, zu untersuchen, wie sich $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ ohne Ruß in dem gewählten Gasmischungsverhältnis verhält und ob bestimmte endo- oder exotherme Prozesse zu erkennen sind, welche nicht durch die Gewichtsverluste und Wärmetönungen bei der Rußoxidation überlagert sind. Die Messungen in Luft- und Stickstoffatmosphäre sollten zeigen, wie sich $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ in oxidierender und reduzierender Atmosphäre ohne Vergiftungsgase verhält. Jede Messung wurde dabei zweimal durchgeführt, der Temperaturbereich von 25-700 °C und die Heizrate von 10 °C/min wurden beibehalten. Aufgrund der unbekannten Phase, welche in dieser Probe vorliegt, wurde $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ zusätzlich 72 h bei 800 °C

getempert, mit dem Ziel, eine höhere Kristallinität und somit eine bessere Trennung der Reflexe zu erhalten. Auch diese Probe wurde nach dem Tempern mit Hilfe von XRD charakterisiert. Diese Probe enthält den Index „3d“ (drei Tage tempern bei 800 °C). Von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ wurden die BET-Oberflächen bestimmt, diese liegen bei ca. 9 m²/g bzw. ca. 6 m²/g. Zusätzlich wurde diese Probe 2 h bei 1000 °C kalziniert. Aufgrund der Tatsache, dass diese im Korundtiegel geschmolzen und stark mit dem Tiegel zusammengesintert war, konnte keine BET-Oberfläche bestimmt werden. Die TGA/DSC-Kurven sind in Abb. 62 dargestellt und die dazugehörigen Massenverluste in Tab. 19 zusammengefasst. Diese Verluste beziehen sich auf die eingewogene Gesamtmasse und bei den Angaben ist der durch die Desorption von Wasser verursachte Massenverlust nicht inbegriffen, d. h. die Werte zeigen die Abnahme zwischen ca. 190 °C und der Endtemperatur von 700 °C. Tab. 19 kann entnommen werden, dass die Massenverluste aller Messungen zwischen 3,6 Gew% und 4,0 Gew% liegen. Hierbei ist zwar zu erkennen, dass der Massenverlust in oxidierender Atmosphäre am höchsten, mit Vergiftungsgasen am geringsten und in reduzierender Atmosphäre zwischen den beiden liegt, jedoch sind die Unterschiede nicht signifikant.

Tab. 19: Überblick über die Massenverluste der TGA/DSC-Messungen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ unter verschiedenen Gasatmosphären [Gew %]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.

Gasatmosphäre	Δm [Gew %]	
	1. Messung	2. Messung
Mix ¹⁾	3,6	3,7
syn. Luft	3,9	3,8
N ₂	4,0	4,0

¹⁾ 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂.

Werden die TGA-Kurven untereinander verglichen, fällt auf, dass der Gesamtmassenverlust in drei Stufen abläuft. Die erste Stufe bis ca. 120 °C (< 1 Gew%) kann dabei auf die Desorption von Wasser zurückgeführt werden. Die zweite Stufe beginnt bei ca. 200 °C und endet unter Luft- und Stickstoffatmosphäre bei etwa 500 °C und mit der komplexen Gasmischung bereits bei 400 °C. Die entsprechenden Massenverluste liegen bei 2,5 Gew% bis ca. 3 Gew%. Zwischen 520 °C und 660 °C ist eine letzte Abnahme der Masse von etwa 1 Gew% zu sehen, danach bleibt die Masse der Proben bis zur Endtemperatur von 700 °C konstant. Bei genauerer Betrachtung ist eine Abflachung der zweiten Stufe zu erkennen und diese kann nochmals in zwei Teilstufen unterteilt werden, was auch in den DSC-Kurven an den zwei endothermen Peaks zu sehen ist. Diese zwei Peaks sind dabei bei allen Messungen ähnlich stark ausgeprägt. Der größte Unterschied in den DSC-Kurven zwischen den unterschiedlichen Gasatmosphären kann bei der dritten Stufe beobachtet werden. In der komplexen Gasmischung tritt in diesem Bereich nur ein Peak mit einer Schulter bei geringeren Temperaturen auf, während in Luft- und v. a. in N₂-Atmosphäre insgesamt drei endotherme Peaks zu sehen sind, wobei der zweite die größte Intensität aufweist. Der letzte

endotherme Peak ist auch eindeutig zu erkennen, während der erste nur sehr schwach ausgeprägt ist.

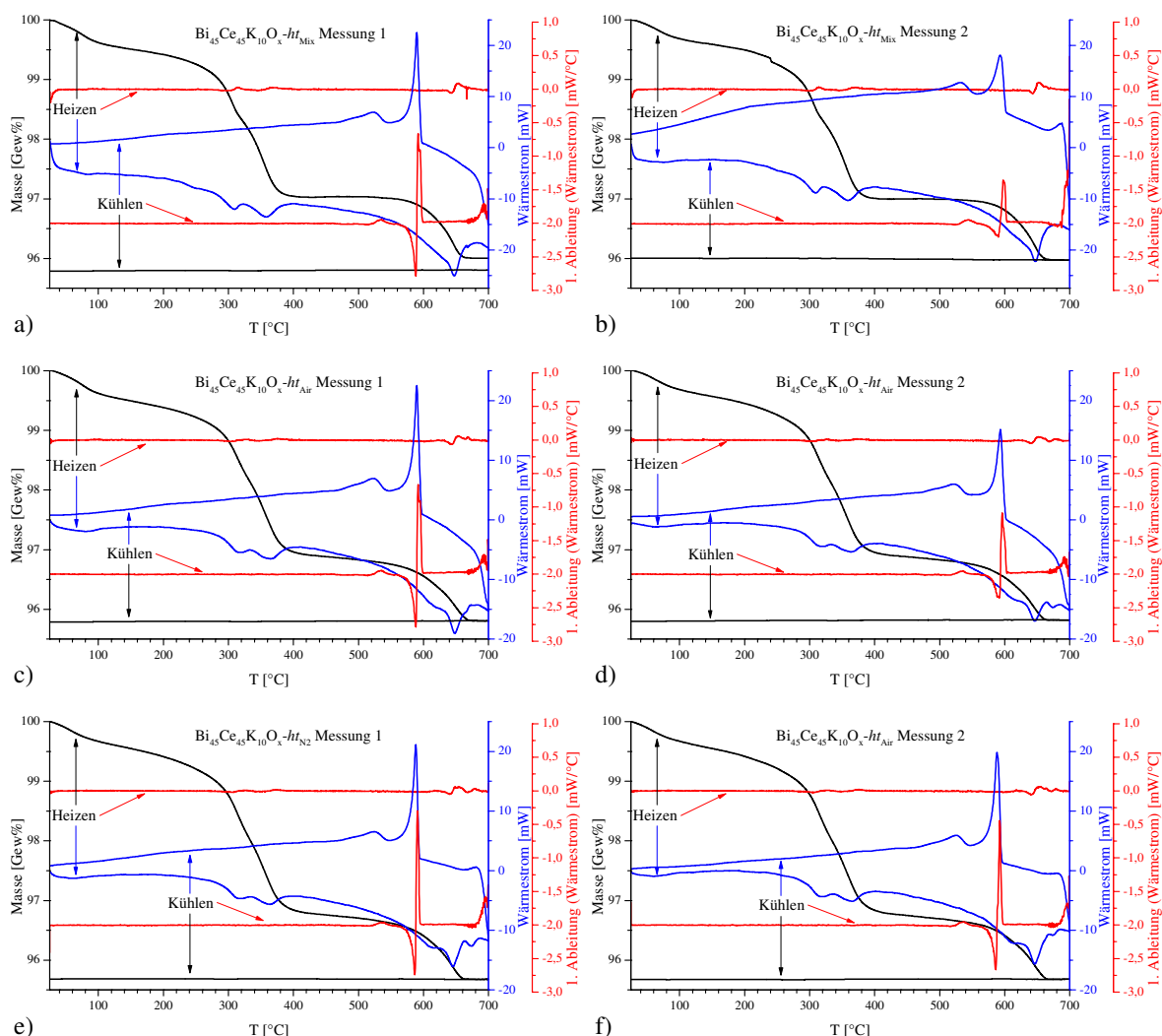


Abb. 62: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Aktivitätsmessungen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{Mix}}$ (a) und (b), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{Air}}$ (c) und (d) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{N}_2}$ (e) und (f); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min (Mix); 20 Vol% O_2 , 80 Vol% N_2 ; Flussrate: 30 mL/min (Air); N_2 ; Flussrate: 30 mL/min (N_2); T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min; Abkühlrate: 20 °C/min.

Unabhängig von der Gasatmosphäre laufen demnach ähnliche Prozesse während allen TGA/DSC-Messungen ab. Das System $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (-Nanokomposite) wurde von Cai *et al.* im Rahmen einer Studie zur photokatalytischen Aktivität untersucht. Diese haben einerseits TGA/DSC-Messungen von reinem $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ in Luftatmosphäre zwischen RT und 550 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt (die Abkühlkurven wurden dabei nicht gezeigt) und andererseits Bismutit bei unterschiedlichen Temperaturen (200-500 °C in 100 °C-Schritten, jeweils 2 h) kalziniert und mittels XRD charakterisiert. Diese Gruppe konnte ebenfalls eine zweistufige Massenabnahme zwischen 200 °C und 380 °C von etwa 15 Gew% beobachten, welche auf die Zersetzung von Bismutit zurückzuführen ist. Zwischen 400 °C und 550 °C ist kein weiterer Massenverlust zu verzeichnen. In den Diffraktogrammen

ist die Bildung von β - Bi_2O_3 bereits nach 200 °C zu sehen, nach der Kalzinierung bei 400 °C und 500 °C kann nur noch α - Bi_2O_3 in den Diffraktogrammen nachgewiesen werden.^[320] Diese Beobachtung kann auf die eigenen Ergebnisse hinsichtlich der Massenabnahme übertragen werden. Werden jedoch die Diffraktogramme nach den Messungen mit dem von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ verglichen (siehe Abb. 63), so fallen deutliche Unterschiede untereinander und im Vergleich zu $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ auf. Alle drei Proben enthalten die kristallinen Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sowie eine nicht identifizierte Phase in unterschiedlichen Anteilen. Aufgrund der starken Überlagerung der Reflexe ist die Verfeinerung trotz geringer R_{wp} -Werte (ca. 2,1-2,5) nicht gut, was eine vertrauenswürdige Analyse der erhaltenen Daten in Frage stellt. Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in Tab. 20 dargestellt und die Rietveld-Analysen sind in Abb. 64 abgebildet. Diese zeigen deutliche Unterschiede in den Phasenzusammensetzungen, welche nicht mit den TGA/DSC-Messungen erklärt werden können.

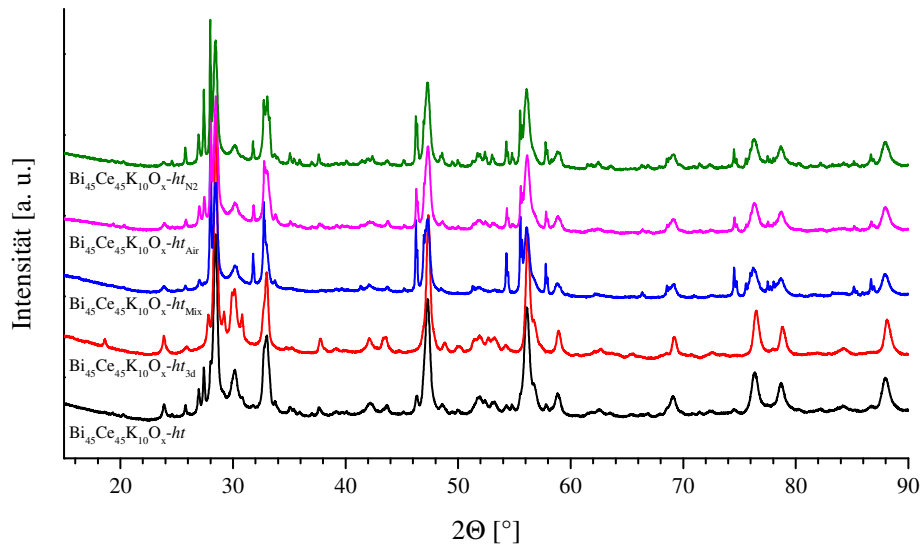


Abb. 63: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ (schwarz), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{3d}$ (rot), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{Mix}}$ (blau), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{Air}}$ (magenta) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{N}_2}$ (oliv); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h (3d: + 72 h).

Tab. 20: Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ (T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h) nach Kalzinierung, nach TGA/DSC-Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären (Mix, Air, N_2) und nach Tempern für 72 h bei 800 °C (3d); Phasenanteile [Gew %].

Probe ²⁾	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ ¹⁾	β - Bi_2O_3 ¹⁾	α - Bi_2O_3 ¹⁾	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ¹⁾
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$	67,36		9,53	23,11
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{Mix}}$	56,59	9,59	16,16	17,66
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{Air}}$	52,44	19,30	2,12	26,14
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{N}_2}$	60,53	8,95	8,03	22,49
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{3d}$	65,31			34,69

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), a [Å]: 5,4110;

β - Bi_2O_3 , ICSD# 41764, RG: $P\bar{4}2_1c$ (114), a [Å]: 7,7380, c [Å]: 5,7310;

α - Bi_2O_3 , ICSD# 94229, RG: $P12_1/c1$ (14), a [Å]: 5,8440, b [Å]: 8,1570, c [Å]: 7,5030, β [°]: 112,9700;

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit), ICSD# 36245, RG: $I4/mmm$ (139), a [Å]: 3,8670, c [Å]: 13,6860;

²⁾ Proben enthalten unbekannte Phase, Verfeinerungen mit identifizierten Phasen durchgeführt.

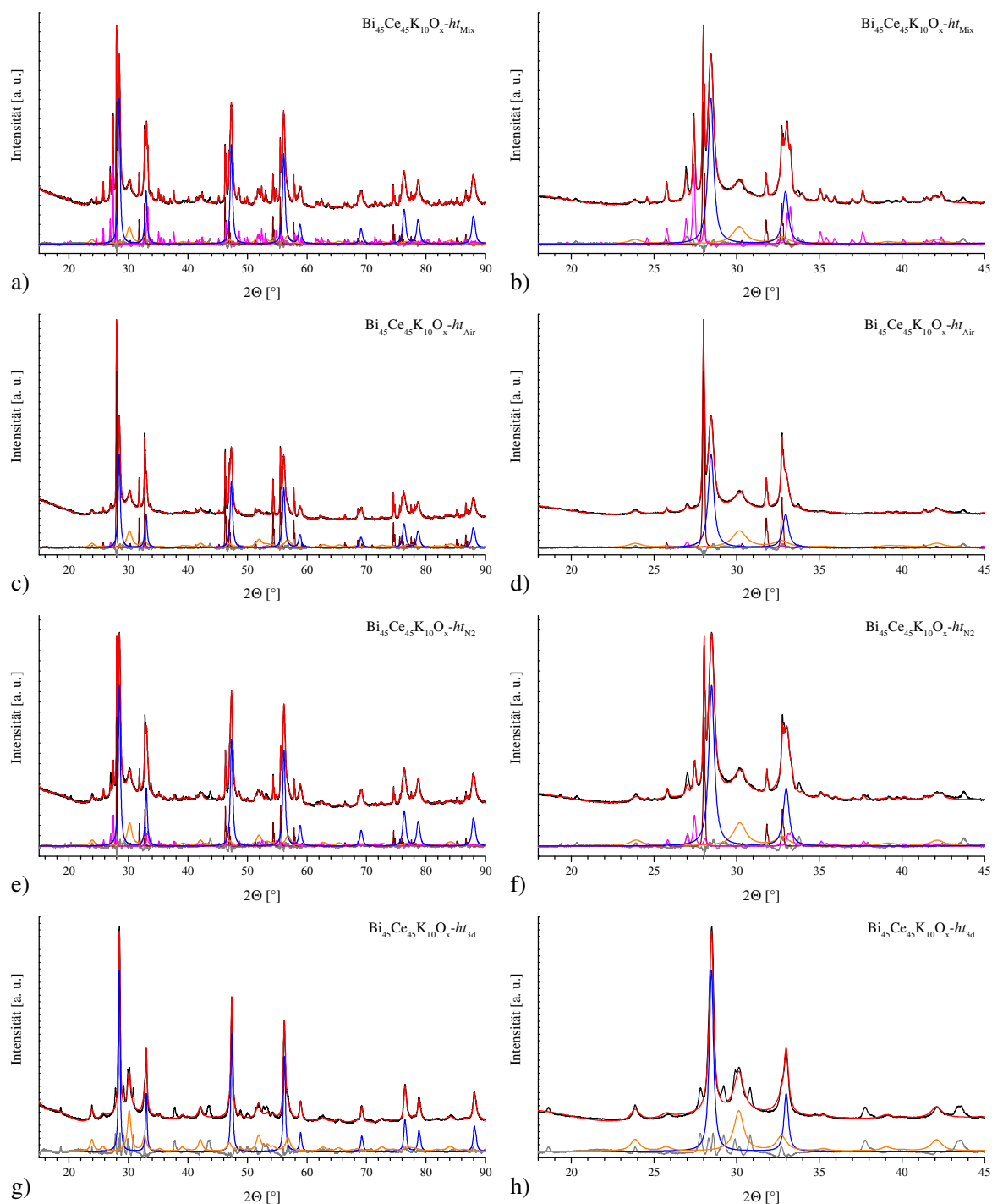


Abb. 64: Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{Mix}}$ (gesamt (a), vergrößert: 2θ : 18-45° (b)), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{Air}}$ (gesamt (c), vergrößert: 2θ : 18-45° (d)), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{\text{N}_2}$ (gesamt (e), vergrößert: 2θ : 18-45° (f)) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}_{3d}$ (gesamt (g), vergrößert: 2θ : 18-45° (h)); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h (3d: + 72 h); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (braun), $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (magenta) und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit, orange).

Anhand der Daten aus den Aufheizkurven und den Massenverlusten können diese unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen nicht erklärt werden. Auch die Abkühlkurven, welche ebenfalls in Abb. 62 dargestellt sind, zeigen keine großen Unterschiede zwischen den verschiedenen Messbedingungen. In allen DSC-Kurven sind zwischen 600 °C und 500 °C

zwei exotherme Peaks bei konstanter Masse zu sehen, wobei der erste deutlich stärker ausgeprägt ist. Unter „Mix“- und N₂-Atmosphäre liegt bei ca. 680 °C ein weiterer exothermer Peak vor. Bedingt durch die konstante Masse während der Abkühlung können die exothermen Peaks am wahrscheinlichsten durch Phasenumwandlungen von Bi₂O₃ hervorgerufen worden sein. Die beobachteten Massenverluste beim Aufheizvorgang können nicht durch die beiden vorliegenden Phasen Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)} und Bi₂O₃ verursacht werden. Die Abkühlkurven der 1. Ableitung des Wärmestroms sind in Abb. 62 aus Gründen der Übersicht für die graphischen Darstellungen um 2 mW/°C herabgesetzt worden.

Sollten demnach keine Wechselwirkungen (z. B. gegenseitige Stabilisierung) der vorliegenden Phasen Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}, α-Bi₂O₃, β-Bi₂O₃, Bi₂O₂CO₃ und einer K-haltigen Phase vorherrschen, müsste Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-ht somit bereits nach der Kalzinierung bei 800 °C nach Cai *et al.* nur die Phasen Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)} und α-Bi₂O₃ beinhalten. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall, was bedeutet, dass die beiden Bi³⁺-Phasen Bismutit und β-Bi₂O₃ in diesem ternären Bi-Ce-K-O-System stabilisiert werden. Die thermische Stabilisierung kann dabei nur durch Ce oder K bzw. aus deren Kombination erfolgen. Es soll an dieser Stelle aber nochmals darauf hingewiesen werden, dass sich die berechneten Phasenanteile nur auf die vorliegenden kristallinen Phasen beziehen. Bei dieser hohen Anzahl an Reflexen in den Diffraktogrammen, welche sich z. T. stark überlagern, kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Anteile der berechneten Phasen auch mit den realen Gehalten übereinstimmen. Anhand der vorliegenden Messdaten kann lediglich ausgesagt werden, dass die beobachteten Massenverluste aufgrund von Vergleichen mit Literaturdaten sehr wahrscheinlich durch die Zersetzung von Bismutit verursacht werden. Des Weiteren kann auch der Einfluss der verwendeten Gasatmosphäre während der Messung auf die Phasenzusammensetzungen beobachtet werden. Die TGA/DSC-Messungen sind demnach nicht sensitiv genug, um diese Beobachtungen zu erklären, d. h. es bedarf weiterer Untersuchungen, um diese komplexe Phasengemische und die Zusammenhänge zu deuten.

Die Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-ht-Probe wurde deshalb einer weiteren Temperaturbehandlung unterzogen. Der Grundgedanke dabei war, durch das Tempern bei 800 °C für 72 h eine höhere Kristallinität der bereits vorhandenen Phasen in der Probe zu erhalten. Die Temperatur wurde dabei so gewählt, dass die Kalziniertemperatur der Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-ht-Probe von 800 °C nicht überschritten wurde. Der Einsatz von höheren Temperaturen sollte dabei vermieden werden, denn einerseits sollte die Bi₂O₃-Schmelztemperatur von ca. 830 °C nicht erreicht und andererseits keine neuen Phasen durch mögliche Festkörperreaktionen gebildet werden. Das Diffraktogramm von Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-ht_{3d} scheint sich auf den ersten Blick kaum von Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-ht zu unterscheiden. Bei näherer Betrachtung und Rietveld-Verfeinerung sind aber große Unterschiede v. a. im 2θ-Bereich von 25-35° zu erkennen. Es sind deutlich weniger Reflexe vorhanden, dennoch können nur die beiden Phasen Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)} und Bi₂O₂CO₃ eindeutig zugeordnet werden. Nach dieser Temperaturbehandlung ist weder

α - noch β - Bi_2O_3 im Diffraktogramm zu erkennen. Wie in Abb. 64d) zu sehen ist, können viele Reflexe den bekannten oxidischen Phasen aus der ICSD-Datenbank in dem System Bi-Ce-K-O nicht zugeordnet werden. Die starke Änderung des Diffraktogramms bedeutet, dass sich $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht* nach zweistündiger Kalzinierung bei 800 °C nicht im Gleichgewicht befindet. Zudem bildet sich bzw. kristallisiert eine neue Phase aus, welche nicht in der ICSD bekannt ist. Aufgrund der Tatsache, dass kein Bi_2O_3 mehr in dem Phasengemisch befindet, kann davon ausgegangen werden, dass die unbekannte Phase Bi enthält. Diese kann jedoch nicht quantifiziert werden, was bedeutet, dass die berechneten Phasenanteile von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, welche bei 65 Gew% bzw. 35 Gew% liegen, deutlich geringer ausfallen müssen. Ob diese unbekannte Phase auch Ce und/oder K enthält, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Die ungenügende Verfeinerung des Diffraktogramms lässt zudem keine Rückschlüsse zu, ob und wieviel Bi^{3+} bzw. K^+ in das Gitter der $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Phase eingebaut wurde.

2.2.4 Vierte Katalysatorgeneration

2.2.4.1 Bi-Ce-Al-O

Trotz der geringen katalytischen Aktivität von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Al}_{10}\text{O}_x$ sollte das System Bi-Ce-Al-O auf Wunsch des Projektpartners aufgrund der geringen Toxizität und der thermischen Stabilität einem ternären Composition Spread unterzogen werden. Ziel war hier die Steigerung der katalytischen Aktivität durch die Variation der molaren Zusammensetzung der drei Komponenten Bi, Ce und Al. In diesem Composition Spread wurde die Zusammensetzung in 10 mol%-Schritten variiert. Dadurch enthält dieses System insgesamt 66 Proben, inklusive der drei darin enthaltenen quasi-binären Systemen Bi-Ce-O, Bi-Al-O und Ce-Al-O. Die Materialien wurden analog zu Bi-Ce-M-O und Al-Sb-M-O sowohl bei 400 °C (*lt*) als auch bei 800 °C (*ht*) kalzinieren. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der *lt*-Materialien sind graphisch in Abb. 65 dargestellt, die genauen T_{50} -Werte und die dazugehörigen Massenverluste sind in Kapitel 7.4 „*Ergebnisse der Aktivitätsmessungen*“, Tab. 65 zusammengefasst. Wie aus Abb. 65 ersichtlich ist, befinden sich die aktivsten Materialien im Bi-reichen Bereich des binären Bi-Ce-Schnitts des Composition Spreads. In den binären Bereichen von Bi-Al und Ce-Al sinkt die Aktivität mit steigendem Al-Gehalt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aktivität im ternären Bereich mit steigendem Al-Anteil stetig abnimmt. Bei der Kalzinierungstemperatur von 400 °C konnte das Ziel der Aktivitätssteigerung nicht erreicht werden, was darauf zurückgeführt werden kann, dass sich mit Al keine aktive Phase bildet, sondern die Al-Komponente v. a. im Al-reichen Bereich eher als Trägermaterial dient und somit den Anteil der aktiven Phase herabgesenkt wird.

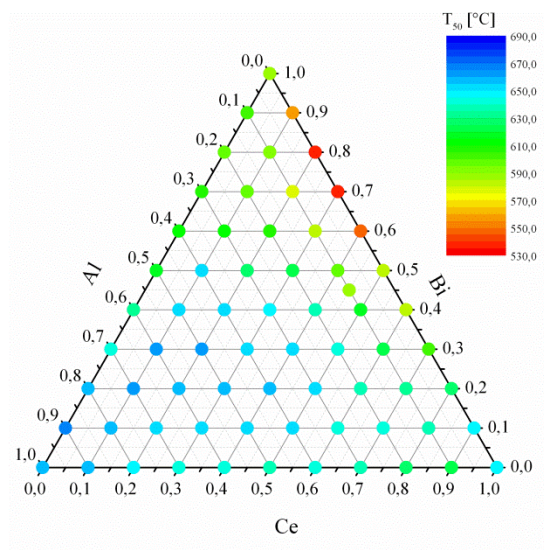


Abb. 65: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im ternären oxidischen System Bi-Ce-Al-O-ht; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen von Bi-Ce-Al-O-ht Materialien sind graphisch in Abb. 66 dargestellt, die genauen T_{50} -Werte und die dazugehörigen Massenverluste sind in Kapitel 7.4 „Ergebnisse der Aktivitätsmessungen“, Tab. 66 zusammengefasst. Nach der Kalzinierung bei 800 °C in einem Korundtiegel ist die Bi₁₀₀O_x-Pulverprobe mit dem Tiegel stark zusammengesintert, konnte nicht aus diesem entfernt und somit auch nicht auf katalytische Aktivität vermessen werden.

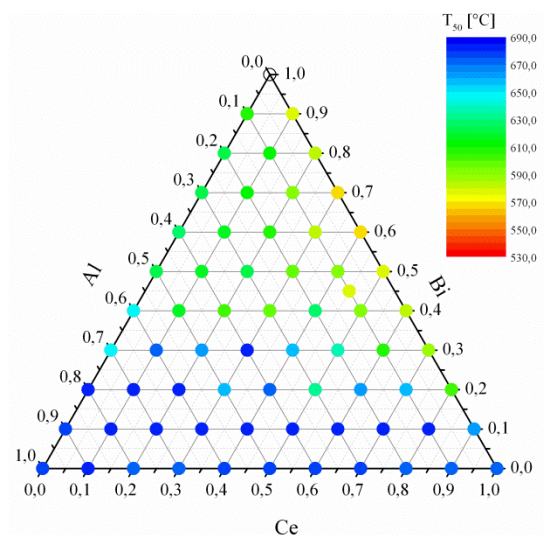


Abb. 66: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im ternären oxidischen System Bi-Ce-Al-O-ht; T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Dies ist jedoch auch nicht notwendig, wenn die Ergebnisse der restlichen Proben betrachtet werden. Die meisten Materialien dieser Messreihe haben ihre Aktivität komplett verloren und bei höheren Al-Gehalten wird der Ruß nicht mehr vollständig bei den gegebenen

Messbedingungen oxidiert. Es ist demnach nicht zu erwarten, dass $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$ eine signifikant höhere Aktivität aufweist als die restlichen Bi-reichen Materialien. Wie bereits im Fall der *lt*-Proben sinkt die Aktivität in dem ternären Composition Spread mit steigendem Al-Gehalt, wobei die Aktivität bei höheren Bi-Gehalten besser ist als bei vergleichbaren Ce-Gehalten.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die *ht*-Materialien nicht mittels XRD charakterisiert und das System wurde nicht weiterverfolgt, denn es bildete sich nicht die erwünschte Al-haltige, thermisch stabile und katalytisch aktive Phase. Die einzige Möglichkeit, mit diesem System weiterzuarbeiten wäre, Al_2O_3 als Trägermaterial für die eigentliche Aktivkomponente zu verwenden. Hierzu müsste jedoch das Massenverhältnis von Probe zu Ruß angepasst werden. Die zu verwendende Menge an Ruß müsste demnach auf die Menge der Aktivkomponente und nicht auf die gesamte Probe bezogen werden.

2.2.4.2 Bi-Ce-K-O

Im ternären System Bi-Ce-K-O wurde ebenfalls ein Composition Spread in 10 mol%-Schritten synthetisiert und auf katalytische Aktivität untersucht. In diesem Fall wurde nicht der gesamte Zusammensetzungsbereich getestet, sondern nur in bestimmten Grenzen gearbeitet. Der K-Gehalt beträgt dabei 10 mol% bis 40 mol%, der Ce- und Bi-Gehalt wurde zwischen 10 mol% und 90 mol% variiert. Die vier synthetisierten Ce-freien Proben mit den Zusammensetzungen $\text{Bi}_{90}\text{K}_{10}\text{O}_x$, $\text{Bi}_{80}\text{K}_{20}\text{O}_x$, $\text{Bi}_{70}\text{K}_{30}\text{O}_x$ und $\text{Bi}_{60}\text{K}_{40}\text{O}_x$ sind jedoch wie die reine Bi-Pulverprobe $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$ nach Kalzinierung bei 800 °C im Korundtiegel stark mit diesem zusammengesintert. Aus diesem Grund konnten diese vier *ht*-Proben nicht auf ihre katalytische Aktivität vermessen und mittels XRD charakterisiert werden. Wegen dieser thermischen Instabilität der Bi-K-O-Materialien wurden auch die entsprechenden Ce-freien *lt*-Proben nicht auf katalytische Aktivität vermessen, sondern lediglich mittels RFA charakterisiert. Der K-Maximalgehalt von 40 mol% wurde mit dem Ziel gewählt, dass Bi-Ce-O als Basissystem fungiert, während K in das Fluoritgitter eingebaut und somit die Promotorkomponente übernehmen soll. Des Weiteren besteht bei einem zu hohen K-Gehalt die Gefahr, dass nur ein geringer Teil in das Fluoritgitter eingebaut wird und der Rest des zur Synthese eingesetzten KNO_3 bei einer Kalziniertemperatur von 400 °C zum Großteil immer noch als KNO_3 vorliegt. In diesem Fall würde die Aktivität einerseits aufgrund der relativ geringen Schmelztemperatur des KNO_3 von ca. 330 °C^[321] und der damit verbundenen Verbesserung des Kontaktes zwischen Probe und Ruß stark ansteigen, andererseits würde die Rußoxidation durch die bei der irreversiblen Zersetzung von KNO_3 entstehenden Stickoxide deutlich beschleunigt. Wegen der Zersetzungstemperatur von > 400 °C würde diese Aktivität aber nach der Aktivitätsmessung bis 700 °C bzw. nach der Kalzinierung bei 800 °C stark abfallen, weil bei vollständiger Zersetzung nur noch das inaktivere K_2O vorliegen würde. Alle Materialien wurden neben den Aktivitätsmessungen auch mittels RFA und einige ausgewählte zudem mittels XRD charakterisiert. Die Ergebnisse der RFA-Messungen sind in Tab. 21

zusammengefasst. Aufgrund der thermischen Stabilität des Bi-Ce-M-O-Systems wurde auf eine Stabilitätsabschätzung durch Tiegelwägung in diesem ternären Composition Spread verzichtet. Die RFA-Messungen wurden mit dem Standardparametersatz und ohne externe Kalibrierung durchgeführt, was dazu führt, dass fast immer ein Überbefund an Bi zu erkennen ist, was durch die vergleichsweise hohe Atommasse und dem damit verbundenen hohen Elektroneneinfangquerschnitt erklärbar ist. Wegen der sehr geringen Atommasse und dem damit verbundenen geringeren Elektroneneinfangquerschnitt von K ist demnach auch in fast allen Fällen ein K-Unterbefund zu verzeichnen. Mit einem K-Gehalt von 10 mol% gibt es auch kaum Unterschiede zwischen den *lt*- und *ht*-Proben, während mit 20 mol% größere Abweichungen zwischen den beiden Kalziniertemperaturen zu erkennen sind.

Tab. 21: Ergebnisse der RFA-Messungen (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h und T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h) im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

Soll-Zusammensetzung (Bi:Ce:K)	RFA [mol%] (Bi:Ce:K)		Soll-Zusammensetzung (Bi:Ce:K)	RFA [mol%] (Bi:Ce:K)	
	400 °C	800 °C		400 °C	800 °C
90:0:10	98:0:2		30:50:20	43:45:12	41:39:20
80:10:10	86:9:5	86:8:6	20:60:20	25:64:11	31:55:14
70:20:10	78:18:4	78:15:7	10:70:20	17:69:14	16:71:13
60:30:10	69:25:6	70:23:7	0:80:20	0:87:13	0:86:14
50:40:10	57:37:6	60:33:7	70:0:30	79:0:21	
40:50:10	50:44:6	51:43:6	60:10:30	72:11:17	75:13:12
30:60:10	38:57:5	43:50:7	50:20:30	63:20:17	65:19:16
20:70:10	28:65:7	29:65:6	40:30:30	54:28:18	58:21:21
10:80:10	16:77:7	18:76:6	30:40:30	41:44:15	33:18:49
0:90:10	0:91:9	0:93:7	20:50:30	31:50:19	13:13:74
80:0:20	98:0:2		10:60:30	18:63:19	16:59:25
70:10:20	80:10:10	71:9:20	0:70:30	0:78:22	0:78:22
60:20:20	67:21:12	67:18:15	60:0:40	75:0:25	
50:30:20	62:26:12	55:21:24	30:30:40	42:31:27	11:4:85
40:40:20	49:40:11	44:28:28	0:60:40	0:71:29	0:69:31

Mit steigendem Soll-K-Gehalt auf 30 mol% und 40 mol% weisen die drei Proben $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{40}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-ht}$, $\text{Bi}_{20}\text{Ce}_{50}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-ht}$ einen K-Gehalt von bis zu 85 mol% auf. Es ist unwahrscheinlich, dass sich bei diesen Proben flüchtige Bi- und/oder Ce-Verbindungen gebildet haben, welche während der Kalzinierung bei 800 °C in diesen hohen Mengen verdampft bzw. sublimiert sind und dies ohne K-Verlust. Diese Proben sind sehr hygroskopisch, sodass sich bei längerer Lagerung an der Luft ein Wasserfilm auf den Pulverproben bildete. Der starke K-Überbefund könnte darauf zurückgeführt werden, dass sich überschüssiges K in Form von wasserlöslichen Verbindungen (z. B. KHCO_3) in diesem Wasser löst und sich somit an der Oberfläche anreichert. Nach den ersten RFA-Messungen wurde die PMMA-Platte (siehe Kapitel 3.4.3 „Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)“), welche alle zu vermessenen Proben beinhaltete, im Hochvakuum getrocknet und anschließend erneut vermessen. Dieser nachträgliche Trocknungsvorgang hat jedoch keinen Einfluss auf die

Ergebnisse, weil die eventuelle K-Anreicherung an der Oberfläche bereits so weit fortgeschritten war, dass nur noch das sich an der Oberfläche befindliche Wasser entfernt wurde. Um dieses Problem zu umgehen, müsste bereits die Befüllung der PMMA-Platten für die RFA-Messungen mit den Pulverproben unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Die Bildung einer flüchtigen Bi- und/oder Ce-Verbindung kann in diesem Fall aufgrund der vorliegenden Ergebnisse aus dem binären Bi-Ce-O Composition Spread und dem ternären System $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ ausgeschlossen werden und die RFA-Messungen wurden nicht wiederholt.

2.2.4.2.1 Bi-Ce-K-*lt*

Die Ergebnisse der katalytischen Aktivitätsmessungen der *lt*-Proben sind graphisch in Abb. 67 dargestellt, die dazugehörigen T_{50} -Werte und Massenverluste sind in Tab. 22 zusammengefasst, dabei sind die Proben, welche eine höhere Aktivität als die Ausgangszusammensetzung $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ (T_{50} : 515 °C) aufweisen, rot unterlegt. Wie aus Abb. 67 ersichtlich ist, steigt die Aktivität in diesem System mit steigendem K-Gehalt. Somit hat K einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität, denn im Vergleich der T_{50} -Werte mit denen der K-freien Bi-Ce-O-Materialien sind diese deutlich geringer. Als Ausgangsmaterial dient hier die Zusammensetzung $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ mit einem T_{50} -Wert von 515 °C. Im Vergleich mit den restlichen Proben in diesem System mit einem K-Dotiergrad von 10 mol% liegen die meisten T_{50} -Werte bei 520 °C bis 536 °C und somit um 5 °C bis 16 °C höher als das Ausgangsmaterial.

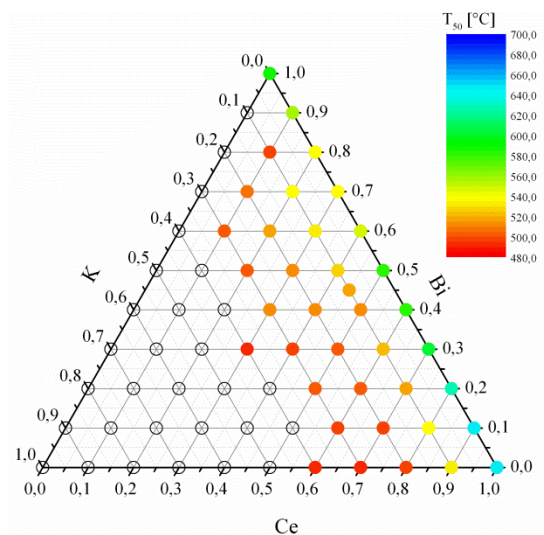


Abb. 67: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*lt*; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Die beiden Ausnahmen sind hier $\text{Bi}_{40}\text{Ce}_{50}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ mit einem T_{50} -Wert von 514 °C (es besitzt somit nahezu die gleiche Aktivität wie das Ausgangsmaterial) und $\text{Bi}_{80}\text{Ce}_{10}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ mit einem

T₅₀-Wert von 498 °C. Damit ist die Bi-reichste Probe in dem ternären System um über 15 °C aktiver als Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*lt*. Mit der Erhöhung des K-Gehaltes von 10 mol% auf 20 mol% ist wieder eine Steigerung der Aktivität zu erkennen. Mit einem T₅₀-Wert von 517 °C weist Bi₆₀Ce₂₀K₂₀O_x-*lt* die geringste Aktivität der Proben mit K-Gehalt von 20 mol% auf, liegt aber dennoch im gleichen Bereich wie Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*lt*. Die restlichen T₅₀-Werte liegen unter 510 °C und bei hohen Ce-Gehalten unter 500 °C, was bedeutet, dass bei einem molaren K-Anteil von 20 mol% die aktivsten Proben im Ce-reichen Bereich liegen.

Tab. 22: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T₅₀-Werte [°C] und Δm [Gew%]) im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*lt*; T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bi:Ce:K [mol%]	T ₅₀ [°C]	Δm [Gew%]	Bi:Ce:K [mol%]	T ₅₀ [°C]	Δm [Gew%]
80:10:10	498	22,5	30:50:20	503	20,4
70:20:10	536	18,8	20:60:20	503	20,3
60:30:10	530	19,8	10:70:20	499	20,0
50:40:10	528	20,9	0:80:20	498	19,2
40:50:10	514	20,1	60:10:30	502	22,4
30:60:10	520	21,0	50:20:30	503	20,0
20:70:10	519	20,9	40:30:30	510	20,7
10:80:10	535	20,2	30:40:30	498	19,3
0:90:10	531	18,8	20:50:30	500	20,4
70:10:20	507	19,0	10:60:30	495	19,5
60:20:20	517	22,0	0:70:30	491	20,5
50:30:20	510	21,5	30:30:40	492	20,2
40:40:20	510	20,8	0:60:40	492	22,2
45:45:10	515	18,9			

Bei einem K-Gehalt von 30 mol% liegen die T₅₀-Werte der Bi-Ce-K-haltigen Materialien bei 500 ± 5 °C. Die Ausnahmen sind Bi₄₀Ce₃₀K₃₀O_x-*lt* mit einem T₅₀-Wert 510 °C und die Ce-K-O-Probe Ce₇₀K₃₀O_x-*lt* mit 491 °C. Diese Bi-freie Probe hat somit die höchste Aktivität aller vermessenen Materialien in diesem ternären Composition Spread. Die Proben mit einem K-Gehalt von 40 mol% Bi₃₀Ce₃₀K₄₀O_x-*lt* und das ebenfalls Bi-freie Ce₆₀K₄₀O_x-*lt* weisen beide einen T₅₀-Wert von 492 °C auf und zählen demnach ebenfalls zu den aktivsten Materialien der gesamten Messreihe. Neben der Tatsache, dass die Aktivität mit steigendem K-Gehalt ansteigt, fällt sofort auf, dass Proben ohne Bi ab einem K-Anteil von 20 mol% ebenfalls sehr hohe Aktivitäten aufweisen. Nach diesen Ergebnissen muss demnach die Frage gestellt werden, ob Bi in Kombination mit K einen positiven Einfluss bezüglich Aktivität und/oder Stabilität auf das System ausübt. Die Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluss von Bi in dem Bi-Ce-K-O-System werden in Kapitel 2.2.6.2 „Vergleich mit Ce-K-Referenzmaterialien“ diskutiert. Von diesen Materialien wurden einige ausgewählte Proben mittels XRD charakterisiert, diese sind in Abb. 68 dargestellt. Die Ergebnisse der Phasenanalysen und Rietveld-Verfeinerungen sind in Tab. 23 und Tab. 24 zusammengefasst. Bei der Betrachtung der Diffraktogramme mit einem Bi-Gehalt von weniger als 60 mol% fällt

auf, dass alle nahezu identische Verläufe aufweisen und nur im Fall von $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ zusätzliche Reflexe beobachtet werden können.

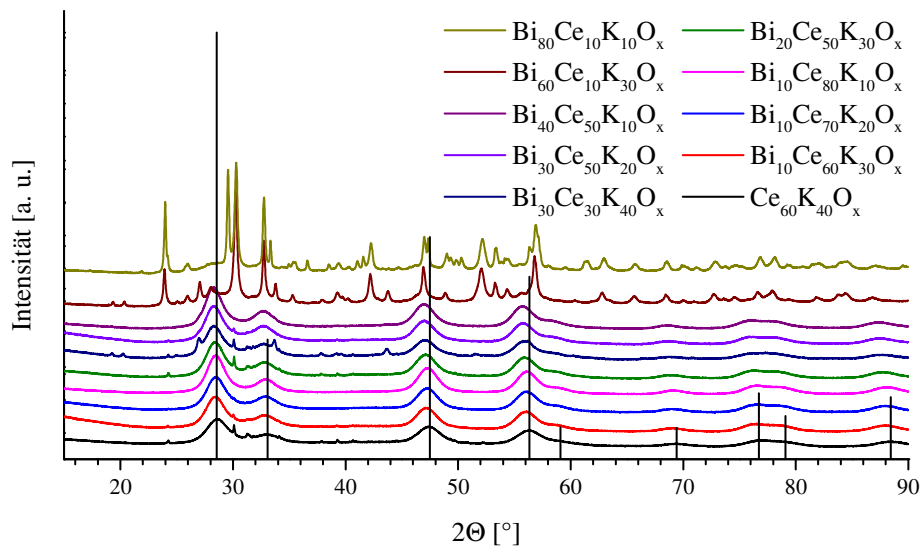


Abb. 68: Röntgen-Pulverdiffraktogramme im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*lt*; $\text{Ce}_{60}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-lt}$ (schwarz), $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{60}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-lt}$ (rot), $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{70}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-lt}$ (blau), $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{80}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ (magenta), $\text{Bi}_{20}\text{Ce}_{50}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-lt}$ (oliv), $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-lt}$ (marineblau), $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{50}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-lt}$ (violett), $\text{Bi}_{40}\text{Ce}_{50}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ (lila), $\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{10}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-lt}$ (braun) und $\text{Bi}_{80}\text{Ce}_{10}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ (dunkelgelb); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Referenz: CeO_2 (ICSD# 61595).

Wie auch bei dem binären System Bi-Ce-O können die breiten und intensiven Reflexe dem Mischkristall $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ bzw. CeO_2 bei der Bi-freien Probe und die Reflexe mit der deutlich geringeren Intensität dem monoklinen KHCO_3 (Kalicinit, ICSD# 2074) zugeordnet werden (vgl. Abb. 69a)). Die zusätzlich auftretenden Reflexe bei $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ sind auch im Diffraktogramm von $\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{10}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-lt}$ deutlich zu erkennen, wobei diese bei $\text{Bi}_{40}\text{Ce}_{50}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ erst bei relativ starker Achsenspreizung zu sehen sind. In Abb. 69 sind die Diffraktogramme von $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ (Abb. 69b)) und $\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{10}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-lt}$ (Abb. 69c)) im 2θ -Bereich von 18° bis 45° dargestellt, um die Reflexe besser erkennen zu können. Die mit „*“ markierten Reflexe tauchen auch bei allen Bi-haltigen *lt*-Proben auf und konnten im Rahmen dieser Arbeit mit der zur Verfügung stehenden ICSD-Datenbank keiner Phase eindeutig zugeordnet werden. Die Anpassung der Gesamtkurve ist wegen der unbekannten Phase nicht sehr gut, deshalb wird aus Übersichtsgründen auf die „verfeinerte Gesamtkurve“ und die „Differenzkurve“ in Abb. 69b)-d) verzichtet. Zahlreiche Verbindungen konnten dabei ausgeschlossen werden. Dazu gehören die Bi-, Ce- und K-Oxide (bzw. Sauerstoffverbindungen der einzelnen Metallkomponenten und falls vorhanden deren Mischoxide), -Nitrate, -Nitrite, -Carbonate und -Hydroxide (und die entsprechenden Hydrate) und falls vorhanden die gemischt anionischen Verbindungen.

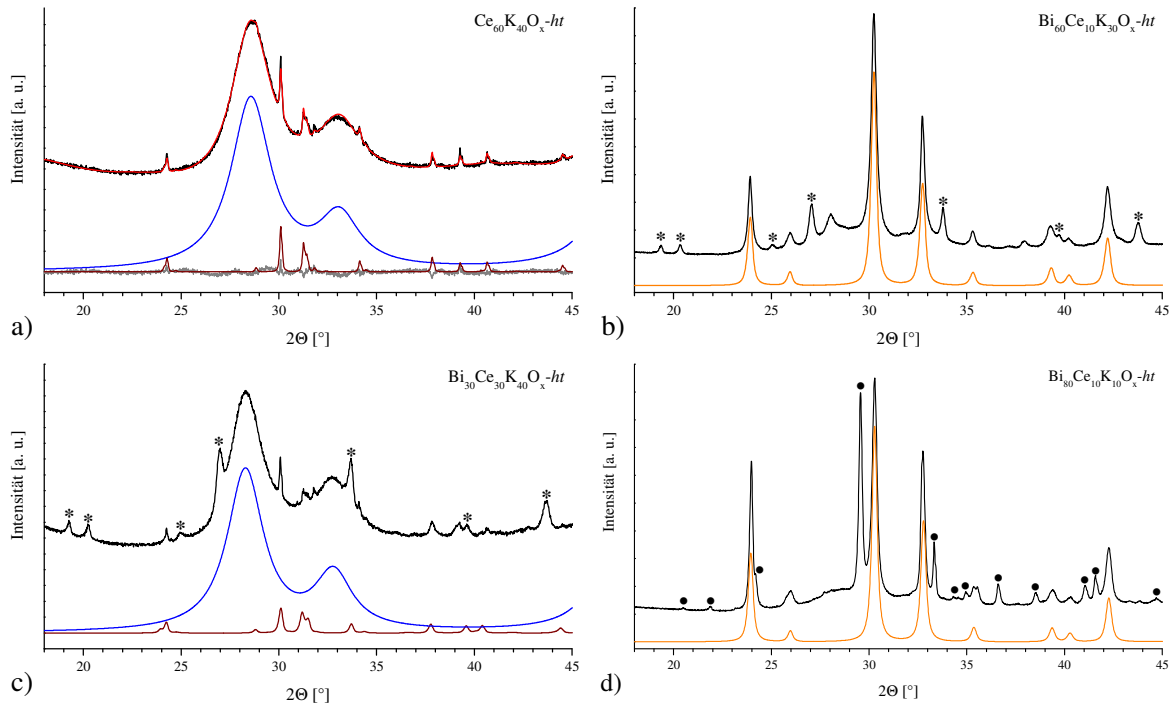


Abb. 69: Rietveld-Analysen von $\text{Ce}_{60}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-It}$ (a), $\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{10}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-It}$ (b), $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-It}$ (c) und $\text{Bi}_{80}\text{Ce}_{10}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-It}$ (d): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen CeO_2 (Cerianit) bzw. $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau), KHCO_3 (Kalicinit, braun) und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit, orange); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; unbekannte Phase als „*“ bzw. „•“ markiert.

Tab. 23: Ergebnisse der Rietveld-Analysen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-It; Phasenanteile [Gew %].

Bi:Ce:K	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	KHCO_3	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
0:60:40 ¹⁾	91,11		8,89	
10:60:30	93,03	2,41	4,56	
10:70:20	95,86	2,36	1,77	
10:80:10	96,27	3,73		
20:50:30	86,08	4,34	9,59	
30:30:40 ²⁾	84,48		15,52	
30:50:20	92,12	3,62	3,62	
40:50:10 ²⁾	95,55	4,45		
60:10:30 ²⁾				100
80:10:10 ³⁾				100

¹⁾ Rietveld-Verfeinerung mit CeO_2 durchgeführt;

^{2) 3)} Probe enthält unbekannte Phase (bei ²⁾ und ³⁾ handelt es sich um unterschiedliche Phasen).

Die restlichen Reflexe von $\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{10}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-It}$ können der $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase zugeordnet werden, welche auch in der Bi-reichsten charakterisierten Probe $\text{Bi}_{80}\text{Ce}_{10}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-It}$ als einzige Phase eindeutig nachgewiesen werden kann. Wie Abb. 69 d) zu entnehmen ist, enthält das Diffraktogramm von $\text{Bi}_{80}\text{Ce}_{10}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-It}$ ebenfalls eine nicht identifizierte Phase, deren Reflexe mit „•“ markiert sind und nicht der mit „*“ markierten entsprechen. Das bedeutet, dass in den beiden Bi-reichen Diffraktogrammen keine CeO_2 -Phase nachgewiesen werden kann. Das Fehlen einer CeO_2 -Phase deutet darauf hin, dass die nicht identifizierte Phase neben Bi und K

auch Ce enthalten kann. Im K-freien System kann die Bildung einer CeO_2 -Phase bereits bei einer molaren Zusammensetzung von $\text{Bi}_{90}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$ beobachtet werden.

In den Diffraktogrammen fällt auf, dass in keinem Fall KNO_3 auftritt. Dies bedeutet, dass sich das in der Synthese verwendete KNO_3 bereits bei einer Kalzinertemperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig zersetzt hat. Somit ist die hohe katalytische Aktivität nicht auf das Schmelzen und Zersetzung unter Abgabe von NO_2 des KNO_3 zurückzuführen. Werden die Phasenzusammensetzungen und die dazugehörigen T_{50} -Werte der einzelnen Proben betrachtet, so ist ersichtlich, dass diese trotz gleicher Aktivität z. T. sehr unterschiedliche Zusammensetzungen besitzen. Dies weist darauf hin, dass in diesem komplexen System mehrere aktive Phasen vorliegen können. Bei geringen Bi-Gehalten liegt immer das Bi-Ce-Mischoxid als Hauptphase vor und der Anteil von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ist mit unter 5 Gew% sehr gering. Aufgrund des sehr geringen Anteils sind die $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Reflexe sehr stark überlagert, die Rietveld-Analyse dieser Phase ist daher sehr stark fehlerbelastet und wird in diesem Kapitel nicht näher diskutiert. Dies zeigt sich in den berechneten GPs der $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase, die immer sehr große Werte liefern, welche nicht real sein können. Bei Verfeinerungen ohne $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ werden jedoch die $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -GPs zu hoch berechnet. KHCO_3 scheint ebenfalls einen Einfluss auf die Aktivität auszuüben. So enthält z. B. $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{80}\text{K}_{10}\text{O}_x$ kein kristallines KHCO_3 und der T_{50} -Wert liegt bei $535\text{ }^\circ\text{C}$. Dieser liegt deutlich über den KHCO_3 -haltigen Proben, bei welchen die T_{50} -Werte unter $500\text{ }^\circ\text{C}$ liegen. Im Fall der Bi-freien Probe ist die Kombination aus CeO_2 und KHCO_3 katalytisch aktiv. Bei einer molaren Ce/K-Zusammensetzung von 60/40 sollte der KHCO_3 -Gehalt bei ca. 28 Gew% liegen, dieser wird jedoch laut Rietveld-Verfeinerung mit ca. 9 Gew% berechnet. Dieser Unterbefund und die Vergrößerung des GP a im Vergleich zur reinen CeO_2 -Phase von $5,4049\text{ \AA}$ auf $5,4248\text{ \AA}$ würden zwar für einen Einbau von K ins Fluoritgitter sprechen, dies kann aber anhand der lt -Daten nicht nachgewiesen werden.

Tab. 24: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, KHCO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ im ternären System Bi-Ce-K-O-It; GP a , b und c [Å] und Winkel β [°], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$.

Bi:Ce:K			$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ ¹⁾			$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ¹⁾			KHCO_3 ¹⁾			$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ¹⁾		
	GP [Å]	KG [nm]	Besetzungsgrad [-]	GP [Å]	KG [nm]		GP [Å]	Winkel [°]	KG [nm]		GP [Å]	KG [nm]		
	<i>a</i>		Bi^{3+}	<i>a</i>	<i>c</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>a</i>	<i>c</i>		
Reinphase	5,4049(2)	9,7(0)	-	7,7189(2)	5,6443(2)	44,0(3)								
50:50:0	5,435(4)	3,3(1)	0,0523	7,765(6)	5,578(6)	5,8(3)								
0:60:40 ²⁾	5,4248(5)	3,8(1)	-				3,7178(4)	5,6343(7)	15,136(2)	103,701(7)	200(20)			
10:60:30	5,4376(9)	4,4(0)	0,1270	7,811(5)	5,494(7)	12(1)	3,7212(9)	5,635(2)	15,142(2)	103,68(2)	500(300)			
10:70:20	5,433(1)	4,5(0)	0,1683	7,809(5)	5,490(7)	13(1)	3,703(4)	5,590(7)	14,81(2)	102,7(1)	200³⁾			
10:80:10	5,4237(8)	4,9(0)	0,0793	7,788(4)	5,475(6)	11,2(8)								
20:50:30	5,4559(7)	4,5(0)	0,2729	7,835(4)	5,508(6)	9,7(5)	3,7215(5)	5,6393(5)	15,152(8)	103,667(8)	160(20)			
30:30:40 ⁴⁾	5,434(1)	4,4(1)	0,4				3,673(2)	5,685(1)	15,004(5)	103,18(3)	200³⁾			
30:50:20	5,4593(8)	4,8(0)	0,4	8,007(6)	5,463(7)	8,9(8)	3,715(2)	5,630(4)	15,129(9)	103,63(4)	200³⁾			
40:50:10 ⁴⁾	5,4621(8)	4,9(0)	0,4	7,998(6)	5,451(7)	7,7(6)								
60:10:30 ⁴⁾												3,8744(3)	13,765(1)	45(1)
80:10:10 ⁵⁾												3,9867(5)	13,746(3)	44(2)

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), a [Å]: 5,4110;
 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 41764, RG: $P4_2/c$ (114), a [Å]: 7,7380, c [Å]: 5,7310;
 KHCO_3 (Kalicinit), ICSD# 2074, RG: $P12_1/c1$ (14), a [Å]: 3,7110, b [Å]: 5,6280, c [Å]: 15,1134, β [°]: 103,7390;
 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit), ICSD# 36245, RG: $I4/mmm$ (139), a [Å]: 3,8670, c [Å]: 13,6860;

²⁾ Rietveld-Verfeinerung mit CeO_2 durchgeführt;

³⁾ Für die Optimierung der Rietveld-Analyse KG-Werte festgelegt und nicht mitverfeinert;

^{4) 5)} Probe enthält unbekannte Phase (bei ⁴⁾ und ⁵⁾ handelt es sich um unterschiedliche Phasen).

2.2.4.2.2 Bi-Ce-K-ht

Die Ergebnisse der *ht*-Proben sind graphisch in Abb. 70 dargestellt, die T_{50} -Werte und Massenverluste sind in Tab. 25 zusammengefasst. Die Proben mit einer höheren Aktivität als $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ (T_{50} : 535 °C) sind grün und mit höherer Aktivität als $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ (T_{50} : 515 °C) rot unterlegt. Die ΔT_{50} -Werte zwischen *lt* und *ht* sind in Abb. 70 dargestellt. Bis auf $\text{Ce}_{90}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$, welches keine Änderung des T_{50} -Wertes aufweist, verschlechtert sich die katalytische Aktivität aller Materialien nach der Kalzinierung bei 800 °C. Es fällt dabei auf, dass Bi-reiche Proben tendenziell mehr an Aktivität einbüßen, Ce-reiche Zusammensetzungen sind überwiegend temperaturstabiler, wobei $\text{Bi}_{20}\text{Ce}_{70}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit einer Abnahme von 49 °C die Ausnahme bildet.

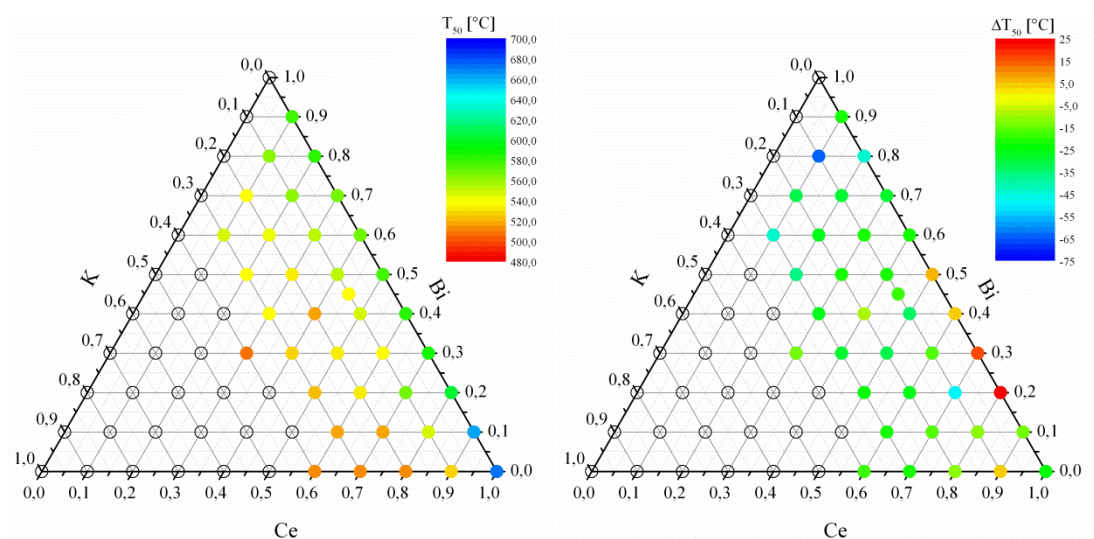


Abb. 70: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*ht*; T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min (links); ΔT_{50} -Werte [°C] im Vergleich zu *lt*-Proben (rechts).

Der K-Gehalt hat keinen sichtbaren Einfluss auf die Temperaturstabilität. Bei einem K-Gehalt von 10 mol% liegen mit Ausnahme von $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{60}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Ce}_{90}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ die T_{50} -Werte bei 550 ± 10 °C, die Werte der beiden Ausnahmen liegen bei 536 °C bzw. 528 °C. Bei einem K-Gehalt von 20 mol% befinden sich die aktivsten Zusammensetzungen bei hohen Ce-Gehalten und bei äquimolarem Bi/Ce-Verhältnis ist die Aktivität um nur wenige Grad Celsius geringer. Die Bi-freie Probe $\text{Ce}_{80}\text{K}_{20}\text{O}_x$ hat mit einem T_{50} -Wert von 510 °C eine höhere Aktivität als das bei 400 °C kalzinierte Ausgangsmaterial $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$. Bei K = 30 mol% sind geringfügige Verbesserungen zu erkennen, die Aktivität steigt dabei stetig mit sinkendem Bi-Gehalt an, ohne Bi ist die Aktivität mit $T_{50} = 512$ °C fast identisch mit den ebenfalls Bi-freien Proben $\text{Ce}_{80}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Ce}_{60}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-ht}$. Das beste Ergebnis dieser Messreihe liefert $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-ht}$ mit einem T_{50} -Wert von 506 °C.

Tab. 25: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Δm [Gew%]) im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*ht*; T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bi:Ce:K [mol%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	Bi:Ce:K [mol%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
80:10:10	563	19,0	30:50:20	534	21,3
70:20:10	564	20,7	20:60:20	530	22,5
60:30:10	552	20,0	10:70:20	515	18,0
50:40:10	550	19,6	0:80:20	510	18,6
40:50:10	547	19,1	60:10:30	547	19,4
30:60:10	536	18,8	50:20:30	539	19,2
20:70:10	568	18,2	40:30:30	537	18,8
10:80:10	547	19,5	30:40:30	526	22,1
0:90:10	528	19,0	20:50:30	523	21,2
70:10:20	539	20,0	10:60:30	517	21,6
60:20:20	544	21,2	0:70:30	512	18,8
50:30:20	531	20,3	30:30:40	506	19,3
40:40:20	519	19,1	0:60:40	511	18,9
45:45:10	535	18,5			

Von diesen Materialien wurden einige ausgewählte Proben mittels XRD charakterisiert, diese sind in Abb. 71 dargestellt. Die Ergebnisse der Phasenanalysen und Rietveld-Verfeinerungen sind in Tab. 26, Tab. 27 und Tab. 28 zusammengefasst.

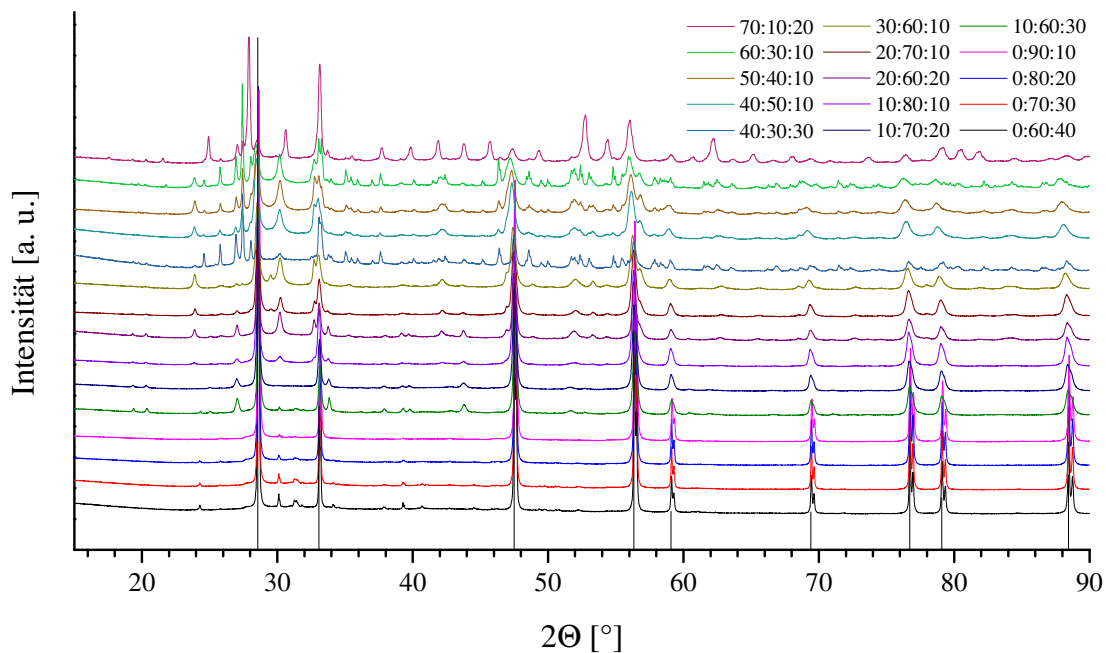


Abb. 71: Röntgen-Pulverdiffraktogramme im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*ht*; T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h, Referenz: CeO₂ (ICSD# 61595).

Die Diffraktogramme der Bi-freien *ht*-Materialien enthalten wie schon Ce₆₀K₄₀O_x-*lt* die beiden Phasen CeO₂ und KHCO₃, die Reflexe der beiden Phasen sind bedingt durch die höhere Kalziniertemperatur deutlich schmaler und überlagern sich nicht mehr. KHCO₃ bildet sich beim Abkühlen nach dem Tempern, denn KHCO₃ zersetzt sich bereits bei 200 °C.^[321] Mit sinkendem K-Gehalt ist auch eine Abnahme der KHCO₃-Reflexe zu beobachten, wobei

bei dem K-Minimalgehalt von 10 mol% nur noch die intensivsten zu erkennen sind. Bei dem Bezug der Phasenzusammensetzungen auf die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen fällt auf, dass im Fall der Bi-freien Materialien die Aktivität nur in einem geringen Bereich von dem CeO_2 - bzw. KHCO_3 -Gehalt abhängt. Die katalytische Aktivität steigt nur bei einem K-Gehalt von 0 mol% bis 20 mol% stetig an und bleibt bei höheren molaren Anteilen konstant (unter der Voraussetzung, dass der Kontakt zwischen Katalysator und Ruß, die Katalysatoroberfläche und -porosität bei allen Materialien annähernd gleich ist). Diese Tatsache, dass die Aktivität ab einem bestimmten K-Gehalt in der Probe konstant bleibt, ist eher ungewöhnlich, wenn davon ausgegangen werden kann, dass CeO_2 die Aktivkomponente ist und K im CeO_2 -Gitter oder in Form von KHCO_3 als Promotor fungiert. In diesem Fall wäre ein Maximum in der Aktivität bei einer bestimmten Zusammensetzung zu erwarten, denn mit steigendem KHCO_3 -Gehalt verringert sich der Gesamtanteil der katalytisch aktiven Komponente. Anhand der Rietveld-Analyse dieser vier Proben kann der Einbau von K in das CeO_2 -Gitter nicht nachgewiesen bzw. ausgeschlossen werden, denn die GPs von CeO_2 unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Bei der theoretischen Annahme, dass sich bei gegebenen molaren Verhältnissen von Ce/K CeO_2 und KHCO_3 phasenrein bilden würden, wären die Phasenzusammensetzungen wie folgt (Angaben in Gew%):

$$\text{Ce}_{60}\text{K}_{40}\text{O}_x: \text{CeO}_2/\text{KHCO}_3 = 72,05/27,95$$

$$\text{Ce}_{70}\text{K}_{30}\text{O}_x: \text{CeO}_2/\text{KHCO}_3 = 80,05/19,95$$

$$\text{Ce}_{80}\text{K}_{20}\text{O}_x: \text{CeO}_2/\text{KHCO}_3 = 87,30/12,70$$

$$\text{Ce}_{90}\text{K}_{10}\text{O}_x: \text{CeO}_2/\text{KHCO}_3 = 93,93/6,07$$

Die durch Rietveld-Verfeinerung berechneten Phasenzusammensetzungen weisen einen nur um wenige Gew% höheren CeO_2 -Gehalt auf als die theoretischen Werte. Der berechnete Unterbefund an K bzw. KHCO_3 könnte zwar durch einen theoretischen Einbau eines geringen Anteils ins CeO_2 -Gitter erklärt werden, es ist jedoch wahrscheinlicher, dass dieser Unterbefund durch systematische Fehler entsteht. Ein Fehler kann bei der Berechnung der Phasenzusammensetzungen auftreten, denn die Reflexe von KHCO_3 haben deutlich geringere Intensitäten im Vergleich zu den CeO_2 -Reflexen, welche mit geringerem K-Gehalt auch stark abnehmen. Zudem könnten bereits geringe Abweichungen bei den Einwaagen während der Synthese diese minimale Abweichung verursachen. Trotz dessen ist ersichtlich, dass K einen höheren Einfluss auf die katalytische Aktivität von CeO_2 hat als Bi. Im Gegensatz zu Bi^{3+} entsteht mit K^+ im binären System jedoch kein Mischoxid, was anhand der berechneten GPs und Phasenzusammensetzungen ersichtlich ist. Dies bedeutet gleichzeitig, dass CeO_2 die katalytisch aktive Phase ist und KHCO_3 als Promotor dient.

Mit der Einführung von Bi (mit 10 mol% Bi) in das System sind nur wenige zusätzliche Reflexe in den Diffraktogrammen zu sehen. Alle drei charakterisierten Proben enthalten die gleiche unbekannte Nebenphase, welche schon bei $\text{Bi}_{60}\text{Ce}_{10}\text{K}_{30}\text{O}_x$ -lt und $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x$ -lt auftreten, was an den zwei Reflexen mit geringer Intensität bei ca. 20° und den relativ

intensiven Reflexen bei $2\Theta \approx 27^\circ$, 34° und 44° zu erkennen ist. Diese drei Proben enthalten alle $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (Hauptphase) und die unbekannte Phase (Nebenphase). Liegt das molare Bi/Ce/K-Verhältnis bei 1/6/3, entsteht zusätzlich KHCO_3 , bei 1/8/1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und bei 1/7/2 bildet sich keine weitere Nebenphase aus. $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{60}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{70}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-ht}$ haben beide einen T_{50} -Wert von ca. 515°C und besitzen somit nahezu die gleiche Aktivität wie die Bi-freien Materialien. Dabei kann eine Erhöhung der CeO_2 -GPs beobachtet werden, wobei sich nicht nachweisen lässt, ob diese durch den Einbau von Bi^{3+} , K^+ oder $\text{Bi}^{3+}/\text{K}^+$ verursacht wird. Untereinander gibt es keine signifikanten Unterschiede in den GPs. Sollte nur Bi^{3+} oder nur K^+ ins CeO_2 -Gitter eingebaut werden, müssten die GPs mit steigendem Ce/Bi- bzw. Ce/K-Verhältnis kleiner werden (unter der Voraussetzung, dass die unbekannte Phase ein definiertes Ce/Bi/K-Verhältnis besitzt und immer zu etwa gleichen Anteilen im Phasengemisch vorliegt). Wird diese Voraussetzung erfüllt, wäre es möglich, dass Bi^{3+} den Einbau von K^+ unterstützt und beide Kationen in einem definierten Verhältnis ins CeO_2 -Gitter eingebaut werden. Im Diffraktogramm von $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{70}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-ht}$ liegt kein KHCO_3 vor, d. h. diese kann nicht als Promotor fungieren. Daher kann K nur in $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und/oder in der unbekannten Phase vorliegen. Wird der K-Gehalt erhöht, bildet sich im Fall von $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{60}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-ht}$ KHCO_3 aus, wird dieser erniedrigt, bildet sich bei $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{80}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ aus. KHCO_3 kann analog zu den Bi-freien Materialien als Promotor fungieren und die Aktivität ändert sich somit nicht signifikant. Durch die Bildung von $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sinkt der Anteil der aktiven $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Phase, was einen Aktivitätsverlust von ca. 30°C zur Folge hat. Die Bildung von $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ist jedoch hier nicht zu erwarten, denn das Ce/Bi-Verhältnis der Probe steigt leicht an, d. h. es sollte sich keine weitere Bi-Phase ausbilden. Die Ausbildung der beiden Nebenphasen KHCO_3 bzw. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ würde ebenfalls darauf hinweisen, dass Bi^{3+} und K^+ in einem bestimmten Verhältnis und einem maximalen Dotiergrad eingebaut werden. Bei Über- oder Unterschreitung dieses Verhältnisses würde demnach „überschüssiges“ Bi bzw. K entstehen, was zur Ausbildung der entsprechenden Nebenphase führen würde.

Mit steigendem Bi-Anteil sinkt auch automatisch der Ce-Gehalt. Dies führt dazu, dass weniger CeO_2 gebildet werden kann und dementsprechend sinkt auch die benötigte Menge an Bi^{3+} und K^+ , um diese Phase zu dotieren. Aus diesem hohen Bi-Überschuss bilden sich dann die Bi-Phasen $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ aus. So ist bei $\text{Bi}_{20}\text{Ce}_{60}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-ht}$ ersichtlich, dass hier das gleiche Bi/K-Verhältnis vorliegt wie bei $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{80}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ und zudem die GPs sich nicht signifikant unterscheiden. Zudem ist das Ce/K-Verhältnis groß genug, sodass sich hier ebenfalls nur $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ als kristalline Phasen ausbilden, wobei der $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Gehalt aufgrund des doppelten molaren Bi-Anteils dementsprechend höher ausfällt als bei $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{80}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$. Wird der Bi-Anteil im Vergleich zu Ce und K zu hoch, verschiebt sich das Verhältnis der drei Bi-haltigen Phasen zu Gunsten von $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Das bedeutet, dass die Verhältnisse der drei Komponenten untereinander eine wichtige Rolle für die katalytische Aktivität einnehmen würden. Einerseits müsste ein bestimmtes Bi/K-Verhältnis vorliegen, um die Ausbildung von Nebenphasen zu vermeiden. Andererseits darf die Menge von Ce bezüglich des (Bi/K)-Gesamtanteils nicht zu gering werden, um ebenfalls Ausscheidungen von Bi-Phasen zu vermeiden. Dies ist nur eine mögliche Erklärung, basierend auf den beobachteten Aktivitäten und Rietveld-Analysen, welche hier jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. Zudem wurde hier die unbekannte Phase vernachlässigt, welche ebenfalls selbst oder in Kombination mit anderen Phasen Einfluss auf die katalytische Aktivität nehmen könnte.

Viele Anzeichen sprechen dafür, dass die unbekannte Phase Bi, Ce und K enthält. Es wäre daher denkbar, dass sowohl Bi als auch K in die kubische CeO_2 -Struktur eingebaut werden. Wird Ce^{4+} durch Bi^{3+} ersetzt, muss pro Bi^{3+} eine negative Ladung in Form von $\frac{1}{2} \text{O}^{2-}$ aus der Elementarzelle entfernt werden. Wird in diese $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Phase zusätzlich K^+ eingeführt, muss pro K^+ wieder $\frac{1}{2} \text{O}^{2-}$ in das System eingeführt werden. Bei der Betrachtung der CeO_2 -Elementarzelle kann K^+ nur die Position $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ einnehmen, was eine Symmetriereduktion von $Fm-3m$ zu $Pm-3m$ zu Folge hätte. Die daraus resultierende Grenzformel wäre demnach CeBiKO_4 („ $\text{CeO}_2 + \text{KBiO}_2$ “) und die daraus resultierende Elementarzelle ist in Abb. 72 dargestellt. Das Diffraktogramm von $\text{Bi}_{10}\text{Ce}_{70}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-ht}$ wurde sowohl mit $Pm-3m$ als auch mit einer möglichen tetragonalen-verzerrten Variante ($P4mm$) verfeinert, um zu überprüfen, ob die nicht identifizierbaren Reflexe aus dieser möglichen, einfachsten Symmetriereduktion resultieren. Bei den Verfeinerungen wurden zudem die Besetzungsgrade von Bi und K sowie die allgemeinen Punktlagen (entlang der c-Achse bei $P4mm$) mitverfeinert. Mit diesen stark vereinfachten Strukturmodellen konnten die unbekannten Reflexe jedoch nicht beschrieben werden. KBiO_2 (ICSD# 16239) ist monoklin, d. h. die Dotierung von CeO_2 mit K^+ und Bi^{3+} würde mit einer stärkeren Symmetriereduktion einhergehen.

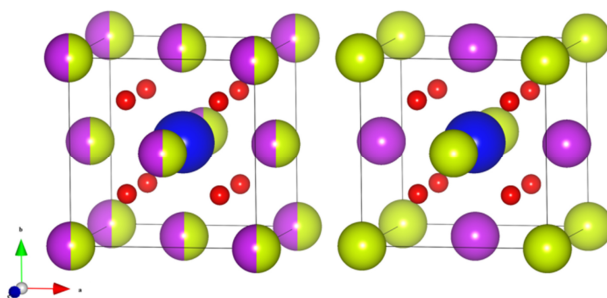


Abb.72: Theoretische Elementarzellen von CeBiKO_4 : kubische Elementarzelle in RG $Pm-3m$ mit statistischer Verteilung von Ce^{4+} und Bi^{3+} (links), tetragonale Elementarzelle in RG $P4mm$ mit geordneter Verteilung von Ce^{4+} und Bi^{3+} (rechts); gelb: Ce^{4+} , violett: Bi^{3+} und blau: K^+ .

Das Diffraktogramm der Bi-reichsten Probe $\text{Bi}_{70}\text{Ce}_{10}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-ht}$ unterscheidet sich ganz deutlich von den bereits besprochenen, hier kann eine bisher noch nicht aufgetretene Phase neben $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ nachgewiesen werden. Die vielen sehr intensiven Reflexe können dem

kubischen Al-Bi-Mischoxid mit der Zusammensetzung $\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$ (ICSD# 156490) zugeordnet werden. Das Auftreten einer Al-haltigen Phase in diesem Bi-Ce-K-O-System kann in diesem Fall nur durch die Kalzinierung bei 800 °C im Korundtiegel plausibel erklärt werden. Das in der Probe enthaltene Al muss demnach aus dem Korundtiegel stammen, welches während der Kalzinierung mit der Pulverprobe eine Festkörperreaktion eingegangen ist. In Abb. 73 sind die Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Ce}_{60}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-ht}$ (a), $\text{Bi}_{20}\text{Ce}_{60}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-ht}$ (b), $\text{Bi}_{40}\text{Ce}_{30}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-ht}$ (c) und $\text{Bi}_{70}\text{Ce}_{10}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-ht}$ (d) exemplarisch für alle Proben dieser Messreihe dargestellt.

Tab. 26: Ergebnisse der Rietveld-Analysen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-ht; Phasenanteile [Gew%].

Bi:Ce:K	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	KHCO_3	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$
0:60:40 ¹⁾	75,07	24,93			
0:70:30 ¹⁾	83,23	16,77			
0:80:20 ¹⁾	91,75	8,25			
0:90:10 ¹⁾	96,42	3,58			
10:60:30 ²⁾	87,81	12,19			
10:70:20 ²⁾	100				
10:80:10 ²⁾	93,24		6,76		
20:60:20 ²⁾	76,43		23,57		
20:70:10 ²⁾	82,33	3,66	14,01		
30:60:10 ²⁾	67,36	3,70	28,94		
40:30:30 ²⁾	34,53		7,99	57,47	
40:50:10 ²⁾	63,33		25,54	11,13	
50:40:10 ²⁾	53,52		29,37	17,11	
60:30:10 ²⁾	40,33		23,86	35,81	
70:10:20 ²⁾	13,39		1,64	17,59	67,38

¹⁾ Rietveld-Verfeinerung mit CeO_2 durchgeführt;

²⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

Tab. 27: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$ im ternären System Bi-Ce-K-O-ht; GP a , b und c [Å] und Winkel β [°], KG [nm].

Bi:Ce:K	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ¹⁾				$\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$ ¹⁾	
	GP			Winkel	GP	KG
	a	b	c	β	a	
40:30:30 ²⁾	5,8560(1)	8,1627(2)	7,5176(1)	113,017(1)	209(6)	
40:50:10 ²⁾	5,8494(4)	8,1693(4)	7,5136(6)	112,990(7)	180(10)	
50:40:10 ²⁾	5,8495(2)	8,1688(3)	7,5113(3)	112,975(4)	260(20)	
60:30:10 ²⁾	5,85046(8)	8,1681(1)	7,5125(1)	112,983(1)	310(9)	
70:10:20 ²⁾	5,842(1)	8,162(1)	7,496(1)	113,11(1)	280(60)	10,1207(2) 120(3)

¹⁾ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 94229, RG: $P12_1/c1$ (14), a [Å]: 5,8440, b [Å]: 8,1570, c [Å]: 7,5030, β [°]: 112,9700; $\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$, ICSD# 156490, RG: $I23$ (197), a [Å]: 10,1750;

²⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

Tab. 28: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}$, β - Bi_2O_3 , $KHCO_3$ und $Bi_2O_2CO_3$ im ternären System Bi-Ce-K-O-*ht*; GP *a*, *b* und *c* [Å] und Winkel β [°], KG [nm], Besetzungsgrad von $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}$.

Bi:Ce:K		Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} ¹⁾		KHCO ₃ ¹⁾			Bi ₂ O ₂ CO ₃ ¹⁾					
	GP	KG	Besetzungsgrad		GP	Winkel	KG		GP	KG		
	[Å]	[nm]	[-]		[Å]	[°]	[nm]		[Å]	[nm]		
		Bi ³⁺										
a				a		b		c		c		
Reinphase		5,4049(2)		9,7(0)								
50:50:0		5,435(4)		3,3(1)		0,0523						
0:60:40 ²⁾	5,41108(1)	240(1)	0	3,7148(2)	5,6293(3)	15,1127(6)	103,74(3)	260(20)				
0:70:30 ²⁾	5,41114(1)	284(2)	0	3,7154(3)	5,6297(4)	15,113(1)	103,741(5)	220(20)				
0:80:20 ²⁾	5,41107(1)	250(1)	0	3,7147(6)	5,6292(9)	15,111(2)	103,74(1)	190(30)				
0:90:10 ²⁾	5,41080(1)	216(1)	0	3,718(1)	5,630(1)	15,204(4)	103,80(2)	400³⁾				
10:60:30 ⁴⁾	5,4140(1)	75(1)	0,05	3,714(2)	5,633(3)	15,118(7)	103,75(3)	400³⁾				
10:70:20 ⁴⁾	5,41397(9)	74,4(8)	0,0469									
10:80:10 ⁴⁾	5,41464(6)	69,5(5)	0,0492									
20:60:20 ⁴⁾	5,4150(1)	67(1)	0,0533								3,8777(8)	22(1)
20:70:10 ⁴⁾	5,41842(9)	50,0(4)	0,0589								3,8735(2)	39(1)
30:60:10 ⁴⁾	5,4231(1)	40,5(4)	0,1287	3,78(1)	5,49(3)	15,32(2)	103,5(3)	42(5)	3,8726(2)	41,1(9)		
40:30:30 ⁴⁾	5,41801(9)	72(1)	0,0722	3,77(2)	5,48(4)	15,3(2)	103,2(6)	34(2)	3,8707(2)	30,8(4)		
40:50:10 ⁴⁾	5,4288(1)	32,4(2)	0,1658								3,8792(8)	26(2)
50:40:10 ⁴⁾	5,4360(2)	28,1(2)	0,2704								3,8679(2)	27,3(4)
60:30:10 ⁴⁾	5,4443(1)	24,1(2)	0,2833								3,8700(2)	29,8(4)
70:10:20 ⁴⁾	5,4258(3)	38(1)	0,4 ⁵⁾								3,8750(1)	30,8(4)
											4,014(3)	40³⁾

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), *a* [Å]: 5,4110; β - Bi_2O_3 , ICSD# 41764, RG: $P4_2/c$ (114), *a* [Å]: 7,7380, *c* [Å]: 5,7310; $KHCO_3$ (Kalicinit), ICSD# 2074, RG: $P12_1/c1$ (14), *a* [Å]: 3,7110, *b* [Å]: 5,6280, *c* [Å]: 15,1134, β [°]: 103,7390; $Bi_2O_2CO_3$ (Bismutit), ICSD# 36245, RG: $I4/mmm$ (139), *a* [Å]: 3,8670, *c* [Å]: 13,6860;

²⁾ Rietveld-Verfeinerung mit CeO_2 durchgeführt;

³⁾ Für die Optimierung der Rietveld-Analyse KG-Werte festgelegt und nicht mitverfeinert;

⁴⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

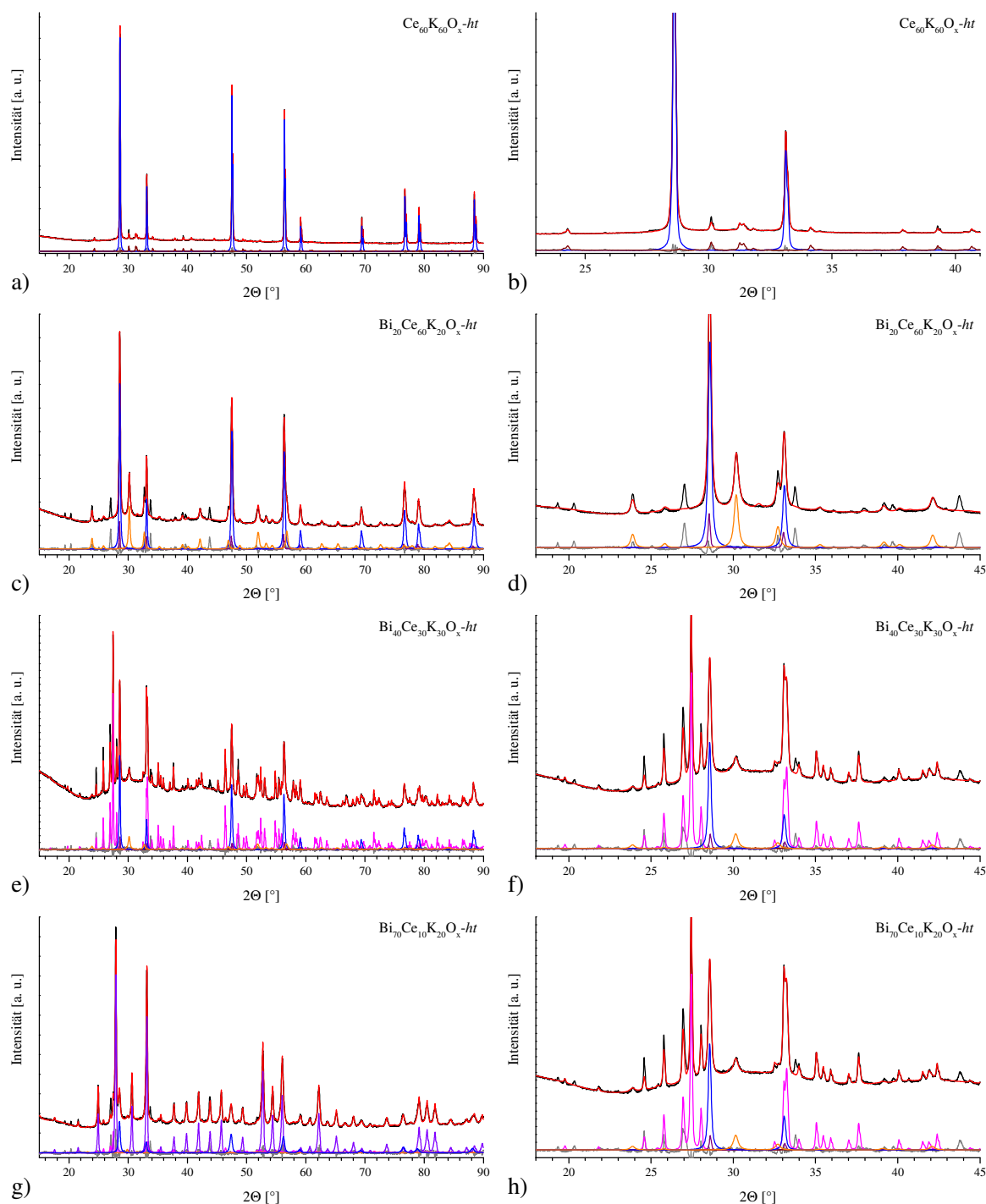


Abb. 73: Rietveld-Analysen von $\text{Ce}_{60}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-hf}$ (gesamt (a), vergrößert: 2θ : $23\text{-}41^\circ$ (b)), $\text{Bi}_{20}\text{Ce}_{60}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-hf}$ (gesamt (c), vergrößert: 2θ : $18\text{-}45^\circ$ (d)), $\text{Bi}_{40}\text{Ce}_{30}\text{K}_{30}\text{O}_x\text{-hf}$ (gesamt (e), vergrößert: 2θ : $18\text{-}45^\circ$ (f)) und $\text{Bi}_{70}\text{Ce}_{10}\text{K}_{20}\text{O}_x\text{-hf}$ (gesamt (g), vergrößert: 2θ : $18\text{-}45^\circ$ (h)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen CeO_2 (Cerianit) bzw. $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau), KHCO_3 (Kalicinit, braun), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (lila), $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (magenta), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit, orange) und $\text{Al}_{7.6}\text{Bi}_{18.4}\text{O}_{40}$ (violett); T_{kalz} : 800°C ; t_{kalz} : 2 h.

Wie bereits beschrieben wurde, tendieren in diesem ternären System Bi-arme Proben eher zu höheren Aktivitäten, wenn der molare K-Gehalt nicht zu gering ist. Bei der Betrachtung der Phasenzusammensetzungen dieser Materialien wird ersichtlich, dass diese aktiveren Proben $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ deutlich als Hauptphase enthalten. Bei den vorliegenden Daten ist es jedoch

nicht möglich, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und der Phasenzusammensetzung, der molaren Zusammensetzung der Proben und den Ergebnissen aus den Rietveld-Analysen nachzuweisen. Proben mit unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen haben z. T. sehr ähnliche T_{50} -Werte. Welche Rollen dabei K^+ , die Nebenphasen $KHCO_3$, $Bi_2O_2CO_3$, α - Bi_2O_3 (Hauptphase bei $Bi_{40}Ce_{30}K_{30}O_x$ -ht) und die nicht identifizierte Phase während der Rußoxidation spielen, ist ohne weitere Analysen und Charakterisierungen nicht zu klären. Wie anhand der Diffraktogramme erkennbar ist, enthalten diese Proben zwischen zwei und sechs (inklusive unbekannter Phase) unterschiedliche Phasen und haben doch z. T. sehr ähnliche Aktivitäten. Aufgrund dieser Ergebnisse muss untersucht werden, ob und welcher Einfluss von Bi auf die Aktivität oder Stabilität in diesem System ausgeübt wird (siehe Kapitel 2.2.6.2 „Vergleich mit Ce-K-Referenzmaterialien“).

2.2.5 Referenzmaterialien

Für die Messung der Aktivität eines Katalysators gibt es kein einheitliches Messverfahren unter standardisierten Bedingungen, welches die Vergleichbarkeit von diversen Materialien gewährleisten kann. Sowohl in der Fach- als auch in der Patentliteratur werden potenzielle Katalysatoren mit unterschiedlichen Methoden bezüglich ihrer Aktivität getestet, beispielsweise mit thermogravimetrischer Analyse, im Strömungsreaktor oder an größeren Testständen (z. B. Motortestständen). Als Proben werden u. a. Pulver, Presslinge oder bereits auf Rußpartikelfilter aufgebrachte Katalysatoren verwendet, welche sowohl als reines Aktivmaterial als auch als geträgerte Substanzen vorliegen können. Auf eine Analyse bzw. Quantifizierung der Produkte aus der Rußoxidation kann bei der Verwendung eines Strömungsreaktors nicht verzichtet werden, hier wird oft mit MS- oder FT-IR-Analyse gearbeitet. Wird die Aktivität mittels TGA bestimmt, ist eine Quantifizierung nicht unbedingt notwendig, denn wenn das Verhältnis von Katalysator zu Modellruß bekannt ist, kann diese durch den Massenverlust, der während der Messung ermittelt wird, bestimmt werden. Die Aktivitätsmessungen können außerdem unter dynamischen, statischen oder gemischten Bedingungen durchgeführt werden. Ein weiterer Unterschied, welcher in den verschiedenen Veröffentlichungen erkennbar ist, ist die Art der Berührung der Proben. In den meisten Fällen wird die zu vermessene Substanz vor dem eigentlichen Aktivitätstest mit Modellrußen vermischt. Es werden aber auch Tests durchgeführt, bei denen der Katalysator während der Messung mit Ruß versehen wird, welcher durch den Abbrand von Kraftstoffen oder anderen KWs entsteht. Zudem werden viele unterschiedliche, kommerziell erhältliche Modellruße für die Aktivitätsmessungen verwendet, welche sich z. T. sehr stark in ihren Zusammensetzungen und somit in den Abbrandtemperaturen unterscheiden. In anderen Veröffentlichungen werden die Ruße selbst synthetisiert. Auch die verwendete Gasatmosphäre, das Verhältnis von Katalysator zu Ruß und die Kontaktart sind drei wichtige Faktoren, die einen erheblichen

Einfluss auf die Aktivität besitzen. Aufgrund dieser diversen Bedingungen sind die Ergebnisse der einzelnen Messungen nicht oder nur geringfügig miteinander vergleichbar. In dieser Arbeit sind alle Proben unter gleichen Messbedingungen mittels TGA/DSC auf ihre katalytische Aktivität getestet worden und die Ergebnisse können somit untereinander verglichen werden. Um die eigenen Ergebnisse mit Katalysatoren, die dem Stand der Technik entsprechen, vergleichen zu können, müssten entweder die eigenen Proben unter Literaturbedingungen oder literaturbekannte bzw. kommerzielle Katalysatoren unter den eigenen Messbedingungen vermessen werden. Das Vorliegen eines solchen Materials, bei dem die Eigenschaften bezüglich der Rußoxidation bekannt sind, bringt den großen Vorteil mit sich, dass es auch unter anderen Bedingungen vermessen und somit die Aktivität der eigenen Proben in Relation dazu besser eingeschätzt werden kann. Ein weiterer Vorteil eines kommerziellen Materials ist die immer gleichbleibende Aktivität und Qualität, was bei selbst synthetisierten Materialien nicht immer zu 100 % gewährleistet werden kann. Bei einem Referenzmaterial müssen die Synthesemethode und die Kalzinierungsbedingungen nicht mit den eigenen Proben übereinstimmen, um sie miteinander vergleichen zu können. Während der gesamten Promotionsarbeit standen keine kommerziell erhältlichen Katalysatoren als Vergleichsmaterial zur Verfügung, weshalb verschiedene Referenzproben selbst synthetisiert werden mussten. Im Verlauf der Arbeit wurden zahlreiche verschiedene Referenzmaterialien sowohl aus Patent- als auch Fachliteratur nachsynthetisiert, welche in diesem Kapitel kurz zusammengefasst werden sollen. In Tab. 29 sind alle Referenzmaterialien mit den dazugehörigen Kalzinierungstemperaturen, T_{50} -Werten und Massenverlusten zusammengefasst. Neben den selbst synthetisierten Referenzen wurden auch die zwei SCR-Katalysatoren vom Projektpartner *TIAG* FeVO_4 und SCR-255 (geträgertes FeVO_4 , genauer Gehalt unbekannt) hinsichtlich der Rußoxidation vermessen.

Die beiden SCR-Katalysatoren sind aufgrund der geringen Aktivität als Referenzmaterialien für die Rußoxidation unter den verwendeten Messbedingungen nicht geeignet. Mit einem T_{50} -Wert von 584 °C ist FeVO_4 relativ aktiv, aber bei dem geträgerten Material fällt durch die Verringerung des Aktivmaterials die Aktivität drastisch ab. Von den drei synthetisierten Beispielmaterialien der Fa. *Nano-X GmbH*, die in dem Patent WO 2008/122266 A1^[322] beschrieben sind und als Beschichtungsmaterial verwendet werden, konnte nur eines vermessen werden (Bsp. 1). Nur dieses Material lieferte eine pulverförmige Probe, welche nach dem Mörsern mit dem Modellruß im losen Kontakt vermischt und mittels TGA/DSC vermessen werden konnte. Die beiden anderen Beispielmaterialien bildeten nach Kalzinierung im Korundtiegel eine weiche, wachsartige Schicht, welche nicht gemörsert und somit auch nicht berußt werden konnte. Im losen Kontakt und bei dynamischen Messbedingungen zeigte das Material, welches berußt werden konnte, jedoch eine sehr schlechte Aktivität. In diesem Patent geschieht die Berußung durch das Aufbringen einer Modellrußdispersion oder alternativ durch Kerzenruß, was eher einem nassen Kontakt entspricht. Die Messungen

werden zudem bei statischen Bedingungen (60 min bei Temperaturen von 250 °C bis 350 °C) durchgeführt. Somit ist das Ergebnis der TGA/DSC-Messung nicht mit den Ergebnissen aus dem Patent vergleichbar und dieses Material eignet sich nicht als Referenz für diese Arbeit.

Tab. 29: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Δm [Gew%]) der Referenzproben; T_{kalz} [°C]; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Referenzprobe ¹⁾	T_{kalz} [°C]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	Quelle
FeVO ₄	k. A.	583	19,8	TIAG ³⁾
SCR-255	k. A.	686	19,4	TIAG ³⁾
Nano-X Bsp. 1	400 → 800	602	18,7	WO 2008/122266 A1 ^[322]
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO _{3-x}	800	700	12,1	US 2007/0105715 A1 ^[323]
Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x -P- <i>lt</i>	400	389	62,0	DE 10 2009 002 182 A1 ^[324]
Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x -P- <i>ht</i>	400 → 800	640	19,1	DE 10 2009 002 182 A1
Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x -EG- <i>lt</i>	400	536	20,3	DE 10 2009 002 182 A1
Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x -EG- <i>ht</i>	400 → 800	645	18,2	DE 10 2009 002 182 A1
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>lt</i>	400	608	20,2	EP 2 210 861 B1 ^[325]
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	606	16,2	EP 2 210 861 B1
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>pt</i>	800	634	17,3	EP 2 210 861 B1
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>lt</i>	400	607	20,1	EP 2 438 984 A1 ^[326]
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	629	18,8	EP 2 438 984 A1
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>pt</i>	800	627	19,3	EP 2 438 984 A1
K ₂ CO ₃ /CeO ₂ - <i>lt</i>	400	524	19,6	4)
K ₂ CO ₃ /CeO ₂ - <i>ht</i>	400 → 800	529	20,1	4)
KNO ₃ /CeO ₂ - <i>lt</i>	400	464	23,2	4)
KNO ₃ /CeO ₂ - <i>ht</i>	400 → 800	468	20,1	4)
Ce ₂ K ₁ O _x -I- <i>lt</i>	400	462	24,4	WO 2006/044822 A1 ^[327]
Ce ₂ K ₁ O _x -I- <i>ht</i>	400 → 800	464	21,5	WO 2006/044822 A1
Ce ₂ K ₁ O _x -I- <i>pt</i>	850	634	18,4	WO 2006/044822 A1
Ce ₂ K ₁ O _x -S- <i>lt</i>	400	457	23,8	WO 2006/044822 A1
Ce ₂ K ₁ O _x -S- <i>ht</i>	400 → 800	462	20,1	WO 2006/044822 A1
Ce ₂ K ₁ O _x -S- <i>pt</i>	850	568	18,7	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -I- <i>lt</i>	400	468	27,7	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -I- <i>ht</i>	400 → 800	461	22,8	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -I- <i>pt</i>	850	559	19,6	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -S- <i>lt</i>	400	470	27,3	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -S- <i>ht</i>	400 → 800	472	22,6	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -S- <i>pt</i>	850	560	17,0	WO 2006/044822 A1

¹⁾ *pt*: Kalzinierung nach der jeweiligen Patentvorschrift durchgeführt;

²⁾ Aktivitätsmessungen bis 800 °C durchgeführt;

³⁾ Von Projektpartner erhalten;

⁴⁾ In Anlehnung an Fachliteratur; Probenzusammensetzung frei gewählt.

In dem Patent US 2007/0105715 A1 wird das Mischoxid La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-x} im Perowskit-Strukturtyp beschrieben.^[323] Hier wird ebenfalls mit losem Kontakt gearbeitet, der Rußanteil liegt jedoch nur bei 1 Gew%. Die Messungen wurden in einem Festbettströmungsreaktor durchgeführt mit einer Gasmischung aus 10 Vol% O₂, 500 ppm NO und 7 Vol% H₂O in N₂ und einer Heizrate von 10 °C/min. Bei der anschließenden FT-IR-Analyse wurde neben der CO₂- auch die NO-Konzentration gemessen. Als Maß für die katalytische Aktivität wurde die

Zündtemperatur (engl.: *ignition temperature*) verwendet, welche als T_{10} -Wert angegeben wurde und bei 394 °C lag. Diese hohe Aktivität ließ sich nicht auf die in dieser Arbeit verwendeten Messbedingungen übertragen, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-x}$ weist bei der TGA/DSC-Messung bis 700 °C mit losem Kontakt auch keine Aktivität auf, der Massenverlust liegt bei nur 12,1 Gew%.

Das Co-Cr-Mischoxid, welches bereits in einer vorangehenden Dissertationsarbeit an der *UdS* am Lehrstuhl für *Technische Chemie* von L. Hensgen^[156] und im Patent DE 10 2009 002 182 A1^[324] beschrieben ist, wurde auch für diese Arbeit als potenzielles Referenzmaterial herangezogen. Das oxidische Material mit der Zusammensetzung $\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x$ wurde über zwei verschiedene Syntheserouten hergestellt. Zum einen über die EG-Route (EG) und zum anderen über die modifizierte Pechini-Route (P), welche bereits bei den HT-Synthesen angewendet wurde. Beide zeigen hohe Aktivitäten, wenn die Materialien bei 400 °C kalzinieren wurden, verlieren diese jedoch nach Kalzinierung bei 800 °C. Der hohe Massenverlust von $\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x\text{-P-lt}$ von 62 Gew% lässt sich durch die Synthese bzw. Kalzinierung erklären. Im Gegensatz zu den HT-Synthesen wurde $\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x$ in einem größeren 10 mmol Ansatz synthetisiert (bezogen auf die Kationenmenge), die Temperaturrampen und Haltezeiten bei den verschiedenen Temperaturen während der Kalzinierung wurden der Ansatzgröße nicht angepasst. Die Probe enthielt demnach noch einen hohen Anteil an nicht verbrannter Organik, welche erst während der Aktivitätsmessung oxidiert wurde. Das Material wurde jedoch nicht in einem kleineren Maßstab oder angepasster Temperaturbehandlung neu synthetisiert, denn $\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x\text{-EG-lt}$ reichte als Referenz aus.

Ab dem Zeitpunkt der Arbeit, an dem sich einige Proben mit geringem K-Gehalt aus dem Bi-Ce-K-O-System als besonders aktiv und temperaturstabil erwiesen haben, bestand die Möglichkeit einer Patentanmeldung dieser Materialien. Hierzu mussten die Proben jedoch zuvor noch einige Tests bezüglich der katalytischen Aktivität und der Stabilität gegen thermische und hydrothermale Alterung durchlaufen und dabei bessere Ergebnisse liefern als diejenigen Materialien, die dem Stand der Technik entsprechen. Es waren bereits einige Veröffentlichungen bekannt, in denen das Bi-Ce-O-System sowohl undotiert als auch dotiert beschrieben wurde. Die Verwendung von K als Dotierelement für das Bi-Ce-O-System war allerdings nicht bekannt. Das Ziel bestand darin, einen Beweis zu erbringen, dass eine K-Dotierung sich positiv auf das System auswirkt und dass dieser Effekt in mindestens einem Punkt einen Vorteil gegenüber den literaturbekannten Materialien mit sich bringt. Die verschiedenen Vergleichsmessungen der Bi-Ce-K-O-Materialien mit den relevanten Referenzmaterialien werden in Kapitel 2.2.6 „Vergleich von Bi-Ce-K-O mit Referenzmaterialien“ ausführlich beschrieben und diskutiert. In Absprache mit dem Projektpartner wurden die zwei Systeme von *DOWA Electronics Materials Co., Ltd.* $\text{Ce}_{50}\text{Bi}_{10}\text{Pr}_{40}\text{O}_x$ (EP 2 210 861 B1)^[325] und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ (EP 2 438 984 A1 und EP 2 098 289 A1)^[326;328] als mögliche Referenzmaterialien ausgewählt. Die Synthese wurde über

Co-Fällung nach der Patentvorschrift durchgeführt und jeweils nur bei 400 °C, 5 h (*lt*), nur 800 °C, 2 h (*pt*, Kalzinierung nach Patentvorschrift) und erst bei 400 °C, 5 h und anschließend bei 800 °C, 2 h (*ht*) kalziniert. Bei den gewählten Messbedingungen war jedoch keine der Referenzproben katalytisch aktiv und die T_{50} -Werte liegen alle über 600 °C.

Die Auswahl dieser beiden Materialien geschah noch vor dem ternären Bi-Ce-K-O Composition Spread. Nachdem sich im ternären Composition Spread auch Bi-freie Proben als aktiv erwiesen haben, musste der positive Einfluss der Bi-Komponente im System nachgewiesen werden. Hierzu wurden zwölf Bi-freie Ce-K-Proben nach dem Patent von *Dow Global Technologies Inc.* (WO 2006/044822 A1)^[327] über zwei unterschiedliche Routen synthetisiert („I“: aus Imprägnierlösung $K_2CO_3 + Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; „S“: aus Schmelze $KNO_3 + Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). In diesem Patent wurden die Katalysatoren durch Imprägnierung eines (Mullit-)Filters aus wässriger $K_2CO_3/Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ -Lösung hergestellt und für die Evaluierung mittels TGA wurde das Aktivmaterial aus K/Ce-Nitratschmelzen synthetisiert. Das Probe/Ruß-Verhältnis lag bei 12,5/1 und es wurde mit engem Kontakt gearbeitet. Die TGA-Messungen wurden in Luftatmosphäre von RT bis 650 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Bei der einen Hälfte der synthetisierten Referenzproben lag das molare Verhältnis von Ce/K bei 2/1, bei der anderen lagen Ce und K äquimolar vor. Auch hier wurden die Proben bei drei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert: *lt* (400 °C, 5 h), *ht* (erst 400 °C, 5 h danach 800 °C, 2 h) und *pt* (850 °C, 12 h). Die T_{50} -Werte aller *lt*- und *ht*-Referenzen liegen bei 460 °C bis 470 °C und sind somit sehr aktiv, nach der Kalzinierung bei 850 °C verlieren die Materialien stark an Aktivität und die T_{50} -Werte steigen um ca. 100 °C an. Mit $T_{50} \approx 560$ °C zeigen sie dennoch eine hohe Aktivität, nur im Fall von $Ce_2K_1O_x$ -I-*pt* fällt der T_{50} -Wert auf 634 °C. Die *lt*-Proben verhalten sich trotz unterschiedlicher Synthesemethoden und K-Vorstufen untereinander sehr ähnlich (vgl. Abb. 74). In den DSC- und den dazugehörigen 1. Ableitungskurven sind bei den Ce_2K_1 -Referenzen nur der exotherme Peak von der Rußoxidation zu erkennen. Bei höherem K-Gehalt treten zusätzlich bei 140 °C und 340 °C endotherme Peaks auf. Der erste lässt sich durch die Phasenumwandlung von β - KNO_3 zu α - KNO_3 erklären, wobei diese Umwandlung bei 128 °C abläuft und die Verschiebung zu höheren Temperaturwerten ist auf die relativ hohe Heizrate von 10 °C/min zurückzuführen.

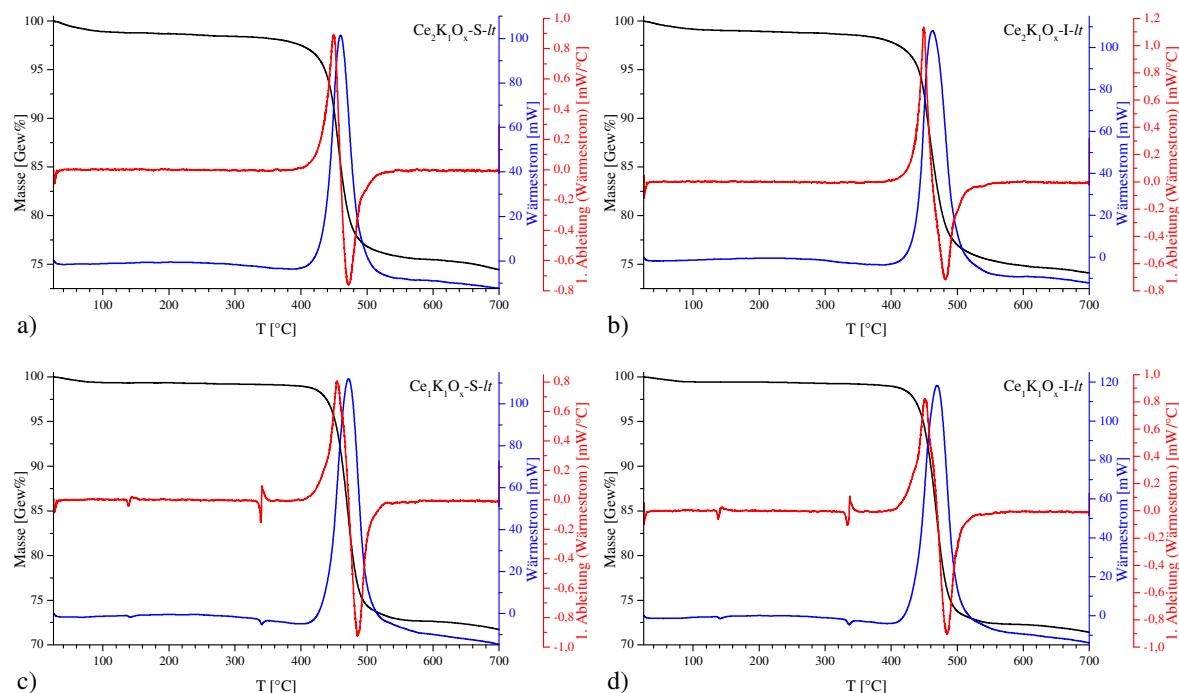


Abb. 74: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-}lt$ (a), $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-}lt$ (b), $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-}lt$ (c) und $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-}lt$ (d); T_{kalz} : 400 $^{\circ}\text{C}$; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T : 25-700 $^{\circ}\text{C}$; Heizrate: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Der zweite Peak ist auf den Schmelzvorgang von KNO_3 zurückzuführen und über 400 $^{\circ}\text{C}$ beginnt die Zersetzung von KNO_3 , damit kann der relativ hohe Massenverlust im Vergleich zu den höher kalzinierten Proben erklärt werden. Während der Kalzinierung bei 400 $^{\circ}\text{C}$ hat sich vergleichsweise wenig KNO_3 zersetzt. Die Massenverluste liegen bei den K-ärmeren Proben bei ca. 24 Gew% und bei den K-reicheren bei über 27 Gew%. Dieser Unterschied im Massenverlust kann ebenfalls durch die KNO_3 -Zersetzung erklärt werden. Obwohl bei den Proben, welche aus Imprägnierlösung hergestellt wurden, kein KNO_3 , sondern K_2CO_3 als K-Vorstufe verwendet worden ist, kann sich dieses während der Kalzinierung bei 400 $^{\circ}\text{C}$ aus den Nitrationen der Imprägnierlösung, welche von der verwendeten Ce-Vorstufe stammen, gebildet haben.

Die Massenverluste der *ht*-Referenzproben liegen bei ca. 21 Gew% ($\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x$) bzw. 23 Gew% ($\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x$) und sind somit deutlich geringer als die der entsprechenden *lt*-Materialien. Dies ist, wie bereits beschrieben, auf die höhere Kalziniertemperatur zurückzuführen, d. h. dass KNO_3 sich schon zum gewissen Teil zersetzt hat. In Abb. 75 sind die Peaks von der KNO_3 -Umwandlung und Zersetzung bei allen vier Messungen deutlich kleiner als noch bei den *lt*-Proben. Es sind aber bei etwa 200 $^{\circ}\text{C}$ ein zusätzlicher endothermer DSC-Peak und in der TGA-Kurve eine Stufe zu erkennen. Diese können der Desorption von Wasser zugeordnet werden. Die TGA-Kurven flachen gegen Ende der Rußoxidation etwas ab, was an der Verschlechterung des Katalysator/Ruß-Kontaktes während der Messung liegt. Dieser Effekt ist an einer Schulter in der DSC-Kurve und in der 1. Ableitung des

Wärmestroms durch mehrere kleine Peaks noch deutlicher zu erkennen. Nach dem Rußabbrand bleibt das Gewicht konstant und es sind auch keine Peaks mehr in den einzelnen DSC- und den dazugehörigen Ableitungskurven zu erkennen, d. h. die Proben durchlaufen keine Veränderungen mehr.

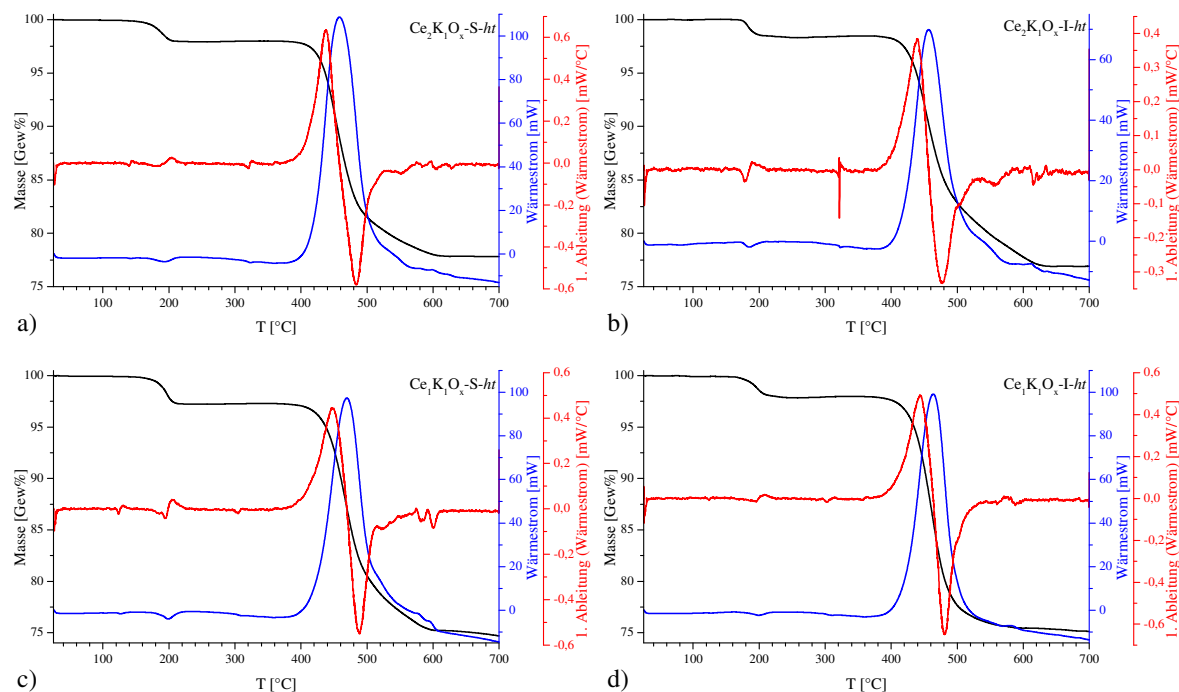


Abb. 75: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-ht}$ (a), $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-ht}$ (b), $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-ht}$ (c) und $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-ht}$ (d); T_{kalz} : 800 $^{\circ}\text{C}$; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T : 25-700 $^{\circ}\text{C}$; Heizrate: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Die vier Materialien, die 12 h bei 850 $^{\circ}\text{C}$ kalziniert wurden, weisen in den DSC-Kurven nur die Peaks der Wasserdesorption und der Rußoxidation auf (vgl. Abb. 76). Die Zersetzungs- und Schmelzeffekte, welche bei den *lt*- und *ht*-Proben zu sehen sind, tauchen in diesen Kurven nicht mehr auf und weisen auf die vollständige KNO_3 -Zersetzung während der zwölfstündigen Kalzinierung bei 850 $^{\circ}\text{C}$ hin. Das Fehlen der aktiven KNO_3 -Komponente zeigt sich auch in der geringen katalytischen Aktivität der *pt*-Materialien und in den Massenverlusten, welche bei allen vier Proben etwa zwischen 17 Gew% und 19 Gew% liegen. Alle vier DSC-Kurven zeigen während der Rußoxidation zwei exotherme Peaks. Bei den zwei K-reichen Referenzen ist der erste im Vergleich zum zweiten viel stärker ausgeprägt als bei den K-ärmeren Proben. Im Fall von $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-pt}$ ist der zweite Peak etwas deutlicher ausgeprägt, aber immer noch viel kleiner als der erste, während im Fall von $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-pt}$ beide Peaks etwa gleiche Intensitäten besitzen. Das Auftauchen dieser zwei Peaks während der eigentlichen Rußoxidation wurde bereits bei einigen vorangegangenen Proben beschrieben und geht auf den unterschiedlichen Katalysator/Ruß-Kontakt zurück, je besser dieser ist, desto größer ist der erste exotherme Peak im Vergleich zum zweiten.

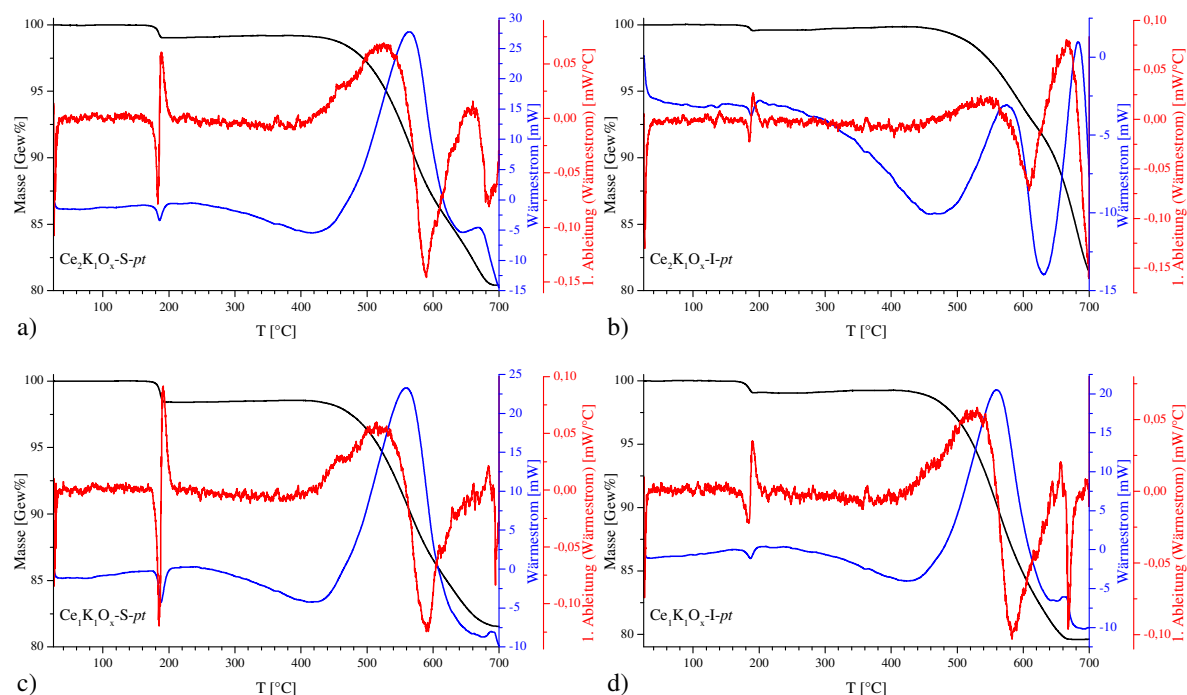


Abb. 76: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-pt}$ (a), $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-pt}$ (b), $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-pt}$ (c) und $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-pt}$ (d); T_{kalz} : 850 °C; t_{kalz} : 12 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.

In den Diffraktogrammen der *lt*-Referenzen kann die Anwesenheit von KNO_3 eindeutig nachgewiesen werden (vgl. Abb. 77). Bei einem molaren Ce/K-Verhältnis von 2/1 bildet sich neben CeO_2 KNO_3 in der orthorhombischen α - (ICSD# 281552) und der trigonalen γ -Modifikation (ICSD# 36113). Bei einem äquimolaren Verhältnis von Ce/K ist nur eine orthorhombische α - KNO_3 -Phase (Salpeter, ICSD# 71397) zu erkennen. Die beiden angegebenen orthorhombischen KNO_3 -Modifikationen werden in der ICSD-Datenbank als „ α - KNO_3 “ angegeben, sie unterscheiden sich jedoch in der RG, „ $\alpha 1$ “- KNO_3 kristallisiert in der CaCO_3 -Struktur (RG: $Pnma$ (62)) und „ $\alpha 2$ “ in der RG $Cmc2_1$ (36). Aus den unterschiedlichen Geometrien der beiden Phasen resultieren auch unterschiedliche Intensitäten und Lagen der Reflexe.

Des Weiteren sind einige Ce/K-Systeme in der Fachliteratur beschrieben, in denen meist ein K-Präkursor auf CeO_2 imprägniert wird. Binäre Mischoxide zwischen Ce und K sind jedoch nicht bekannt. Als K-Vorstufen wurden KNO_3 und K_2CO_3 gewählt und auf CeO_2 (AdNano Ceria 90, Evonik Degussa GmbH) aus wässriger Lösung imprägniert. Das molare Ce/K-Verhältnis wurde aufgrund der hohen Aktivität von $\text{Ce}_{70}\text{K}_{30}\text{O}_x$ mit 7/3 gewählt, um dadurch einen direkten Vergleich zu haben. Es fällt sofort auf, dass die mit KNO_3 imprägnierten Referenzen deutlich aktiver sind als diejenigen, welche mit K_2CO_3 imprägniert sind.

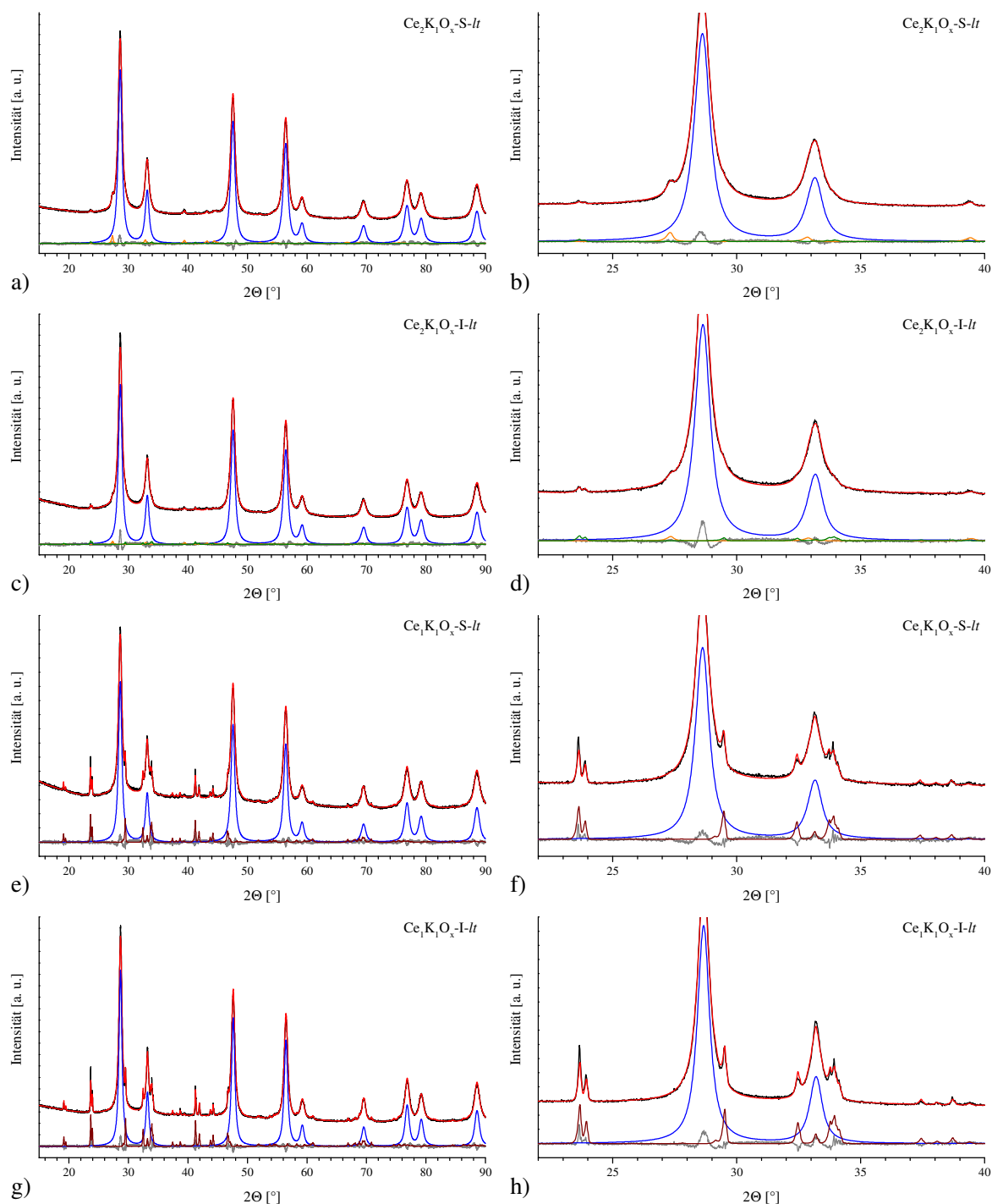


Abb. 77: Rietveld-Analysen von $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-lt}$ (gesamt (a), vergrößert: 2Θ : $22\text{-}40^\circ$ (b)), $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-lt}$ (gesamt (c), vergrößert: 2Θ : $22\text{-}40^\circ$ (d)), $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x\text{-S-lt}$ (gesamt (e), vergrößert: 2Θ : $22\text{-}40^\circ$ (f)) und $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x\text{-I-lt}$ (gesamt (g), vergrößert: 2Θ : $22\text{-}40^\circ$ (h)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen CeO_2 (Cerianit, blau), „ $\alpha 1'$ “- KNO_3 (braun), „ $\alpha 2'$ “- KNO_3 (oliv) und $\gamma\text{-KNO}_3$ (orange); T_{kalz} : 400°C ; t_{kalz} : 5 h.

Die T_{50} -Werte der $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ -Referenzen liegen bei 464°C (*lt*) bzw. 468°C (*ht*) und sind damit um etwa 60°C tiefer als die der entsprechenden $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ -Referenzen. Die hohe Aktivität von KNO_3 -haltigen Materialien lässt sich durch die Schmelz- und Zersetzungstemperatur erklären. KNO_3 hat mit $334^\circ\text{C}^{[321]}$ einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und durch diesen Schmelzvorgang während einer Aktivitätsmessung verbessert sich der

Katalysator/Ruß-Kontakt erheblich, was dann zu einer stark erhöhten Aktivität führt. Zudem folgt noch die irreversible Zersetzung von KNO_3 zu K_2O , welche über 400 °C beginnt.^[321] Bei dieser Zersetzung entstehen Stickoxide wie NO_2 , die zusätzlich stark oxidierend wirken und somit den Rußabbrand ebenfalls deutlich beschleunigen. Die beiden imprägnierten Referenzproben $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ und $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ wurden unberußt unter den gleichen Bedingungen mittels TGA/DSC vermessen, welche auch bei den Aktivitätsmessungen verwendet wurden, um eine mögliche Zersetzung von K-Vorstufen zu untersuchen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 78 dargestellt.

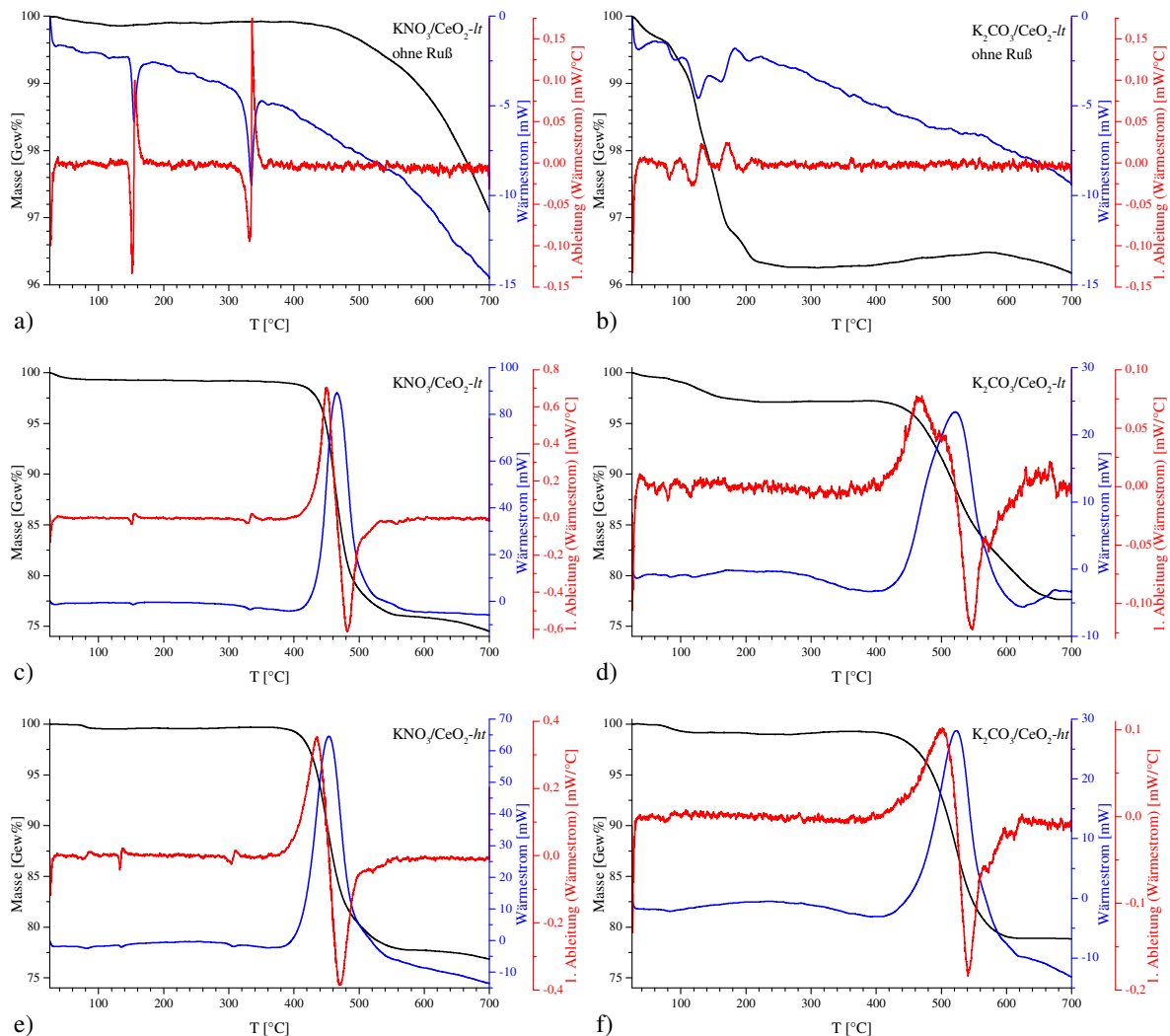


Abb. 78: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ (unberußt) (a), $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ (unberußt) (b), $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ (c), $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ (d), $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-ht}$ (e) und $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-ht}$ (f); T_{kaltz} : 400 °C; t_{kaltz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g] (c)-(f); T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.

Beide Proben verlieren während der Messung bis 700 °C ca. 3 Gew%. Im Fall von $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um adsorbiertes Wasser am hygroscopischen K_2CO_3 handelt. Der Massenverlust bei der hohen Heizrate von 10 °C/min ist bei ca. 250 °C abgeschlossen, die K_2CO_3 -Zersetzung beginnt erst oberhalb der maximalen

Messtemperatur. Auch die DSC-Kurve von $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ zeigt, dass sich die Probe nach dem Wasserverlust nicht mehr verändert. Bei einer vollständigen Zersetzung von K_2CO_3 zu K_2O und CO_2 wäre ein weiterer Gesamtgewichtsverlust von etwa 4,7 Gew% zu erwarten. Im Gegensatz dazu zeigt $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ bis zu 400 °C fast keine Massenabnahme. Über dieser Temperatur bis 700 °C verliert die Probe 3 Gew%, was auf die Zersetzung von KNO_3 schließen lässt. In der DSC- und der Ableitungskurve von $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ sind die gleichen endothermen Peaks zu erkennen, welche bereits in den Abb. 74 und Abb. 75 beschrieben wurden. Auch bei der unberuhten $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ -Probe tauchen diese Peaks der KNO_3 -Umwandlung und Schmelze bei ca. 140 °C und 340 °C auf. Die Zersetzung von KNO_3 kann auch anhand der Diffraktogramme bei starker Achsenspreizung gezeigt werden (vgl. Abb. 79). Es ist zu erkennen, dass die *lt*-Probe noch einen KNO_3 -Anteil aufweist (a und b), nach der Kalzinierung bei 800 °C sind diese Reflexe nicht mehr vorhanden und das Diffraktogramm ähnelt den der beiden $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ -Proben (c und d). Es sind einige neue Reflexe mit geringer Intensität zu erkennen, welche bezüglich ihrer Lagen stark der Kalicinit-Phase ähneln, die Anpassung ist aber deutlich schlechter als im Fall der beiden $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ -Proben und wird daher nicht dargestellt. Dies zeigt, dass diese Effekte nur von der Probe und nicht vom Katalysator/Ruß-Gemisch herrühren. Die Zersetzung ist bis zur gemessenen Temperatur und bei einer Heizrate von 10 °C/min nicht vollständig. Bei vollständiger Zersetzung von KNO_3 zu K_2O wäre ein Gesamtmassenverlust von etwa 10,7 Gew% zu erwarten. Bei dem Vergleich der unberuhten Materialien mit den entsprechenden beruhten Proben fällt sofort auf, dass sich die DSC- und die Ableitungskurven bis auf den exothermen Peak von der Rußoxidation nicht voneinander unterscheiden. Bei den beiden $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ -Proben sind die Phasenumwandlungs- und Schmelzpeaks bei 140 °C bzw. 340 °C deutlich zu erkennen. Die $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ -*ht*-Probe weist noch einen kleinen endothermen Peak bei etwa 100 °C auf, dieser lässt sich aber aufgrund der Stufe in der TGA-Kurve, die bei der gleichen Temperatur auftritt, eindeutig der Wasserdesorption zuordnen. Bei den beiden $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ -Referenzmaterialien ist bis auf den Rußoxidationspeak lediglich die Wasserdesorption zu erkennen. Im Vergleich zu $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ (*lt* und *ht*) ist der Katalysator/Ruß-Kontakt bei den beiden $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ -Proben deutlich schlechter, was an den stärkeren Abflachungen der DSC- und Ableitungskurven zu erkennen ist. In den Diffraktogrammen von den $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ -Proben, welche in Abb. 79e) und f) (*lt*) bzw. Abb. 79g) und h) (*ht*) sind neben der sehr kristallinen CeO_2 -Phase einige Reflexe mit sehr geringer Intensität zu erkennen. Diese lassen sich am besten mit der Kalicinit-Phase beschreiben.

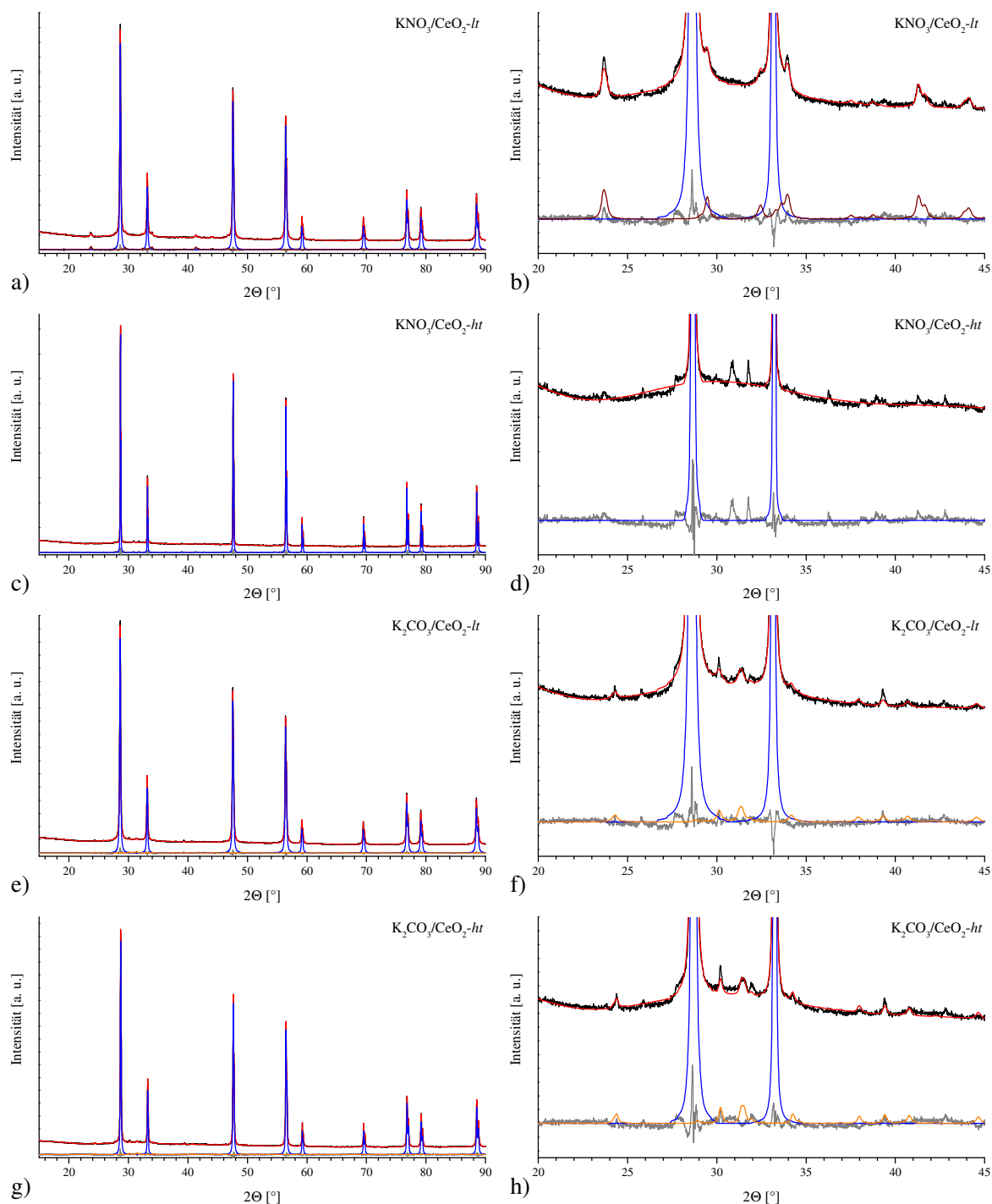


Abb. 79: Rietveld-Analysen von $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ (gesamt: (a), vergrößert: (b)), $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-ht}$ (gesamt: (c), vergrößert: (d)), $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ (gesamt: (e), vergrößert: (f)), $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-ht}$ (gesamt: (g), vergrößert: (h)); Vergrößerte Ansicht: 2θ : 20-45°; Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen CeO_2 (Cerianit, blau), „ $\alpha 1'$ “- KNO_3 (braun) und KHCO_3 (Kalicinit, orange); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die hohe katalytische Aktivität der Ce-K-O-Referenzmaterialien auf die Anwesenheit von KNO_3 zurückzuführen ist. KNO_3 kann jedoch nur bei Kalzinertemperaturen von 400 °C nachgewiesen werden, bei höheren Temperaturen ist diese Phase aufgrund der irreversiblen Zersetzung zu K_2O und NO_2 nicht mehr vorhanden. Dies zeigt, dass das System $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ nicht temperaturstabil ist und die

Überschreitung der KNO_3 -Zersetzungstemperatur während der Kalzinierung zu starken Abnahmen der Aktivität führt.

2.2.6 Vergleich von Bi-Ce-K-O mit Referenzmaterialien

Nach den vorangegangenen HT-Messungen erwies sich das Bi-Ce-K-O-System und v. a. $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ als besonders aktiv und temperaturstabil. In verschiedenen Patentschriften wurde das System Bi-Ce-O mit und ohne Dotierung hinsichtlich seiner katalytischen Rußoxidation untersucht, jedoch nicht in der Kombination mit Alkalimetallen. Für eine erfolgreiche Patentanmeldung auf diese neue Elementkombination musste diese mindestens einen Vorteil (z. B. Aktivität oder Stabilität) gegenüber den Materialien, die dem Stand der Technik entsprechen, aufweisen. Um dieses Verhalten zu überprüfen, wurde $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ mit den in Kapitel 2.2.5 „Referenzmaterialien“ beschriebenen Bi-Ce- und Ce-K-Referenzen bei unterschiedlichen Messbedingungen auf die katalytische Rußoxidation verglichen. Es musste einerseits der Vorteil von K gegenüber anderen Bi-Ce-Systemen und andererseits von Bi gegenüber Ce-K-Systemen nachgewiesen werden. Die Charakterisierungen der verwendeten Referenzmaterialien wurden ebenfalls im vorangehenden Kapitel bereits beschrieben und diskutiert. Aus diesem Grund beschränkt sich dieses Kapitel rein auf die Aktivitätsmessungen und die daraus folgenden Vergleiche zwischen den synthetisierten Bi-Ce-K-O-Materialien mit den Referenzen aus der Literatur.

2.2.6.1 Vergleich mit Bi-Ce-Referenzmaterialien

Um die Aktivitätserhöhung durch die Verwendung von K im Bi-Ce-O-System nachzuweisen, sollte $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ mit den zwei Referenzmaterialien $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ (EP 2 438 948 A1)^[326] und $\text{Ce}_{50}\text{Bi}_{10}\text{Pr}_{40}\text{O}_x$ (EP 2 210 861 B1)^[325] unter verschiedenen Messbedingungen bezüglich der katalytischen Rußoxidation verglichen werden. Alle Proben wurden zunächst unter den in dieser Arbeit verwendeten HT-Bedingungen (Probenvorbereitung und Messbedingungen) mittels TGA/DSC vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen allein reichen jedoch nicht aus, um eine verlässliche Aussage treffen zu können. Deshalb wurden $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ und die beiden Referenzen zusätzlich noch unter den jeweiligen Bedingungen inklusive der Probenvorbereitung getestet, welche in den beiden dazugehörigen Patentschriften beschrieben wurden. Als zusätzliche Messung wurden $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ nach Patentvorschrift berußt und unter den HT-Bedingungen auf katalytische Aktivität getestet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Referenzmaterialien sowohl unter den Patentbedingungen (*pt*) als auch bei gleichen Bedingungen kalzinert wie $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ (*lt* und *ht*).

2.2.6.1.1 Hochdurchsatzbedingungen

TGA/DSC-Messungen:

Reaktionsgas: 8 Vol% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO₂ in N₂

Gasflussrate: 50 mL/min

Heizrate: 10 °C/min

Temperaturbereich: 25-700 °C

Kontaktart: Loser Kontakt

Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1

Unter den HT-Bedingungen wurden sowohl Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x (*lt* und *ht*) als auch die beiden Referenzmaterialien Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x und Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x (*lt*, *ht* und *pt*) vermessen. Die Probenvorbereitung wurde dabei analog zu den bisher beschriebenen TPO-Messungen durchgeführt, d. h. das Massenverhältnis von Katalysator zu Ruß lag bei 4/1 und als Kontaktart wurde der lose Kontakt verwendet. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Tab. 30 zusammengefasst.

Tab. 30: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T₅₀-Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) mit TGA/DSC von Bi₄₅Ce₄₅M₁₀O_x (*lt* und *ht*) und den Referenzmaterialien Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x und Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x (*lt*, *ht* und *pt*); *lt*: T_{kalz}: 400 °C, t_{kalz}: 5 h; *ht*: T_{kalz}: 400, t_{kalz}: 5 h → 800 °C, t_{kalz}: 2 h; *pt*: T_{kalz}: 800 °C, t_{kalz}: 2 h; Reaktionsgas: 8 Vol% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO₂ in N₂; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Loser Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1.

Probe	T _{kalz} [°C]	T ₅₀ [°C]	Δm [Gew%]
Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>lt</i>	400	515	18,9
Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	535	19,6
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>lt</i>	400	607	20,1
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	629	18,8
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>pt</i>	800	627	19,3
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>lt</i>	400	608	20,2
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	606	16,2
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>pt</i>	800	634	17,3

Aus Tab. 30 kann entnommen werden, dass unter diesen Messbedingungen Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x bei beiden Kalziniertemperaturen mit T₅₀-Werten von 515 °C bzw. 535 °C mit großem Abstand die höhere katalytische Aktivität als beide Referenzmaterialien aufweist. Die T₅₀-Werte der Referenzen liegen über 600 °C und sind somit unter diesen Bedingungen als kaum aktiv einzustufen. Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x zeigt dabei eine ähnliche Abhängigkeit von den Kalzinierbedingungen wie Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x, nach 800 °C sinkt die Aktivität um ca. 20 °C, dabei sind die T₅₀-Werte von Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x-*ht* und -*pt* identisch. Die Vorkalzinierung bei 400 °C hat somit keinen Einfluss auf die Aktivität der Referenzprobe. Bei Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x ist ein gewisser Einfluss der Vorkalzinierung auf die Aktivität zu erkennen, die T₅₀-Werte von Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x-*ht* und -*pt* unterscheiden sich um ca. 30 °C. Anhand der Massenverluste von 16,2 Gew% und 17,3 Gew% ist zu erkennen, dass dieses Referenzmaterial bei beiden Kalzinierbedingungen den Ruß nicht vollständig oxidiert.

2.2.6.1.2 Messungen nach EP 2 438 948 A1

TGA/DSC-Messungen:

Reaktionsgas: synthetische Luft (20 Vol% O₂, 80 Vol% N₂)

Gasflussrate: 30 mL/min

Heizrate: 10 °C/min

Temperaturbereich: 25-700 °C

Kontaktart: enger Kontakt (Kugelmühle)

Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1

Unter diesen Patentbedingungen wurden nur Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*ht* und das im Patent beschriebene Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x (*lt*, *ht* und *pt*) auf katalytische Aktivität vermessen. Auf die Messungen von Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x wurde verzichtet, weil hierzu keine Angaben in der Patentschrift zu finden sind und somit ein direkter Vergleich mit den veröffentlichten Ergebnissen nicht möglich ist. Für diese Messreihe wurden sowohl die Probenvorbereitung als auch die eigentliche Aktivitätsmessung nach den Vorgaben aus EP 2 438 948 A1 durchgeführt. Die Probe Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*lt* wurde nicht unter diesen Bedingungen getestet, denn in dieser Patentschrift wird die Kalzinier Temperatur von 800 °C vorgegeben. Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x-*lt* ist nur aufgeführt, um einen möglichen Einfluss der Kalzinierungsbedingungen zu erkennen. Wie bei den HT-Bedingungen wurden auch diese Messungen mittels TGA/DSC durchgeführt. Sie unterscheiden sich aber in der Gasatmosphäre, der Kontaktart und dem Massenverhältnis von Katalysator zu Ruß. All diese Faktoren haben einen positiven Einfluss auf den T₅₀-Wert. Jede Probe wurde zweimal vermessen und die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen sind in Tab. 31 zusammengefasst.

Tab. 31: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T₅₀-Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) mit TGA/DSC unter Patentbedingungen (EP 2 438 948 A1) von Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*ht* und Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x kalziniert bei verschiedenen Temperaturen; Reaktionsgas: synthetische Luft (20 Vol% O₂, 80 Vol% N₂) Gasflussrate: 30 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1.

Probe	T _{kalz} [°C]	1. Messung		2. Messung	
		T ₅₀ [°C]	Δm [Gew%]	T ₅₀ [°C]	Δm [Gew%]
Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	423	16,5	419	16,7
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>lt</i>	400	412	17,5	413	17,0
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	426	14,5	424	14,6
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>pt</i>	800	428	14,8	425	14,7

Die Tatsache, dass als Reaktionsgas syn. Luft mit 20 Vol% O₂ anstatt 8 Vol% verwendet wird und keine Vergiftungsgase vorhanden sind, führt bereits zu einer Absenkung der T₅₀-Werte. Den größeren Einfluss auf die Aktivität hat die Probenvorbereitung (siehe Kapitel 2.2.6.1.3 „Gemischte Bedingungen“). Im Gegensatz zu den HT-Bedingungen wird hier ein enger Katalysator/Ruß-Kontakt und ein erhöhtes Massenverhältnis von Katalysator zu Ruß mit 6/1 verwendet, d h. der theoretische Massenverlust liegt nicht mehr bei 20 Gew%, sondern bei ca. 14,3 Gew%. Wie Tab. 31 zu entnehmen ist, steigen die Aktivitäten aller Proben im Vergleich

zu den HT-Bedingungen sehr stark an. Bei den Referenzproben sinken die T_{50} -Werte um etwa 200 °C, während die Absenkung bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit fast 110 °C deutlich geringer ausfällt. Durch diese unterschiedlich starke Aktivitätssteigerung liegt $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ mit der *ht*- und *pt*-Referenz auf gleichem Aktivitätsniveau. Durch die um wenige Grad Celsius geringeren T_{50} -Werte wäre unter diesen Messbedingungen kein Vorteil einer K-Dotierung zu erkennen. Die niedrigste T_{50} -Temperatur mit 412 °C ist bei $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$ zu beobachten, sie ist damit um 10 °C aktiver als die restlichen drei Materialien. Dieser Wert wird jedoch durch die Tatsache relativiert, dass diese Probe bei nur 400 °C kalziniert wurde und somit eine höhere aktive Oberfläche besitzt. Eine Kalzinierung der Probe bei 800 °C erhöht den T_{50} -Wert und eine Wiederholungsmessung würde sehr wahrscheinlich ebenfalls eine Erhöhung des T_{50} -Wertes mit sich bringen.

2.2.6.1.3 Gemischte Bedingungen

TGA/DSC-Messungen:

Reaktionsgas: 8 Vol% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO_2 in N_2

Gasflussrate: 50 mL/min

Heizrate: 10 °C/min

Temperaturbereich: 25-700 °C

Kontaktart: Enger Kontakt (Kugelmühle)

Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1

Tab. 32: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) mit TGA/DSC von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ kalziniert bei verschiedenen Temperaturen; Probenvorbereitung nach Patent EP 2 438 948 A1; Reaktionsgas: 8 Vol% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO_2 in N_2 ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1.

Probe	T_{kalz} [°C]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$	400 → 800	432	16,2
$\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$	400	423	16,4
$\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$	400 → 800	446	14,3
$\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-pt}$	800	448	14,2

Werden die Proben, welche nach Patentbedingungen vorbereitet wurden, mit der komplexen Gasmischung der HT-Messungen (bestehend aus 8 Vol% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO_2 in N_2 und einer Gasflussrate von 50 mL/min) auf die katalytische Aktivität getestet, ist eine Verschlechterung der T_{50} -Werte im Vergleich zur Messung in syn. Luft zu beobachten. Der Anstieg der *ht*- und *pt*-Referenzproben beträgt dabei ca. 20 °C auf 446 °C bzw. 448 °C, während $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ einen Aktivitätsverlust von nur 10 °C erleidet (vgl. Tab. 32). Die T_{50} -Werte der bei 800 °C kalzinierten Proben unterscheiden sich um 14 °C bzw. 16 °C, es zeigt sich damit, dass $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ im Vergleich zu $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ eine messbar höhere Toleranz gegenüber Vergiftungsgasen besitzt.

Anhand der drei Messreihen des Vergleichs von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ ist deutlich zu erkennen, dass die Kontaktart zwischen Katalysator und Modellruß einen größeren Einfluss auf die katalytische Aktivität aufweist als die verwendete Gasatmosphäre. Wird bei engem Kontakt nur die Gasatmosphäre verändert, unterscheiden sich die T_{50} -Werte lediglich um 10 °C bis 20 °C. Wird jedoch bei Verwendung der komplexen Gasmischung die Kontaktart geändert, unterscheiden sich die T_{50} -Werte zwischen dem engen und dem losen Kontakt um 100 °C bis 200 °C. Es hat sich gezeigt, dass $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ mit engem Kontakt und unter syn. Luftatmosphäre nahezu gleiche katalytische Aktivitäten zeigen. Werden die Bedingungen für die Rußoxidation durch den Einsatz von Vergiftungsgasen und geringerer O_2 -Konzentration verändert, sinkt die Aktivität von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ im Vergleich zu $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ nicht so stark ab. Wird zusätzlich die Kontaktart von eng zu lose geändert und der Rußanteil erhöht, geht die katalytische Aktivität von $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ vollkommen verloren, während $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ noch sehr niedrige T_{50} -Werte aufzeigt.

2.2.6.1.4 Messungen nach EP 2 210 861 B1

Strömungsreaktor/FT-IR-Messungen:

Reaktionsgas: 10 Vol% O_2 in He

Gasflussrate: 60 mL/min

Heizrate: 10 °C/min

Temperaturbereich: 25-500 °C

Kontaktart: Enger Kontakt (Kugelmühle) → Pulver zu Tabletten gepresst → gemörsert

Massenverhältnis Probe/Ruß = 200/1

Vorbehandlung: 30 min, 130 °C, He (60 mL/min)

$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ und die Referenzproben $\text{Ce}_{50}\text{Bi}_{10}\text{Pr}_{40}\text{O}_x$ wurden unter Patentbedingungen (nach EP 2 210 861 B1)^[325] auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Die Messungen wurden in einem Strömungsreaktor durchgeführt und das CO_2 -Signal mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie gemessen. Das Fließschema der verwendeten Anlage ist in Abb. 80 dargestellt. Vor den Aktivitätsmessungen wurden die Proben 30 min bei 130 °C in He mit einer Flussrate von 60 mL/min vorbehandelt, um einerseits adsorbiertes H_2O aus der Probe und andererseits das in der Anlage (Reaktor, Gasleitungen, Gasmesszelle des FT-IR-Spektrometers) enthaltene CO_2 aus der Luft zu entfernen, damit die Messdaten nicht verfälscht werden. Zudem wurde vor jeder Messung ein Hintergrundspektrum mit dem Reaktivgas aufgenommen, welches von den Spektren der Messungen subtrahiert wurde. Wegen der sehr empfindlichen FT-IR-Analytik ist der verwendete Rußanteil in den Proben sehr gering, das Massenverhältnis von Katalysator/Ruß liegt bei 200/1.

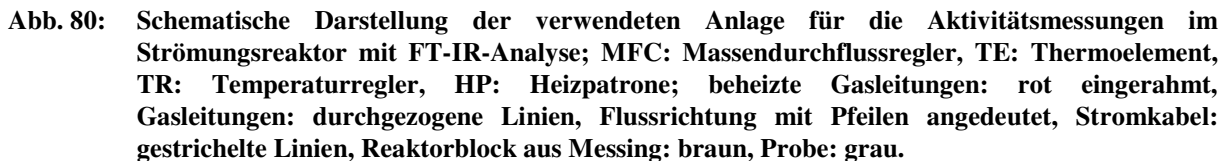
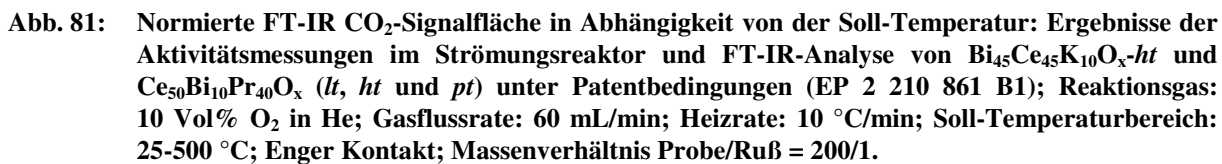


Figure 10 displays the FT-IR spectra (normalized signal area, CO₂) versus temperature T [°C] for four samples: Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-hf (black), Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x-lt (red), Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x-hf (blue), and Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x-pt (purple). The spectra show characteristic peaks around 350°C, with the Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x-pt sample exhibiting the highest peak intensity.



Soll-Temperatur. Aufgrund der hohen thermischen Masse des verwendeten Messingheizblocks ist die Soll-Temperatur zu Beginn der Messungen um einige Grad Celsius höher als die Ist-Temperatur (ca. 10 °C), weshalb sich die CO₂-Messwerte zu höheren Temperaturen verschieben. Als Maß für die katalytische Aktivität dient bei diesen vier Messungen der T_{max}-Wert, dies ist die Temperatur, bei der das CO₂-Signal das Maximum von 100 % Intensität erreicht. Alle drei Referenzmaterialien erreichen ihr Maximum der CO₂-Signalfläche zwischen 350 °C und 400 °C. Dabei weisen die *lt*- und *ht*-Referenz bis etwa 420 °C einen nahezu gleichen Verlauf mit einer Verschiebung von ca. 10 °C auf, Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x-*ht* fällt danach stärker ab. Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x-*pt* hat von allen vier vermessenen Proben ab ca. 150 °C den steilsten Anstieg, welcher aber zwischen 220 °C und 300 °C abflacht und sein Maximum bei etwa 350 °C erreicht. Das Signal von Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*ht* steigt bis 200 °C stetig aber nur sehr schwach an, danach ist der Anstieg sehr steil bis das absolute Maximum bei T_{max} = 320 °C erreicht ist. Im Gegensatz zu den Referenzproben kann im Fall von Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*ht* ein weiteres Maximum bei ca. 370 °C mit 50 % der Maximalintensität beobachtet werden. Dieses zweite lokale Maximum liegt somit im gleichen Bereich wie die absoluten Maxima der drei Referenzmaterialien. Durch die um mindestens 30 °C geringere T_{max}-Temperaturen von Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*ht* im Vergleich zu den Referenzen, kann demnach auch in diesem Fall ein positiver Einfluss der K-Dotierung zugesprochen werden.

Nach den Ergebnissen aus den TGA/DSC-Messungen unter HT-Bedingungen und den Messungen im Strömungsreaktor zeigt sich, dass Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x in beiden Fällen aktiver ist als die Referenzprobe Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x. Im Fall des Referenzmaterials ist dabei nur katalytische Aktivität bei Verwendung des engen Kontakts zu beobachten, während dieses mit losem Kontakt keine bzw. nur geringe Aktivität aufweist. Im Gegensatz dazu ist Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x unter beiden Messbedingungen sehr aktiv, wobei der Unterschied zur Referenz mit engem Kontakt geringer wird. In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Dotierung des Bi-Ce-O-Systems mit K im Vergleich zu ähnlichen, bereits bekannten Bi-Ce-haltigen Materialien, die dem Stand der Technik entsprechen, in den beiden Punkten katalytische Aktivität und Stabilität gegenüber Vergiftungsgasen deutliche Vorteile aufzuweisen hat.

2.2.6.2 Vergleich mit Ce-K-Referenzmaterialien

Wie in Kapitel 2.2.5 „Referenzmaterialien“ gezeigt wurde, zeigen Ce-K-Referenzen sehr hohe katalytische Aktivität unter HT-Bedingungen, welche jedoch auf KNO₃ zurückgeführt werden können. Um die Stabilität zu überprüfen sollten diese beschriebenen Materialien und einige ausgewählte Bi-Ce-K-Proben aus dem ternären Composition Spread zusätzlich einer Alterung unter hydrothermalen Bedingungen unterzogen werden. Die Proben wurden vor und nach der hydrothermalen Alterung auf ihre katalytische Aktivität getestet. Die hydrothermale Alterung wurde in einem siebenfach-Autoklav für 60 min bei 150 °C durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in Wasser suspendiert (Füllungsgrad: 30 %). Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen

vor und nach hydrothormaler Alterung sind in Tab. 33 zusammengefasst. Hierbei wird ersichtlich, dass die meisten Referenzen nach der Synthese katalytisch sehr aktiv sind mit z. T. sehr niedrigen T_{50} -Werten von ca. 460 °C. Diese Aktivität geht jedoch nach der hydrothermalen Alterung vollkommen verloren, die T_{50} -Werte liegen alle bei 630 °C bis 680 °C.

Tab. 33: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) der Ce-K-Referenzproben und einiger Bi-Ce-K-O-Proben nach Synthese und nach hydrothormaler Alterung mit TGA/DSC; I (Imprägnierlösung); S (Schmelze); *lt* (T_{kalz} : 400 °C, t_{kalz} : 5 h); *ht* (T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h); *pt* (T_{kalz} : 850 °C, t_{kalz} : 12 h).

Probe	Nach Synthese		Nach Alterung	
	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
Ce ₂ K ₁ -I- <i>lt</i>	462	24,4	646	18,5
Ce ₂ K ₁ -I- <i>ht</i>	464	21,5	680	14,3
Ce ₂ K ₁ -I- <i>pt</i>	634	18,4	680	14,0
Ce ₂ K ₁ -S- <i>lt</i>	457	23,8	635	18,7
Ce ₂ K ₁ -S- <i>ht</i>	462	20,1	679	16,7
Ce ₂ K ₁ -S- <i>pt</i>	568	18,7	682	16,3
Ce ₁ K ₁ -I- <i>lt</i>	468	27,7	655	18,5
Ce ₁ K ₁ -I- <i>ht</i>	461	22,8	680	14,6
Ce ₁ K ₁ -I- <i>pt</i>	559	19,6	679	15,7
Ce ₁ K ₁ -S- <i>lt</i>	470	27,3	655	19,1
Ce ₁ K ₁ -S- <i>ht</i>	472	22,6	677	16,6
Ce ₁ K ₁ -S- <i>pt</i>	560	17,0	680	14,6
KNO ₃ /CeO ₂ - <i>lt</i>	464	23,2	672	18,8
K ₂ CO ₃ /CeO ₂ - <i>lt</i>	524	19,6	678	18,1
KNO ₃ /CeO ₂ - <i>ht</i>	468	22,5	680	15,0
K ₂ CO ₃ /CeO ₂ - <i>ht</i>	529	20,1	680	14,2
45:45:10 <i>lt</i>	515	18,9	582	20,6
45:45:10 <i>ht</i>	535	18,5	622	20,6
0:70:30 <i>lt</i>	491	20,5	655	18,5
0:70:30 <i>ht</i>	512	18,8	684	18,7
10:70:20 <i>lt</i>	515	18,0	680	18,8
10:70:20 <i>ht</i>	515	18,0	653	20,4
40:40:20 <i>lt</i>	510	20,8	595	18,8
40:40:20 <i>ht</i>	519	19,1	627	21,6
30:60:10 <i>lt</i>	520	21,0	584	19,2
30:60:10 <i>ht</i>	536	18,8	632	25,3

Nach der Synthese sind alle Bi-Ce-K-Proben katalytisch aktiv, die T_{50} -Werte liegen zwischen 491 °C und 536 °C. Nach der hydrothermalen Alterung verlieren alle Proben an Aktivität, drei davon zeigen aber immer noch eine gewisse Restaktivität mit T_{50} -Werten unter 600 °C. Die Aktivitätsmessungen nach der hydrothermalen Alterung zeigen, dass nur im Fall der Bi-Ce-K-O-Proben die katalytische Aktivität z. T. erhalten bleibt, während bei allen Referenzmaterialien keine Aktivität mehr vorhanden ist. Diese Tatsache kann damit erklärt werden, dass die Referenzen überwiegend wasserlösliche K-Komponenten in Form von KNO₃, K₂CO₃ oder KHCO₃ enthalten, welche während der Alterung bei 150 °C aus dem

Material ausgewaschen werden und somit keinen positiven Einfluss auf die Aktivität ausüben können. Angesichts der Restaktivität besteht im Gegensatz dazu die Möglichkeit, dass im Fall der Bi-Ce-K-O-Materialien ein gewisser K-Anteil in das $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ -Gitter eingebaut wird und somit eine Stabilisierung der K-Komponente erfolgt. In einigen Proben konnte mittels XRD das wasserlösliche KHCO_3 nachgewiesen werden, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls während der hydrothermalen Alterung ausgewaschen wird. Dieses würde sich dann aber aus „überschüssigem“ K bilden, sobald die Löslichkeitsgrenze von K in $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ überschritten ist. Der Anstieg der T_{50} -Werte weist darauf hin, dass KHCO_3 einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität im System Bi-Ce-K-O besitzt. Nach der hydrothermalen Alterung wird dieses ausgewaschen und es kommt zum Verlust an Aktivität. Die verbliebene Restaktivität einiger Proben deutet jedoch darauf hin, dass K nicht vollständig ausgewaschen wurde, dies ist nur möglich, wenn K^+ durch einen Einbau in eine andere Phase stabilisiert wird.

2.2.6.3 Variation des Rußes und der Kontaktart

Zusätzlich zu den beschriebenen Vergleichsmessungen wurde $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-}lt$ in Anlehnung an die Arbeit von Shan *et al.* mit dem PU-Ruß im losen und engen Kontakt mittels TGA/DSC-Messungen auf die katalytische Aktivität getestet.^[222] In dieser Arbeit wird ein Ce-K-System beschrieben, welches durch Imprägnierung von KNO_3 bzw. K_2CO_3 auf CeO_2 synthetisiert und bei 400 °C kalziniert wurde. Die Probe $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-}lt$ wurde dabei verwendet, weil diese der Zusammensetzung im Vergleich zu der Veröffentlichung in Bezug auf das Verhältnis von Ce zu K am ähnlichsten ist und zudem ein relativ geringer Bi-Anteil vorliegt. Die Kontaktart zwischen Katalysator und PU-Ruß im Massenverhältnis von 4/1 wird nicht beschrieben, doch aus den Ergebnissen der Aktivitätsmessungen lässt sich schließen, dass ein enger Kontakt gewählt wurde. Als Reaktivgas wurde dabei syn. Luft verwendet, die Gasflussrate betrug dabei 20 mL/min und die Messungen wurden im Temperaturbereich von 25-800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Die Bedingungen dieser beiden Messungen wurden analog zur Arbeit von Shan *et al.* gewählt.^[222] Der enge Kontakt wurde mittels Kugelmühle hergestellt (wie bereits in Kapitel 2.2.6.1.2 „Messungen nach EP 2 438 948 A1“ beschrieben). Die TGA/DSC-Kurven dieser beiden Messungen sind in Abb. 82 dargestellt. Die T_{50} -Werte liegen bei Verwendung des losen Kontakts bei 424 °C mit einem Massenverlust von 22,6 Gew% (zwischen 300 °C und 530 °C) und mit engem Kontakt bei 388 °C mit 20,6 Gew%. Im Vergleich dazu liegen die besten Ergebnisse von Shan *et al.* bei einem T_{50} -Wert von 392 °C bei Imprägnierung von CeO_2 mit KNO_3 und 386 °C mit einem $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$ -System.^[222] Wie aber bereits beschrieben wurde, zeigen Proben, in denen CeO_2 mit KNO_3 bzw. K_2CO_3 imprägniert wird, nur gute Aktivitätswerte, wenn diese bei relativ geringen Temperaturen kalziniert werden. Bei der in dieser Veröffentlichung verwendeten Kalziniertemperatur von 400 °C, dem Einsatz von syn. Luft für die TGA/DSC-Messungen

und PU-Modellruß, welcher bekanntermaßen relativ geringe Abbrandtemperaturen im Vergleich zum P90-Ruß zeigt, sind solche niedrigen T_{50} -Werte auch mit den Bi-Ce-K-O-Materialien zu erreichen, wenn die Messbedingungen übernommen werden. Im Vergleich zu den imprägnierten Proben zeigen die Bi-Ce-K-O-Materialien jedoch wesentlich höhere Temperaturstabilität. In Abb. 82 ist zu erkennen, dass sich beide Messungen nur geringfügig voneinander bezüglich ihres Verlaufs unterscheiden. Bis ca. 200 °C ist eine Massenabnahme von etwa 6-7 Gew% zu sehen und ab 300 °C beginnt die Rußoxidation, welche bei 530 °C in beiden Fällen abgeschlossen ist.

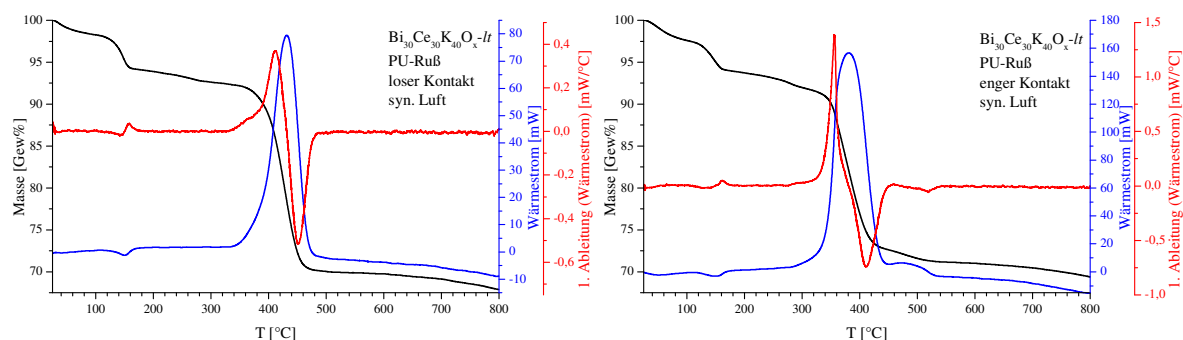


Abb. 82: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-Ir}$ mit PU-Ruß: Loser Kontakt (a) und enger Kontakt (b); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 20 Vol% O_2 und 80 Vol% N_2 ; Flussrate: 20 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-800 °C; Heizrate: 10 °C/min.

Diese Vergleichsmessungen verdeutlichen einerseits, dass der T_{50} -Wert starke Abhängigkeiten von der Kontaktart, dem Modellruß und der Gasatmosphäre bei der Messung aufweist. Andererseits wird in diesem Kapitel die Notwendigkeit des direkten Vergleichs mit Referenzmaterialien unter identischen Bedingungen aufgezeigt. Wird dieser T_{50} -Wert der $\text{Bi}_{30}\text{Ce}_{30}\text{K}_{40}\text{O}_x\text{-Ir}$ -Probe (enger Kontakt, PU-Ruß, syn. Luft) mit dem aus der vierten Katalysatorgeneration verglichen (loser Kontakt, P90-Ruß, komplexes Gasgemisch), wird der Unterschied von über 100 °C deutlich. Zudem wird hier gezeigt, dass das System Bi-Ce-K-O auch unter diesen Bedingungen bessere Abbrandtemperaturen erreicht als CeO_2 , welches mit KNO_3 oder K_2CO_3 imprägniert wurde, und diese auch nach Kalzinierung bei 800 °C beibehält (siehe Kapitel 2.2.4.2.2 „Bi-Ce-K-ht“).

2.2.7 Alternativsynthesen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$

Alle bisher synthetisierten Materialien, mit Ausnahme einiger Referenzen, wurden über die Pechini-Route synthetisiert. Die Synthesen über Sol-Gel-Methoden sind bekannt dafür, dass sie zwar einerseits metastabile Verbindungen erzeugen können, die für katalytische Anwendungen interessant sind, aber andererseits ein Großteil der eingesetzten Chemikalien, wie z. B. Lösemittel und Komplexbildner, während der Kalzinierung verbrannt wird und somit auch nicht wieder zurückgewonnen werden kann. Zudem sind die verwendeten Präkursoren oft sehr teuer und bei der Kalzinierung können brennbare Gase entstehen. Aus

diesem Grund ist die industrielle Verwendung aus ökonomischer Sicht nicht rentabel und wird nur in gewissen Bereichen eingesetzt. Um die katalytisch aktiven Materialien dieser Arbeit im industriellen Großmaßstab synthetisieren zu können, muss eine Alternative zur Sol-Gel-Synthese gefunden werden, welche ein Produkt mit ähnlichen bzw. gleichen Eigenschaften liefert. Die am besten dafür geeignete Methode wäre dabei die Imprägnierung eines Filters mit den einzelnen Komponenten. Wenn ein pulverförmiges Produkt erwünscht ist, kann ein Trägermaterial, was in diesem Fall einem Bi-, Ce- oder Bi-Ce-Mischoxid entsprechen würde, mit der K-Komponente imprägniert werden oder die Synthese des Aktivmaterials kann über eine Fällungsreaktion erfolgen. In diesem frühen, vorindustriellen Stadium der Alternativsynthesen wäre zunächst die Herstellung von Pulverproben sinnvoll. Es muss zuerst untersucht werden, ob es überhaupt möglich ist, das gewünschte Produkt über eine Alternativsynthese zu erzeugen. Diese Materialien müssten dann für eine direkte Vergleichbarkeit mit den Proben, welche über den Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, auch unter gleichen Bedingungen auf ihre katalytische Aktivität vermessen und ggf. auch gleichen Charakterisierungsmethoden unterzogen werden. Erst nachdem diese Versuche im Labormaßstab erfolgreich sind, kann im nächsten Schritt die Imprägnierung eines Filters mit Lösungen oder Suspensionen durchgeführt und optimiert werden.

In diesem ternären System ist jedoch eine reine Synthese über Co-Fällung und anschließende Kalzinierung aufgrund des Kaliums nicht realisierbar. Für eine homogene Co-Fällung von mehreren Komponenten aus wässriger Lösung muss ein bestimmter pH-Wert vorliegen, um sicherstellen zu können, dass die Fällung vollständig abläuft. Die meisten K-Verbindungen sind jedoch sehr gut wasserlöslich. Somit kann eine einstufige Synthese über Fällungsreaktionen nicht durchgeführt werden. Eine erfolgversprechendere Alternative ist die Synthese über zwei Teilschritte. Im ersten Schritt kann das Trägermaterial gefällt und dann im zweiten Schritt mit der K-Komponente imprägniert werden.

Die Alternativsynthesen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ wurden durch diese Kombination aus Fällung und Imprägnierung synthetisiert. Im ersten Schritt wurden drei verschiedene Trägermaterialien durch Fällung hergestellt. Das Trägermaterial 1 enthält nur eine Bi-Komponente, Träger 2 nur eine Ce-Komponente und Träger 3 eine äquimolare Bi-Ce-Mischung. Als Vorstufen für die Synthese wurden $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die Nitrats wurden in H_2O gelöst, so dass eine Konzentration an Metallkation von 1 mol/L vorlag. Wegen der schlechten Löslichkeit von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser wurden alle Lösungen mit konz. HNO_3 angesäuert (100 μL HNO_3 pro mL H_2O). Als Fällungsmittel wurde eine 1 molare NH_4OH verwendet (8 mL pro 1 mmol Bi- und/oder Ce-Kation). Nach Zugabe des Fällungsmittels wurde die entstandene Suspension weitere 30 min bei RT gerührt, um sicherzustellen, dass die Fällungsreaktion vollständig abläuft. Anschließend wurde der entstandene Niederschlag mit H_2O gewaschen, um mögliche störende Komponenten (z. B. Nitrationen) zu entfernen, und

5 h bei 125 °C getrocknet. Die so erhaltenen Träger wurden wiederum als Basismaterialien für zwei verschiedene Synthesemethoden verwendet.

Die getrockneten Träger wurden direkt mit den noch fehlenden Komponenten imprägniert, so dass das gewünschte molare Bi/Ce/K-Verhältnis von 45/45/10 entstand. Als K-Vorstufe wurde KNO_3 verwendet (Ansatz I). Der Bi-Träger (Träger 1) wurde gleichzeitig mit Ce und K imprägniert, der Ce-Träger (Träger 2) mit Bi und K, der Bi-Ce-Träger (Träger 3) nur mit K. Für die Imprägnierung mit Ce und Bi wurden ebenfalls die genannten Nitratre verwendet. Die gefällten Träger wurden nicht charakterisiert, weil es sich lediglich um Vorversuche handelte. Um die benötigte Menge an Metallnitraten für die Imprägnierung zu berechnen, wurde in erster Näherung davon ausgegangen, dass bei der Fällung mit NH_4OH nur die Hydroxide $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ bzw. eine Mischung aus beiden entstehen. Für die nasse Imprägnierung wurden die Metallnitratre analog zur Fällungsreaktion vorgelegt und in Wasser gelöst. Im Fall von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ musste wieder mit konz. HNO_3 angesäuert werden, bis eine klare Lösung entstand. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Schüttdichten der einzelnen Träger wurde keine bestimmte Konzentration eingestellt, d. h. die Nitratre wurden erst in wenig Wasser gelöst und anschließend wurden die entsprechenden Trägermaterialien zugegeben. Falls die zugegebene Flüssigkeitsmenge zu gering war, wurde wieder etwas Wasser zugegeben, um eine Suspension zu erzeugen. Diese Suspensionen wurden 60 min bei RT gerührt, getrocknet und nach dem gleichen Temperaturprogramm wie in der HT-Synthese erst für 5 h bei 400 °C vor- und anschließend 2 h bei 800 °C kalziniert, um möglichst gleiche Bedingungen im Vergleich zu den HT-Synthesen zu erzeugen.

Im zweiten Ansatz (II) wurden die Träger nach dem Trocknen und vor der Imprägnierung zunächst 5 h bei 400 °C kalziniert. Diese Vorkalziniierung wurde ebenfalls wie in der HT-Synthese durchgeführt. Die Imprägnierung wurde danach analog zu Ansatz I durchgeführt. Im Gegensatz zum Ansatz I wurde in diesem Fall jedoch bei den Trägermaterialien von den reinen Oxiden Bi_2O_3 , CeO_2 bzw. der Mischung aus beiden ausgegangen.

Die aus beiden Ansätzen insgesamt sechs erhaltenen Proben wurden unter den HT-Bedingungen auf ihre katalytische Aktivität getestet, die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} - und Δm -Werte) sind in Tab. 34 zusammengefasst. Diese sechs Proben werden im Folgenden mit der Kombination aus Synthesemethode bzw. Ansatz (I oder II) und Trägerkomponente (Bi, Ce oder Bi-Ce) benannt, z. B. entspricht „I-Bi“ der Probe, welche über den Ansatz I synthetisiert und dabei der Bi-Träger mit den Ce- und K-Nitraten imprägniert wurde. Nur die beiden Proben, welche die Bi-Träger beinhalten und mit den Ce- und K-Komponenten imprägniert wurden, zeigen eine hohe katalytische Aktivität. Bei diesen beiden Proben sind die T_{50} -Werte lediglich 20 °C höher als bei $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$. Die restlichen Proben zeigen mit T_{50} -Werten von ca. 600 °C eine geringere Aktivität. Dabei

unterscheiden sich die Proben mit Ce als Trägerkomponente kaum untereinander, ebenso wie die beiden Materialien mit Bi-Ce als Trägermaterial.

Tab. 34: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h; Reaktionsgas: 8 Vol% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO_2 in N_2 ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Loser Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1.

Synthesemethode	Träger	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
I	Bi	553	23
II	Bi	556	19
I	Ce	593	18
II	Ce	600	21
I	Bi-Ce	606	23
II	Bi-Ce	598	20

Beim Vergleich der T_{50} -Werte von den Proben, die über die Synthesemethode I hergestellt wurden, zeigt sich, dass die Imprägnierung des Bi-Ce-Trägers mit KNO_3 das schlechteste Ergebnis liefert. Bei den Proben, welche über die Synthesemethode II hergestellt wurden, ist kein Unterschied zwischen dem Ce- und Bi-Ce-Träger zu erkennen. Anhand der Aktivitätsmessungen hat es den Anschein, dass die beiden verwendeten Synthesemethoden die gleichen Produkte ergeben und somit die Temperaturbehandlung vor dem Imprägnierschritt keinen Einfluss hat. Um diese Beobachtung zu verifizieren, wurden alle sechs Materialien mittels XRD charakterisiert, die Diffraktogramme sind in Abb. 83, die dazugehörenden Rietveld-Verfeinerungen in Abb. 84 dargestellt.

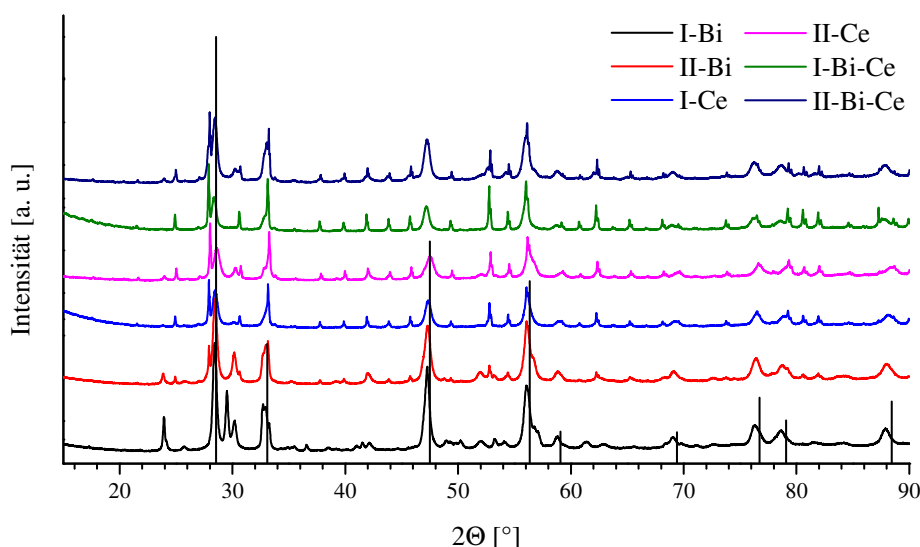


Abb. 83: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; I-Bi (schwarz), II-Bi (rot), I-Ce (blau), II-Ce (magenta), I-Bi-Ce (oliv) und II-Bi-Ce (marineblau); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Referenz CeO_2 (ICSD# 61595).

Werden die Diffraktogramme der über Alternativsynthese hergestellten $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben verglichen, fällt auf, dass sich die beiden aktivsten und die vier weniger aktiven Proben jeweils untereinander sehr ähneln. Unabhängig von dem Syntheseansatz unterscheiden sich die beiden Proben mit Bi als Träger jedoch stark von den Materialien mit Ce- und

Bi-Ce-Träger. Die Rietveld-Analyse der vier Proben I-Ce, II-Ce, I-Bi-Ce und II-Bi-Ce ergibt, dass alle die drei kristallinen Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (ICSD# 27152) enthalten. Die Phasenanteile sind in Tab. 35, die Ergebnisse der Rietveld-Analyse in Tab. 36 zusammengefasst. Die Reflexe der metastabilen kubischen $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase sind im Vergleich zu den Reflexen von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sehr schmal, wohingegen die Bismutit-Reflexe eine sehr geringe Intensität aufweisen und nur schwer zu erkennen sind. Bei näherer Betrachtung der $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Reflexe fällt auf, dass alle, mit Ausnahme von I-Bi-Ce, eine Schulter bei geringeren 2Θ -Werten aufweisen, was bedeutet, dass diese Phase in zwei verschiedenen KGs vorliegt. Dieser Befund kann auch durch die Rietveld-Analysen bestätigt werden. Die $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase mit der höheren Kristallinität wird in Tab. 35 und Tab. 36 zuerst angegeben. Bei den beiden Proben, die Bi-Ce als Träger enthalten, entsteht hingegen nur über die Syntheseroute II eine zweite kristalline $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase. Die Phasenanteile sind jedoch vergleichbar mit den zwei bereits beschriebenen Proben. Zusätzlich zu den unterschiedlichen KGs sind auch Unterschiede in den GPs der beiden $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phasen zu erkennen, was sich in den Lagen der Reflexe widerspiegelt. Dies lässt darauf schließen, dass sich beide $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phasen in der Anzahl der Defekte oder in der Zusammensetzung unterscheiden, welche aus einem Einbau bzw. Dotierung mit den Kationen Ce^{4+} oder K^+ resultieren kann. Aufgrund der geringen Aktivität dieser Materialien wurde dieser Sachverhalt jedoch nicht weiter untersucht.

Tab. 35: Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; Phasenanteile [Gew %].

Probe ¹⁾	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
I-Bi	69,60		11,96
			18,44
II-Bi	67,18	8,62	24,19
I-Ce	76,95	7,93	8,97
		6,15	
II-Ce	69,76	4,93	16,72
		8,59	
I-Bi-Ce	71,11	16,25	12,65
II-Bi-Ce	71,39	3,94	15,15
		9,52	

¹⁾ Proben enthalten eine unbekannte Phase.

Die Rietveld-Analyse bestätigt den sichtbaren Zusammenhang der vier weniger aktiven Proben. Sowohl die Phasenzusammensetzungen als auch die berechneten GPs und KGs unterscheiden sich nur sehr geringfügig untereinander. Durch die großen Ähnlichkeiten der röntgenographischen Charakterisierung sind auch die annähernd gleichen Ergebnisse der Aktivitätsmessungen zu erklären. Die Vorkalzinierung der Träger bei 400 °C, welche bei der Syntheseroute II als zusätzlicher Schritt durchgeführt wurde, hat demnach bei diesen Materialien keinen signifikanten Einfluss auf das Endprodukt. Diese Tatsache kann darin begründet liegen, dass sich bereits während der Fällung das gleiche Zwischenprodukt bzw. Trägermaterial wie nach der Vorkalzinierung entsteht.

Tab. 36: Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; GP a und c der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und Bi_2O_3 [Å], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$.

2)	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ ¹⁾					Bi_2O_3 ¹⁾		$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ¹⁾			
	GP [Å]	KG [nm]	Besetzungsgrad [-]			GP [Å]	KG [nm]	GP [Å]	KG [nm]		
	a		Ce^{4+}	Bi^{3+}	O^{2-}	a		a	b	c	
1	5,43762(9)	28,3(2)	0,7931	0,2069	0,9483			3,7761(8)	3,8406(4)	14,735(2)	49(1)
								3,8858(6)	3,8637(4)	13,785(2)	41(1)
2	5,43403(7)	23,7(1)	0,6	0,4	0,9	10,1071(2)	115(4)	3,875(2)	3,876(2)	13,793(1)	26,2(4)
3	5,42889(8)	21,2(1)	0,6231	0,3769	0,9058	10,10456(7)	214(7)	3,863(3)	3,891(3)	13,807(6)	17(1)
						10,133(1)	52(4)				
4	5,4242(1)	16,3(1)	0,6	0,4	0,9	10,1108(1)	220(7)	3,874(2)	3,880(2)	13,813(2)	27,7(7)
						10,1392(7)	65(4)				
5	5,4460(1)	23,8(2)	0,6	0,4	0,9	10,10947(5)	181(3)	3,831(5)	3,955(5)	13,79(1)	11(1)
6	5,4407(1)	21,5(2)	0,6	0,4	0,9	10,0947(2)	106(4)	3,861(5)	3,869(5)	13,789(5)	18,0(8)
						10,1480(8)	59(4)				

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), a [Å]: 5,4110;

$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 27152, RG: $I23$ (197), a [Å]: 10,0800;

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit), ICSD# 94740, RG: $Imm2$ (44), a [Å]: 3,8650, b [Å]: 3,8620, c [Å]: 13,6750;

²⁾ Proben: 1: I-Bi, 2: II-Bi, 3: I-Ce, 4: II-Ce, 5: I-Bi-Ce, 6: II-Bi-Ce;

Proben enthalten eine unbekannte Phase.

Die Rietveld-Analyse der beiden aktiven Materialien bestätigt ebenfalls den ersten Eindruck, dass diese sich von den restlichen Proben unterscheiden. Die größte Gemeinsamkeit aller sechs Proben ist die enthaltene Hauptphase $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, welche immer zu ca. 70 ± 5 Gew% vorliegt. Wird eine Bi-Komponente als Trägermaterial verwendet, ändert sich allerdings der berechnete Anteil der $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Phase. Über die Syntheseroute II, d. h. mit Vorkalzinierung des Trägers bei 400 °C, fällt dieser Anteil auf unter 9 Gew%, während der Bismutit-Anteil auf fast 25 Gew% ansteigt. Wird das Bi-Trägermaterial vor der Imprägnierung mit Ce- und K-Nitrat nicht vorkalzinieren, ist keine kristalline Bi_2O_3 -Phase im Diffraktogramm zu erkennen. Der Gesamtanteil an $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ steigt dabei auf ca. 30 Gew%, wobei sich zwei Bismutit-Phasen mit unterschiedlichen KGs und GPs mit Anteilen von ca. 12 Gew% und 18 Gew% ausbilden. Somit ist nur mit der Bi-Komponente als Träger ein Einfluss der Vorkalzinierung auf die Phasenzusammensetzung nachweisbar. Die unterschiedlichen KGs und GPs der Bismutit-Phasen könnten durch eine inhomogene Fällung verursacht werden. Des Weiteren könnte dies durch die Zersetzung von $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ oder eine Festkörperreaktion bei der Kalzinierung verursacht werden. Die vorliegenden Nebenphasen $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ haben im Vergleich zwischen diesen beiden Materialien keinen Einfluss auf die Aktivität. In diesen beiden Fällen könnte die vorliegende Bismutit-Phase in dem hohen Anteil einen Einfluss im Vergleich zu den restlichen vier Proben auf die katalytische Aktivität besitzen. Alle sechs Diffraktogramme enthalten zudem einige Reflexe, die keiner Phase zugeordnet werden konnten (vgl. Abb. 84). Die Reflexlagen sind nahezu

identisch mit denen aus den Hochdurchsatzsynthesen (siehe Abb. 69, Kapitel 2.2.4.2.1 „ $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-I}^{\text{t}}$ “). Aufgrund ihrer geringen Intensitäten im Vergleich zu den zugeordneten Reflexen sind diese nur bei starker Achsenspreizung zu erkennen. Anhand der Phasenzusammensetzungen kann davon ausgegangen werden, dass die vorliegenden Nebenphasen keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Somit muss die Aktivität auf das Bi-Ce-Mischoxid zurückgeführt werden. Die unterschiedlichen Synthesen können zudem die Oberfläche der Materialien stark beeinflussen, was ebenfalls einen hohen Einfluss auf die katalytische Aktivität ausübt.

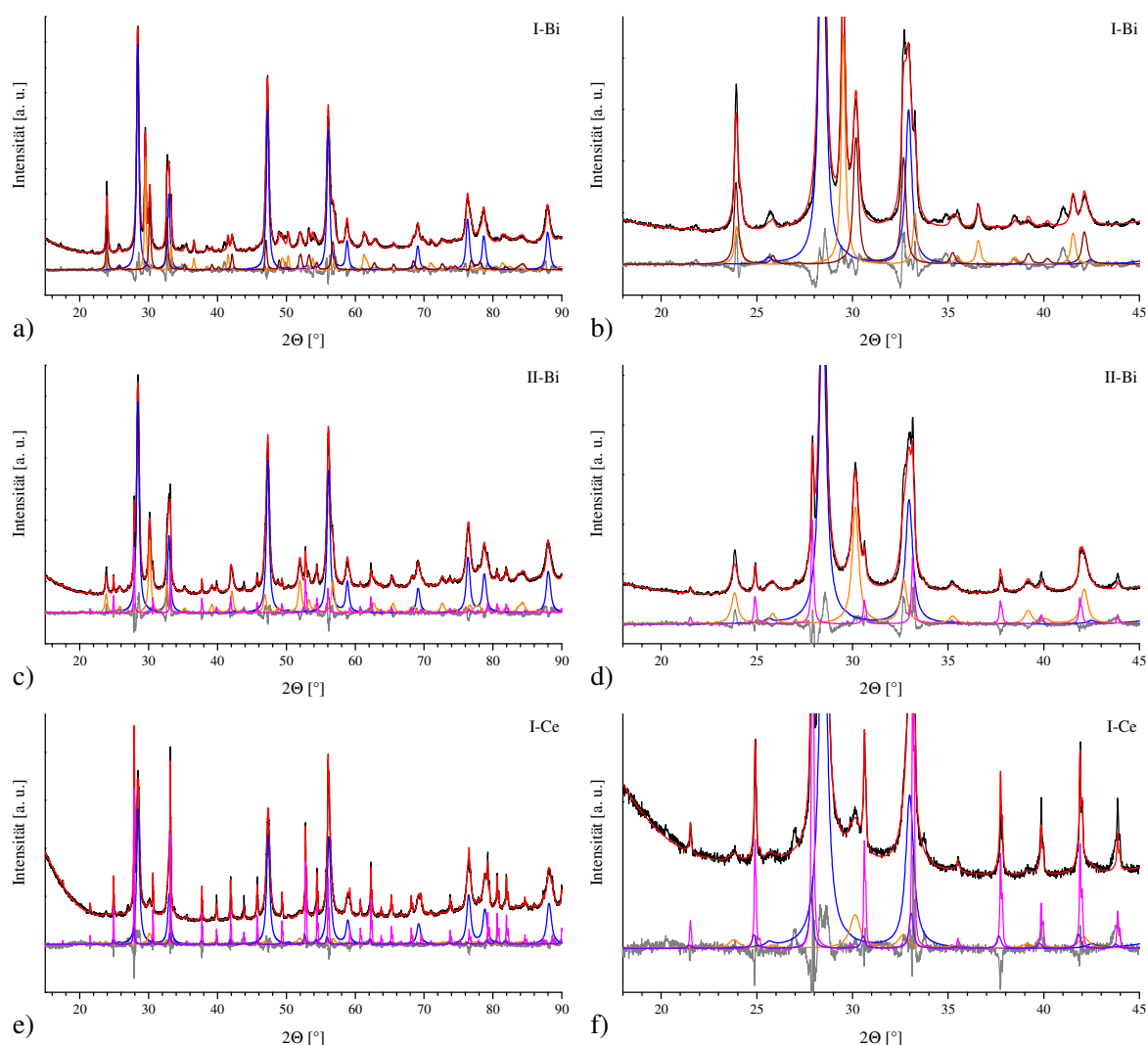


Abb. 84: Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; I-Bi (gesamt (a), vergrößert: 2θ : 18-45° (b)), II-Bi (gesamt (c), vergrößert: 2θ : 18-45° (d)), I-Ce (gesamt (e), vergrößert: 2θ : 18-45° (f)), II-Ce (gesamt (g), vergrößert: 2θ : 18-45° (h)), I-Bi-Ce (gesamt (i), vergrößert: 2θ : 18-45° (j)) und II-Bi-Ce (gesamt (k), vergrößert: 2θ : 18-45° (l)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-1}$ (Bismutit, orange), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-2}$ (Bismutit, braun), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-1}$ (magenta) und $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-2}$ (violett); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h.

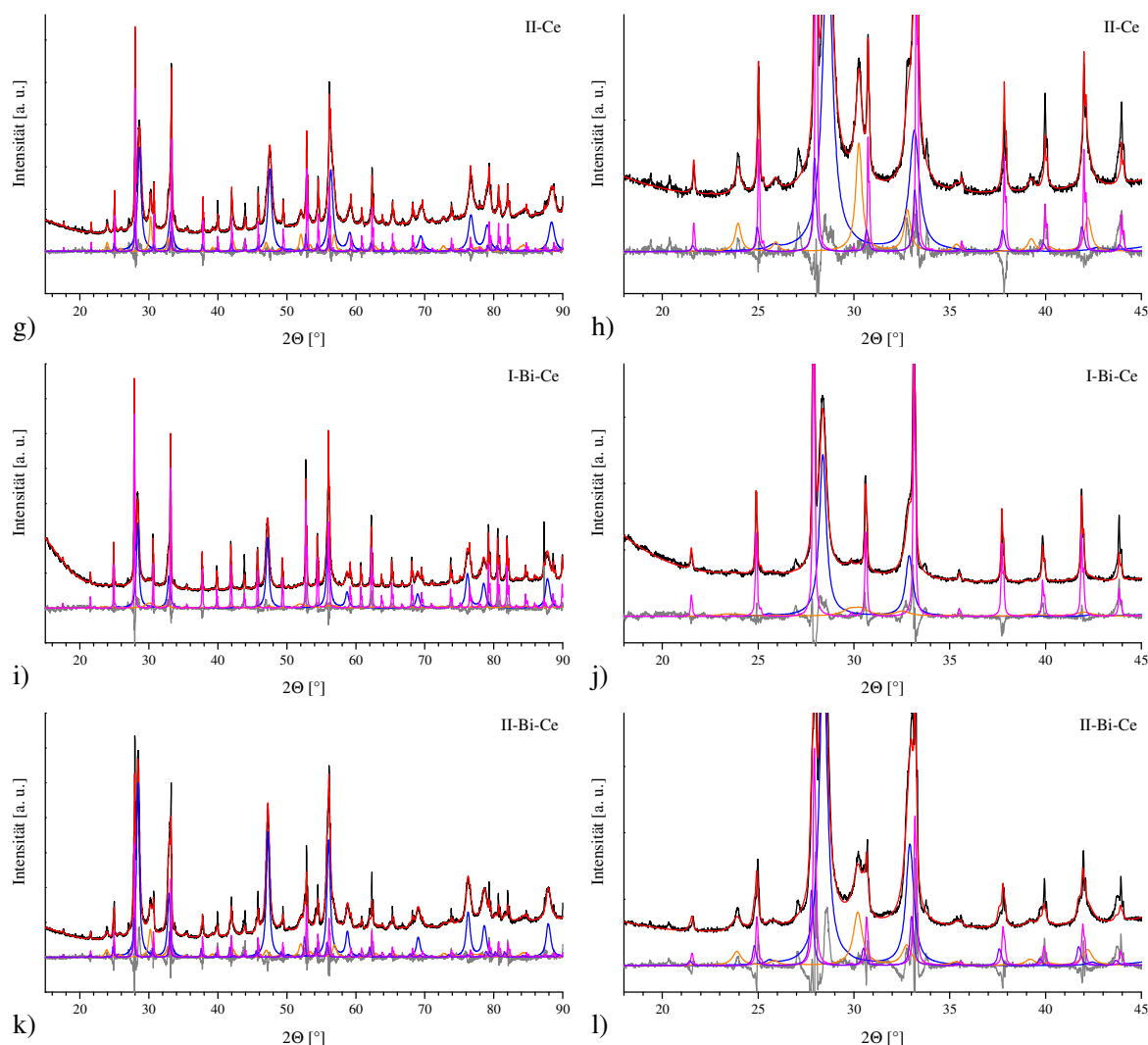


Abb. 84: (Fortsetzung) Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; I-Bi (gesamt (a), vergrößert: 2θ : 18-45° (b)), II-Bi (gesamt (c), vergrößert: 2θ : 18-45° (d)), I-Ce (gesamt (e), vergrößert: 2θ : 18-45° (f)), II-Ce (gesamt (g), vergrößert: 2θ : 18-45° (h)), I-Bi-Ce (gesamt (i), vergrößert: 2θ : 18-45° (j)) und II-Bi-Ce (gesamt (k), vergrößert: 2θ : 18-45° (l)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -1 (Bismutit, orange), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -2 (Bismutit, braun), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -1 (magenta) und $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -2 (violett); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h.

Mit den über Fällung und anschließender Imprägnierung hergestellten $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Materialien konnte die Aktivität der über die Pechini-Route synthetisierten Probe von 535 °C nicht erreicht werden. Die besten T_{50} -Werte liegen ca. 20 °C höher bei 553 °C bzw. 556 °C und wurden durch die Imprägnierung des gefällten (und z. T. vorkalzinierten) Bi-Trägers mit Ce- und K-Nitrat erreicht. In Anbetracht der Tatsache, dass es sich hierbei um Vorversuche handelt, das aktive Material $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ über eine Alternativsynthese herzustellen, können die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen durchaus als erfolgreich angesehen werden. Trotz der guten Ergebnisse bedarf die Synthesemethode einer Optimierung, bei der verschiedene Parameter variiert werden können und müssen. Die zu optimierenden Parameter sind dabei u. a. Konzentration und pH-Wert bei der Fällungsreaktion, Art und Konzentration des

Fällungsmittels, die verwendeten Bi-, Ce- und K-Vorstufen und die Bedingungen bei der Imprägnierung sowie der (Vor-)Kalzinierung. Wie aus Abb. 85 ersichtlich wird, unterscheiden sich die $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben in ihren Zusammensetzungen, wenn diese über Pechini-Route oder über Fällung/Imprägnation synthetisiert werden, was auch der Grund für die unterschiedlichen Aktivitäten sein könnte.

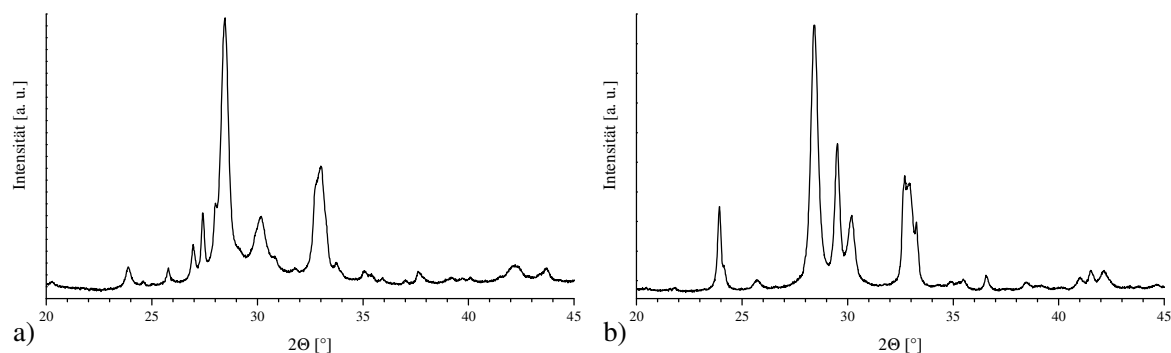


Abb. 85: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ -Proben (2θ : $20\text{-}45^\circ$), synthetisiert über Pechini-Route (a) und Fällung/Imprägnation (I-Bi (b)).

Des Weiteren müssen die Einflüsse der einzelnen Phasen auf die Aktivität und Stabilität untersucht werden, um möglicherweise nicht notwendige Phasen, z. B. durch Änderung der Zusammensetzung oder der Synthese- bzw. Kalzinierungsbedingungen, gezielt auszuschließen. Ein weiterer wichtiger Faktor, welcher bei weiteren Alternativsynthesen berücksichtigt werden muss, ist die Oberfläche des gefällten Trägermaterials. Neben der katalytischen Aktivität nimmt diese auch Einfluss auf die Menge, mit welcher der Träger imprägniert wird, damit sich möglichst viel von der aktiven Komponente ausbildet.

3. Experimenteller Teil

3.1 Katalysatorsynthese

3.1.1 Hochdurchsatzsynthese

3.1.1.1 Herstellung der Eduktlösungen

Für die HT-Synthese mittels Pipettierroboter wurde die Pechini-Route nach Kakihana *et al.* modifiziert.^[306] In Abhängigkeit von den herzustellenden Proben, wurden stets unterschiedliche Mengen an Eduktlösungen angesetzt und aus diesem Grund soll an dieser Stelle die allgemeine Synthesevorschrift beschrieben werden. Die benötigten Mengen der Eduktlösungen wurden aus der Syntheseplanung mit Hilfe des Programms *Plattenbau* Version 1.1.3 ermittelt.^[329] Die Lösungen wurden vor jeder Synthese frisch und jeweils mit einem mengenmäßigen Überschuss von ca. 10 % angesetzt. Für alle Metallvorstufen wurde ein Gemisch aus Wasser, EG und CA als Lösemittel verwendet, im Fall von TEOS als Metallvorstufe für Si wurde Wasser durch Ethanol ersetzt. Das Volumenverhältnis von H₂O/EG bzw. EtOH/EG betrug 50/33,46 und die Menge an CA lag bei 0,946 g/mL H₂O bzw. EtOH. Pro mmol des Metallkations M^{z+} (ausgenommen Bi) wurden 1,872 mL Lösemittel zugegeben und mit 20,0 µL konz. HNO₃ (69 %) pro mmol M^{z+} versetzt. Um die Löslichkeit einiger Präkursoren zu erhöhen, wurden diese unter Rühren auf ca. 70 °C erwärmt, bis eine klare Lösung entstand. Bei Si wurde kein HNO₃ zugegeben, das fehlende Volumen wurde durch das Lösemittel ersetzt. Bi₂O₃ wurde erst in konz. HNO₃ gelöst (0,328 mL pro mmol Bi) und anschließend mit dem H₂O/EG/CA-Gemisch auf das gewünschte Volumen aufgefüllt (1,563 mL pro mmol Bi). Das molare Verhältnis aller Vorstufenlösungen von H₂O/EG/CA/M betrug 20/4/1,5/0,4 (ausgenommen Bi und Si) und die Konzentration aller Lösungen ohne Berücksichtigung der Volumenänderung liegt bei 0,529 mol/L.

3.1.1.2 Syntheseplanung und Durchführung

Vor den HT-Synthesen musste eine Planung der verschiedenen Zusammensetzungen mit Hilfe des Programms *Plattenbau* durchgeführt werden. Dem Programm wurden die Konzentrationen der Eduktlösungen, die gewünschten Produktzusammensetzungen und molaren Materialmengen vorgegeben, woraus die benötigten Volumina der einzelnen Komponenten mittels eines Rezepts, einer Synthesevorschrift in der Programmiersprache *Python*, berechnet wurden. Zusätzlich mussten Layouts, d. h. die Größe der Racks und die Positionen der Edukt- und Produktlösungen, für die Synthesen definiert werden. Aus *Plattenbau* konnten diese Synthesevorschriften in Form einer Pipettierliste exportiert und in

der entsprechenden Robotersoftware eingelesen werden. Die Synthesen der Materialien wurden mit einem Pipettierroboter *Lissy* der Fa. *Zinsser Analytic* durchgeführt. Vor der eigentlichen Synthese wurden die Eduktlösungen in 10 mL-Vials umgefüllt, die Eduktlösungen und die leeren Produktgläsern wurden entsprechend dem in *Plattenbau* gewähltem Layout auf dem speziell angefertigten Aluminium-Eduktrack bzw. Edelstahl-Produktrack positioniert. Nach dem Pipettiervorgang der Vorstufenlösungen durch den Roboter im gewünschten Verhältnis (abhängig von der Ansatzgröße in GC-Vials oder 5 mL-Rollrandgläser), wurden die Produktlösungen 60 min auf einem Orbitalschüttler gemischt und anschließend einem der in Abb. 86 dargestellten Temperaturprogramme im Muffelofen unterzogen. Bei allen Bi-Ce-haltigen Materialien wurden 5 mL-Rollrandgläser als Produktbehältnisse verwendet. Das Temperaturprogramm der Gelierung, Trocknung und Kalzinierung aller *lt*-Materialien ist in Abb. 86 (links) und für alle *lt7*-Materialien in Abb. 86 (rechts) dargestellt. Für weitere Untersuchungen wurden viele *lt*-Proben anschließend 2 h bei 800 °C kalziniert (*ht*-Materialien). Die Heizrate betrug dabei 100 °C/h von RT bis 800 °C, die Abkühlrate -200 °C/h. Die programmierten Abkühlraten können aufgrund der thermischen Massen der verwendeten Muffelöfen von den realen abweichen. Wenn nicht anders angegeben, sind alle *lt*-, *lt7*- und *ht*-Proben sowie die Referenzmaterialien nach den hier beschriebenen Temperaturprogrammen kalziniert worden. Als „*ht*-Proben“ werden diejenigen Materialien bezeichnet, welche zunächst das *lt*- und anschließend das *ht*-Temperaturprogramm durchlaufen haben. Alle folgenden Kalzinierungen bei 400 °C wurden in den jeweiligen Glasbehältnissen (GC-Vials, Rollrandgläser, Rundkolben oder Erlenmeyerkolben) und die Kalzinierungen bei 800 °C wurden in Korundtiegel durchgeführt.

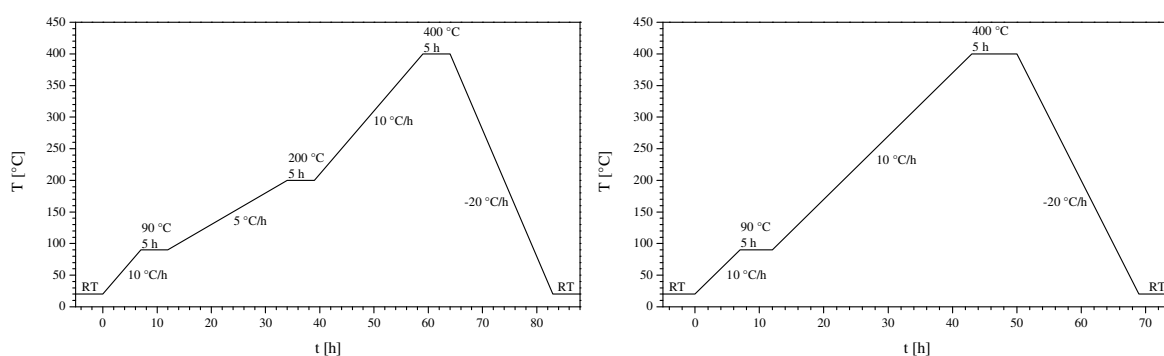


Abb. 86: Temperaturprogramme für die Kalzinierung bei 400 °C der *lt*- (links) und *lt7*-Proben (rechts).

3.1.2 Konventionelle Synthesen

3.1.2.1 Synthese des Trägermaterials über Fällungsreaktion

Bei den konventionellen Synthesen über Fällung und Imprägnierung handelt es sich lediglich um Vorversuche, weshalb bei den Imprägnierungen die Angaben der Volumina an Wasser und konz. HNO₃ nicht genau dokumentiert wurden. In einem 100 mL Rundkolben wurden die

Vorstufen $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und/oder $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ für das entsprechende Trägermaterial mit einem Gesamtmetallkationengehalt von 10 mmol eingewogen. Nach Zugabe von 5 mL Wasser und 500 μL konz. HNO_3 (69 %) entstand eine klare, farblose Lösung. Mit Bi als Trägerkomponente wurden 4,3422 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol), mit Ce als Trägerkomponente 4,8508 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) und mit Bi-Ce als Trägerkomponenten 2,1711 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie 2,4254 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (jeweils 5 mmol) eingewogen. Anschließend wurden jeweils 40 mL einer 1 M wässrigen NH_4OH -Lösung unter intensivem Rühren zugegeben, bis keine weitere Niederschlagsbildung zu sehen war. Die entstandene Suspension wurde weitere 30 min bei RT gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 12 h bei 125 °C im Muffelofen unter Luftatmosphäre getrocknet. Jeweils ca. die Hälfte jedes Trägermaterials wurde nach dem Temperaturprogramm aus Abb. 86 (links) bei 400 °C vorkalziniert.

3.1.2.2 Imprägnierung des Trägermaterials

Die zur Imprägnierung verwendeten Nitrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und KNO_3 wurden jeweils in einem 20 mL-Rollrandglas vorgelegt und wenige mL Wasser zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Bei der Verwendung von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entstand ein weißer Niederschlag, welcher sich nach der Zugabe von wenigen Tropfen konz. HNO_3 wieder löste. Anschließend wurde unter Rühren der jeweilige gemörserte Träger zugegeben und mit Wasser aufgefüllt, bis sich eine Suspension bildete. Diese Suspension wurde erst ca. 30 min bei RT und anschließend bei ca. 110 °C gerührt, bis fast keine Flüssigkeit mehr vorhanden war. Die Proben wurden zuerst nach dem *lt*-Temperaturprogramm bei 400 °C behandelt, danach in Korundtiegel überführt und anschließend nach dem *ht*-Temperaturprogramm bei 800 °C kalziniert. Bei den Einwaagen der Trägermaterialien wurde in erster Näherung davon ausgegangen, dass sich nach dem Trocknen bei 125 °C (I) die Hydroxide $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (260,00 g/mol), $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (208,15 g/mol) bzw. eine 1/1-Mischung aus beiden „ $\text{BiCe}(\text{OH})_7$ “ (468,15 g/mol) und nach dem Vorkalzinieren bei 400 °C (II) die Oxide Bi_2O_3 (465,96 g/mol), CeO_2 (172,12 g/mol) und „ $\text{BiCeO}_{3,5}$ “ (405,09 g/mol) bilden (Einwaagen siehe Tab. 37).

Tab. 37: Einwaagen für die Alternativsynthesen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$.

Probe	Träger		$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		KNO_3	
	[mg]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[mg]	[μmol]
I-Bi	1000	3,85			1,67	3,85	86,0	850
I-Ce	600	2,88	1,39	2,88			65,0	640
I-Bi-Ce	800	1,71					38,0	950
II-Bi	1000	2,15			1,86	4,30	96,0	950
I-Ce	566	3,28	1,59	3,28			74,0	730
II-Bi-Ce	800	1,98					45,0	440

3.1.3 Synthese der Referenzmaterialien

3.1.3.1 Bi₁₀Ce₅₀Pr₄₀O_x (EP 2 210 861 B1)

Die Synthese des Referenzmaterials Bi₁₀Ce₅₀Pr₄₀O_x wurde nach Patent EP 2 210 861 B1^[325] durchgeführt. In einem 100 mL-Rundkolben wurden zuerst 681 mg Pr₆O₁₁ (667 μmol) in 4,50 mL 69 %-iger HNO₃ gelöst. Zu der Pr-Lösung wurden 2,171 g Ce(NO₃)₃·6H₂O (5,00 mmol) und 485 mg Bi(NO₃)₃·5H₂O (1,00 mmol) zugegeben. Das molare Verhältnis von Ce/Bi/Pr in der entstandenen Lösung betrug 5/1/4. Anschließend wurden 45,0 mL einer 1 M wässrigen Ammoniumcarbonat-Lösung unter intensivem Rühren zugegeben. Die entstandene Suspension wurde weitere 30 min bei RT gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 15 h bei 125 °C im Muffelofen unter Luftatmosphäre getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde sowohl bei 400 °C (*lt*), 400 °C gefolgt von 800 °C (*ht*) als auch nur 2 h bei 800 °C (*pt*, wie in der Patentschrift EP 2 210 861 B1 beschrieben)^[325] kalziniert.

3.1.3.2 Bi₁₀Ce₈₀Sr₁₀O_x (EP 2 438 984 A1 und EP 2 098 289 A1)

Die Synthese des Referenzmaterials Bi₁₀Ce₈₀Sr₁₀O_x wurde nach den beiden Patenten EP 2 438 984 A1 und EP 2 098 289 A1 durchgeführt.^[326;328] In einem 100 mL-Rundkolben wurden die Metallnitrats Ce(NO₃)₃·6H₂O (599 mg, 1,38 mmol), Bi(NO₃)₃·5H₂O (83,6 mg, 172 μmol) und Sr(NO₃)₂ (36,5 mg, 172 μmol) gemischt und in 5,00 mL Wasser gelöst. Das molare Verhältnis von Ce/Bi/Sr lag bei 8/1/1. Nach Lösung der Nitrats bildete sich ein weißer Niederschlag und 3,00 mL einer 69 %-igen HNO₃ wurden unter Rühren in 500 μL-Schritten zugegeben, bis sich wieder eine klare Lösung bildete. Die entstandene Lösung wurde mit Wasser verdünnt, bis das Gesamtvolumen 50,0 mL betrug. Anschließend wurden 40,0 mL einer 1 M Ammoniumcarbonat-Lösung langsam unter Rühren zugegeben. Die entstandene Suspension wurde weitere 30 min gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 15 h bei 125 °C im Muffelofen unter Luftatmosphäre getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde sowohl bei 400 °C (*lt*), 400 °C gefolgt von 800 °C (*ht*) als auch nur 2 h bei 800 °C (*pt*, wie in den Patentschriften EP 2 438 984 A1 und EP 2 098 289 A1 beschrieben)^[326;328] kalziniert.

3.1.3.3 Co₇₅Cr₂₅O_x (DE 10 2009 002 182 A1)

3.1.3.3.1 Co₇₅Cr₂₅O_x über Ethylenglykol-Route

Die Synthese des Referenzmaterials Co₇₅Cr₂₅O_x wurde nach Patent DE 10 2009 002 182 A1^[324] durchgeführt. 1,0914 g Co(NO₃)₂·6H₂O (3,75 mmol) und 500 mg Cr(NO₃)₃·9H₂O (1,25 mmol) wurden in einem 20 mL-Erlenmeyerkolben in 7,716 mL einer Mischung aus H₂O und EG gelöst. Das Volumenverhältnis von H₂O/EG betrug 50/26,94. Zu der

Nitratlösung wurden 907 μL 69 %-ige HNO_3 zugegeben und 60 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde im Muffelofen nach dem Temperaturprogramm, welches in Abb. 87 dargestellt ist, behandelt ($\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x\text{-EG-}lt$).

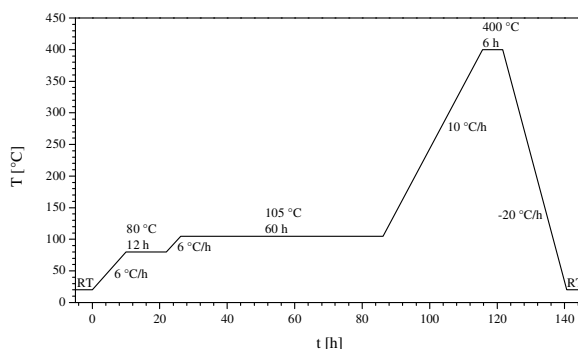


Abb. 87: Temperaturprogramm für die Kalzinierung von $\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x$ nach EG-Route.

Für weitere Untersuchungen wurde $\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x\text{-EG-}lt$ 2 h bei 800 °C in einem Korundtiegel kalziniert ($\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x\text{-EG-}ht$).

3.1.3.3.2 $\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x$ über modifizierte Pechini-Route

2,1827 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7,50 mmol) und 1,00 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,50 mmol) wurden in einem 50 mL-Erlenmeyerkolben in 18,828 mL einer Mischung aus H_2O , EG und CA gelöst. Das Volumenverhältnis von H_2O /EG betrug 50/33,46 und die Menge an CA lag bei 0,9457 g/mL H_2O . Zu der Nitratlösung wurden 201 μL 69 %-ige HNO_3 zugegeben und 60 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde im Muffelofen nach dem in Abb. 86 (links) dargestellten Temperaturprogramm behandelt ($\text{Co}_{75}\text{Cr}_{25}\text{O}_x\text{-P-}lt$).

3.1.3.4 $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x$ (WO 2006/044822 A1)

Das Referenzmaterial $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x$ nach Patent WO 2006/044822 A1 wurde über zwei unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt: aus einer Imprägnierlösung und aus einer Nitratschmelze.^[327]

3.1.3.4.1 $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x$ aus Imprägnierlösung

In einem 20 mL-Rollrandglas wurden 4,342 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10,0 mmol) in 10 mL Wasser gelöst und anschließend wurden 691 mg K_2CO_3 (5,00 mmol) zugegeben. Das molare Verhältnis von Ce/K betrug 1/1. Die Lösung wurde 24 h bei 120 °C im Muffelofen unter Luftatmosphäre getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde sowohl bei 400 °C (*lt*), 400 °C gefolgt von 800 °C (*ht*) als auch 12 h bei 850 °C (*pt*, wie in der Patentschrift WO 2006/044822 A1 beschrieben)^[327] kalziniert.

3.1.3.4.2 $\text{Ce}_1\text{K}_1\text{O}_x$ aus Nitratschmelze

1,086 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,50 mmol) und 253 mg KNO_3 (2,50 mmol) wurden in einem 20 mL-Rollrandglas im äquimolaren Verhältnis gemischt. Das Gemisch der Nitratschmelze wurde mit einer Heizrate von 50 °C/h von RT auf 350 °C erhitzt. Die Temperatur von 350 °C wurde für 12 h gehalten und anschließend wieder auf RT mit einer Abkühlrate von 120 °C/h abgekühlt. Der getrocknete Feststoff wurde sowohl bei 400 °C (*lt*), 400 °C gefolgt von 800 °C (*ht*) als auch 12 h bei 850 °C (*pt*, wie in der Patentschrift WO 2006/044822 A1 beschrieben)^[327] kalziniert.

3.1.3.5 $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x$ (WO 2006/044822 A1)

Das Referenzmaterial $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x$ nach Patent WO 2006/044822 A1 wurde über zwei unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt: aus einer Imprägnierlösung und aus einer Nitratschmelze.^[327]

3.1.3.5.1 $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x$ aus Imprägnierlösung

In einem 20 mL-Rollrandglas wurden 4,342 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10,0 mmol) in 10 mL Wasser gelöst und anschließend wurden 346 mg K_2CO_3 (2,50 mmol) zugegeben. Das molare Verhältnis von Ce/K betrug 2/1. Die Lösung wurde 24 h bei 120 °C im Muffelofen unter Luftatmosphäre getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde sowohl bei 400 °C (*lt*), 400 °C gefolgt von 800 °C (*ht*) als auch 12 h bei 850 °C (*pt*, wie in der Patentschrift WO 2006/044822 A1 beschrieben)^[327] kalziniert.

3.1.3.5.2 $\text{Ce}_2\text{K}_1\text{O}_x$ aus Nitratschmelze

1,737 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,00 mmol) und 202 mg KNO_3 (2,00 mmol) wurden in einem 20 mL Rollrandglas im molaren Verhältnis von Ce/K = 2/1 gemischt. Das Gemisch der Nitratschmelze wurde mit einer Heizrate von 50 °C/min von RT auf 350 °C erhitzt. Die Temperatur von 350 °C wurde für 12 h gehalten und anschließend wieder auf RT mit einer Abkühlrate von 120 °C/h abgekühlt. Der getrocknete Feststoff wurde sowohl bei 400 °C (*lt*), 400 °C gefolgt von 800 °C (*ht*) als auch 12 h bei 850 °C (*pt*, wie in der Patentschrift WO 2006/044822 A1 beschrieben)^[327] kalziniert.

3.1.3.6 K/CeO_2

Wie in der Fachliteratur beschrieben, wurden auch einige Proben durch Imprägnierung von CeO_2 mit verschiedenen K-Vorstufen (KNO_3 bzw. K_2CO_3) synthetisiert. Aufgrund der Ergebnisse der Aktivitätsmessungen aus dem Bi-Ce-K Composition Spread wurde für die

imprägnierten Referenzmaterialien ein molares Ce/K-Verhältnis von 7/3 gewählt. Als Trägermaterial wurde CeO_2 (VP AdNano[®] Ceria 90, Evonik Degussa) verwendet.

3.1.3.6.1 $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$

In 20 mL-Rollrandglas wurden 303 mg KNO_3 (3,00 mmol) in 16,0 mL Wasser gelöst und anschließend wurden 1,205 g CeO_2 (7,00 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde auf dem Heizrührer bei ca. 110 °C unter ständigem Rühren langsam eingengt, bis das Wasser fast vollständig verdampft ist, und bei 400 °C kalziniert (vgl. Abb. 88) ($\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$):

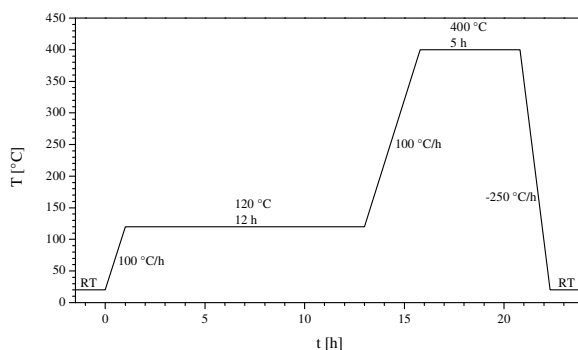


Abb. 88: Temperaturprogramm für die Kalzinierung bei 400 °C der K/ CeO_2 -Referenzen.

Für weitere Untersuchungen wurde $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ 2 h bei 800 °C kalziniert ($\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-ht}$).

3.1.3.6.2 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$

In 20 mL-Rollrandglas wurden 207 mg K_2CO_3 (1,50 mmol) in 16,0 mL Wasser gelöst und anschließend wurden 1,205 g CeO_2 (7,00 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde auf dem Heizrührer bei ca. 110 °C unter ständigem Rühren langsam eingengt, bis das Wasser fast vollständig verdampft ist, und dem in Abb. 88 dargestellten Temperaturprogramm unterzogen ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$). Für weitere Untersuchungen wurde $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$ 2 h bei 800 °C kalziniert

($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-ht}$).

3.1.3.7 $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-x}$ (US 2007/0105715 A1)

Die Referenzprobe $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-x}$ wurde analog zur HT-Synthese hergestellt.^[323] 753 mg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3,00 mmol), 1,039 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,40 mmol) und 127 mg $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (0,60 mmol) wurden in 11,230 mL eines Gemisches aus Wasser, EG und CA gelöst. Das Volumenverhältnis von $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ betrug 50/33,46 und die Menge an CA lag bei 945,7 mg/mL H_2O . Zu dieser Lösung wurden 120 μL 69 %-ige HNO_3 zugegeben. Die Lösung wurde 60 min bei RT gerührt und anschließend im Muffelofen kalziniert (vgl. Abb. 89).

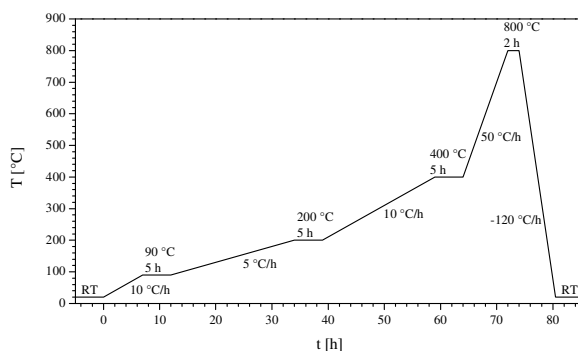


Abb. 89: Temperaturprogramm für die Kalzinierung bei 800 °C der $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-x}$ -Referenz.

3.1.3.8 Referenzen nach Patent WO 2008/122266 A1

Im Patent WO 2008/122266 A1 ist die Synthese von vier Beispielmaterien für den katalytischen Rußabbrand beschrieben.^[322] Die Beispiele 1, 3 und 4 wurden nachsynthetisiert. Alle drei Referenzmaterialien wurden nach dem in Abb. 88 dargestellten Temperaturprogramm vorkalzinieren und analog zu den *ht*-Proben bei 800 °C kalzinieren.

3.1.3.8.1 Beispiel 1 nach WO 2008/122266 A1

2,27 g (3-Glycidoxypäpyl)triethoxysilan (8,153 mmol, GPTES) und 1,51 g Kieselsol (*Levasil 200s*) wurden 60 min bei RT gerührt. Zu dieser Lösung wurden 3,77 g Zirkon(IV)-Acetylacetonat (7,73 mmol), 990 mg NaNO_3 (11,65 mmol) und 41,9 g Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt und dem in Abschnitt 3.1.3.8 beschriebenen Temperaturprogramm unterzogen.

3.1.3.8.2 Beispiel 3 nach WO 2008/122266 A1

4,34 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10,0 mmol) und 1,28 g NaNO_3 (15,1 mmol) wurden in 19,8 g EtOH gelöst und anschließend wurden 1,04 g Diacetonalkohol sowie 30 mg Propionsäure zugegeben. Die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt und dem in Abschnitt 3.1.3.8 beschriebenen Temperaturprogramm unterzogen.

3.1.3.8.3 Beispiel 4 nach WO 2008/122266 A1

1,12 g GPTES (4,02 mmol) und 1,20 g Kieselsol (*Levasil 200s*) wurden 60 min bei RT gerührt. Zu dieser Lösung wurden 51,4 g Wasser und 6,68 g $\text{K}(\text{OAc})$ (68,1 mmol) zugegeben. Nach Zugabe von 2,00 g TiO_2 (25,0 mmol, *Aeroxide® P25, Evonik Degussa GmbH*) wurde die Suspension mit einem *Ultraturrax* (Fa. IKA) 30 min bei 15000 UpM dispergiert. Die Suspension wurde anschließend dem in Abschnitt 3.1.3.8 beschriebenen Temperaturprogramm unterzogen.

3.2 Aktivitätsmessungen

3.2.1 Probenvorbereitung

Bei allen Aktivitätsmessungen wurde, falls nicht anders angegeben, *Printex*[®] 90 (*Evonik Degussa GmbH*) als Modellruß verwendet.

3.2.1.1 Loser Kontakt

Für den losen Kontakt wurden die gemörserte Pulverprobe und das Modellruß im gewünschten Massenverhältnis (bei den HT-Aktivitätsmessungen mittels TGA/DSC lag das Massenverhältnis von Probe/Ruß bei 4/1, die eingewogenen Mengen lagen meist bei ca. 20-30 mg Probe und dementsprechend 5-7 mg Modellruß) in einem 5 mL-Schnappdeckelglas eingewogen und mit einem Spatel etwa 1 min vermischt, bis ein optisch homogenes Gemisch entstand.

3.2.1.2 Enger Kontakt

Der enge Kontakt wurde bei den Aktivitäts- bzw. Vergleichsmessungen nach den Patenten EP 2 210 861 B1 und EP 2 438 984 A1 angewendet. Hierbei wurden die gemörserte Probe und das Modellruß im gewünschten Massenverhältnis abgewogen und 20 min in einer Planeten-Mikromühle „*pulverisette 7*“ der Fa. *Fritsch Laborgerätebau* auf der höchsten Stufe 10 gemahlen (keine Angaben der UpM vorliegend). Bei den Homogenisierungen wurden dabei 10 mL-Achatbecher und jeweils zwei Achatkugeln mit einem Durchmesser von 12 mm verwendet. Für Aktivitätsmessungen nach EP 2 438 984 A1 lag das Massenverhältnis von Probe/Ruß bei 6/1,^[326] das somit erhaltene Pulvergemisch wurde für Aktivitätsmessungen verwendet. Nach EP 2 210 861 B1 lag das Massenverhältnis bei 200/1,^[325] das kugelgemahlene Probe/Ruß-Gemisch wurde anschließend in einer hydraulischen Handpresse von *Enerpac* unter einer Belastung von 5 t zu Tabletten mit einem Durchmesser von 8 mm gepresst und vor der Aktivitätsmessung wieder in einem Achatmörser gemörsert.

3.2.2 Aktivitätsmessungen mittels TGA/DSC

Die Aktivitätsmessungen wurden an einer TGA/DSC 1/HT/266 mit einem 34-fach Autosampler der Fa. *Mettler Toledo* durchgeführt. Als Probenträger wurden 150 µL Korundtiegel verwendet. Die Zuleitung der Gase (Reaktivgase und Waagenspülgas N₂) erfolgte entweder über einen Gas-Controller GC 200 (*Mettler Toledo*) oder über externe Massendurchflussregler. Die Flussrate des Waagenspülgases betrug 30 mL/min. Beim Einsatz von MFCs für die Gasversorgung wurden zwei *GFC17*-MFCs (Arbeitsbereich: 0-100 mL/min) der Fa. *Analyt-MTC GmbH* für das Waagenspülgas und syn. Luft und ein

El-Flow[®] Select-MFC (Arbeitsbereich: 0-100 mL/min) mit einem Steuergerät des Typs *E-7100-AAA* der Fa. *Bronkhorst High-Tech* verwendet. Bei der Verwendung des komplexen Reaktivgases mit der Zusammensetzung 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂ mit einer Gesamtflussrate von 50 mL/min wurden die Einzelflussraten von 20 mL/min für die syn. Luft und 30 mL/min für das Gasgemisch (bestehend aus 580 ppm CO, 415 ppm NO, 80 ppm SO₂ und 80 ppm Propan in N₂) eingestellt. Wurde syn. Luft, N₂ oder nur das Gasgemisch als Reaktivgas verwendet, lag die Flussrate bei 30 mL/min. Alle Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit einer Aufheizrate von 10 °C/min und einer Abkühlrate von 20 °C/min durchgeführt, die Endtemperatur lag dabei entweder bei 700 °C oder 800 °C. Für jede Messmethode wurde eine separate Leertiegelmessung mit demselben Temperaturprogramm und dem gleichen Reaktivgas durchgeführt. Die Daten dieser Leertiegelmessungen wurden für die spätere Auswertung von den Messkurven subtrahiert. Die Rohdaten wurden mit Hilfe der Software *Star^e System* Version 12.00a ausgewertet.^[330] Aufgrund der unterschiedlichen Einwaagen der Proben für die Aktivitätsmessungen wurden alle TGA-Kurven für die graphische Darstellung normiert, um die einzelnen Messungen und Massenverluste untereinander vergleichen zu können, der Startwert bei 25 °C liegt immer bei 100 Gew%. Die DSC- und die dazugehörenden Ableitungskurven wurden wegen der rein qualitativen Auswertung nicht normiert. Bei jeder TGA/DSC-Messung wird sowohl die Temperatur der Probe als auch die der Referenz (ein leerer 150 µL Korundtiegel) gemessen. Alle Kurven in dieser Arbeit werden gegen die Referenztemperatur aufgetragen. Denn diese unterliegt keinen exo- oder endothermen Vorgängen und ist deshalb für alle Messungen (bei gleichem Temperaturprogramm) immer identisch, was die Vergleichbarkeit der Daten untereinander deutlich erleichtert.

3.2.3 Aktivitätsmessungen im Strömungsreaktor

3.2.3.1 Reaktoraufbau

Die Aktivitätsmessungen im Festbett-Strömungsreaktor und anschließender FT-IR-Analyse wurden an dem Versuchsstand von J. Malenica durchgeführt. Der schematische Aufbau der verwendeten Anlage ist in Abb. 80 dargestellt. Bei den Messungen wurden jeweils zwei Kieselglasreaktoren mit einer Länge von 300 mm und einem Innendurchmesser von 6,1 mm verwendet. Ein Reaktor wurde mit der zu vermessenen Probe bestückt und der zweite diente als Bypass. Beide Reaktoren waren von einem Messingheizmantel („Reaktorblock“) umgeben, welcher durch einen *JUMO dTron*-Temperaturregler reguliert wurde. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelementes direkt im Katalysatorbett gemessen. Die Gasleitungen zwischen Reaktor bzw. Bypass und FT-IR-Spektrometer sowie die Gasmesszelle des FT-IR-Spektrometers wurden bei 120 °C beheizt. Für die Heizung der

Gasleitung wurden die gleichen Typen an Thermoelement und Temperaturregler verwendet. Die Temperatur der Gasmesszelle wurde mit einem Temperaturregler der Fa. *Bruker* gesteuert. Die Gasversorgung wurde durch zwei *El-Flow*[®] *Select*-MFCs (Arbeitsbereich: 0-50 mL/min) mit einem Steuergerät des Typs *E-7100-AAA* der Fa. *Bronkhorst High-Tech* eingestellt, welche über einen PC mit Hilfe eines mit der Software *LabVIEW* Version 2010 geschriebenen Programms gesteuert wurden.^[331]

3.2.3.2 Aktivitätsmessungen im Strömungsreaktor

Bei diesen Aktivitätsmessungen wurde ein Massenverhältnis von Katalysator zu Ruß von 200/1 im engen Kontakt verwendet. Hierfür wurde das Katalysator/Ruß-Gemisch in der Kugelmühle homogenisiert, zu Tabletten gepresst und anschließend erneut gemörsert. Die Probenvorbereitung wurde wie in Kapitel 3.2.1.2 „*Enger Kontakt*“ beschrieben durchgeführt. Von diesem Gemisch wurden für die Messungen 1,00 g auf Glaswolle im Reaktor positioniert. Vor jeder Messung erfolgte eine dreißigminütige Vorbehandlung der Proben mit He bei 130 °C, wobei der Volumenstrom 60 mL/min betrug. Nach der Aufnahme eines Hintergrundspektrums über den Bypass bei RT mit dem Reaktionsgas 10 Vol% O₂ in He (60 mL/min), welches von den Messspektren subtrahiert wurde, wurde die eigentliche Aktivitätsmessung gestartet. Hierbei wurde mit einer Heizrate von 10 °C/min im Temperaturbereich von 25 °C bis 500 °C gearbeitet. Nach der Messung wurde der Reaktorblock mittels Luftkühlung wieder auf RT abgekühlt.

Die FT-IR-Spektren wurden mit einem *Vertex 70*-FT-IR-Spektrometer der Fa. *Bruker* aufgenommen, welches über eine Glowbar MIR-Quelle und einen LN/MCT-Detektor verfügte. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit der Software *Opus* Version 6.5 von *Bruker*.^[332] Es wurden lediglich relative Messungen durchgeführt, welche keine Kalibrierung benötigten. Die Transmissionsspektren wurden in einem $\tilde{\nu}$ -Bereich von 2300 cm⁻¹ bis 2400 cm⁻¹ und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen, in dem sich auch das zur Auswertung herangezogene CO₂-Signal befindet. Für jedes Spektrum wurden 16 Scans aufgenommen.

3.3 Hydrothermale Alterung

Für die hydrothermale Alterung wurde ein siebenfach-Autoklav verwendet, welcher im Rahmen der Dissertation von M. Mentges entworfen wurde.^[333] Dieser Autoklav besteht aus einem Edelstahlblock mit einem Durchmesser von 149,5 mm, einer Länge von 80 mm und sieben durchgehenden Bohrungen mit einem Durchmesser von 28 mm. In diese Bohrungen werden *Teflon*[®]-Reaktionsgefäße mit einem Fassungsvermögen von 30 mL eingesetzt, mit *Teflon*[®]-Deckeln verschlossen und mit einem O-Ring abgedichtet. Der Boden und der Deckel bestehen ebenfalls aus Edelstahl und werden jeweils mit zwölf Schrauben fixiert. Für die

Alterungsreaktionen wurden ca. 100 mg in die Reaktionsgefäße eingewogen und es wurden 10,0 mL Wasser zugegeben. Die Alterung wurde bei 150 °C (60 min) in einem Haushaltsbackofen durchgeführt. Dieser Haushaltsbackofen verfügt über eine Vorrichtung, die es ermöglichte, den Autoklaven während der Alterung mit 6 UpM zu drehen.

3.4 Charakterisierung

3.4.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenbeugungsdiffraktogramme wurden entweder an einem Pulverdiffraktometer des Typs *X'Pert* der Fa. *PANalytical* oder an einem Pulverdiffraktometer des Typs *D8* der Fa. *Bruker*, beide in Bragg-Brentano-Geometrie mit variabler Divergenzblende, aufgenommen. Unabhängig von dem verwendeten Diffraktometer wurde eine Messzeit von 2 h gewählt. Das *X'Pert*-Diffraktometer verfügte über keinen Monochromator, die Anregung erfolgte mit Cu-K_{α1}- und Cu-K_{α2}-Strahlung mit den Wellenlängen 1,540596 Å und 1,544440 Å mit einem K_{α2}/K_{α1}-Verhältnis von 1/2. Die Messungen wurden mit einer Schrittweite von 0,0131 °/min im 2Θ-Bereich von 15-90° durchgeführt. Das *D8*-Diffraktometer verfügte über einen Göbelspiegel als Monochromator, die Anregung erfolgte mit Cu-K_{α1}-Strahlung. Die Messungen wurden mit einer Schrittweite von 0,0133 °/min im 2Θ-Bereich von 15-90° durchgeführt. Als Probenträger wurden in beiden Fällen PMMA-Halter mit einer Vertiefung verwendet, in welche die gemörserte Probe eingestrichen wurde. Die Phasenidentifizierung erfolgte mit dem Programm *X'Pert High Score Plus* Version 2.2c von *PANalytical*, welche die gemessenen Diffraktogramme mit bekannten Phasen aus der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) abgleicht. Die gemessenen Rohdaten aus den Messungen mit dem *X'Pert*-Diffraktometer wurden mit Hilfe des Programms *X'Pert Data Viewer* (*PANalytical*) Version 1.2d bearbeitet, um diese der Rietveld-Verfeinerung mittels des Programms *Topas* Version 4.2 (*Bruker*) unterziehen zu können. Die Rohdaten, die aus den Messungen mit dem *D8*-Diffraktometer erhalten wurden, konnten ohne zusätzliche Bearbeitung in *Topas* Version 4.2 eingelesen werden.^[334;335]

3.4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die RFA-Messungen wurden an einem *Eagle II μ-Probe* der Fa. *EDAX* durchgeführt, welche mit der Software *Vision 32* Version 3.5 gesteuert wurde.^[336] Als Strahlungsquelle diente eine Rh-Feinfokusröntgenröhre mit einer Anregungsspannung von 40 kV und einem Stromfluss von 220 μA. Für alle Messungen wurde die Probe in eine Vertiefung einer PMMA-Probenbibliothek mit immer gleichem Füllgrad eingefüllt. Die Messungen wurden ohne externe Kalibrierung mit dem Fundamentalparametersatz durchgeführt. Die Messzeit betrug 60 s, dabei wurde jede Probe an zwei Orten energiedispersiv gemessen. Falls signifikante

Abweichungen zwischen den beiden einzelnen Messungen vorlagen, wurde jede Probe an mindestens drei Orten vermessen.

3.4.3 Physisorptionsmessungen (BET)

Die Physisorptionsmessungen wurden an einem *Sorptomatic 1990* der Firma *Fision Instruments* durchgeführt. Vor jeder Messung wurde eine leere Bürette 20 min bei 200 °C im Vakuum am Gerät ausgeheizt und anschließend mit geschlossenem Hahn abgewogen. Die Bürette wurde danach mit der zu untersuchenden Probe befüllt. Die Probe wurde in der Bürette im Vakuum zwei Stunden bei 200 °C ausgeheizt, die Aufheizrate betrug dabei 5 °C/min. Nach Abkühlen auf RT wurde die Bürette erneut abgewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen wurde die Masse der Probe berechnet. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode (Brunauer, Emmett, Teller).^[337]

4. Zusammenfassung

Zu Beginn der Arbeit standen zur Entwicklung neuartiger Katalysatoren für die Rußoxidation in der Abgasnachbehandlung von Fahrzeugen insgesamt 16 Elemente zur Verfügung, welche von dem Projektpartner *Treibacher Industrie AG* vorgegeben wurden (Al, Si, Fe, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, W und Bi). Die Elementauswahl wurde im weiteren Verlauf (ab der dritten Katalysatorgeneration) um Na, Mg, K, Ca, Ti, Sr und Ba erweitert. Um Konflikte mit Patenten zu umgehen, mussten die vom Projektpartner vorgegebenen Grenzen der Materialzusammensetzungen eingehalten werden. Die geplante HT-Synthese sollte dabei mittels Pipettierroboter über eine Sol-Gel-Methode erfolgen, bei welcher flüssige Metallvorstufenlösungen eingesetzt werden mussten. Um dies realisieren zu können, musste eine geeignete Sol-Gel-Route gewählt werden, über die alle zur Verfügung stehenden Elemente zugänglich waren. Bereits bekannte Synthesemethoden konnten aus diversen Gründen nicht auf das vorliegende Problem angewendet werden. Die wässrige Pechini-Route nach Kakihana *et al.*^[306] stellte hierbei eine geeignete Alternative dar, welche für die automatisierte Anwendung jedoch modifiziert werden musste. Das beschriebene molare Verhältnis von Wasser, EG und CA wurde übernommen und die Kationenkonzentration um das Zehnfache erhöht. Aufgrund der geringen Löslichkeit einiger Präkursoren im gewählten Lösemittel wurden alle Lösungen mit konz. HNO_3 versetzt. Die Kalzinier Temperatur von 400 °C (*lt*) wurde ebenfalls vorgegeben, ab der dritten Katalysatorgeneration wurden alle Materialien zusätzlich auch bei 800 °C (*ht*) kalziniert.

In der ersten Katalysatorgeneration wurden zum einen die oxidischen Basismaterialien $\text{Fe}_a\text{Zr}_b\text{O}_x$, (mit $a/b = 1/0, 2/1, 1/1, 1/2$ und $0/1$) mit den restlichen 14 Elementen dotiert. Die Dotiergrade betrugen dabei 3 mol% und 10 mol%. Zum anderen wurden binäre Proben der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_{50}\text{B}_{50}\text{O}_x$, wobei A und B jeweils einem der 16 Elemente entsprachen, synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Unter den zwölf aktivsten Materialien befanden sich überwiegend Mo- und Sb-haltige $\text{A}_{50}\text{B}_{50}\text{O}_x$ -Proben. Als einziges Mo- und Sb-freies Material lag $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ auf dem zwölften Platz in der Rangordnung der aktivsten Materialien. Nach den Stabilitätsmessungen standen v. a. die Mo-haltigen Proben aufgrund von sehr hohen Massenverlusten während den Aktivitätsmessungen im Verdacht, eine flüchtige Komponente zu enthalten und wurden als ungeeignet für einen kommerziellen Einsatz eingestuft. Die Untersuchung der beiden Systeme Mo-Sb-O und Mo-Si-O ergab, dass diese hohe Massenabnahme mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Sublimation von MoO_3 verursacht wird.

In der zweiten Katalysatorgeneration wurden in Ansprache mit dem Projektpartner Composition Spreads der vier oxidischen Systeme Al-Sb-O, Bi-Sb-O, Si-Sb-O und Bi-Ce-O untersucht. Die molare Zusammensetzung wurde dabei in 5 mol%-Schritten variiert, um das optimale molare Verhältnis für die katalytische Rußoxidation zu finden. Die beiden

Sb-haltigen Composition Spreads mit Al und Si zeigten v. a. bei höheren Sb-Gehalten sehr hohe Massenverluste auf, was auf die Sublimation von Sb_2O_3 zurückzuführen ist. Während sich im Si-Sb-O-System diese Massenabnahme über den gesamten Zusammensetzungsbereich hinzog, konnte der erhöhte Massenverlust im Al-Sb-O-System erst ab einem Sb-Anteil von ca. 50 mol% beobachtet werden. In beiden Systemen befanden sich die aktivsten Zusammensetzungen im Sb-armen Bereich. Im System Bi-Sb-O lagen die aktivsten Materialien dagegen bei Sb-reichen Zusammensetzungen, mit steigendem Bi-Anteil sank die Aktivität stark ab. Das gesamte System Si-Sb-O wurde als instabil eingestuft und für weitere Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt. Bi-Sb-O wurde ebenfalls nicht weiter untersucht, weil die aktivsten Materialien einen sehr hohen Sb-Anteil enthielten und somit die Gefahr einer Sublimation von Sb_2O_3 bestand. Das vierte System Bi-Ce-O war im gesamten Zusammensetzungsbereich thermisch stabil und die aktivsten Verbindungen lagen im äquimolaren Bi-Ce-Bereich. Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität und der thermischen Stabilität in bestimmten Zusammensetzungsbereichen wurden die beiden Systeme Al-Sb-O und Bi-Ce-O für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Für die dritte Katalysatorgeneration wurden deshalb auf der Basis dieser Ergebnisse die beiden dotierten ternären Systeme $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ synthetisiert. Das Dotierelement M entsprach dabei jeweils einem der 21 übrigen, zur Verfügung stehenden Elemente. Im ternären System $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ konnte nach der Kalzinierung bei 400 °C nur mit M = Si, K und Ba eine Steigerung der Aktivität um maximal 10 °C erreicht werden, bei den restlichen Dotierelementen ging diese stark zurück. Nach der Kalzinierung bei 800 °C konnte keine Probe katalytische Aktivität aufweisen, was mit der Bildung der inaktiven AlSbO_4 -Phase während der Kalzinierung erklärt werden kann. Aufgrund der Bildung dieser inaktiven Phase wurde auch dieses System für weitere Optimierungen nicht mehr in Betracht gezogen. Im zweiten ternären System $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ konnte nach Kalzinierung bei 400 °C nur mit K-Dotierung der T_{50} -Wert von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$, welcher im binären Composition Spread bei ca. 555 °C lag, um 40 °C herabgesenkt werden. Die restlichen 20 Dotierelemente hatten keinen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität. Wie bereits im undotierten System konnte in allen 21 Fällen eine Bi^{3+} -dotierte CeO_2 -Phase mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ mittels XRD nachgewiesen werden, welche bei den meisten Proben als einzige kristalline Phase vorlag. In einigen Fällen konnte zusätzlich die Bildung der kristallinen Nebenphase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ beobachtet werden. Die Kalzinierung bei 800 °C hatte bei vielen Materialien einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität, jedoch ohne Verbesserung im Vergleich zum Ausgangssystem $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$. Im Fall von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ verschlechterte sich der T_{50} -Wert von 515 °C auf 535 °C, was jedoch im Vergleich zum Ausgangsmaterial signifikant besser war. Aus diesem Grund wurde das System Bi-Ce-K-O in der vierten Katalysatorgeneration einem ternären Composition Spread unterzogen.

Die Zusammensetzung wurde in 10 mol%-Schritten bis zu einem K-Maximalgehalt von 40 mol% variiert. Mit beiden Kalziniertemperaturen konnte bei einer Großzahl der synthetisierten Proben eine Steigerung der katalytischen Aktivität beobachtet werden, wobei Bi-freie Proben zu den aktivsten zählten. Zudem ist in allen Bi-haltigen Proben, welche bei 800 °C kalziniert wurden, die Bildung einer unbekannten Phase zu beobachten. Diese konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht identifiziert werden, die vorliegenden Daten weisen jedoch stark darauf hin, dass diese ebenfalls Bi, Ce und K enthält. Bei den Bi-freien Proben ist CeO_2 die aktive Phase und KHCO_3 fungiert als Promotor, d.h. hier bildet sich kein Ce-K-Mischoxid. Mit Bi kann eine Vergrößerung der CeO_2 -Elementarzelle beobachtet werden, es konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden, ob diese durch Dotierung mit Bi^{3+} , K^+ oder der Kombination aus beiden verursacht wird. Im Bi-armen Bereich gibt es jedoch Hinweise darauf, dass sich ein katalytisch aktives ternäres Mischoxid bildet. Bei einem Bi/Ce/K-Verhältnis von 10/70/20 entsteht neben der unbekannten Phase nur dotiertes CeO_2 . Änderungen des Bi/K-Verhältnisses bei hohen Ce-Anteilen sowie steigende Bi/Ce-Verhältnisse führen zur Ausbildung von Bi- bzw. K-Nebenphasen. Die geringsten Aktivitäten des Bi-Ce-K-O-Systems befinden sich im Bi-reichen Bereich, in welchem sich $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ in relativ hohen Anteilen ausbilden.

Die Elementkombination dieses Systems aus Bi, Ce und K war bis dato weder in der Fach- noch in der Patentliteratur beschrieben. Andere Bi-Ce- und Ce-K-haltige Systeme waren jedoch bereits bekannt. Für eine erfolgreiche Patentanmeldung musste das Bi-Ce-K-O-System mit den literaturbekannten Materialien, welche dem Stand der Technik entsprachen, in den Punkten Aktivität und/oder Stabilität verglichen werden. Hierzu musste einerseits der positive Beitrag von K im Vergleich zu anderen Bi-Ce-Systemen und andererseits der von Bi im Vergleich zu Ce-K-Systemen untersucht und nachgewiesen werden. In unterschiedlichen Aktivitätstests zeigte $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ im Vergleich zu den beiden Referenzmaterialien $\text{Ce}_{50}\text{Bi}_{10}\text{Pr}_{40}\text{O}_x$ und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$, welche in verschiedenen Patentschriften beschrieben wurden, zum einen eine höhere katalytische Aktivität und zum anderen eine höhere Resistenz gegenüber Vergiftungsgasen. Im Vergleich mit den Bi-freien Proben aus der Fach- und Patentliteratur ist die katalytische Aktivität der Bi-Ce-K-O-Materialien oft geringer. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die hohe katalytische Aktivität der Referenzmaterialien auf KNO_3 zurückgeführt werden kann. Aufgrund der geringen Schmelztemperatur von ca. 330 °C verbessert sich der Kontakt zwischen Probe und Ruß, so dass der Abbrand beschleunigt wird. Zudem zersetzt sich KNO_3 bei Temperaturen über 400 °C, wobei sich NO_2 bildet und die Rußoxidation weiter steigert. Diese Zersetzung ist allerdings irreversibel und bei höheren Kalziniertemperaturen kann diese hohe Aktivität nicht beobachtet werden. In den Bi-Ce-K-O-Proben konnte kein KNO_3 nachgewiesen werden. Einige ausgewählte Proben und die Referenzmaterialien wurden einer hydrothermalen Alterung unterzogen. Die Referenzmaterialien wiesen nach der hydrothermalen Alterung keine Aktivität mehr auf, was

durch die Löslichkeit der K-Komponenten (KNO_3 , K_2CO_3 oder KHCO_3) in Wasser erklärt werden kann. Trotz des Verlustes an katalytischer Aktivität aller Bi-Ce-K-O-Proben konnte dennoch in einigen Fällen eine gewisse Restaktivität beobachtet werden. Diese weist ebenfalls darauf hin, dass bei Anwesenheit von Bi ein geringer K-Anteil in das Kristallgitter des Bi-Ce-Mischoxids eingebaut wurde. Im Vergleich zu den Bi-freien Referenzmaterialien konnte gezeigt werden, dass Bi einen positiven Effekt hinsichtlich der Stabilität des Systems mit sich bringt.

Nach den erfolgreichen Vergleichstests der Bi-Ce-K-O-Materialien mit literaturbekannten Referenzen wurde versucht, $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ über eine Alternativsyntheseroute herzustellen. Die dazu gewählte Methode war eine zweistufige Synthese, in welcher im ersten Schritt das Trägermaterial über eine Fällungsreaktion hergestellt wurde. Im zweiten Schritt wurden die Trägermaterialien getrocknet, z. T. vorkalziniert und mit den fehlenden Komponenten imprägniert. Die Kalziniertemperatur lag bei 800 °C. Die beiden aktivsten Materialien hatten jeweils eine Bi-Komponente als Träger, welche mit Ce- und K-Nitrat imprägniert wurden. Die T_{50} -Werte von ca. 555 °C sind zwar relativ hoch, jedoch nur 20 °C höher im Vergleich zu $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ (gleiche molare Zusammensetzung und ebenfalls bei 800 °C kalziniert). Anhand der Diffraktogramme wurde deutlich, dass sich bei der Alternativsynthese im Vergleich zur Pechini-Route z. T. neue Phasen ausbildeten. Somit konnte das über die Sol-Gel-Methode synthetisierte $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ mittels Fällung und Imprägnierung bezüglich der Aktivität und der Phasenzusammensetzung im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden. Ein derart geringer Unterschied bezüglich der katalytischen Aktivität kann für den ersten Ansatz einer Alternativsynthese als Erfolg gewertet werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Alternativsynthese der Bi-Ce-K-O-Proben über Fällung und Imprägnierung prinzipiell möglich ist. Um die Ergebnisse der HT-Synthesen hinsichtlich Aktivität und Phasenzusammensetzung reproduzieren zu können, muss die Alternativsynthese jedoch noch optimiert werden.

5. Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat sich das ternäre oxidische System Bi-Ce-K-O als besonders katalytisch aktiv und gleichzeitig stabil gegenüber Vergiftungsgasen sowie hydrothormaler Alterung herausgestellt. Auf der Basis dieser Ergebnisse sind weitere Untersuchungen einerseits für das Verständnis und andererseits für eine mögliche Kommerzialisierung dieses Katalysatorsystems unumgänglich. Für eine potenzielle kommerzielle Nutzung bedarf die in Kapitel 2.2.7 „*Alternativsynthesen von $Bi_{45}Ce_{45}K_{10}O_x$* “ beschriebene zweistufige Synthesemethode weiterer Optimierungsschritte. Bei den Alternativsynthesen des Aktivmaterials erwies sich nur der gefällte Bi-Träger, welcher mit Ce- und K-Nitrat imprägniert wurde, als besonders aktiv. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch CeO_2 oder das Bi-Ce-Mischoxid geeignete Trägermaterialien darstellen könnten. Hierfür müssten jedoch die Syntheseparameter bei der Fällung des Trägermaterials optimiert werden. Dabei sind die zu variierenden Parameter die Art der eingesetzten Bi- bzw. Ce-Vorstufen, die Konzentration, das verwendete Fällungsmittel und der pH-Wert bei der Fällungsreaktion. Des Weiteren müssten die Kalzinierungsbedingungen angepasst werden, mit dem Ziel, eine möglichst hohe Oberfläche zu schaffen. Die Imprägnierung des Trägers mit Bi-, Ce- bzw. K-Vorstufen muss im zweiten Schritt ebenfalls angepasst werden. Die zu variierenden Parameter sind in diesem Fall die gleichen wie bei der Synthese des Trägers (Präkursoren, Konzentrationen und pH-Wert). Falls das Trägermaterial mit zwei unterschiedlichen Komponenten imprägniert werden muss, sollte der Einfluss der Reihenfolge untersucht werden. Die einstufige Imprägnierung mit beiden Komponenten sollte mit einer zweistufigen verglichen werden, wobei das Trägermaterial im ersten Schritt mit einer Komponente imprägniert wird und nach Trocknung und eventueller Vorkalzinierung eine Imprägnierung mit dem noch fehlenden Präkursor folgt. Zu den Optimierungen im chemischen Bereich sind noch die verfahrenstechnischen Bedingungen an die Synthese anzupassen. Sollte die Synthese des Aktivmaterials erfolgreich verlaufen, muss dieses auf einen Rußpartikelfilter aufgebracht werden, was wiederum viele einzelne Optimierungen erfordert, und unter realeren Messbedingungen getestet werden.

Bezüglich der katalytischen Aktivität und der Stabilität stehen in diesem System noch einige Fragen offen. Um zu verstehen, warum dieses ternäre System einerseits diese hohe Aktivität bezüglich der Rußoxidation und andererseits eine vergleichsweise hohe Stabilität aufweist, sind weiterführende Analysen und Charakterisierungen notwendig. In Verlauf dieser Arbeit konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, welche Rolle K während der Rußoxidation einnimmt und in welcher Form dieses vorliegt. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass das Bi-Ce-Mischoxid $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}$ die katalytisch aktive Phase darstellt. Es muss geklärt werden, in welcher Form K in diesen Katalysatoren vorliegt. Es wäre denkbar, dass K^+ in das Gitter des Mischoxids eingebaut wird, somit die Aktivität

steigert und gleichzeitig gegen das Auswaschen während der hydrothermalen Alterung stabilisiert wird. In diesem Fall muss die Löslichkeitsgrenze von K^+ in $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}$ ermittelt werden, um die Bildung von wasserlöslichen Verbindungen durch überschüssiges K zu vermeiden. Durch die Bildung von zahlreichen Nebenphasen mit unterschiedlichen Anteilen im ternären Composition Spread, muss ermittelt werden, ob und welche Einflüsse diese untereinander und auf den Rußabbrand ausüben. Aufgrund der hochdiversen Phasenzusammensetzungen und z. T. gleichbleibenden Aktivitäten sind Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Phasen nicht auszuschließen. Die vorliegenden Nebenphasen könnten dabei entweder selbst aktiv sein, eine Stabilisierung auf die aktive Phase ausüben oder als Promotor fungieren. Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Phasenzusammensetzung ist ein weiterer wichtiger Punkt, der untersucht werden sollte, um die Effektivität dieses Systems zu erhöhen. Wenn diese Nebenphasen keinen Einfluss haben sollten, wäre der nächste Schritt, die Aktivkomponente phasenrein herzustellen. Hierzu müssten die optimalen molaren Verhältnisse von Bi, Ce und K und der maximale Dotiergrad in $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}$ ermittelt werden, um Ausbildungen von nicht aktiven Komponenten zu unterdrücken. Eine weitere Frage, welche sich im Verlauf der Arbeit gestellt hat und nicht geklärt werden konnte, ist die Ausbildung der nicht identifizierten Phase und deren Einfluss auf die Aktivität und die Stabilität. Aufgrund der Tatsache, dass sich diese Phase nur ausbildet, wenn das entsprechende Material alle drei Komponenten enthält, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um ein ternäres Mischoxid bzw. allgemein um eine Mischphase handelt. Die Identifizierung dieser Verbindung könnte für eine Interpretation der Daten und das Verständnis der Eigenschaften von großer Bedeutung sein.

6. Literaturverzeichnis

- [1.] D. Caro, B. Rugani, F. M. Pulselli, E. Benetto, *Science of the Total Environment* **2015**, 508 67-75.
- [2.] A. Ahmad, S. M. Nizami, *Journal of Forestry Research* **2015**, 26 57-64.
- [3.] T. Kuramochi, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, 43 1320-1332.
- [4.] S. M. Rahman, G. A. Kirkman, *Energy Economics* **2015**, 47 129-141.
- [5.] M. R. Mosquera-Losada, A. Rigueiro-Rodriguez, N. Ferreira-Dominguez, *Journal of Environmental Management* **2015**, 150 28-38.
- [6.] K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, *Science of the Total Environment* **2010**, 408 3976-3989.
- [7.] unfcc.int, *Aufgerufen am 22.04. 2015*.
- [8.] www.bmud.bund.de, *Aufgerufen am 22.04. 2015*.
- [9.] S. F. Tie, C. W. Tan, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2013**, 20 82-102.
- [10.] P. Nejat, F. Jomehzadeh, M. M. Taheri, M. Gohari, M. Z. Abd.Majid, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 43 843-862.
- [11.] M. Mofijur, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, S. M. Ashrafur Rahman, H. M. Mahmudul, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 46 51-61.
- [12.] R. Luthander, J. Widen, D. Nilsson, J. Palm, *Applied Energy* **2015**, 142 80-94.
- [13.] A. Kumar, P. Baredar, U. Qureshi, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, 42 1428-1436.
- [14.] G. Shrimali, M. Lynes, J. Indvik, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, 43 796-806.
- [15.] B. V. Mathiesen, H. Lund, D. Conolly, H. Wenzel, P. A. Ostergaard, B. Möller, S. Nielsen, I. Ridjan, P. Karnoe, K. Sperling, F. K. Hvelplund, *Applied Energy* **2015**, 145 139-154.
- [16.] K. S. Dai, A. Bergot, C. Liang, W. N. Xiang, Z. H. Huang, *Renewable Energy* **2015**, 75 911-921.
- [17.] M. M. de Barros, A. Szklo, *Renewable Energy* **2015**, 77 20-31.
- [18.] K. Ullah, M. Ahmad, Sofia, V. K. Sharma, P. M. Lu, A. Harvey, M. Zafar, S. Sultana, *Fuel* **2015**, 143 414-423.
- [19.] S. Verhelst, *Proceedings of the Ieee* **2014**, 102 1399-1403.

- [20.] A. Lopez-Arquillos, J. C. Rubio-Romero, M. Suarez-Cebador, M. D. C. Pardo-Ferreira, *International Journal of Industrial Ergonomics* **2015**, 47 53-60.
- [21.] F. Martel, S. Kelouwani, Y. Dube, K. Agbossou, *Journal of Power Sources* **2015**, 274 367-381.
- [22.] A. Guldhe, B. Singh, T. Mutanda, K. Perrnau, F. Bux, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, 41 1447-1464.
- [23.] Y. B. He, W. Zhou, G. D. Qian, B. L. Chen, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43 5657-5678.
- [24.] G. T. Kalghatgi, *International Journal of Engine Research* **2014**, 15 383-398.
- [25.] www.bundesregierung.de, Aufgerufen am 03.03. **2015**.
- [26.] www.kba.de, Aufgerufen am 03.03. **2015**.
- [27.] U. G. Alkemade, B. Schumann, *Solid State Ionics* **2006**, 177 2291-2296.
- [28.] P. Brijesh, S. Sreedhara, *International Journal of Automotive Technology* **2013**, 14 195-206.
- [29.] W. Winiwarter, Z. Klimont, *Current Opinion in Environmental Sustainability* **2011**, 3 438-445.
- [30.] W. P. Shan, F. D. Liu, Y. B. Yu, H. He, *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, 35 1251-1259.
- [31.] V. P. Aneja, P. A. Roelle, G. C. Murray, J. Southerland, J. W. Erisman, D. Fowler, W. A. H. Asman, N. Patni, *Atmospheric Environment* **2001**, 35 1903-1911.
- [32.] J. Cai, R. J. Chen, W. B. Wang, X. H. Xu, S. D. Ha, H. D. Kan, *Environmental Research* **2015**, 136 21-26.
- [33.] A. Ghorbani, H. R. Rahimpour, Y. Ghasemi, S. Zoughi, M. R. Rahimpour, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2014**, 35 73-100.
- [34.] X. X. Kou, M. G. Zhang, Z. Peng, Y. H. Wang, *Advances in Atmospheric Sciences* **2015**, 32 287-300.
- [35.] M. Shahbaz, S. A. Solarin, R. Sbia, S. Bibi, *Ecological Indicators* **2015**, 50 215-224.
- [36.] M. Lehtveer, F. Hedenus, *Journal of Risk Research* **2015**, 18 273-290.
- [37.] M. P. Sierra-Vargas, L. M. Teran, *Respirology* **2012**, 17 1031-1038.
- [38.] T. W. Hesterberg, C. M. Long, W. B. Bunn, C. A. Lapin, R. O. McClellan, P. A. Valberg, *Inhalation Toxicology* **2012**, 24 1-45.
- [39.] R. O. McClellan, T. W. Hesterberg, J. C. Wall, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2012**, 63 225-258.

- [40.] P. Granger, V. I. Parvulescu, *Chemical Reviews* **2011**, *111* 3155-3207.
- [41.] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Fuel Processing Technology* **1996**, *47* 1-69.
- [42.] <http://eur-lex.europa.eu>, *Aufgerufen am 25.03.2015* **2015**.
- [43.] <http://www.epa.gov/>, *Aufgerufen am 25.03.2015* **2015**.
- [44.] T. Johnson, *Platinum Metals Review* **2008**, *52* 23-37.
- [45.] J. H. Wang, H. Chen, Z. C. Hu, M. F. Yao, Y. D. Li, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2015**, *57* 79-144.
- [46.] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis A-General* **2001**, *221* 443-457.
- [47.] F. Schüth, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40* 92-103.
- [48.] United Nations Environment Programme, *Global Chemicals Outlook - Towards Sound Management of Chemicals* **2013**.
- [49.] K. Kugler, M. Luhn, J. A. Schramm, K. Rahimi, M. Wessling, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* 3768-3782.
- [50.] H. F. A. Topsoe, A. Nielsen, *Catalysis Today* **2006**, *111* 19-21.
- [51.] M. Moser, A. P. Amrute, J. Perez-Ramirez, *Applied Catalysis B-Environmental* **2015**, *162* 602-609.
- [52.] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim **2008**.
- [53.] V. Wolf, *Diplomarbeit, Universität des Saarlandes* **2012**.
- [54.] F. Schüth, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77* 1399-1416.
- [55.] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Journal of Catalysis* **2003**, *216* 23-31.
- [56.] J. Hagen, *Technische Katalyse: Eine Einführung*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim **1996**.
- [57.] A. F. P. Biajoli, C. S. Schwalm, J. Limberger, T. S. Claudino, A. L. Monteiro, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2014**, *25* 2186-2214.
- [58.] M. J. Mphahlele, M. M. Maluleka, *Molecules* **2014**, *19* 17435-17463.
- [59.] T. O. Ronson, R. J. K. Taylor, I. J. S. Fairlamb, *Tetrahedron* **2015**, *71* 989-1009.
- [60.] C. F. Lee, Y. C. Liu, S. S. Badsara, *Chemistry-An Asian Journal* **2014**, *9* 706-722.
- [61.] J. W. Han, T. Hayashi, *Tetrahedron-Asymmetry* **2014**, *25* 479-484.
- [62.] P. Crochet, V. Cadierno, *Dalton Transactions* **2014**, *43* 12447-12462.

- [63.] R. Garcia-Alvarez, J. Francos, E. Tomas-Mendivil, P. Crochet, V. Cadierno, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 771 93-104.
- [64.] A. K. Singh, D. S. Pandey, Q. Xu, P. Braunstein, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, 270 31-56.
- [65.] R. I. Khusnutdinov, A. R. Bayguzina, U. M. Dzhemilev, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 768 75-114.
- [66.] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg* **2010**.
- [67.] J. Cejka, A. Corma, S. I. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim* **2010**.
- [68.] K. Kugler, M. Luhn, J. A. Schramm, K. Rahimi, M. Wessling, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 3768-3782.
- [69.] K. Kugler, M. Luhn, J. A. Schramm, K. Rahimi, M. Wessling, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 3768-3782.
- [70.] K. Kugler, M. Luhn, J. A. Schramm, K. Rahimi, M. Wessling, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 3768-3782.
- [71.] N. Cherkasov, A. O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2015**, 90 24-33.
- [72.] H. F. A. Topsoe, A. Nielsen, *Catalysis Today* **2006**, 111 19-21.
- [73.] R. Horn, R. Schlogl, *Catalysis Letters* **2015**, 145 23-39.
- [74.] J. Gomez-Diaz, N. Lopez, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 5667-5674.
- [75.] V. A. Kondratenko, G. Weinberg, M. M. Pohl, D. S. Su, *Applied Catalysis A-General* **2010**, 381 66-73.
- [76.] V. A. Kondratenko, *Applied Catalysis A-General* **2010**, 381 74-82.
- [77.] M. Moser, A. P. Amrute, J. Perez-Ramirez, *Applied Catalysis B-Environmental* **2015**, 162 602-609.
- [78.] D. Casas-Orozco, E. Alarcon, A. L. Villa, *Fuel* **2015**, 149 130-137.
- [79.] C. H. Chiu, H. C. Hsi, H. P. Lin, *Catalysis Today* **2015**, 245 2-9.
- [80.] L. L. Wang, H. Q. Guo, X. P. Chen, Y. Y. Huang, P. P. Zhang, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2015**, 114 639-660.
- [81.] M. S. Tiwari, G. D. Yadav, *Chemical Engineering Journal* **2015**, 266 64-73.
- [82.] M. Zabihi, F. Khorasheh, J. Shayegan, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2015**, 114 611-628.

- [83.] M. Zabihi, J. Shayegan, M. Fahimirad, F. Khorasheh, *Journal of Porous Materials* **2015**, 22 101-118.
- [84.] Y. Jamal, A. Rabie, B. O. Boulanger, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2015**, 114 63-74.
- [85.] N. Mizuno, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim **2009**.
- [86.] M. Ruitenbeek, A. J. van Dillen, F. M. F. de Groot, I. E. Wachs, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Topics in Catalysis* **2000**, 10 241-254.
- [87.] P. Broqvist, I. Panas, H. Persson, *Journal of Catalysis* **2002**, 210 198-206.
- [88.] K. Alexopoulos, M. Anilkumar, M. F. Reyniers, H. Poelman, S. Cristol, V. Balcaen, P. M. Heynderickx, D. Poelman, G. B. Marin, *Applied Catalysis B-Environmental* **2010**, 97 381-388.
- [89.] M. Bowker, A. F. Carley, M. House, *Catalysis Letters* **2008**, 120 34-39.
- [90.] M. Bowker, R. Holroyd, M. House, R. Bracey, C. Bamroongwongdee, M. Shannon, A. Carley, *Topics in Catalysis* **2008**, 48 158-165.
- [91.] R. D. Reitz, G. Duraisamy, *Progress in Energy and Combustion Science* **2015**, 46 12-71.
- [92.] T. Javed, E. F. Nasir, E. T. Es-sebbar, A. Farooq, *Fuel* **2015**, 140 201-208.
- [93.] P. L. Perez, A. L. Boehman, *Energy & Fuels* **2012**, 26 6106-6117.
- [94.] www.aral.de, Aufgerufen am 03.04. **2015**.
- [95.] www.total.de, Aufgerufen am 03.04. **2015**.
- [96.] www.exxonmobil.com, Aufgerufen am 03.04. **2015**.
- [97.] T. J. Bruno, E. Baibourine, *Energy & Fuels* **2010**, 24 5508-5513.
- [98.] B. C. Windom, T. M. Lovestead, T. J. Bruno, *Energy & Fuels* **2010**, 24 3275-3284.
- [99.] S. H. Cho, J. Richmond-Bryant, J. Thornburg, J. Portzer, R. Vanderpool, K. Cavender, J. Rice, *Atmospheric Environment* **2011**, 45 5005-5015.
- [100.] S. H. Cho, J. Richmond-Bryant, J. Thornburg, J. Portzer, R. Vanderpool, K. Cavender, J. Rice, *Atmospheric Environment* **2012**, 60 680-681.
- [101.] W.-Q. Han, C. D. Yao, *Fuel* **2015**, 150 29-40.
- [102.] J. Y. Xin, D. X. Yan, O. Ayodele, Z. Zhang, X. M. Lu, S. J. Zhang, *Green Chemistry* **2015**, 17 1065-1070.
- [103.] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, *Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE (Methyl-tertiär-butylether) als Kraftstoffzusatz* **2002**.

- [104.] S. Roy, M. S. Hegde, G. Madras, *Applied Energy* **2009**, 86 2283-2297.
- [105.] S. Fernando, C. Hall, S. Jha, *Energy & Fuels* **2006**, 20 376-382.
- [106.] S. K. Hoekman, C. Robbins, *Fuel Processing Technology* **2012**, 96 237-249.
- [107.] G. Beulertz, M. Votsmeier, R. Moos, *Applied Catalysis B-Environmental* **2015**, 165 369-377.
- [108.] J. Riegel, H. Neumann, H. M. Wiedenmann, *Solid State Ionics* **2002**, 152 783-800.
- [109.] E. Ivers-Tiffée, K. H. Hardtl, W. Menesklou, J. Riegel, *Electrochimica Acta* **2001**, 47 807-814.
- [110.] M. V. Twigg, *Catalysis Today* **2006**, 117 407-418.
- [111.] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catalysis Today* **2003**, 77 419-449.
- [112.] J. Adler, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2005**, 2 429-439.
- [113.] www.hoyer-energie.de, Aufgerufen am 03.04. **2015**.
- [114.] K. Reif, *Dieselmotor-Management: Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung*, Springer Vieweg Verlag, Wiesbaden **2012**.
- [115.] C. Jentsch, *Angewandte Chemie für Ingenieure*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim/Wien/ Zürich **1990**.
- [116.] T. Gerthsen, *Chemie für den Maschinenbau 2: Organische Chemie für Kraft- und Schmierstoffe, Polymerchemie für Polymerwerkstoffe*, Universitätsverlag Karlsruhe **2008**.
- [117.] M. Khosravi, C. Sola, A. Abedi, R. E. Hayes, W. S. Epling, M. Votsmeier, *Applied Catalysis B-Environmental* **2014**, 147 264-274.
- [118.] www.volkswagen.de, Aufgerufen am 03.04. **2015**.
- [119.] www.mercedes-benz.de, Aufgerufen am 03.04. **2015**.
- [120.] P. Talebizadeh, M. Babaie, R. Brown, H. Rahimzadeh, Z. Ristovski, M. Arai, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2014**, 40 886-901.
- [121.] E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, *Journal of Catalysis* **2007**, 245 1-10.
- [122.] I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Chemical Engineering Science* **2001**, 56 1229-1237.
- [123.] B. Roduit, A. Wokaun, A. Baiker, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, 37 4577-4590.
- [124.] J. A. Dumesic, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, Y. Chen, T. Slabicki, *Journal of Catalysis* **1996**, 163 409-417.

- [125.] L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalysis Today* **1998**, *45* 85-92.
- [126.] L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca, P. Forzatti, *Catalysis Today* **1998**, *42* 101-116.
- [127.] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, *Aiche Journal* **2006**, *52* 3222-3233.
- [128.] H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell, R. J. Blint, *Applied Catalysis B-Environmental* **2006**, *64* 180-188.
- [129.] H. Sjövall, E. Fridell, R. J. Blint, L. Olsson, *Topics in Catalysis* **2007**, *42-43* 113-117.
- [130.] J. H. Park, H. J. Park, J. H. Baik, I. S. Nam, C. H. Shin, J. H. Lee, B. K. Cho, S. H. Oh, *Journal of Catalysis* **2006**, *240* 47-57.
- [131.] S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, B. Neveu, *Journal of Catalysis* **1999**, *183* 267-280.
- [132.] J. A. Sullivan, J. Cunningham, M. A. Morris, K. Keneavey, *Applied Catalysis B-Environmental* **1995**, *7* 137-151.
- [133.] K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, R. L. Keiski, *Catalysis Today* **2005**, *100* 217-222.
- [134.] A. Pant, S. J. Schmieg, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* 5490-5498.
- [135.] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, *Topics in Catalysis* **2009**, *52* 1837-1841.
- [136.] P. S. Metkar, V. Balakotaiah, M. P. Harold, *Catalysis Today* **2012**, *184* 115-128.
- [137.] P. S. Metkar, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *Applied Catalysis B-Environmental* **2012**, *111* 67-80.
- [138.] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, *Journal of Catalysis* **2009**, *265* 141-147.
- [139.] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, *Catalysis Letters* **2009**, *130* 525-531.
- [140.] S. Malmberg, M. Votsmeier, J. Gieshoff, N. Soger, L. Mussmann, A. Schuler, A. Drochner, *Topics in Catalysis* **2007**, *42-43* 33-36.
- [141.] H. Sjövall, R. J. Blint, A. Gopinath, L. Olsson, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49* 39-52.
- [142.] G. Liu, P. X. Gao, *Catalysis Science & Technology* **2011**, *1* 552-568.
- [143.] P. Forzatti, I. Nova, L. Castoldi, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **2005**, *19* 309-323.
- [144.] S. Roy, A. Baiker, *Chemical Reviews* **2009**, *109* 4054-4091.

- [145.] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2004**, *46* 163-245.
- [146.] E. Fridell, H. Persson, L. Olsson, B. Westerberg, A. Amberntsson, M. Skoglundh, *Topics in Catalysis* **2001**, *16* 133-137.
- [147.] A. Amberntsson, B. Westerberg, P. Engstrom, E. Fridell, M. Skoglundh, *Catalyst Deactivation 1999* **1999**, *126* 317-324.
- [148.] P. Engstrom, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell, G. Smedler, *Applied Catalysis B-Environmental* **1999**, *22* L241-L248.
- [149.] C. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys, J. A. Lercher, *Catalysis Today* **2002**, *75* 413-419.
- [150.] H. Mahzoul, L. Limousy, J. F. Brillhac, P. Gilot, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2000**, *56* 179-193.
- [151.] G. W. Graham, H. W. Jen, J. R. Theis, R. W. McCabe, *Catalysis Letters* **2004**, *93* 3-6.
- [152.] G. W. Graham, H. W. Jen, W. Chun, H. P. Sun, X. Q. Pan, R. W. McCabe, *Catalysis Letters* **2004**, *93* 129-134.
- [153.] M. Jablonska, A. E. P. Gimeno, A. Wegrzyn, L. Chmielarz, *Acta Geodynamica et Geomaterialia* **2014**, *11* 175-186.
- [154.] C. Görsmann, *Monatshefte fur Chemie* **2005**, *136* 91-105.
- [155.] A. M. Hernandez-Gimenez, D. L. Castello, A. Bueno-Lopez, *Chemical Papers* **2014**, *68* 1154-1168.
- [156.] L. Hensgen, *Dissertation, Universität des Saarlandes* **2011**.
- [157.] L. Hensgen, K. Stowe, *Catalysis Today* **2011**, *159* 100-107.
- [158.] A. Mishra, R. Prasad, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2014**, *56* 57-81.
- [159.] Z. Y. Zhong, K. D. Chen, Y. Ji, Q. J. Yan, *Applied Catalysis A-General* **1997**, *156* 29-41.
- [160.] J. S. Yang, G. D. Lee, B. H. Ahn, S. S. Hong, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1998**, *4* 263-269.
- [161.] N. Russo, S. Furfori, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Applied Catalysis B-Environmental* **2008**, *83* 85-95.
- [162.] Z. Q. Li, M. Meng, F. F. Dai, T. D. Hu, Y. N. Xie, J. Zhang, *Fuel* **2012**, *93* 606-610.
- [163.] Z. Q. Li, M. Meng, Y. Q. Zha, F. F. Dai, T. D. Hu, Y. N. Xie, J. Zhang, *Applied Catalysis B-Environmental* **2012**, *121* 65-74.
- [164.] Z. Q. Li, M. Meng, Q. A. Li, Y. N. Xie, T. D. Hu, J. Zhang, *Chemical Engineering Journal* **2010**, *164* 98-105.

- [165.] G. Pecchi, B. Cabrera, A. Buljan, E. J. Delgado, A. L. Gordon, R. Jimenez, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 551 255-261.
- [166.] M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chemical Reviews* **2001**, 101 1981-2017.
- [167.] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, G. Bergeret, *Catalysis Communications* **2007**, 8 2257-2262.
- [168.] M. Dhakad, S. S. Rayalu, R. Kumar, P. Doggali, S. Bakardjieva, J. Subrt, T. Mitsunashi, H. Haneda, N. Labhsetwar, *Catalysis Letters* **2008**, 121 137-143.
- [169.] R. Jimenez, R. Zamora, G. Pecchi, X. Garcia, A. L. Gordon, *Fuel Processing Technology* **2010**, 91 546-549.
- [170.] B. Zhao, R. Wang, X. X. Yang, *Catalysis Communications* **2009**, 10 1029-1033.
- [171.] P. Doggali, H. Kusaba, S. Rayalu, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, *Topics in Catalysis* **2013**, 56 457-461.
- [172.] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis* **2003**, 217 367-375.
- [173.] D. Fino, N. Russo, E. Cauda, G. Saracco, V. Specchia, *Catalysis Today* **2006**, 114 31-39.
- [174.] X. Guo, M. Meng, F. F. Dai, Q. Li, Z. L. Zhang, Z. Jiang, S. Zhang, Y. Y. Huang, *Applied Catalysis B-Environmental* **2013**, 142 278-289.
- [175.] H. Wang, Z. Zhao, C. M. Xu, A. J. Duan, J. Liu, Y. L. Chi, *Chinese Journal of Catalysis* **2008**, 29 649-654.
- [176.] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Catalysis Today* **2008**, 137 306-311.
- [177.] Z. M. Liu, Z. P. Hao, H. P. Zhang, Y. H. Zhuang, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2002**, 77 800-804.
- [178.] Z. M. Liu, Z. P. Hao, Y. Guo, Y. H. Zhuang, *Journal of Environmental Sciences-China* **2002**, 14 289-295.
- [179.] N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, R. B. Biniwale, R. Kumar, T. Mitsunashi, *Applied Catalysis B-Environmental* **2001**, 33 165-173.
- [180.] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Powder Technology* **2008**, 180 74-78.
- [181.] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis* **2006**, 242 38-47.
- [182.] H. Lin, Y. J. Li, W. F. Shangguan, Z. Huang, *Combustion and Flame* **2009**, 156 2063-2070.
- [183.] M. Zawadzki, W. Staszak, F. E. Lopez-Suarez, M. J. Illan-Gomez, A. Bueno-Lopez, *Applied Catalysis A-General* **2009**, 371 92-98.

- [184.] M. Zawadzki, W. Walerczyk, F. E. Lopez-Suarez, M. J. Illan-Gomez, A. Bueno-Lopez, *Catalysis Communications* **2011**, 12 1238-1241.
- [185.] H. Lin, Z. Huang, W. F. Shangguan, *Chemical Engineering & Technology* **2008**, 31 1433-1437.
- [186.] M. Dhakad, T. Mitshuhashi, S. Rayalu, P. Doggali, S. Bakardjiva, J. Subrt, D. Fino, H. Haneda, N. Labhsetwar, *Catalysis Today* **2008**, 132 188-193.
- [187.] E. Aneggi, D. Wiater, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, *Acs Catalysis* **2014**, 4 172-181.
- [188.] N. Guillen-Hurtado, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, *Applied Catalysis A-General* **2012**, 437 166-172.
- [189.] Q. Shen, M. F. Wu, H. Wang, C. He, Z. P. Hao, W. Wei, Y. H. Sun, *Catalysis Science & Technology* **2015**, 5 1941-1952.
- [190.] S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, *Catalysis Today* **2013**, 216 57-63.
- [191.] I. Atribak, I. Such-Basaniez, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, *Journal of Catalysis* **2007**, 250 75-84.
- [192.] I. Atribak, I. Such-Basaniez, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, *Journal of Catalysis* **2007**, 250 75-84.
- [193.] S. B. Simonsen, S. Dahl, E. Johnson, S. Helveg, *Journal of Catalysis* **2008**, 255 1-5.
- [194.] E. Aneggi, N. J. Divins, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, *Journal of Catalysis* **2014**, 312 191-194.
- [195.] B. Bassou, N. Guilhaume, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, *Energy & Fuels* **2010**, 24 4766-4780.
- [196.] B. Bassou, N. Guilhaume, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, *Energy & Fuels* **2010**, 24 4781-4792.
- [197.] B. Bassou, N. Guilhaume, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, *Energy & Fuels* **2010**, 24 4781-4792.
- [198.] G. Thrimurthulu, K. N. Rao, D. Devaiah, B. M. Reddy, *Research on Chemical Intermediates* **2012**, 38 1847-1855.
- [199.] L. Katta, P. Sudarsanam, G. Thrimurthulu, B. M. Reddy, *Applied Catalysis B-Environmental* **2010**, 101 101-108.
- [200.] B. M. Reddy, P. Bharali, G. Thrimurthulu, P. Saikia, L. Katta, S. E. Park, *Catalysis Letters* **2008**, 123 327-333.
- [201.] I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, *Catalysis Communications* **2008**, 9 250-255.

- [202.] I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, *Catalysis Communications* **2008**, *9* 250-255.
- [203.] R. Flouty, E. bi-Aad, S. Siffert, A. Aboukais, *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, *46* 145-153.
- [204.] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Topics in Catalysis* **2007**, *42-43* 319-322.
- [205.] G. Thrimurthulu, K. N. Rao, D. Devaiah, B. M. Reddy, *Research on Chemical Intermediates* **2012**, *38* 1847-1855.
- [206.] R. Flouty, E. bi-Aad, S. Siffert, A. Aboukais, *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, *46* 145-153.
- [207.] T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, N. Imanaka, *Catalysis Today* **2006**, *117* 187-192.
- [208.] E. E. Miro, F. Ravelli, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *Catalysis Today* **1999**, *53* 631-638.
- [209.] M. L. Pisarello, V. Milt, M. A. Peralta, C. A. Querini, E. E. Miro, *Catalysis Today* **2002**, *75* 465-470.
- [210.] V. G. Milt, C. A. Querini, E. E. Miro, M. A. Ulla, *Journal of Catalysis* **2003**, *220* 424-432.
- [211.] M. A. Peralta, V. G. Milt, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *Journal of Catalysis* **2006**, *242* 118-130.
- [212.] M. A. Peralta, M. S. Gross, M. A. Ulla, C. A. Querini, *Applied Catalysis A-General* **2009**, *367* 59-69.
- [213.] M. A. Peralta, M. S. Gross, B. S. Sanchez, C. A. Querini, *Chemical Engineering Journal* **2009**, *152* 234-241.
- [214.] M. S. Gross, M. A. Ulla, C. A. Querini, *Applied Catalysis A-General* **2009**, *360* 81-88.
- [215.] M. A. Peralta, M. S. Zanuttini, C. A. Querini, *Applied Catalysis B-Environmental* **2011**, *110* 90-98.
- [216.] M. A. Peralta, B. S. Sanchez, M. A. Ulla, C. A. Querini, *Applied Catalysis A-General* **2011**, *393* 184-188.
- [217.] C. A. Neyertz, E. E. Miro, C. A. Querini, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *181* 93-102.
- [218.] C. A. Neyertz, E. D. Banus, E. E. Miro, C. A. Querini, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *248* 394-405.
- [219.] S. C. Fung, C. A. Querini, *Journal of Catalysis* **1992**, *138* 240-254.
- [220.] Y. H. Zhang, X. T. Zou, L. Sui, *Catalysis Communications* **2006**, *7* 855-859.

- [221.] Y. H. Zhang, Y. H. Qin, X. T. Zou, *Catalysis Communications* **2007**, 8 1675-1680.
- [222.] W. J. Shan, L. H. Yang, N. Ma, J. L. Yang, *Chinese Journal of Catalysis* **2012**, 33 970-976.
- [223.] X. D. Wu, D. X. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catalysis Communications* **2007**, 8 1274-1278.
- [224.] H. Shimokawa, Y. Kurihara, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, *Catalysis Today* **2012**, 185 99-103.
- [225.] D. A. Weng, J. Li, X. D. Wu, Z. C. Si, *Journal of Environmental Sciences-China* **2011**, 23 145-150.
- [226.] F. L. He, X. X. Meng, X. Q. Shen, J. Xiang, P. Wang, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, 61 551-557.
- [227.] D. Weng, J. Li, X. D. Wu, F. Lin, *Catalysis Communications* **2008**, 9 1898-1901.
- [228.] D. A. Weng, J. Li, X. D. Wu, Z. C. Si, *Journal of Rare Earths* **2010**, 28 542-546.
- [229.] Z. Jiang, H. R. Zhang, Z. P. Wang, M. X. Chen, W. F. Shangguan, *Nano* **2008**, 3 239-244.
- [230.] J. Liu, Z. Zhao, J. F. Xu, C. M. Xu, A. J. Duan, G. Jiang, H. He, *Chemical Communications* **2011**, 47 11119-11121.
- [231.] K. Tikhomirov, O. Krocher, A. Wokaun, *Catalysis Letters* **2006**, 109 49-53.
- [232.] H. M. Reichenbach, H. M. An, P. J. McGinn, *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, 44 347-354.
- [233.] H. M. An, P. J. McGinn, *Applied Catalysis B-Environmental* **2006**, 62 46-56.
- [234.] G. Moiseev, N. Vatolin, N. Belousova, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 61 289-303.
- [235.] A. S. Prakash, C. Shivakumara, M. S. Hegde, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Materials Research Bulletin* **2007**, 42 707-712.
- [236.] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, H. L. Lukas, S. G. Fries, *Journal of Phase Equilibria* **1995**, 16 223-234.
- [237.] J. W. Medernach, R. L. Snyder, *Journal of the American Ceramic Society* **1978**, 61 494-497.
- [238.] H. A. Harwig, A. G. Gerards, *Journal of Solid State Chemistry* **1978**, 26 265-274.
- [239.] H. A. Harwig, A. G. Gerards, *Thermochimica Acta* **1979**, 28 121-131.
- [240.] N. Cornei, N. Tancrét, F. Abraham, O. Mentre, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45 4886-4888.

- [241.] A. F. Gualtieri, S. Immovilli, M. Prudenziati, *Powder Diffraction* **1997**, *12* 90-92.
- [242.] T. Atou, H. Faqir, M. Kikuchi, H. Chiba, Y. Syono, *Materials Research Bulletin* **1998**, *33* 289-292.
- [243.] S. Iyyapushpam, S. T. Nishanthi, D. Pathinettam Padiyan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015**, *81* 74-78.
- [244.] L. Kumari, J. H. Lin, Y. R. Ma, *Nanotechnology* **2007**, *18* .
- [245.] S. A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, V. G. Orlov, *Powder Diffraction* **2001**, *16* 227-230.
- [246.] H. W. Kim, J. H. Myung, S. H. Shim, *Solid State Communications* **2006**, *137* 196-198.
- [247.] R. Yuvakkumar, Sun Ig Hong, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *144* 281-286.
- [248.] L. Kumari, J. H. Lin, Y. R. Ma, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2007**, *19* .
- [249.] Y. F. Qiu, M. L. Yang, H. B. Fan, Y. Z. Zuo, Y. Y. Shao, Y. J. Xu, X. X. Yang, S. H. Yang, *Materials Letters* **2011**, *65* 780-782.
- [250.] Y. F. Qiu, M. L. Yang, H. B. Fan, Y. Z. Zuo, Y. Y. Shao, Y. J. Xu, X. X. Yang, S. H. Yang, *Crystengcomm* **2011**, *13* 1843-1850.
- [251.] X. L. Chen, W. Eysel, *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, *127* 128-130.
- [252.] G. Gattow, H. Schroder, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **1962**, *318* 176-189.
- [253.] C. E. Mohn, S. Stolen, S. T. Norberg, S. Hull, *Physical Review Letters* **2009**, *102* .
- [254.] C. E. Mohn, S. Stolen, S. T. Norberg, S. Hull, *Physical Review B* **2009**, *80* .
- [255.] S. Hull, *Reports on Progress in Physics* **2004**, *67* 1233-1314.
- [256.] P. Shuk, H. D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* **1996**, *89* 179-196.
- [257.] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger, *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, *19* 1801-1826.
- [258.] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics* **2004**, *174* 135-149.
- [259.] J. A. Switzer, M. G. Shumsky, E. W. Bohannon, *Science* **1999**, *284* 293-296.
- [260.] T. Popescu, A. R. Lupu, M. Feder, D. Tarabasanu-Mihaila, V. S. Teodorescu, A. M. Vlaicu, L. Diamandescu, *Toxicology in Vitro* **2014**, *28* 1523-1530.

- [261.] J. Wang, Y. X. Zhou, S. X. Dai, T. F. Xu, Q. H. Nie, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, 72 41-45.
- [262.] S. Sanghi, I. Pal, A. Agarwal, M. P. Aggarwal, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, 83 94-99.
- [263.] S. Bhardwaj, R. Shukla, S. Sanghi, A. Agarwal, I. Pal, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, 117 191-197.
- [264.] S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 627 54-68.
- [265.] X. D. Zhang, T. F. Xu, Q. H. Nie, S. X. Dai, X. Shen, X. H. Zhang, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 67 246-250.
- [266.] F. H. ElBatal, A. M. Abdelghany, H. A. ElBatal, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, 122 461-468.
- [267.] I. Pal, A. Agarwal, S. Sanghi, M. P. Aggarwal, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, 101 74-81.
- [268.] G. Tripathi, V. K. Rai, D. K. Rai, S. B. Rai, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 66 1307-1311.
- [269.] L. J. Lu, Q. H. Nie, X. A. Shen, S. X. Dai, T. F. Xu, Z. Jin, Y. J. Shen, X. H. Zhang, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 67 1228-1231.
- [270.] Y. Fang, L. Hu, M. Liao, L. Wen, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 68 542-547.
- [271.] C. Karunakaran, J. Jayabharathi, V. Kalaiarasi, K. Jayamoorthy, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, 118 182-186.
- [272.] K. Biswas, A. D. Sontakke, R. Sen, K. Annapurna, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, 112 301-308.
- [273.] X. Shen, Q. H. Nie, T. F. Xu, Y. Gao, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, 61 2827-2831.
- [274.] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, V. P. Seth, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, 74 673-677.
- [275.] H. P. Xia, X. J. Wang, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, 70 122-125.
- [276.] P. S. Gahlot, A. Agarwal, V. P. Seth, S. Sanghi, S. K. Gupta, M. Arora, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, 61 1189-1194.
- [277.] M. Rada, L. Rus, S. Rada, E. Culea, T. Rusu, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, 132 533-537.
- [278.] P. Malik, D. Chakraborty, *Tetrahedron Letters* **2010**, 51 3521-3523.

- [279.] C. Boyadjian, L. Lefferts, K. Seshan, *Applied Catalysis A-General* **2010**, 372 167-174.
- [280.] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie, Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin* **2007**.
- [281.] R. Körner, M. Ricken, J. Nolting, I. Riess, *Journal of Solid State Chemistry* **1989**, 78 136-147.
- [282.] O. T. Sorensen, *Journal of Solid State Chemistry* **1976**, 18 217-233.
- [283.] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1996**, 38 439-520.
- [284.] J. T. Dahle, Y. Arai, *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2015**, 12 1253-1278.
- [285.] W. X. Huang, Y. X. Gao, *Catalysis Science & Technology* **2014**, 4 3772-3784.
- [286.] M. D. Krcha, M. J. Janik, *International Journal of Quantum Chemistry* **2014**, 114 8-13.
- [287.] K. Wada, H. Miura, S. Hosokawa, M. Inoue, *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2013**, 56 69-79.
- [288.] N. Ta, J. Y. Liu, W. J. Shen, *Chinese Journal of Catalysis* **2013**, 34 838-850.
- [289.] K. Polychronopoulous, C. M. Kalamaras, A. M. Efstathiou, *Recent Patents on Materials Science* **2011**, 4 122-145.
- [290.] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M. E. Brito, Y. P. Xiong, H. Kishimoto, *Solid State Ionics* **2004**, 174 205-221.
- [291.] H. Idriss, *Platinum Metals Review* **2004**, 48 105-115.
- [292.] F. Hund, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1964**, 333 248-255.
- [293.] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* **1998**, 112 299-307.
- [294.] H. Zhao, S. H. Feng, W. Xu, *Materials Research Bulletin* **2000**, 35 2379-2386.
- [295.] J. J. Hanak, *Journal of Materials Science* **1970**, 5 964-&.
- [296.] E. M. Chan, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44 1653-1679.
- [297.] J. Loskyl, K. Stoewe, W. F. Maier, *Acs Combinatorial Science* **2012**, 14 295-303.
- [298.] W. F. Maier, K. Stowe, S. Sieg, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46 6016-6067.
- [299.] R. A. Potyrailo, W. F. Maier, *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials, CRC Press, Taylor & Francis Group* **2007**.
- [300.] A. Corma, J. M. Serra, *Catalysis Today* **2005**, 107-08 3-11.

- [301.] M. Kramer, M. Duisberg, K. Stowe, W. F. Maier, *Journal of Catalysis* **2007**, 251 410-422.
- [302.] D. Segal, *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7 1297-1305.
- [303.] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, INC. **1990**.
- [304.] S. Sakka, H. Kozuka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volume I: Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers **2005**.
- [305.] K. P. de Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim **2009**.
- [306.] M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ikeda, Y. Sugitani, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 283 102-105.
- [307.] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, F. Boey, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 359 292-299.
- [308.] G. Dabrowska, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2012**, 109 745-749.
- [309.] C. A. Cody, L. Dicarlo, R. K. Darlington, *Inorganic Chemistry* **1979**, 18 1572-1576.
- [310.] Y. K. Agrawal, A. L. Shashimohan, A. B. Biswas, *Journal of Thermal Analysis* **1975**, 7 635-641.
- [311.] N. A. Gribchenkova, A. V. Steblevskii, E. N. Kolosov, A. S. Alikhanian, G. D. Nipan, *Inorganic Materials* **2007**, 43 78-84.
- [312.] C. Pagnoux, A. Verbaere, Y. Kanno, Y. Piffard, M. Tournoux, *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, 99 173-181.
- [313.] C. Pagnoux, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Solid State Ionics* **1993**, 61 149-152.
- [314.] S. Hu, X. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 8126-+.
- [315.] E. Berezovskaya, E. Milke, M. Binnewies, *Dalton Transactions* **2012**, 41 10769-10776.
- [316.] A. Castro, R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1997**, 53 1526-1529.
- [317.] C. D. Ling, R. L. Withers, A. D. Rae, S. Schmid, J. G. Thompson, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1996**, 52 610-615.
- [318.] A. Bonnet, A. Conan, H. Queinnec, M. Ganne, M. Dion, *Physical Review B* **1984**, 30 688-693.
- [319.] M. Delarco, M. F. M. Sanfeliipe, V. Rives, P. Malet, M. A. Ulibarri, *Journal of Materials Science* **1992**, 27 2960-2966.

- [320.] G. Y. Cai, L. L. Xu, B. Wei, J. X. Che, H. Gao, W. J. Sun, *Materials Letters* **2014**, 120 1-4.
- [321.] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **2007**.
- [322.] Nano-X GmbH, *Coating material having a catalytic activity and use of said coating material*, WO2008122266 A1 **2008**.
- [323.] H. Suda, T. Yano, *Particulate matter oxidation catalyst and filter*, US20070105715 A1 **2005**.
- [324.] Evonik Degussa GmbH, J.Eberspächer GmbH & Co.KG, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Universität des Saarlandes, Volkswagen AG, *Katalytischer Filter, insbesondere Dieselpartikelfilter, sowie Verfahren zur Herstellung einer katalytischen Zusammensetzung für einen solchen*, DE 102009002182 A1 **2009**.
- [325.] L. DOWA Electronics Materials Co., *Dieselpartikelfilter*, EP 2210861 B1 **2008**.
- [326.] L. DOWA Electronics Materials Co., *Composite oxide for exhaust gas purifying catalyst, exhaust gas purifying catalyst and diesel exhaust purifying filter*, EP 2438948 A1 **2007**.
- [327.] Dow Global Technologies Inc., *Catalyzed diesel soot filter and process for its use*, WO 2006044822 A1 **2005**.
- [328.] L. DOWA Electronics Materials Co., *Composite oxide for exhaust gas clean-up catalyst, exhaust gas clean-up catalyst, and diesel exhaust gas clean-up filter*, EP 2098289 A1 **2007**.
- [329.] J. Scheidtmann, J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Science and Technology in Catalysis* 2002 **2003**, 145 13-20.
- [330.] *Mettler-Toledo AG* **2002**.
- [331.] *National Instruments* **2010**.
- [332.] *Bruker Corporation* **2009**.
- [333.] M. Mentges, *Dissertation, Universität des Saarlandes* **2007**.
- [334.] *PANalytical B.V.* **2007**.
- [335.] *Bruker AXS GmbH* **2009**.
- [336.] *EDAX Inc.* **2002**.
- [337.] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 60 309-319.

7. Anhang

7.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 38: Übersicht über die verwendeten Chemikalien, deren Reinheit, CAS-Nr. und Hersteller.

Chemikalie	Reinheit	CAS-Nr.	Hersteller
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	> 99,0 %	13473-90-0	Fluka
$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	$\geq 99,0 \%$	543-80-6	Fluka
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	> 99,0 %	010022-31-8	Fluka
BaO	k. A.	1304-28-5	ABCR
$\text{Bi}(\text{OAc})_3$	$\geq 99,99 \%$	22306-37-2	Sigma-Aldrich
$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ [Citrat]	99,99 %	813-93-4	Sigma-Aldrich
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,99 \%$	10035-06-0	Sigma-Aldrich
Bi_2O_3	$\geq 98,0 \%$	1304-76-3	Fluka
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	p. a.	13477-34-4	Merck
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99,9 %	10294-41-4	ChemPur
CeO_2 (VP AdNano® Ceria 90)	k. A.	1306-38-3	Evonik Degussa
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 98,0 \%$	10026-22-9	Fluka
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	99,0 %	7789-02-8	Sigma-Aldrich
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 98,0 \%$	7782-61-8	Sigma-Aldrich
FeVO_4	k. A.	k. A.	TIAG
$\text{K}(\text{OAc})$	k. A.	127-08-2	k. A.
K_2CO_3	> 99,0 %	1305-62-0	Fluka
KNO_3	99,0 %	7757-79-1	Gruessing
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	p. a.	10277-43-7	Merck
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,0 \%$	13446-18-9	Merck
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 97,0 \%$	20694-39-7	Fluka
NaNO_3	$\geq 99,5 \%$	7631-99-4	Merck
$\text{Nb}(\text{C}_2\text{HO}_4)_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ [Oxalat]	k. A.	21348-59-4	ABCR
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99,9 %	16454-60-7	Sigma-Aldrich
$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$	99,99 %	11140-77-5	Sigma-Aldrich
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,0 \%$	12054-85-2	Fluka
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	k. A.	10361-80-5	Haereus
Pr_6O_{11}	99,9 %	12037-29-5	ABCR
$\text{Sb}(\text{OAc})_3$	99,99 %	6923-52-0	Sigma-Aldrich
Sb_2O_3	$\geq 97,5 \%$	1309-64-4	Riedel-de Haën
SCR-255	k. A.	k. A.	TIAG
$\text{Si}(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4)$ [TEOS]	98,0 %	78-10-4	Acros Organics
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99,9 %	13759-83-6	Sigma-Aldrich
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\geq 99,0 \%$	10042-76-9	Sigma-Aldrich
TiO_2 (Aeroxide® P25)	k. A.	13463-67-7	Evonik Degussa
$\text{TiOSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{H}_2\text{SO}_4$	$\geq 29,0 \%$	13825-74-6	Sigma-Aldrich
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,0 \%$	13470-40-1	Fluka
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,0 \%$	10196-18-6	Merck
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,9 %	14985-18-3	Alfa Aesar

Tab. 38: (Fortsetzung) Übersicht über die verwendeten Chemikalien, deren Reinheit, CAS-Nr. und Hersteller.

Chemikalie	Reinheit	CAS-Nr.	Hersteller
Ammoniumcarbonat	≥ 30 %	506-87-6	Carl Roth
Citronensäure Monohydrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)	99,5 %	5949-29-1	ZChL
Diacetonalkohol ($C_6H_{12}O_2$)	99,0 %	123-42-2	Sigma-Aldrich
(3-Glycidoxypropyl)triethoxysilan [GPTES]	≥ 98,0 %	2530-83-8	Sigma-Aldrich
Essigsäure (CH_3COOH)	≥ 99,5 %	64-19-7	ZChL
Ethanol (C_2H_6O)	≥ 99,8 %	67-17-5	Sigma-Aldrich
Ethylenglykol ($C_2H_6O_2$)	≥ 99,0 %	107-21-1	Sigma-Aldrich
HNO_3	69 %	7697-37-2	VWR
<i>Levasil</i> [®] 200s (Kieselsol)	k. A.	k. A.	k. A.
NH_4OH	25 %	1336-21-6	ZChL
<i>Printex</i> [®] 90 (Modellruß)	k. A.	k. A.	Evonik Degussa
<i>Printex</i> [®] U (Modellruß)	k. A.	k. A.	Evonik Degussa
Propionsäure ($C_3H_6O_2$)	99,0 %	97-09-4	Acros Organics

7.2 Verwendete Geräte und Programme

Tab. 39: Übersicht über die verwendeten Geräte und Software.

Beschreibung	Typenbezeichnung	Hersteller
Software	Plattenbau 1.1.3	J. Scheidtmann
Software	VESTA 2.1.1	K. Momma, F. Izumi
Software	OriginPro 8.6	OriginLab Corporation
Software	MS Office 2010	Microsoft
Dispersionswerkzeug	Ultraturrax	IKA
Kugelmühle	pulverisette 7	Fritsch Laborgerätebau
Hydraulische Presse	Handpresse	Enerpac
Röntgenpulverdiffraktometer	X'Pert Pro	PANalytical B.V
Software	X'Pert Data Viewer 1.2d	PANalytical B.V.
Software	X'Pert HighScore Plus 2.2c	PANalytical B.V.
Röntgenpulverdiffraktometer	D8 Advance	Bruker AXS
Software	Topas 4.2	Bruker AXS
Pipettierroboter	Lissy	Zinsser Analytic
Software	Zinsser Redi 5.3.0	Zinsser Analytic
TGA/DSC	1/HAT/266	Mettler Toledo
Software	Star ^e System 12	Mettler Toledo
Massendurchflussregler	GFC17	Analyt-MTC
Massendurchflussregler	El-Flow [®] Select	Bronkhorst High-Tech
MFC-Steuerung	E-7100-AAA	Bronkhorst High-Tech
FT-IR Spektrometer	Vertex70	Bruker AXS
Software	Opus 6.5	Bruker AXS
Temperaturregler	dTron	Jumo
Reaktorheizung	Eigenbau	UdS
Gasphasenanlage	Eigenbau	UdS
Software	LabVIEW 2010	National Instruments
Röntgenfluoreszenzspektrometer	EDAX-Eagle II	Röntgenanalytik
Reinstwasseranlage	Elga Classic UVF	Elga Labwater
Vakuumtrockenschrank	VT 6025	Haereus
Physisorption	Sorptomatic 1990	Fisons
7-fach Autoklav	Eigenbau	UdS

7.3 XRD-Referenzen und Verfeinerungsdaten

Tab. 40: Übersicht über die verwendeten XRD-Referenzen aus der ICSD.

Formel (Trivialname)	Kristallsystem	RG	-Nr.	ICSD#
$\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$	Kubisch	$I23$	197	156490
AlSbO_4	Tetragonal	$P4_2/mnm$	136	108961
$\text{Ba}_{0,156}\text{Bi}_{0,844}\text{O}_{1,422}$	Hexagonal	$R\bar{3}m$	166	61743
$\text{Ba}_{2,28}\text{Bi}_{1,72}\text{O}_6$	Hexagonal	$R\bar{3}$	148	61743
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	Orthorhombisch	$Pbam$	55	20069
$\text{Bi}_{3,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Monoklin	$P1c1$	7	156388
BiFeO_3	Hexagonal	$R3c$	161	75324
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Monoklin	$P12_1/c1$	14	94229
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Tetragonal	$P\bar{4}2_1c$	114	41764
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Kubisch	$I23$	197	2376
Bi_2MoO_6	Orthorhombisch	$Pca2_1$	29	14266
$\text{Bi}_{26,4}\text{Mo}_{9,6}\text{O}_{68,4}$	Monoklin	$P12/c1$	13	50600
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit)	Tetragonal	$I4/mmm$	139	36245
BiSbO_4	Monoklin	$C12/c1$	15	35478
Bi_2SiO_5	Orthorhombisch	$Cmc2_1$	36	30995
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Monoklin	$P1c1$	7	151452
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Kubisch	$Fd\bar{3}m$	227	99436
$\text{Bi}_{1,72}\text{Sr}_{0,53}\text{O}_3$	Hexagonal	$R\bar{3}m$	166	200985
$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	Orthorhombisch	$Imma$	74	77063
CeO_2 (Cerianit)	Kubisch	$Fm\bar{3}m$	225	61595
FeSbO_4	Tetragonal	$P4_2/mnm$	136	108879
$\beta\text{-KSbO}_3$	Kubisch	$Fd\bar{3}m$	227	77333
KHCO_3 (Kalicinit)	Monoklin	$P12_1/c1$	14	2074
$\alpha\text{-KNO}_3$	Orthorhombisch	$Pnma$	62	71397
$\alpha\text{-KNO}_3$	Orthorhombisch	$Cmc2_1$	36	281552
$\gamma\text{-KNO}_3$	Hexagonal	$R3m$	160	36113
MgO (Periklas)	Kubisch	$Fm\bar{3}m$	225	60692
$\text{MoO}_3\text{-A}$	Orthorhombisch	$Pnma$	62	152312
$\text{MoO}_3\text{-B}$	Orthorhombisch	$Pnma$	62	152315
$\text{MoO}_3\text{-HT}$	Monoklin	$P12_1/m1$	11	80577
Sb	Hexagonal	$R\bar{3}m$	166	64695
$\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$	Orthorhombisch	$Pma2$	28	8199
Sb_2O_3 (Sénarmontit)	Kubisch	$Fd\bar{3}m$	227	240206
Sb_2O_3 (Valentinit)	Orthorhombisch	$Pccn$	56	105547
$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (Cervantit)	Orthorhombisch	$Pna2_1$	33	919
$\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (Clinocervantit)	Monoklin	$C12/c1$	15	153156
Sb_6O_{13}	Kubisch	$Fd\bar{3}m$	227	108994
ZnO (Zinkit)	Hexagonal	$P6_3mc$	186	31060
ZnSb_2O_6 (Ordenezit)	Tetragonal	$P4_2/mnm$	136	30409

Tab. 41: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$ (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h) mit acht unterschiedlichen Verfeinerungsmodellen: CeO_2 (a), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (c), $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (d), $\text{CeO}_2 + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (e), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (f), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)} + \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (g) und $\text{CeO}_2 + \text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (h); R_{wp} -Werte, Phasenanteile [Gew %], GP a , c [Å] der verwendeten Phasen, Dotiergrade x von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$; Verfeinerte Phasen: CeO_2 (I), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (II), $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (III) und $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{3+(x/2)}$ (IV).

Verfeinerungsmodell ¹⁾								
	a	b	c	d	e	f	g	h
R_{wp}	0,978	0,994	0,943	0,960	0,802	0,904	0,802	0,966
I	100				78,86			33,87
a	5,456(3)				5,433(3)			5,37(3)
II		100			22,14		21,67	
a		7,690(6)			7,763(5)		7,765(6)	
c		5,555(5)			5,575(5)		5,578(6)	
III			100			7,22	78,33	
a			5,461(3)			5,497(2)	5,435(4)	
x			0,098			0,4	0,052	
IV				100		92,78		66,13
a				7,705(4)		7,632(4)		7,701(5)
c				5,585(4)		5,565(4)		5,587(5)

Tab. 42: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Rietveld-Analysen der Proben von Mo-Sb-O und Mo-Si-O.

Probe	Phase	Anteil	GP [Å]			Winkel β	KG [nm]
			a	b	c		
$\text{Sb}_{100}\text{O}_x$	Sénarmontit	89,62	11,1575(3)				93,9(9)
	Valentinit	5,15	4,671(4)	12,364(9)	5,430(5)		30(4)
	Sb	5,23	4,3068(4)		11,276(2)		73(5)
$\text{Mo}_{100}\text{O}_x$ ¹⁾	$\text{MoO}_3\text{-B}$	38,88	13,947(1)	3,6930(4)	3,9600(3)		104(5)
	$\text{MoO}_3\text{-HT}$	61,12	3,9600(2)	3,6952(2)	7,1479(4)	103,755(4)	153(7)
$\text{Mo}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$ ¹⁾	Sb	100	4,3073(2)		11,2735(6)		280(20)
$\text{Mo}_{50}\text{Si}_{50}\text{O}_x$ ¹⁾	$\text{MoO}_3\text{-A}$	100	13,8542(5)	3,6974(1)	3,9617(2)		10000

¹⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

Tab. 43: Phasenanteile der $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*- und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt7*-Proben [Gew %].

M	$\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ - <i>lt</i>			$\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ - <i>lt7</i>		
	Sb_2O_3 (Sénarmontit)	Sb_2O_3 (Valentinit)	α - Sb_2O_4	Sb_2O_3 (Sénarmontit)	Sb_2O_3 (Valentinit)	α - Sb_2O_4
Na	100					
K	100					
Mg	100					
Ca	100					
Sr	100					
Ba	100					
Ti	100					
Fe	100			100		
Zn	100			100		
Y	100			100		
Zr				100		
Nb	100			72,8		27,2
Mo	20,49		79,51	6,75		93,25
W	100			100		
La	100			100		
Ce	68,62	31,38		100		
Pr	100			100		
Nd	100			100		
Sm	100			100		
Si	100			48,74		51,26
Bi ²⁾	53,21	5,41		45,43	5,19	

¹⁾ $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x$ -*lt*: β - Bi_2O_3 [Gew %]: 41,65; $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{Bi}_{10}\text{O}_x$ -*lt7*: β - Bi_2O_3 [Gew %]: 49,38.

Tab. 44: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; Phasenanteile [Gew %], GP *a* der Sénarmontit-Phase [Å], KG [nm].

M	$\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ - <i>lt</i>		$\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ - <i>lt7</i>	
	GP <i>a</i> ¹⁾	KG	GP <i>a</i> ¹⁾	KG
	[Å]	[nm]	[Å]	[nm]
Na	11,1439(4)	52,9(7)		
K	11,1492(2)	66,9(7)		
Mg	11,151(9)	60(20)		
Ca	11,1515(6)	65(2)		
Sr	11,1510(4)	71(1)		
Ba	11,1496(3)	75(1)		
Ti	11,1498(2)	88(1)		
Fe	11,1489(4)	80(20)	11,165(1)	200(200)
Zn	11,149(1)	95(8)	11,151(8)	77(7)
Y	11,148(6)	57(13)	11,165(5)	60(10)
Zr			11,146(3)	90(20)
Nb	11,16(2)	49(5)	11,1511(4)	78(2)
Mo ¹⁾	11,166(6)	50(17)	11,166(1)	51(5)
W	11,18(1)	59(13)	11,1501(7)	60(2)
La	11,154(5)	60(10)	11,151(5)	60(10)
Ce ²⁾	11,163(2)	74(8)	11,169(4)	60(8)
Pr	11,152(3)	59(6)	11,15(1)	50(20)
Nd	11,153(4)	49(5)	11,153(7)	80(30)
Sm	11,148(2)	72(8)	11,16(1)	54(8)
Si	11,1493(3)	66,9(8)	11,1537(6)	77(3)
Bi ³⁾	10,8863(7)	12,4(2)	10,860(1)	15,6(4)

¹⁾ α - Sb_2O_4 [Gew %]: 79,51, *a* [Å]: 5,447(2), *b* [Å]: 4,811(2), *c* [Å]: 11,778(5), KG [nm]: 140(30);

²⁾ Valentinit [Gew %]: 31,38, *a* [Å]: 4,721(5), *b* [Å]: 12,45(1), *c* [Å]: 5,539(6), KG [nm]: 200(200);

³⁾ Valentinit [Gew %]: 5,41, *a* [Å]: 4,808(1), *b* [Å]: 12,508(3), *c* [Å]: 5,536(2), KG [nm]: 90(10);
 β - Bi_2O_3 [Gew %]: 41,65, *a* [Å]: 7,7288(1), *c* [Å]: 5,6409(1), KG [nm]: 114(2).

Tab. 45: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; GP *a*, *b* und *c* der Phasen AlSbO_4 und $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ [Å], KG [nm].

M	AlSbO ₄			α-Sb ₂ O ₄			
	GP		KG	GP		KG	
	[Å]			[Å]		[nm]	
	<i>a</i>	<i>c</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Na	4,5465(3)	2,9537(3)	13,7(1)				
K ¹⁾	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Mg	4,5749(6)	2,9802(4)	9,0(1)	5,296(6)	4,899(5)	11,75(1)	13,2(9)
Ca	4,5453(3)	2,9639(3)	11,0(1)	5,4482(5)	4,8072(4)	11,773(1)	69(2)
Sr	4,5550(8)	2,9604(6)	9,2(1)	5,263(1)	4,947(1)	11,771(2)	81(9)
Ba	4,5757(7)	2,9612(6)	8,2(1)	5,4440(7)	4,8073(6)	11,772(2)	51(2)
Ti	4,552(1)	2,9542(9)	12,4(1)	5,30(1)	4,944(9)	11,86(2)	23(6)
Fe	4,574(2)	2,975(2)	8,6(1)				
Zn	4,581(3)	2,963(2)	8,2(1)	5,168(6)	5,041(6)	11,80(1)	26(3)
Y	4,544(1)	2,9729(9)	12,6(1)				
Zr	4,5582(3)	2,9669(2)	16,6(1)	5,311(9)	4,986(8)	12,34(2)	22(4)
Nb	4,563(2)	2,947(2)	9,4(1)				
Mo	4,5471(9)	2,9539(6)	13,5(1)				
W	4,553(1)	2,9467(9)	9,1(0)				
La	4,543(3)	2,2968(2)	10,0(1)	5,444(5)	4,803(4)	11,81(1)	32(3)
Ce	4,545(1)	2,9670(9)	11,3(1)				
Pr	4,542(2)	2,969(1)	11,1(1)	5,353(9)	4,794(7)	11,82(2)	6,7(6)
Nd	4,542(2)	2,970(2)	11,8(1)	5,194(3)	5,014(3)	11,780(8)	61(9)
Sm	4,543(2)	2,970(2)	12,3(1)	5,27(1)	5,10(1)	12,29(3)	22(6)
Si	4,553(2)	2,947(1)	9,8(1)	5,196(3)	5,011(3)	11,788(7)	38(4)
Bi	4,5428(6)	2,9463(5)	9,9(1)				

¹⁾ k. A.: Aufgrund der schlechten Anpassung kann keine Aussage über die GPs, KGs und Besetzungsgrade getroffen werden.

Tab. 46: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; Phasenanteile [Gew %], GP a und c der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [Å], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$.

M	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ ¹⁾				$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ¹⁾			
	Anteil [Gew %]	GP [Å]	KG [nm]	Besetzungsgrad [-]	Anteil [Gew %]	GP [Å]	KG [nm]	
	a				a c			
²⁾	-	5,4049(2)	9,7(0)	-	-	7,7189(2)	5,6443(2)	44,0(3)
³⁾	78,33	5,435(4)	3,3(1)	0,0523	21,67	7,765(6)	5,578(6)	5,8(3)
Na	85,95	5,452(2)	4,5(0)	0,2962	14,05	7,779(4)	5,555(6)	7,8(4)
K	84,95	5,451(1)	4,7(0)	0,3289	15,05	7,818(4)	5,489(4)	7,9(3)
Mg	78,28	5,444(2)	4,0(0)	0,2255	21,72	7,767(3)	5,562(3)	7,1(2)
Ca	89,10	5,454(1)	3,7(0)	0,4	10,90	7,759(2)	5,618(2)	12,4(6)
Sr	97,28	5,467(1)	3,7(0)	0,2739	2,72	7,740(1)	5,628(1)	140(20)
Ba	84,78	5,442(3)	3,2(0)	0,2354	15,22	7,786(5)	5,578(6)	6,0(4)
Ti	90,31	5,432(4)	2,3(0)	0,4	9,69	7,812(6)	5,642(5)	7,3(4)
Fe	74,36	5,417(2)	3,0(0)	0,2201	25,64	7,767(4)	5,578(4)	5,0(2)
Zn	75,76	5,438(2)	4,1(0)	0,2075	24,24	7,820(3)	5,475(3)	6,6(2)
Y	80,44	5,417(2)	3,5(0)	0,1243	19,56	7,767(7)	5,52(1)	5,6(2)
Zr	78,18	5,400(2)	3,8(0)	0,1231	21,82	7,775(5)	5,450(5)	5,6(2)
Nb	89,34	5,4404(7)	3,0(0)	0,225	10,66	7,7457(7)	5,6361(6)	47,7(9)
Mo	75,35	5,430(2)	3,3(0)	0,0868	24,65	7,753(3)	5,584(3)	6,0(2)
W	79,98	5,426(2)	3,2(0)	0,261	20,02	7,78(3)	5,581(4)	5,7(2)
La	75,63	5,442(3)	3,1(0)	0,0335	24,37	7,791(4)	5,586(5)	5,2(2)
Pr	77,20	5,441(2)	3,6(0)	0,2456	22,80	7,838(4)	5,489(4)	5,7(2)
Nd	77,51	5,438(2)	3,6(0)	0,2258	22,49	7,831(4)	5,483(4)	5,7(2)
Sm	80,46	5,433(2)	3,6(0)	0,1577	19,54	7,829(5)	5,477(5)	5,8(3)
Al	77,50	5,426(3)	2,8(0)	0,0559	22,50	7,763(4)	5,583(4)	5,3(2)
Si	89,07	5,462(2)	4,2(0)	0,3995	10,93	7,776(3)	5,607(2)	11,2(5)
Sb	77,59	5,436(2)	3,8(0)	0,2016	22,41	7,750(3)	5,577(3)	6,9(3)

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), a [Å]: 5,4110;

$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 41764, RG: $P\bar{4}2_1c$ (114), a [Å]: 7,7380, c [Å]: 5,7310;

Maximaler Besetzungsgrad: $x = 0,6$;

²⁾ Verfeinerte Werte von $\text{Ce}_{100}\text{O}_x$ bzw. $\text{Bi}_{100}\text{O}_x$;

³⁾ Verfeinerte Werte von $\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$.

Tab. 47: Phasenzusammensetzungen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben [Gew %].

Dotierelement M ($\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$)	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ [Gew %]	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [Gew %]	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [Gew %]	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [Gew %]	M-Phase/ Anteil [Gew %]
Na ¹⁾	82,93		3,65	13,42	
K ¹⁾	67,35		9,53	23,13	
Mg	85,47	11,36			MgO/ 3,17
Ca	100				
Sr	74,81				$\text{Bi}_{1,72}\text{Sr}_{0,53}\text{O}_3$ / 25,19
Ba	47,94				$\text{Ba}_{0,156}\text{Bi}_{0,844}\text{O}_{1,422}$ / 33,14
					$\text{Ba}_{2,28}\text{Bi}_{1,72}\text{O}_6$ / 18,92
Ti ¹⁾	80,80	0,61			$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / 7,38
					$\text{Bi}_{3,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / 6,35
					$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / 4,87
Fe	65,20	21,25			BiFeO_3 / 13,55
Zn	66,11	28,21			ZnO/ 5,68
Y	90,69	9,31			
Zr	87,01	12,99			
Nb	95,93	4,07			
Mo	86,56	4,10			Bi_2MoO_6 / 0,79
					$\text{Bi}_{26,4}\text{Mo}_{9,6}\text{O}_{68,4}$ / 8,55
W	91,46	8,54			
La	100				
Pr	100				
Nd	100				
Sm	100				
Al	80,10	9,69			$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ / 10,21
Si	93,26				Bi_2SiO_5 / 6,74
Sb	100				

¹⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

Tab. 48: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; Phasenanteile [Gew %], GP *a* und *c* der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ und $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [Å], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$.

M	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}^{1)}$				$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3^{1)}$			
	Anteil [Gew %]	GP [Å]	KG [nm]	Besetzungsgrad [-]	Anteil [Gew %]	GP [Å]	KG [nm]	
	<i>a</i>				<i>a</i> <i>c</i>			
Na ²⁾	82,93	5,4336(3)	27,9(3)	0,4				
K ²⁾	67,36	5,4337(2)	27,8(2)	0,3779				
Mg	85,47	5,4434(2)	23,0(1)	0,4	11,36	7,7082(7)	5,6453(7)	38(1)
Ca	100	5,4336(2)	20,0(1)	0,4				
Sr	77,73	5,4365(2)	17,1(1)	0,3506				
Ba	47,93	5,4378(3)	28,5(2)	0,4				
Ti	80,79	5,4409(4)	9,7(0)	0,4	0,61	7,959(1)	5,849(2)	10000
Fe	65,20	5,4424(1)	22,9(1)	0,3789	21,25	7,7167(5)	5,6634(5)	22,7(3)
Zn	66,21	5,4388(2)	25,3(2)	0,3818	28,21	7,7174(4)	5,6561(3)	33,1(4)
Y	90,49	5,4258(2)	18,3(1)	0,4	9,51	7,615(3)	5,650(4)	10,0(5)
Zr	87,01	5,4004(2)	24,5(2)	0,3827	12,99	7,7136(4)	5,6389(5)	90(4)
Nb	95,93	5,4313(2)	15,9(1)	0,4	4,07	7,7256(6)	5,6238(6)	1100
Mo	87,59	5,4487(2)	15,1(1)	0,4	4,16	7,9158(5)	5,7196(6)	500
W	91,47	5,4482(2)	19,3(1)	0,4	8,53	7,87(1)	5,67(2)	15,5(5)
La	100	5,4665(2)	18,0(1)	0,4				
Pr	100	5,4485(2)	18,6(1)	0,4				
Nd	100	5,4531(2)	19,5(1)	0,4				
Sm	100	5,4471(2)	19,2(1)	0,4				
Al	80,10	5,4468(2)	21,7(1)	0,4	9,69	7,7189(7)	5,6417(6)	58(2)
Si	93,26	5,4475(2)	18,3(1)	0,4				
Sb	100	5,4384(2)	18,5(1)	0,4				

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), *a* [Å]: 5,4110;

$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 41764, RG: $P\bar{4}2_1c$ (114), *a* [Å]: 7,7380, *c* [Å]: 5,7310;

²⁾ Proben enthalten unbekannte Phase, Verfeinerungen mit identifizierten Phasen durchgeführt.

Tab. 49: Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht* (T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h) nach Kalzinierung, nach TGA/DSC-Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären (Mix, Air, N_2) und nach Tempern für 72 h bei 800 °C (3d); Phasenanteile [Gew %].

Probe ²⁾	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}^{1)}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3^{1)}$	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3^{1)}$	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3^{1)}$
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ - <i>ht</i>	67,36		9,53	23,11
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ - <i>ht</i> _{Mix}	56,59	9,59	16,16	17,66
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ - <i>ht</i> _{Air}	52,44	19,30	2,12	26,14
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ - <i>ht</i> _{N₂}	60,53	8,95	8,03	22,49
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ - <i>ht</i> _{3d}	65,31			34,69

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), *a* [Å]: 5,4110;

$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 41764, RG: $P\bar{4}2_1c$ (114), *a* [Å]: 7,7380, *c* [Å]: 5,7310;

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 94229, RG: $P12_1/c1$ (14), *a* [Å]: 5,8440, *b* [Å]: 8,1570, *c* [Å]: 7,5030, β [°]: 112,9700;

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit), ICSD# 36245, RG: $I4/mmm$ (139), *a* [Å]: 3,8670, *c* [Å]: 13,6860;

²⁾ Proben enthalten unbekannte Phase, Verfeinerungen mit identifizierten Phasen durchgeführt.

Tab. 50: Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ (T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h) nach Kalzinierung, nach TGA/DSC-Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären (Mix, Air, N_2) und nach Tempern für 72 h bei 800 °C (3d); Phasenanteile [Gew %].

Probe ¹⁾	Phase	GP [Å]			Winkel β	KG [nm]
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
-ht _{Mix}	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	5,43730(8)				26,6(1)
	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	7,73990(9)		5,6318(1)		2000(500)
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	5,8507(2)	8,16788(2)	7,5108(3)	112,977(3)	210(7)
	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	3,8748(7)		13,817(4)		10,2(2)
-ht _{Air}	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	5,43882(8)				25,9(1)
	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	7,740230(7)		5,63222(7)		420(20)
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	5,762(3)	8,450(3)	7,459(4)	112,93(6)	62(9)
	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	3,8766(6)		13,810(3)		9,2(1)
-ht _{N₂}	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	5,4382(1)				26,5(1)
	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	7,7396(2)		5,6318(2)		1100(200)
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	5,8488(6)	8,1740(7)	7,508(1)	112,97(1)	100(5)
	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	3,8733(7)		13,831(4)		10,5(2)
-ht _{3d}	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	5,4263(4)				37,7(6)
	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	3,8702(7)		13,830(4)		13,4(3)

¹⁾ Proben enthalten unbekannte Phase, Verfeinerungen mit identifizierten Phasen durchgeführt.

Tab. 51: Ergebnisse der Rietveld-Analysen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-ht; Phasenanteile [Gew %].

Bi:Ce:K	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	KHCO_3	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
0:60:40 ¹⁾	91,11		8,89	
10:60:30	93,03	2,41	4,56	
10:70:20	95,86	2,36	1,77	
10:80:10	96,27	3,73		
20:50:30	86,08	4,34	9,59	
30:30:40 ²⁾	84,48		15,52	
30:50:20	92,12	3,62	3,62	
40:50:10 ²⁾	95,55	4,45		
60:10:30 ²⁾				100
80:10:10 ³⁾				100

¹⁾ Rietveld-Verfeinerung mit CeO_2 durchgeführt;

²⁾ ³⁾ Probe enthält unbekannte Phase (bei ²⁾ und ³⁾ handelt es sich um unterschiedliche Phasen).

Tab. 52: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, KHCO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ im ternären System Bi-Ce-K-O-It; GP a , b und c [Å] und Winkel β [°], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$.

Bi:Ce:K	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ ¹⁾			$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ¹⁾		KHCO_3 ¹⁾			$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ¹⁾	
	GP [Å]	KG [nm]	Besetzungsgrad [-]	GP [Å]	KG [nm]	GP [Å]	Winkel [°]	KG [nm]	GP [Å]	KG [nm]
	a		Bi^{3+}	a	c	a	b	c	a	c
Reinphase	5,4049(2)	9,7(0)	-	7,7189(2)	5,6443(2)	44,0(3)				
50:50:0	5,435(4)	3,3(1)	0,0523	7,765(6)	5,578(6)	5,8(3)				
0:60:40 ²⁾	5,4248(5)	3,8(1)	-							
10:60:30	5,4376(9)	4,4(0)	0,1270	7,811(5)	5,494(7)	12(1)	3,7178(4)	5,6343(7)	15,136(2)	103,701(7)
10:70:20	5,433(1)	4,5(0)	0,1683	7,809(5)	5,490(7)	13(1)	3,7212(9)	5,635(2)	15,142(2)	103,68(2)
10:80:10	5,4237(8)	4,9(0)	0,0793	7,788(4)	5,475(6)	11,2(8)	3,703(4)	5,590(7)	14,81(2)	102,7(1)
20:50:30	5,4559(7)	4,5(0)	0,2729	7,835(4)	5,508(6)	9,7(5)				
30:30:40 ⁴⁾	5,434(1)	4,4(1)	0,4				3,7215(5)	5,6393(5)	15,152(8)	103,667(8)
30:50:20	5,4593(8)	4,8(0)	0,4	8,007(6)	5,463(7)	8,9(8)	3,673(2)	5,685(1)	15,004(5)	103,18(3)
40:50:10 ⁴⁾	5,4621(8)	4,9(0)	0,4	7,998(6)	5,451(7)	7,7(6)	3,715(2)	5,630(4)	15,129(9)	103,63(4)
60:10:30 ⁴⁾										
80:10:10 ⁵⁾									3,8744(3)	13,765(1)
									3,9867(5)	13,746(3)

¹⁾ CeO_2 (Cerianiit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), a [Å]: 5,4110;

$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 41764, RG: $P4_2/c$ (114), a [Å]: 7,7380, c [Å]: 5,7310;

KHCO_3 (Kalicinit), ICSD# 2074, RG: $P12_1/c1$ (14), a [Å]: 3,7110, b [Å]: 5,6280, c [Å]: 15,1134, β [°]: 103,7390;

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit), ICSD# 36245, RG: $I4/mmm$ (139), a [Å]: 3,8670, c [Å]: 13,6860;

²⁾ Rietveld-Verfeinerung mit CeO_2 durchgeführt;

³⁾ Für die Optimierung der Rietveld-Analyse KG-Werte festgelegt und nicht mitverfeinert;

^{4) 5)} Probe enthält unbekannte Phase (bei ⁴⁾ und ⁵⁾ handelt es sich um unterschiedliche Phasen).

Tab. 53: Ergebnisse der Rietveld-Analysen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*ht*; Phasenanteile [Gew %].

Bi:Ce:K	Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}	KHCO ₃	Bi ₂ O ₂ CO ₃	α -Bi ₂ O ₃	Al _{7,6} Bi _{18,4} O ₄₀
0:60:40 ¹⁾	75,07	24,93			
0:70:30 ¹⁾	83,23	16,77			
0:80:20 ¹⁾	91,75	8,25			
0:90:10 ¹⁾	96,42	3,58			
10:60:30 ²⁾	87,81	12,19			
10:70:20 ²⁾	100				
10:80:10 ²⁾	93,24		6,76		
20:60:20 ²⁾	76,43		23,57		
20:70:10 ²⁾	82,33	3,66	14,01		
30:60:10 ²⁾	67,36	3,70	28,94		
40:30:30 ²⁾	34,53		7,99	57,47	
40:50:10 ²⁾	63,33		25,54	11,13	
50:40:10 ²⁾	53,52		29,37	17,11	
60:30:10 ²⁾	40,33		23,86	35,81	
70:10:20 ²⁾	13,39		1,64	17,59	67,38

¹⁾ Rietveld-Verfeinerung mit CeO₂ durchgeführt;

²⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

Tab. 54: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen α -Bi₂O₃ und Al_{7,6}Bi_{18,4}O₄₀ im ternären System Bi-Ce-K-O-*ht*; GP *a*, *b* und *c* [Å] und Winkel β [°], KG [nm].

Bi:Ce:K	α -Bi ₂ O ₃ ¹⁾					Al _{7,6} Bi _{18,4} O ₄₀ ¹⁾	
	GP			Winkel	KG	GP	KG
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	[nm]	[Å]	[nm]
40:30:30 ²⁾	5,8560(1)	8,1627(2)	7,5176(1)	113,017(1)	209(6)		
40:50:10 ²⁾	5,8494(4)	8,1693(4)	7,5136(6)	112,990(7)	180(10)		
50:40:10 ²⁾	5,8495(2)	8,1688(3)	7,5113(3)	112,975(4)	260(20)		
60:30:10 ²⁾	5,85046(8)	8,1681(1)	7,5125(1)	112,983(1)	310(9)		
70:10:20 ²⁾	5,842(1)	8,162(1)	7,496(1)	113,11(1)	280(60)	10,1207(2)	120(3)

¹⁾ α -Bi₂O₃, ICSD# 94229, RG: *P12₁/c1* (14), *a* [Å]: 5,8440, *b* [Å]: 8,1570, *c* [Å]: 7,5030, β [°]: 112,9700;

Al_{7,6}Bi_{18,4}O₄₀, ICSD# 156490, RG: *I23* (197), *a* [Å]: 10,1750;

²⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

Tab. 55: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, KHCO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ im ternären System Bi-Ce-K-O-Ht; GP a , b und c [Å] und Winkel β [°], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$.

Bi:Ce:K			Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} ¹⁾		Besetzungsgrad			KHCO ₃ ¹⁾				Bi ₂ O ₂ CO ₃ ¹⁾		
GP	KG	[nm]	GP	KG	[nm]			GP	Winkel	KG	GP	KG		
[Å]			[Å]					[Å]	[°]	[nm]	[Å]	[nm]	[nm]	
<i>a</i>			Bi ³⁺			<i>a</i>			<i>b</i>			<i>c</i>		
Reinphase			-											
50:50:0			5,435(4)			3,3(1)			0,0523					
0:60:40 ²⁾	5,41108(1)	240(1)	0			3,7148(2)	5,6293(3)	15,1127(6)	103,74(3)	260(20)				
0:70:30 ²⁾	5,41114(1)	284(2)	0			3,7154(3)	5,6297(4)	15,113(1)	103,741(5)	220(20)				
0:80:20 ²⁾	5,41107(1)	250(1)	0			3,7147(6)	5,6292(9)	15,111(2)	103,74(1)	190(30)				
0:90:10 ²⁾	5,41080(1)	216(1)	0			3,718(1)	5,630(1)	15,204(4)	103,80(2)	400³⁾				
10:60:30 ⁴⁾	5,4140(1)	75(1)	0,05			3,714(2)	5,633(3)	15,118(7)	103,75(3)	400³⁾				
10:70:20 ⁴⁾	5,41397(9)	74,4(8)	0,0469											
10:80:10 ⁴⁾	5,41464(6)	69,5(5)	0,0492											
20:60:20 ⁴⁾	5,4150(1)	67(1)	0,0533											
20:70:10 ⁴⁾	5,41842(9)	50,0(4)	0,0589			3,78(1)	5,49(3)	15,32(2)	103,5(3)	42(5)				
30:60:10 ⁴⁾	5,4231(1)	40,5(4)	0,1287			3,77(2)	5,48(4)	15,3(2)	103,2(6)	34(2)				
40:30:30 ⁴⁾	5,41801(9)	72(1)	0,0722											
40:50:10 ⁴⁾	5,4288(1)	32,4(2)	0,1658											
50:40:10 ⁴⁾	5,4360(2)	28,1(2)	0,2704											
60:30:10 ⁴⁾	5,4443(1)	24,1(2)	0,2833											
70:10:20 ⁴⁾	5,4258(3)	38(1)	0,4 ⁵⁾											
						3,8777(8)	13,772(8)			22(1)				
						3,8735(2)	13,801(1)			39(1)				
						3,8726(2)	13,776(1)			41,1(9)				
						3,8707(2)	13,780(1)			30,8(4)				
						3,8792(8)	13,799(5)			26(2)				
						3,8679(2)	13,795(1)			27,3(4)				
						3,8700(2)	13,806(1)			29,8(4)				
						3,8750(1)	13,8169(9)			30,8(4)				
						4,014(3)	13,54(3)			40³⁾				

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), a [Å]: 5,4110; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 41764, RG: $P4_2/c$ (114), a [Å]: 7,7380, c [Å]: 5,7310; KHCO_3 (Kalicinit), ICSD# 2074, RG: $P12_1/c1$ (14), a [Å]: 3,7110, b [Å]: 5,6280, c [Å]: 15,1134, β [°]: 103,7390; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit), ICSD# 36245, RG: $I4/mmm$ (139), a [Å]: 3,8670, c [Å]: 13,6860;

²⁾ Rietveld-Verfeinerung mit CeO_2 durchgeführt;

³⁾ Für die Optimierung der Rietveld-Analyse KG-Werte festgelegt und nicht mitverfeinert;

⁴⁾ Probe enthält unbekannte Phase.

Tab. 56: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Nebenphasen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -ht-Proben; RG, Phasenanteile [Gew %], GP a , b und c [Å] und Winkel β [°], KG [nm].

M	Phase	RG	Anteil [Gew %]	GP [Å]			Winkel [°]	KG [nm]
				a	b	c		
Na	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$P2_1/c$	3,65	5,852(1)	8,175(1)	7,514(2)	112,97(2)	10000¹⁾
	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$Pna2_1$	13,42	5,46(6)	27,660(8)	5,46(6)		25²⁾
K	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$P2_1/c$	9,53	5,8455(5)	8,1691(6)	7,5103(8)	112,94(1)	200(20)
	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$I4/mmm$	23,11	3,8686(4)		13,821(2)		19,3(3)
Mg	MgO	$Fm\bar{3}m$	3,17	4,2067(8)				160(80)
Ca								
Sr	$\text{Bi}_{1,72}\text{Sr}_{0,53}\text{O}_3$	$R\bar{3}m$	25,19	3,9659(1)		28,316(1)		143(5)
Ba	$\text{Ba}_{0,156}\text{Bi}_{0,844}\text{O}_{1,422}$	$R\bar{3}m$	33,15	4,0359(5)		28,686(6)		22,3(6)
	$\text{Ba}_{2,28}\text{Bi}_{1,72}\text{O}_6$	$R\bar{3}$	18,92	6,1856(4)		15,128(1)		90(2)
Ti	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$Aba2$	7,38	5,4221(5)	32,906(3)	5,4030(5)		160(10)
	$\text{Bi}_{3,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{12}$	Pc	6,35	17,99(1)	5,101(2)	5,412(3)	105,59(4)	24(2)
	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$Fd\bar{3}m$	4,87	10,3524(7)				160(20)
Fe	BiFeO_3	$R3c$	13,55	5,5762(1)		13,8617(3)		400(40)
Zn	ZnO	$P6_3mc$	5,68	3,2473(2)		5,2022(5)		500(100)
Y								
Zr								
Nb								
Mo	$\text{Bi}_{26,4}\text{Mo}_{9,6}\text{O}_{68,4}$	$P2/c$	7,27	11,660(2)	5,780(1)	24,634(4)	102,29(1)	200²⁾
	Bi_2MoO_6	$P2_1/c$	0,99	17,305(2)	22,563(3)	5,578(1)	91,10(2)	500²⁾
W								
La								
Pr								
Nd								
Sm								
Al	$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	$Pbam$	10,21	7,7114(6)	8,1046(6)	5,6882(5)		400(70)
Si	Bi_2SiO_5	$Cmc2_1$	6,74	15,157(1)	5,3782(8)	5,3811(7)		500(90)
Sb								

¹⁾ Maximalwert für KG von 10000 nm bei der Rietveld-Analyse erreicht;

²⁾ Für die Optimierung der Rietveld-Analyse KG-Werte festgelegt und nicht mitverfeinert.

Tab. 57: Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; Phasenanteile [Gew %].

Probe ¹⁾	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
I-Bi	69,60		11,96
			18,44
II-Bi	67,18	8,62	24,19
I-Ce	76,95	7,93	8,97
		6,15	
II-Ce	69,76	4,93	16,72
		8,59	
I-Bi-Ce	71,11	16,25	12,65
II-Bi-Ce	71,39	3,94	15,15
		9,52	

¹⁾ Proben enthalten eine unbekannte Phase.

Tab. 58: Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; GP a und c der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, Bi_2O_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ [Å], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$.

2)	$\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ ¹⁾					Bi_2O_3 ¹⁾		$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ ¹⁾			
	GP [Å]	KG [nm]	Besetzungsgrad [-]			GP [Å]	KG [nm]	GP [Å]		KG [nm]	
	a		Ce^{4+}	Bi^{3+}	O^{2-}	a		a	b	c	
1	5,43762(9)	28,3(2)	0,7931	0,2069	0,9483			3,7761(8)	3,8406(4)	14,735(2)	49(1)
								3,8858(6)	3,8637(4)	13,785(2)	41(1)
2	5,43403(7)	23,7(1)	0,6	0,4	0,9	10,1071(2)	115(4)	3,875(2)	3,876(2)	13,793(1)	26,2(4)
3	5,42889(8)	21,2(1)	0,6231	0,3769	0,9058	10,10456(7)	214(7)	3,863(3)	3,891(3)	13,807(6)	17(1)
						10,133(1)	52(4)				
4	5,4242(1)	16,3(1)	0,6	0,4	0,9	10,1108(1)	220(7)	3,874(2)	3,880(2)	13,813(2)	27,7(7)
						10,1392(7)	65(4)				
5	5,4460(1)	23,8(2)	0,6	0,4	0,9	10,10947(5)	181(3)	3,831(5)	3,955(5)	13,79(1)	11(1)
6	5,4407(1)	21,5(2)	0,6	0,4	0,9	10,0947(2)	106(4)	3,861(5)	3,869(5)	13,789(5)	18,0(8)
						10,1480(8)	59(4)				

¹⁾ CeO_2 (Cerianit), ICSD# 61595, RG: $Fm\bar{3}m$ (225), a [Å]: 5,4110;

$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ICSD# 27152, RG: $I23$ (197), a [Å]: 10,0800;

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ (Bismutit), ICSD# 94740, RG: $Imm2$ (44), a [Å]: 3,8650, b [Å]: 3,8620, c [Å]: 13,6750;

²⁾ Proben: 1: I-Bi, 2: II-Bi, 3: I-Ce, 4: II-Ce, 5: I-Bi-Ce, 6: II-Bi-Ce;

Proben enthalten eine unbekannte Phase.

7.4 Ergebnisse der Aktivitätsmessungen

Tab. 59: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] der dotierten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration; Basiselemente: Fe, Zr, Fe-Zr (2:1, 1:1, 1:2), Dotiergrad: 3 mol% und 10 mol%; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Basiselement	Fe		Fe_2Zr_1		Fe_1Zr_1		Fe_1Zr_2		Zr	
Dotiergrad [mol%]	3	10	3	10	3	10	3	10	3	10
Dotierelement										
Al	652	660	652	669	648	658	668	670	699	700
Si	670	670	663	662	660	667	667	673	698	698
Zn	658	663	655	664	655	675	662	667	699	697
Y	655	655	649	664	657	664	667	673	700	699
Nb	665	672	671	670	668	680	673	677	701	699
Mo	656	578	636	596	651	591	659	600	699	668
Sb	669	670	663	668	661	674	674	679	701	699
La	652	649	667	662	651	671	670	677	700	700
Ce	653	644	662	656	649	645	662	659	697	677
Pr	652	651	657	670	646	665	667	677	699	698
Nd	658	666	647	661	656	670	662	671	700	699
Sm	654	657	662	671	649	665	663	676	700	699
W	671	661	667	672	660	675	673	686	700	699
Bi	658	639	677	660	649	650	666	672	695	688

Tab. 60: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] des Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration mit der allgemeinen Zusammensetzung $A_{50}B_{50}$; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

A-B	T_{50} [°C]	A-B	T_{50} [°C]	A-B	T_{50} [°C]	A-B	T_{50} [°C]	A-B	T_{50} [°C]	A-B	T_{50} [°C]
Al-Si	699	Si-Mo	517	Fe-W	649	Y-Pr	600	Nb-Nd	696	La-Pr	664
Al-Fe	667	Si-Sb	533	Fe-Bi	617	Y-Nd	692	Nb-Sm	697	La-Nd	691
Al-Zn	688	Si-La	690	Zn-Y	690	Y-Sm	699	Nb-W	676	La-Sm	686
Al-Y	689	Si-Ce	661	Zn-Zr	690	Y-W	701	Nb-Bi	629	La-W	681
Al-Zr	701	Si-Pr	657	Zn-Nb	690	Y-Bi	657	Mo-Sb	505	La-Bi	644
Al-Nb	703	Si-Nd	689	Zn-Mo	536	Zr-Nb	699	Mo-La	645	Ce-Pr	604
Al-Mo	523	Si-Sm	693	Zn-Sb	632	Zr-Mo	568	Mo-Ce	582	Ce-Nd	659
Al-Sb	506	Si-W	665	Zn-La	685	Zr-Sb	641	Mo-Pr	647	Ce-Sm	668
Al-La	704	Si-Bi	655	Zn-Ce	667	Zr-La	701	Mo-Nd	649	Ce-W	675
Al-Ce	654	Fe-Zn	675	Zn-Pr	642	Zr-Ce	634	Mo-Sm	657	Ce-Bi	557
Al-Pr	693	Fe-Y	688	Zn-Nd	683	Zr-Pr	691	Mo-W	538	Pr-Nd	646
Al-Nd	703	Fe-Zr	664	Zn-Sm	686	Zr-Nd	700	Mo-Bi	552	Pr-Sm	634
Al-Sm	705	Fe-Nb	687	Zn-W	674	Zr-Sm	701	Sb-La	573	Pr-W	691
Al-W	654	Fe-Mo	570	Zn-Bi	642	Zr-W	690	Sb-Ce	651	Pr-Bi	635
Al-Bi	616	Fe-Sb	663	Y-Zr	702	Zr-Bi	625	Sb-Pr	691	Nd-Sm	683
Si-Fe	672	Fe-La	658	Y-Nb	705	Nb-Mo	526	Sb-Nd	689	Nd-W	689
Si-Zn	687	Fe-Ce	645	Y-Mo	665	Nb-Sb	555	Sb-Sm	692	Nd-Bi	646
Si-Y	699	Fe-Pr	682	Y-Sb	657	Nb-La	692	Sb-W	572	Sm-W	692
Si-Zr	700	Fe-Nd	690	Y-La	649	Nb-Ce	595	Sb-Bi	537	Sm-Bi	657
Si-Nb	701	Fe-Sm	696	Y-Ce	970	Nb-Pr	659	La-Ce	670	W-Bi	642

Tab. 61: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] aus den Wiederholungsmessungen der zwölf aktivsten Proben der ersten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO , 250 ppm NO , 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C (Screening), 25-700 °C (Wdh. 1-4); Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

	Probe	Wdh. 1	Wdh. 2	Wdh. 3 ¹⁾	Wdh. 4 ¹⁾
1	$Mo_{50}Sb_{50}O_x$	501	496	617	489
2	$Al_{50}Sb_{50}O_x$	506	607	681	560
3	$Mo_{50}Si_{50}O_x$	513	503	594	493
4	$Al_{50}Mo_{50}O_x$	523	521	665	492
5	$Nb_{50}Mo_{50}O_x$	527	547	656	585
6	$Sb_{50}Si_{50}O_x$	532			
7	$Zn_{50}Mo_{50}O_x$	533	543	601	518
8	$Sb_{50}Bi_{50}O_x$	571	608	607	518
9	$Mo_{50}W_{50}O_x$	539	540	646	486
10	$Mo_{50}Bi_{50}O_x$	552			
11	$Nb_{50}Sb_{50}O_x$	555	617	645	631
12	$Bi_{50}Ce_{50}O_x$	552	554	665	545

¹⁾ Wdh. 3 ohne O_2 , Flussrate: 30 mL/min, T_{50} -Werte beziehen sich auf die abgebrannte Rußteilmenge; Wdh. 4-Messungen mit den Proben nach Wdh. 3 durchgeführt, Rußgehalt < 20 Gew %.

Tab. 62: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] der binären Composition Spreads Al-Sb-O, Bi-Sb-O, Si-Sb-O und Bi-Ce-O der zweiten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Sb-Gehalt [mol%]	Al-Sb-O		Bi-Sb-O		Si-Sb-O		Bi-Ce-O		
	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	Ce-Gehalt [mol%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
0			609	20,13			0	599	20,2
5			612	19,04			5	587	19,7
10			616	18,67	626	26,81	10	567	18,7
15	654	19,6	627	19,1	576	24,33	15	566	20,1
20	644	19,08	633	18,83	525	25,45	20	560	19
25	572	20,97	635	18,53	519	26,2	25	562	19,4
30	505	22,58	634	19,82	513	28,83	30	551	19,3
35	503	22,97	625	23,78	516	30,91	35	555	20
40	504	22,52	610	22,72	512	28,99	40	554	20,1
45	503	22,45	580	18,43	517	32,69	45	557	19,9
50	509	26,31	580	21,34	524	38,51	50	556	20,8
55	505	23,09	572	21,22	528	41,04	55	572	19,8
60	510	27,83	538	20,67	527	36,97	60	581	19,5
65	511	26,64	562	20,81	532	41,16	65	587	19,2
70	511	27,81	502	21,21	539	44,35	70	599	19,9
75	513	27,75	501	21,42	545	45,26	75	597	20,5
80	521	34,63	500	19,69	557	48,17	80	624	19,3
85	522	35,93	502	21,62	571	52,49	85	627	19,2
90	531	41,94	502	22,41	569	53,13	90	641	19,6
95	529	38,58	511	27,9	588	60,42	95	644	17,5
100	552	43,31	552	43,31	552	43,31	100	633	18,2

Tab. 63: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] der binären Composition Spreads $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ der dritten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C (5 h), 400 °C (7 h) und 800 °C (2 h); Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

M	400 °C, 5 h		400 °C, 7 h		800 °C, 2 h		M	400 °C, 5 h		800 °C, 2 h	
	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]		T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
Si	495	23,3	588	22,0	667	19,6	Na	543	20,5	660	19,2
Fe	663	20,3	642	18,2	700	11,3	K	503	22,6	630	20,1
Zn	650	18,8	624	20,6	700	12,2	Mg	642	20,2	700	10,5
Y	700	17,6	649	20,4	700	11,4	Ca	619	19,8	662	19,7
Zr	700	18,5	644	19,9	700	10,7	Sr	539	19,9	700	14,7
Nb	657	21,5	580	21,7	667	20,8	Ba	499	21,8	672	20,2
Mo	560	19,9	537	18,1	621	19,9	Ti	538	16,1	700	10,2
La	664	19,8	637	19,4	700	11,7					
Ce	700	16,2	657	20,6	700	11,6					
Pr	665	21,4	640	21,1	700	12,0					
Nd	662	19,3	645	20,8	700	10,8					
Sm	666	21,5	638	19,4	700	11,4					
W	604	20,4	545	21,4	700	15,5					
Bi	650	22,1	562	20,3	700	13,3					

Tab. 64: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] der binären Composition Spreads $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ der dritten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C (5 h), 400 °C (7) und 800 °C (2 h); Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

M	400 °C, 5 h		400 °C, 7 h		800 °C, 2 h		M	400 °C, 5 h		800 °C, 2 h	
	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]		T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
Al	587	18,3	574	19,6	578	18,2	Na	569	19,5	584	19,9
Si	640	18,2	617	19,3	599	18,4	K	515	18,9	535	18,5
Fe	580	18,9	576	18,9	585	19,8	Mg	593	19,0	587	18,6
Zn	613	18,3	586	19,3	590	18,9	Ca	618	19,2	602	18,1
Y	587	18,8	596	18,4	576	18,6	Sr	639	20,4	602	19,1
Zr	579	19,2	572	19,2	579	19,0	Ba	622	20,7	605	21,6
Nb	594	19,7	589	19,7	614	18,4	Ti	649	19,6	641	20,1
Mo	601	19,2	602	18,8	606	19,0					
Sb	639	18,6	623	18,8	606	19,0					
La	588	18,6	585	18,7	573	18,7					
Pr	581	19,0	577	19,8	566	17,5					
Nd	589	18,9	593	19,6	577	18,9					
Sm	592	18,2	590	17,3	579	18,9					
W	612	19,2	609	19,3	608	18,7					

Tab. 65: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] des ternären Composition Spreads Bi-Ce-Al-O-*lt* der vierten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bi:Ce:Al	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	Bi:Ce:Al	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	Bi:Ce:Al	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
100:0:0	589	19,6	70:10:20	599	20,4	0:60:40	640	17,3
90:10:0	556	19,0	60:20:20	607	20,2	50:0:50	618	21,2
80:20:0	537	19,6	50:30:20	621	19,6	40:10:50	652	20,9
70:30:0	536	18,9	40:40:20	639	20,1	30:20:50	664	19,8
60:40:0	548	19,8	30:50:20	644	20,4	20:30:50	657	15,1
50:50:0	580	18,7	20:60:20	638	18,0	10:40:50	651	14,9
40:60:0	584	19,0	10:70:20	643	17,2	0:50:50	639	18,4
30:70:0	603	19,6	0:80:20	629	18,0	40:0:60	633	20,2
20:80:0	625	19,3	70:0:30	607	20,8	30:10:60	661	21,1
10:90:0	658	19,1	60:10:30	610	20,6	20:20:60	657	14,3
0:100:0	647	17,6	50:20:30	627	21,0	10:30:60	651	13,7
90:0:10	601	19,8	40:30:30	649	21,1	0:40:60	641	17,3
80:10:10	592	20,2	30:40:30	652	20,0	30:0:70	640	19,7
70:20:10	579	19,4	20:50:30	653	16,3	20:10:70	664	13,5
60:30:10	584	19,3	10:60:30	643	16,9	10:20:70	653	13,9
50:40:10	595	19,3	0:70:30	639	18,1	0:30:70	641	17,3
40:50:10	617	18,8	60:0:40	613	21,8	20:0:80	659	19,7
30:60:10	623	18,7	50:10:40	654	21,3	10:10:80	659	13,4
20:70:10	634	19,4	40:20:40	654	20,4	0:20:80	646	18,5
10:80:10	637	18,1	30:30:40	653	16,0	10:0:90	669	20,5
0:90:10	620	18,6	20:40:40	657	15,9	0:10:90	659	13,3
80:0:20	598	20,3	10:50:40	650	15,5	0:0:100	655	13,6

Tab. 66: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] des ternären Composition Spreads Bi-Ce-Al-O-*ht* der vierten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bi:Ce:Al	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	Bi:Ce:Al	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	Bi:Ce:Al	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
100:0:0			70:10:20	611	18,9	0:60:40	675	16,3
90:10:0	578	18,9	60:20:20	608	22,3	50:0:50	620	18,7
80:20:0	581	19,4	50:30:20	595	19,6	40:10:50	619	20,0
70:30:0	565	18,1	40:40:20	625	19,8	30:20:50	664	19,1
60:40:0	569	18,5	30:50:20	637	21,4	20:30:50	658	18,6
50:50:0	575	19,0	20:60:20	660	18,3	10:40:50	681	14,4
40:60:0	580	19,2	10:70:20	681	17,3	0:50:50	675	16,3
30:70:0	588	19,0	0:80:20	673	16,7	40:0:60	648	18,3
20:80:0	602	19,2	70:0:30	621	18,6	30:10:60	674	19,4
10:90:0	663	19,5	60:10:30	618	19,3	20:20:60	682	17,6
0:100:0	670	18,3	50:20:30	620	21,7	10:30:60	681	17,2
90:0:10	607	19,5	40:30:30	595	18,5	0:40:60	676	15,9
80:10:10	612	20,2	30:40:30	656	20,8	30:0:70	646	19,0
70:20:10	594	19,2	20:50:30	632	19,8	20:10:70	681	15,4
60:30:10	583	18,9	10:60:30	681	16,5	10:20:70	681	16,7
50:40:10	594	19,0	0:70:30	676	17,3	0:30:70	673	16,6
40:50:10	591	19,3	60:0:40	629	19,9	20:0:80	680	18,6
30:60:10	608	19,8	50:10:40	616	19,4	10:10:80	681	15,8
20:70:10	659	20,0	40:20:40	600	18,2	0:20:80	673	16,5
10:80:10	680	18,6	30:30:40	681	18,6	10:0:90	679	18,2
0:90:10	673	17,9	20:40:40	671	18,1	0:10:90	680	13,5
80:0:20	621	20,6	10:50:40	680	16,1	0:0:100	679	13,3

Tab. 67: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] des ternären Composition Spreads Bi-Ce-K-O-*lt* der vierten Katalysatorgeneration; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bi:Ce:K [mol%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	Bi:Ce:K [mol%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
80:10:10	498	22,5	30:50:20	503	20,4
70:20:10	536	18,8	20:60:20	503	20,3
60:30:10	530	19,8	10:70:20	499	20,0
50:40:10	528	20,9	0:80:20	498	19,2
40:50:10	514	20,1	60:10:30	502	22,4
30:60:10	520	21,0	50:20:30	503	20,0
20:70:10	519	20,9	40:30:30	510	20,7
10:80:10	535	20,2	30:40:30	498	19,3
0:90:10	531	18,8	20:50:30	500	20,4
70:10:20	507	19,0	10:60:30	495	19,5
60:20:20	517	22,0	0:70:30	491	20,5
50:30:20	510	21,5	30:30:40	492	20,2
40:40:20	510	20,8	0:60:40	492	22,2

Tab. 68: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] des ternären Composition Spreads Bi-Ce-K-O-*ht* der vierten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Bi:Ce:K [mol%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	Bi:Ce:K [mol%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
80:10:10	563	19,0	30:50:20	534	21,3
70:20:10	564	20,7	20:60:20	530	22,5
60:30:10	552	20,0	10:70:20	515	18,0
50:40:10	550	19,6	0:80:20	510	18,6
40:50:10	547	19,1	60:10:30	547	19,4
30:60:10	536	18,8	50:20:30	539	19,2
20:70:10	568	18,2	40:30:30	537	18,8
10:80:10	547	19,5	30:40:30	526	22,1
0:90:10	528	19,0	20:50:30	523	21,2
70:10:20	539	20,0	10:60:30	517	21,6
60:20:20	544	21,2	0:70:30	512	18,8
50:30:20	531	20,3	30:30:40	506	19,3
40:40:20	519	19,1	0:60:40	511	18,9

Tab. 69: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] von Bi₄₅Ce₄₅M₁₀O_x (*lt* und *ht*) und den Referenzmaterialien Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x und Ce₅₀Bi₁₀Pr₄₀O_x (*lt*, *ht* und *pt*); *lt*: T_{kalz} : 400 °C, t_{kalz} : 5 h; *ht*: T_{kalz} : 400, t_{kalz} : 5 h → 800 °C, t_{kalz} : 2 h; *pt*: T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h; Reaktionsgas: 8 Vol% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO₂ in N₂; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Loser Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1.

Probe	T_{kalz} [°C]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>lt</i>	400	515	18,9
Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	535	19,6
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>lt</i>	400	607	20,1
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	629	18,8
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>pt</i>	800	627	19,3
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>lt</i>	400	608	20,2
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	606	16,2
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>pt</i>	800	634	17,3

Tab. 70: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] unter Patentbedingungen (EP 2 438 948 A1) von Bi₄₅Ce₄₅K₁₀O_x-*ht* und Ce₈₀Bi₁₀Sr₁₀O_x kalziniert bei verschiedenen Temperaturen; Reaktionsgas: synthetische Luft (20 Vol% O₂, 80 Vol% N₂) Gasflussrate: 30 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1.

Probe	T_{kalz} [°C]	1. Messung		2. Messung	
		T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	423	16,5	419	16,7
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>lt</i>	400	412	17,5	413	17,0
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	426	14,5	424	14,6
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>pt</i>	800	428	14,8	425	14,7

Tab. 71: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew %] der Referenzproben; T_{kalz} [°C]; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.

Referenzprobe ¹⁾	T_{kalz} [°C]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	Quelle
Sand (< 100 μm) ²⁾		675	16,9	
FeVO ₄	k. A.	583	19,8	TIAG ³⁾
SCR-255	k. A.	686	19,4	TIAG ³⁾
Nano-X Bsp. 1	400 → 800	602	18,7	WO 2008/122266 A1 ^[322]
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO _{3-x}	800	700	12,1	US 2007/0105715 A1 ^[323]
Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x -P- <i>lt</i>	400	389	62,0	DE 10 2009 002 182 A1 ^[324]
Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x -P- <i>ht</i>	400 → 800	640	19,1	DE 10 2009 002 182 A1
Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x -EG- <i>lt</i>	400	536	20,3	DE 10 2009 002 182 A1
Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x -EG- <i>ht</i>	400 → 800	645	18,2	DE 10 2009 002 182 A1
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>lt</i>	400	608	20,2	EP 2 210 861 B1 ^[325]
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	606	16,2	EP 2 210 861 B1
Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x - <i>pt</i>	800	634	17,3	EP 2 210 861 B1
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>lt</i>	400	607	20,1	EP 2 438 984 A1 ^[326]
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>ht</i>	400 → 800	629	18,8	EP 2 438 984 A1
Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x - <i>pt</i>	800	627	19,3	EP 2 438 984 A1
K ₂ CO ₃ /CeO ₂ - <i>lt</i>	400	524	19,6	4)
K ₂ CO ₃ /CeO ₂ - <i>ht</i>	400 → 800	529	20,1	4)
KNO ₃ /CeO ₂ - <i>lt</i>	400	464	23,2	4)
KNO ₃ /CeO ₂ - <i>ht</i>	400 → 800	468	20,1	4)
Ce ₂ K ₁ O _x -I- <i>lt</i>	400	462	24,4	WO 2006/044822 A1 ^[327]
Ce ₂ K ₁ O _x -I- <i>ht</i>	400 → 800	464	21,5	WO 2006/044822 A1
Ce ₂ K ₁ O _x -I- <i>pt</i>	850	634	18,4	WO 2006/044822 A1
Ce ₂ K ₁ O _x -S- <i>lt</i>	400	457	23,8	WO 2006/044822 A1
Ce ₂ K ₁ O _x -S- <i>ht</i>	400 → 800	462	20,1	WO 2006/044822 A1
Ce ₂ K ₁ O _x -S- <i>pt</i>	850	568	18,7	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -I- <i>lt</i>	400	468	27,7	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -I- <i>ht</i>	400 → 800	461	22,8	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -I- <i>pt</i>	850	559	19,6	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -S- <i>lt</i>	400	470	27,3	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -S- <i>ht</i>	400 → 800	472	22,6	WO 2006/044822 A1
Ce ₁ K ₁ O _x -S- <i>pt</i>	850	560	17,0	WO 2006/044822 A1

¹⁾ *pt*: Kalzinierung nach der jeweiligen Patentvorschrift durchgeführt;

²⁾ Aktivitätsmessungen bis 800 °C durchgeführt;

³⁾ Von Projektpartner erhalten;

⁴⁾ In Anlehnung an Fachliteratur; Probenzusammensetzung frei gewählt.

Tab. 72: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$ und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ kalziniert bei verschiedenen Temperaturen; Probenvorbereitung nach Patent EP 2 438 948 A1; Reaktionsgas: 8 Vol% O_2 , 250 ppm NO , 350 ppm CO , 50 ppm Propan, 50 ppm SO_2 in N_2 ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1.

Probe	T_{kalz} [°C]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
$\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$	400 → 800	432	16,2
$\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-lt}$	400	423	16,4
$\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-ht}$	400 → 800	446	14,3
$\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x\text{-pt}$	800	448	14,2

Tab. 73: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] der Referenzproben (nach Patent WO 2006/044822 A1) nach Synthese und nach hydrothormaler Alterung mit TGA/DSC; I (Imprägnierlösung); S (Schmelze); lt (T_{kalz} : 400 °C, t_{kalz} : 5 h); ht (T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h); pt (T_{kalz} : 850 °C, t_{kalz} : 12 h).

Probe	Nach Synthese		Nach Alterung	
	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{-I-lt}$	462	24,4	646	18,5
$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{-I-lt}$	464	21,5	680	14,3
$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{-I-pt}$	634	18,4	680	14,0
$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{-S-lt}$	457	23,8	635	18,7
$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{-S-lt}$	462	20,1	679	16,7
$\text{Ce}_2\text{K}_1\text{-S-pt}$	568	18,7	682	16,3
$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{-I-lt}$	468	27,7	655	18,5
$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{-I-lt}$	461	22,8	680	14,6
$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{-I-pt}$	559	19,6	679	15,7
$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{-S-lt}$	470	27,3	655	19,1
$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{-S-lt}$	472	22,6	677	16,6
$\text{Ce}_1\text{K}_1\text{-S-pt}$	560	17,0	680	14,6

Tab. 74: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] der Referenzproben (CeO_2 imprägniert mit KNO_3 oder K_2CO_3) nach Synthese und nach hydrothormaler Alterung mit TGA/DSC; Molares Verhältnis (K:Ce) = 3:7; lt (400 °C, 5 h); ht (800 °C, 2 h).

Probe	Nach Synthese		Nach Alterung	
	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]	T_{50} [°C]	Δm [Gew%]
$\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$	464	23,2	672	18,8
$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-lt}$	524	19,6	678	18,1
$\text{KNO}_3/\text{CeO}_2\text{-ht}$	468	22,5	680	15,0
$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2\text{-ht}$	529	20,1	680	14,2

Tab. 75: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew %] einiger ausgewählter Proben aus Bi-Ce-K-O Composition Spread nach Synthese und nach hydrothormaler Alterung mit TGA/DSC; *lt* (400 °C, 5 h); *ht* (800 °C, 2 h).

Probe Bi:Ce:K [mol %]	Nach Synthese		Nach Alterung	
	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
45:45:10 <i>lt</i>	515	18,9	582	20,6
45:45:10 <i>ht</i>	535	18,5	622	20,6
0:70:30 <i>lt</i>	491	20,5	655	18,5
0:70:30 <i>ht</i>	512	18,8	684	18,7
10:70:20 <i>lt</i>	515	18,0	680	18,8
10:70:20 <i>ht</i>	515	18,0	653	20,4
40:40:20 <i>lt</i>	510	20,8	595	18,8
40:40:20 <i>ht</i>	519	19,1	627	21,6
30:60:10 <i>lt</i>	520	21,0	584	19,2
30:60:10 <i>ht</i>	536	18,8	632	25,3

Tab. 76: Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew %] von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h; Reaktionsgas: 8 Vol% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO_2 in N_2 ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Loser Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1.

Synthesemethode	Träger	T_{50} [°C]	Δm [Gew %]
I	Bi	553	23
II	Bi	556	19
I	Ce	593	18
II	Ce	600	21
I	Bi-Ce	606	23
II	Bi-Ce	598	20

7.5 Ergebnisse der RFA-Messungen

Tab. 77: Ergebnisse der RFA-Messungen [mol %] (T_{kalz} : 400 °C) im binären oxidischen System Bi-Ce-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

Soll-Zusammensetzung	RFA [mol %]	
	Bi	Ce
$\text{Bi}_{100}\text{O}_x$	$100 \pm 0,99$	0 ± 0
$\text{Bi}_{75}\text{Ce}_{25}\text{O}_x$	$77,9 \pm 1,18$	$22,4 \pm 3,19$
$\text{Bi}_{50}\text{Ce}_{50}\text{O}_x$	$49,3 \pm 1,29$	$50,7 \pm 1,66$
$\text{Bi}_{25}\text{Ce}_{75}\text{O}_x$	$27,7 \pm 1,33$	$72,3 \pm 0,99$
$\text{Ce}_{100}\text{O}_x$	$0,20 \pm 25,2$	$99,8 \pm 0,83$

Tab. 78: Ergebnisse der RFA-Messungen (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h) und Δm [Gew %] nach Kalzinierung bei 800 °C (2 h) im binären oxidischen System Mo-Sb-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

Soll-Zusammensetzung	Δm [Gew %]	RFA [mol %]	
		Mo	Sb
$\text{Mo}_{100}\text{O}_x$	85,9	$98,3 \pm 0,92$	$1,70 \pm 23,2$
$\text{Mo}_{75}\text{Sb}_{25}\text{O}_x$	95,2	$59,5 \pm 1,02$	$40,5 \pm 2,94$
$\text{Mo}_{50}\text{Sb}_{50}\text{O}_x$	65,9	$33,2 \pm 1,13$	$66,8 \pm 1,29$
$\text{Mo}_{25}\text{Sb}_{75}\text{O}_x$	38,6	$14,1 \pm 1,43$	$85,9 \pm 1,29$
$\text{Sb}_{100}\text{O}_x$	35,7	0 ± 0	$100 \pm 1,23$

Tab. 79: Ergebnisse der RFA-Messungen (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h und T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h) und Δm [Gew %] nach Kalzinierung bei 800 °C im binären oxidischen System Mo-Si-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

Soll-Zusammensetzung	Δm [Gew %]	RFA [mol %]			
		400 °C		800 °C	
		Mo	Si	Mo	Si
Mo ₁₀₀ O _x	81,3	98,9 ± 0,32	1,10 ± 12,3		
Mo ₇₅ Si ₂₅ O _x	73,0	87,1 ± 0,32	12,9 ± 2,28	1,70 ± 0,61	98,3 ± 0,61
Mo ₅₀ Si ₅₀ O _x	69,7	73,1 ± 0,32	26,9 ± 1,43	0,70 ± 1,49	99,3 ± 0,59
Mo ₂₅ Si ₇₅ O _x	55,1	46,3 ± 0,37	53,7 ± 0,95	0,50 ± 1,80	99,5 ± 0,61
Si ₁₀₀ O _x	10,2	0 ± 0	100 ± 1,22	0 ± 0	100 ± 1,20

Tab. 80: Ergebnisse der RFA-Messungen [mol %] (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h und T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h) im ternären oxidischen System Al₆₀Sb₃₀M₁₀O_x; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

M	RFA [mol%]		M	RFA [mol%]	
	(Al:Sb:M)			(Al:Sb:M)	
	400 °C	800 °C		400 °C	800 °C
Si	43:50:7	36:56:8	Sm	36:47:17	32:51:17
Fe	36:46:18	32:49:19	W	32:47:21	28:50:22
Zn	36:45:19	34:47:19	Bi	33:47:20	29:49:22
Y	32:49:19	31:50:19	Na	38:49:13	26:42:32
Zr	33:48:19	31:50:19	K	41:49:10	37:53:10
Nb	28:50:22	31:50:19	Mg	43:56:1	39:58:3
Mo	31:50:19	31:51:18	Ca	39:51:10	36:52:12
La	36:50:14	34:50:16	Sr	35:46:19	27:53:20
Ce	36:48:16	30:55:15	Ba	37:48:15	36:48:16
Pr	35:49:16	32:51:17	Ti	37:48:15	37:48:15
Nd	35:48:17	35:49:16			

Tab. 81: Ergebnisse der RFA-Messungen [mol %] (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h und T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h) im ternären oxidischen System Bi₄₅Ce₄₅M₁₀O_x; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.

M	RFA [mol%]		M	RFA [mol%]	
	(Bi:Ce:M)			(Bi:Ce:M)	
	400 °C	800 °C		400 °C	800 °C
Al	57:37:6	54:41:5	Nd	49:37:14	48:38:14
Si	51:41:8	54:40:6	Sm	48:41:11	51:38:11
Fe	52:39:9	54:37:9	W	51:38:11	53:35:12
Zn	51:38:11	52:38:10	Na	39:31:30	38:32:30
Y	49:41:10	52:37:11	K	52:42:6	57:36:7
Zr	52:38:10	50:40:10	Mg	52:36:12	48:42:10
Nb	49:41:10	53:37:10	Ca	53:41:6	56:39:5
Mo	55:35:10	52:39:9	Sr	54:36:10	50:40:10
Sb	52:38:10	55:37:8	Ba	51:40:9	54:39:7
La	55:35:10	53:37:10	Ti	55:37:8	53:40:7
Pr	52:40:8	53:39:8			

7.6 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Katalytischer Kreislauf (links) und schematische Darstellung der Wirkung eines Katalysators (rechts). ^[53]	3
Abb. 2:	Schematische Darstellung des LH- (a) und des ER-Mechanismus (b), ^[53] Chemisorption der Reaktanden A + B (LH) bzw. A (ER) an Katalysatoroberfläche, Reaktion von A + B zum Produkt P, P-Desorption von Katalysatoroberfläche. ^[66]	6
Abb. 3:	Schematische Darstellung des MvK-Mechanismus an einem Metalloxidkatalysator; Oxidation von CO zu CO ₂ durch Gittersauerstoff mit Reduktion von M ⁿ⁺ zu M ^{m+} , entstandene Leerstelle durch Reduktion von O ₂ aus Atmosphäre wieder aufgefüllt mit Reoxidation des Metallkations.	7
Abb. 4:	Einfluss des A/F-Verhältnisses auf den Schadstoff-Umsatz am DWK, ^[111] ($\lambda = 1$ bei A/F = 14,7). Hoher Umsatz aller Schadstoffe mit A/F < 14,7; höhere Abweichungen führen zu geringeren Umsätzen von KW/CO bzw. NO _x .	10
Abb. 5:	Schematischer Aufbau eines Automobil DWK-Systems (links), REM-Aufnahme eines DWK-Grundkörpers mit Washcoat (rechts). ^[46]	11
Abb. 6:	Zwei mögliche Anordnungen der Komponenten DOC, DeNO _x und DPF für die Abgasnachbehandlung in Dieselfahrzeugen.	12
Abb. 7:	Einfluss des Äquivalenzverhältnisses und der Temperatur auf die Ruß- und NO _x -Bildung. ^[24] Geringe ϕ -Werte fördern Bildung NO _x und Rußbildung wird unterdrückt. Mit steigendem ϕ -Wert ändert sich das Verhältnis von Ruß/NO _x zu Gunsten der Rußbildung.	12
Abb. 8:	Katalysezyklen der standard-NH ₃ -SCR (links) und der fast-NH ₃ -SCR (rechts); „S=O“ entspricht einer nicht reduzierbaren oxidischen Spezies. ^[53]	13
Abb. 9:	Reaktionsmechanismus mit fünf Teilschritten der NSR an einem Pt/BaO/Al ₂ O ₃ -Katalysator. ^[53]	14
Abb. 10:	Zeitintervalle der NO _x -Speicherung und Reduktion, Speicherung mit magerem Gemisch (kraftstoffarm), Reduktion mit fettem Gemisch (kraftstoffreich). ^[46]	14
Abb. 11:	Schematische Darstellung eines keramischen Wandstromfilters mit abwechselnd einseitig verschlossenen Kanälen. ^[110] Gase (hellblau) diffundieren durch poröse Wände, Partikel (dunkelblau) werden zurückgehalten.	15
Abb. 12:	Rußoxidation zu CO ₂ mit NO ₂ und O ₂ in Abhängigkeit der Temperatur. ^[154]	15
Abb. 13:	Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Rußoxidation an einem K/CeO ₂ -Katalysator nach Pisarello <i>et al.</i> ^[209] Bildung eines K ₂ CO ₃ -Intermediats während der Reaktion von C (Ruß) und O ₂ (CeO ₂), dabei wird Ce ⁴⁺ zu Ce ³⁺ reduziert. Zersetzung von K ₂ CO ₃ unter Abgabe von CO ₂ und Reoxidation zu Ce ⁴⁺ durch O ₂ aus der Atmosphäre.	21
Abb. 14:	Erweiterter Reaktionsmechanismus und Katalysezyklus der Rußoxidation an einem K/CeO ₂ -Katalysator nach Gross <i>et al.</i> ^[214]	22
Abb. 15:	Katalytische Aktivitäten von KX/CeO ₂ ; X = F (1), Cl (2), Br (3) und I (4); Ce/K = 5/1 (a), 4/1 (b), 3/1 (c), 2/1 (d), 1/1 (e), 1/2 (f), 1/4 (g) und 1/6 (h). ^[220]	23
Abb. 16:	Aktivitätsmessungen von KNO ₃ /CeO ₂ ; A) dynamisch: 1) Blank-Messungen (ohne Ruß), 2) N ₂ /O ₂ = 91/9, 3), 4) Luft; B) isotherm: 1) 390 °C, 2) 370 °C; Ce/K = 2/1 (a), 1/1 (b), 1/2 (c), 1/3 (d) und 1/5 (e). ^[221]	24
Abb. 17:	Phasenübergänge von Bi ₂ O ₃ nach Harwig <i>et al.</i> ^[238;239] und Medernach <i>et al.</i> ^[237] violett: Bi ³⁺ , rot: O ²⁻ ; δ -Bi ₂ O ₃ ; Anionenpositionen nur zu 75 % mit O ²⁻ besetzt.	26
Abb. 18:	Kristallstruktur von CeO ₂ (Fluorit-Strukturtyp); grün: Ce ⁴⁺ , rot: O ²⁻ ; links: Ce ₄ O-Koordinationspolyeder (Tetraeder), Mitte: Elementarzelle, rechts: CeO ₈ -Koordinationspolyeder (Würfel).	27
Abb. 19:	Vergleich zwischen traditionellem (a) und kombinatorischem (b) Arbeitsablauf. ^[296] Benötigte Zeiten für die vier Teilschritte: Planung, Synthese, Charakterisierung und Datenanalyse.....	29

Abb. 20:	Konzept des kombinatorischen Workflows zur Materialentwicklung (links), ^[299] Einfluss von HT-Techniken auf die Entwicklung neuer Materialien (rechts). ^[300]	30
Abb. 21:	Schematische Darstellung der Pechini-Methode: Ausbildung eines Polymers durch Reaktion von CA und EG mit Komplexierung der Metallkationen durch CA.....	32
Abb. 22:	Nukleationsrate in Abhängigkeit des Übersättigungsverhältnisses s . ^[305] Imprägnierung wird unterhalb und Co-Fällung oberhalb der kritischen Übersättigungskonzentration durchgeführt. Dazwischen befindet sich die Depositionspräzipitation.....	33
Abb. 23:	Elemente, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Katalysatorentwicklung zur Verfügung standen.	34
Abb. 24:	TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Sand/P90; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; Seesand/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-800 °C; Heizrate: 10 °C/min.	40
Abb. 25:	Graphische Darstellung der T ₅₀ -Werte [°C] der dotierten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration; Basiselemente: Fe, Zr, Fe-Zr (2/1, 1/1, 1/2), Dotiergrad: 3 mol% und 10 mol%; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	41
Abb. 26:	TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Aktivitätsmessungen von den zwölf aktivsten Proben aus der ersten Katalysatorgeneration; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	43
Abb. 26:	(Fortsetzung): TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Aktivitätsmessungen von den zwölf aktivsten Proben aus der ersten Katalysatorgeneration; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	44
Abb. 27:	TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Wiederholungsmessungen am Beispiel von Mo ₅₀ Si ₅₀ O _x aus der ersten Katalysatorgeneration; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Screening (a), Wdh. 1 (b), Wdh. 2 (c), Wdh. 3 (d) und Wdh. 4 (e); Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ (Wdh. 1, 2 und 4), 580 ppm CO, 415 ppm NO, 80 ppm SO ₂ , 80 ppm Propan in N ₂ (Wdh. 3); Flussrate: 50 mL/min (Wdh. 1, 2 und 4), 30 mL/min (Wdh. 3); Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g] (Wdh. 1-3), > 4/1 (tatsächliches Verhältnis unbekannt; Wdh. 4); T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.	49
Abb. 28:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (-■-: T ₅₀ -Werte [°C]; -■-: Massenverlust [Gew%]) im binären Composition Spread Al-Sb-O; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	52
Abb. 29:	TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Al ₇₀ Sb ₃₀ O _x (a), Al ₄₀ Sb ₆₀ O _x (b), Al ₂₅ Sb ₇₅ O _x (c), Al ₂₀ Sb ₈₀ O _x (d), Al ₁₅ Sb ₈₅ O _x (e), Al ₁₀ Sb ₉₀ O _x (f), Al ₅ Sb ₉₅ O _x (g) und Sb ₁₀₀ O _x (h); T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.	53
Abb. 30:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (-■-: T ₅₀ -Werte [°C]; -■-: Massenverlust [Gew%]) im binären Composition Spread Bi-Sb-O; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	55
Abb. 31:	TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Bi ₇₀ Sb ₃₀ O _x (a), Bi ₄₀ Sb ₆₀ O _x (b), Bi ₂₅ Sb ₇₅ O _x (c), Bi ₂₀ Sb ₈₀ O _x (d), Bi ₁₅ Sb ₈₅ O _x (e), Bi ₁₀ Sb ₉₀ O _x (f), Bi ₅ Sb ₉₅ O _x (g) und Sb ₁₀₀ O _x (h); T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm	

- NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min. 56
- Abb. 32: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (-■-: T₅₀-Werte [°C]; -■-: Massenverlust [Gew%]) im binären Composition Spread Si-Sb-O; T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 57
- Abb. 33: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Si₉₀Sb₁₀O_x (a), Si₈₀Sb₂₀O_x (b), Si₇₀Sb₃₀O_x (c), Si₆₀Sb₄₀O_x (d), Si₄₀Sb₆₀O_x (e), Si₃₀Sb₇₀O_x (f), Si₂₀Sb₈₀O_x (g) und Si₁₀Sb₉₀O_x (h); T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min. 59
- Abb. 34: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (-■-: T₅₀-Werte [°C]; -■-: Massenverlust [Gew%]) im binären Composition Spread Bi-Ce-O; T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 60
- Abb. 35: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Bi₁₀₀O_x (a), Bi₈₀Ce₂₀O_x (b), Bi₆₀Ce₄₀O_x (c), Bi₄₀Sb₆₀O_x (d), Bi₂₀Sb₈₀O_x (e) und Ce₁₀₀O_x (f); T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min. .. 61
- Abb. 36: Röntgen-Pulverdiffraktogramme (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h) von Bi₁₀₀O_x, Bi₇₅Ce₂₅O_x, Bi₅₀Ce₅₀O_x, Bi₂₅Ce₇₅O_x und Ce₁₀₀O_x, Referenz: CeO₂ (ICSD# 61595) (a); Rietveld-Analyse von Ce₁₀₀O_x (b); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phase CeO₂ (blau). 62
- Abb. 37: Rietveld-Analyse von Bi₁₀₀O_x (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h); gesamt (a), vergrößert (2θ: 25-35° (b)); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen β-Bi₂O₃ (braun), α-Bi₂O₃ (violett), Bi₂O₂CO₃ (blau). 62
- Abb. 38: Rietveld-Analyse von Bi₇₅Ce₂₅O_x (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h); gesamt (a), vergrößert (2θ: 25-35° (b)); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen β-Bi₂O₃ (braun), α-Bi₂O₃ (violett), Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}} (blau). 63
- Abb. 39: Darstellung der Strukturverwandschaft der kubischen Fluoritstruktur von CeO₂ (links) und der tetragonal-verzerrten Defekt-Fluoritstruktur von β-Bi₂O₃ (rechts): O²⁻ (rot), Ce⁴⁺ (grün) und Bi³⁺ (violett). 64
- Abb. 40: Rietveld-Analysen von Bi₅₀Ce₅₀O_x (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h) mit unterschiedlichen Modellen: CeO₂ (a), Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}} (b), β-Bi₂O₃ (c), Bi_{2-x}Ce_xO_{3+(x/2)}} (d), CeO₂ + β-Bi₂O₃ (e), Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}} + Bi_{2-x}Ce_xO_{3+(x/2)}} (f), Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}} + β-Bi₂O₃ (g) und CeO₂ + Bi_{2-x}Ce_xO_{3+(x/2)}} (h); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerungen der Phasen CeO₂ (blau), β-Bi₂O₃ (braun), Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)}} (orange) und Bi_{2-x}Ce_xO_{3+(x/2)}} (violett). 65
- Abb. 41: Röntgen-Pulverdiffraktogramme (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h) von Sb₁₀₀O_x (grün), Mo₂₅Sb₇₅O_x (rot), Mo₅₀Sb₅₀O_x (blau), Mo₇₅Sb₂₅O_x (pink) und Mo₁₀₀O_x (schwarz). 69
- Abb. 42: Rietveld-Analyse von Sb₁₀₀O_x (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h); gesamt (a), vergrößert (2θ: 26-36° (b)); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen Sb₂O₃ (Sénarmontit, blau), Sb₂O₃ (Valentinit, braun), Sb (pink). 70
- Abb. 43: Rietveld-Analyse von Mo₁₀₀O_x (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h); gesamt (a), vergrößert (2θ: 22-35° (b)); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen MoO_{3-HT} (blau), MoO_{3-B} (braun). 70
- Abb. 44: Rietveld-Analyse von Mo₂₅Sb₇₅O_x (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h); gesamt (a), vergrößert (2θ: 35-52° (b)); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen Sb (blau), Sb₂Mo₁₀O₃₁ (pink) und β-Sb₂O₄ (Clinocervantit, orange). 71
- Abb. 45: Rietveld-Analyse von Mo₅₀Si₅₀O_x (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h); gesamt (a), vergrößert (2θ: 22-40° (b)); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen MoO_{3-A} (blau). 72

- Abb. 46: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz Sb_2O_3 (Sénarmontit, ICSD# 240206) (b) der AM- und EM-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; M = Na (schwarz), K (rot), Mg (grün), Ca (blau), Sr (orange) und Ba (violett); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min; 76
- Abb. 47: Rietveld-Analyse von $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*lt* gesamt (a), vergrößert (2 θ : 25-45° (b)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phase Sb_2O_3 (Sénarmontit, braun); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h. 77
- Abb. 48: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz Sb_2O_3 (Sénarmontit, ICSD# 240206) (b) der ÜM-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; M = Ti (schwarz), Fe (rot), Zn (grün), Y (blau), Zr (orange), Nb (violett), Mo (magenta) und W (dunkelgelb); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 78
- Abb. 49: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz Sb_2O_3 (Sénarmontit, ICSD# 240206) (b) der Ln- und HG-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; M = La (schwarz), Ce (rot), Pr (grün), Nd (blau), Sm (orange), Si (violett) und Bi (magenta); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 79
- Abb. 50: Direkter Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zwischen ausgewählten $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*- (schwarz) und $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*7-Proben (rot); M = Si (a), Nb (b), Mo (c), W (d), Bi (e) und Ce (f); Referenzen: Sb_2O_3 (schwarz, Sénarmontit, ICSD# 240206), α - Sb_2O_4 (rot, Cervantit, ICSD# 919). 80
- Abb. 51: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz AlSbO_4 (ICSD# 108961) (b) der AM- und EM-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; M = Na (schwarz), K (rot), Mg (grün), Ca (blau), Sr (orange) und Ba (violett); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 82
- Abb. 52: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz AlSbO_4 (ICSD# 108961) (b) der ÜM-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; M = Ti (schwarz), Fe (rot), Zn (grün), Y (blau), Zr (orange), Nb (violett), Mo (magenta) und W (dunkelgelb); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 82
- Abb. 53: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme, Referenz AlSbO_4 (ICSD# 108961) (b) der Ln- und HG-haltigen $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; M = La (schwarz), Ce (rot), Pr (grün), Nd (blau), Sm (orange), Si (violett) und Bi (magenta); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 82
- Abb. 54: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der AM- und EM-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*lt*-Proben; M = Na (schwarz), K (rot), Mg (grün), Ca (blau), Sr (orange) und Ba (violett); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 85
- Abb. 55: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Aktivitätsmessungen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x$ -*lt* (a) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*lt* (a); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 87

- Abb. 56: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der ÜM-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; M = Ti (schwarz), Fe (rot), Zn (grün), Y (blau), Zr (orange), Nb (violett), Mo (magenta) und W (dunkelgelb); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min..... 88
- Abb. 57: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der Ln- und HG-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; M = La (schwarz), Pr (rot), Nd (grün), Sm (blau), Al (orange), Si (violett) und Sb (magenta); T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min..... 88
- Abb. 58: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der AM- und EM-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; M = Na (schwarz), K (rot), Mg (grün), Ca (blau), Sr (orange) und Ba (violett); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min..... 89
- Abb. 59: Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht* (gesamt (a), vergrößert: 2θ : 18-45° (b)) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{Na}_{10}\text{O}_x$ -*ht* (gesamt (c), vergrößert: 2θ : 18-45° (d)); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau), α - Bi_2O_3 (braun) und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit, orange), nicht identifizierte Phase (*)..... 90
- Abb. 60: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (b) der ÜM-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; M = Ti (schwarz), Fe (rot), Zn (grün), Y (blau), Zr (orange), Nb (violett), Mo (magenta) und W (dunkelgelb); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 92
- Abb. 61: TGA-Kurven der Aktivitätsmessungen (links) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (rechts) der Ln- und HG-haltigen $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ -*ht*-Proben; M = La (schwarz), Pr (rot), Nd (grün), Sm (blau), Al (orange), Si (violett) und Sb (magenta); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Aktivitätsmessungen: Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min..... 93
- Abb. 62: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) der Aktivitätsmessungen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{Mix} (a) und (b), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{Air} (c) und (d) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{N2} (e) und (f); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min (Mix); 20 Vol% O_2 , 80 Vol% N_2 ; Flussrate: 30 mL/min (Air); N_2 ; Flussrate: 30 mL/min (N_2); T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min; Abkühlrate: 20 °C/min..... 96
- Abb. 63: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht* (schwarz), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{3d} (rot), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{Mix} (blau), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{Air} (magenta) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{N2} (oliv); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h (3d: + 72 h)..... 97
- Abb. 64: Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{Mix} (gesamt (a), vergrößert: 2θ : 18-45° (b)), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{Air} (gesamt (c), vergrößert: 2θ : 18-45° (d)), $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{N2} (gesamt (e), vergrößert: 2θ : 18-45° (f)) und $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -*ht*_{3d} (gesamt (g), vergrößert: 2θ : 18-45° (h)); T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h (3d: + 72 h); Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ (blau), β - Bi_2O_3 (braun), α - Bi_2O_3 (magenta) und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Bismutit, orange)..... 98
- Abb. 65: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im ternären oxidischen System Bi-Ce-Al-O-*ht*; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 101
- Abb. 66: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im ternären oxidischen System Bi-Ce-Al-O-*ht*; T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm

- Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 101
- Abb. 67: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*lt*; T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 104
- Abb. 68: Röntgen-Pulverdiffraktogramme im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*lt*; Ce₆₀K₄₀O_x-*lt* (schwarz), Bi₁₀Ce₆₀K₃₀O_x-*lt* (rot), Bi₁₀Ce₇₀K₂₀O_x-*lt* (blau), Bi₁₀Ce₈₀K₁₀O_x-*lt* (magenta), Bi₂₀Ce₅₀K₃₀O_x-*lt* (oliv), Bi₃₀Ce₃₀K₄₀O_x-*lt* (marineblau), Bi₃₀Ce₅₀K₂₀O_x-*lt* (violett), Bi₄₀Ce₅₀K₁₀O_x-*lt* (lila), Bi₆₀Ce₁₀K₃₀O_x-*lt* (braun) und Bi₈₀Ce₁₀K₁₀O_x-*lt* (dunkelgelb); T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Referenz: CeO₂ (ICSD# 61595)..... 106
- Abb. 69: Rietveld-Analysen von Ce₆₀K₄₀O_x-*lt* (a), Bi₆₀Ce₁₀K₃₀O_x-*lt* (b), Bi₃₀Ce₃₀K₄₀O_x-*lt* (c) und Bi₈₀Ce₁₀K₁₀O_x-*lt* (d): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen CeO₂ (Cerianit) bzw. Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)} (blau), KHCO₃ (Kalicinit, braun) und Bi₂O₂CO₃ (Bismutit, orange); T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; unbekannte Phase als „*“ bzw. „•“ markiert..... 107
- Abb. 70: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*ht*; T_{kalz}: 800 °C; t_{kalz}: 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min. 110
- Abb. 71: Röntgen-Pulverdiffraktogramme im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-*ht*; T_{kalz}: 800 °C; t_{kalz}: 2 h, Referenz: CeO₂ (ICSD# 61595). 111
- Abb. 72: Theoretische Elementarzellen von CeBiK₄O₄: kubische Elementarzelle in RG *Pm3m* mit statistischer Verteilung von Ce⁴⁺ und Bi³⁺ (links), tetragonale Elementarzelle in RG *P4mm* mit geordneter Verteilung von Ce⁴⁺ und Bi³⁺ (rechts); gelb: Ce⁴⁺, violett: Bi³⁺ und blau: K⁺ 114
- Abb. 73: Rietveld-Analysen von Ce₆₀K₄₀O_x-*ht* (gesamt (a), vergrößert: 2θ: 23-41° (b)), Bi₂₀Ce₆₀K₂₀O_x-*ht* (gesamt (c), vergrößert: 2θ: 18-45° (d)), Bi₄₀Ce₃₀K₃₀O_x-*ht* (gesamt (e), vergrößert: 2θ: 18-45° (f)) und Bi₇₀Ce₁₀K₂₀O_x-*ht* (gesamt (g), vergrößert: 2θ: 18-45° (h)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen CeO₂ (Cerianit) bzw. Ce_{1-x}Bi_xO_{2-(x/2)} (blau), KHCO₃ (Kalicinit, braun), β-Bi₂O₃ (lila), α-Bi₂O₃ (magenta), Bi₂O₂CO₃ (Bismutit, orange) und Al_{7,6}Bi_{18,4}O₄₀ (violett); T_{kalz}: 800 °C; t_{kalz}: 2 h... 117
- Abb. 74: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Ce₂K₁O_x-*S-lt* (a), Ce₂K₁O_x-*I-lt* (b), Ce₁K₁O_x-*S-lt* (c) und Ce₁K₁O_x-*I-lt* (d); T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min..... 123
- Abb. 75: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Ce₂K₁O_x-*S-ht* (a), Ce₂K₁O_x-*I-ht* (b), Ce₁K₁O_x-*S-ht* (c) und Ce₁K₁O_x-*I-ht* (d); T_{kalz}: 800 °C; t_{kalz}: 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min..... 124
- Abb. 76: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Ce₂K₁O_x-*S-pt* (a), Ce₂K₁O_x-*I-pt* (b), Ce₁K₁O_x-*S-pt* (c) und Ce₁K₁O_x-*I-pt* (d); T_{kalz}: 850 °C; t_{kalz}: 12 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂, 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO₂, 50 ppm Propan in N₂; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min..... 125
- Abb. 77: Rietveld-Analysen von Ce₂K₁O_x-*S-lt* (gesamt (a), vergrößert: 2θ: 22-40° (b)), Ce₂K₁O_x-*I-lt* (gesamt (c), vergrößert: 2θ: 22-40° (d)), Ce₁K₁O_x-*S-lt* (gesamt (e), vergrößert: 2θ: 22-40° (f)) und Ce₁K₁O_x-*I-lt* (gesamt (g), vergrößert: 2θ: 22-40° (h)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen CeO₂ (Cerianit, blau), „α1“-KNO₃ (braun), „α2“-KNO₃ (oliv) und γ-KNO₃ (orange); T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h. 126
- Abb. 78: TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von KNO₃/CeO₂-*lt* (unberuht) (a), K₂CO₃/CeO₂-*lt* (unberuht) (b), KNO₃/CeO₂-*lt* (c), K₂CO₃/CeO₂-*lt* (d), KNO₃/CeO₂-*ht* (e) und K₂CO₃/CeO₂-*ht* (f); T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O₂,

	350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g] (c)-(f); T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.	127
Abb. 79:	Rietveld-Analysen von KNO ₃ /CeO ₂ - <i>lt</i> (gesamt: (a), vergrößert: (b)), KNO ₃ /CeO ₂ - <i>ht</i> (gesamt: (c), vergrößert: (d)), K ₂ CO ₃ /CeO ₂ - <i>lt</i> (gesamt: (e), vergrößert: (f)), K ₂ CO ₃ /CeO ₂ - <i>ht</i> (gesamt: (g), vergrößert: (h)); Vergrößerte Ansicht: 2Θ: 20-45°; Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen CeO ₂ (Cerianit, blau), „α1“-KNO ₃ (braun) und KHCO ₃ (Kalicinit, orange); T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h.	129
Abb. 80:	Schematische Darstellung der verwendeten Anlage für die Aktivitätsmessungen im Strömungsreaktor mit FT-IR-Analyse; MFC: Massendurchflussregler, TE: Thermoelement, TR: Temperaturregler, HP: Heizpatrone; beheizte Gasleitungen: rot eingerahmt, Gasleitungen: durchgezogene Linien, Flussrichtung mit Pfeilen angedeutet, Stromkabel: gestrichelte Linien, Reaktorblock aus Messing: braun, Probe: grau.	135
Abb. 81:	Normierte FT-IR CO ₂ -Signallfläche in Abhängigkeit von der Soll-Temperatur: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen im Strömungsreaktor und FT-IR-Analyse von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i> und Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x (<i>lt</i> , <i>ht</i> und <i>pt</i>) unter Patentbedingungen (EP 2 210 861 B1); Reaktionsgas: 10 Vol% O ₂ in He; Gasflussrate: 60 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Soll-Temperaturbereich: 25-500 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 200/1.	135
Abb. 82:	TGA- (schwarz), DSC-Kurven (blau) und 1. Ableitung der DSC-Kurven (rot) von Bi ₃₀ Ce ₃₀ K ₄₀ O _x - <i>lt</i> mit PU-Ruß: Loser Kontakt (a) und enger Kontakt (b); T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 20 Vol% O ₂ und 80 Vol% N ₂ ; Flussrate: 20 mL/min; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; T: 25-800 °C; Heizrate: 10 °C/min.	139
Abb. 83:	Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; I-Bi (schwarz), II-Bi (rot), I-Ce (blau), II-Ce (magenta), I-Bi-Ce (oliv) und II-Bi-Ce (marineblau); T _{kalz} : 800 °C; t _{kalz} : 2 h; Referenz CeO ₂ (ICSD# 61595).	142
Abb. 84:	Rietveld-Analysen von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; I-Bi (gesamt (a), vergrößert: 2Θ: 18-45° (b)), II-Bi (gesamt (c), vergrößert: 2Θ: 18-45° (d)), I-Ce (gesamt (e), vergrößert: 2Θ: 18-45° (f)), II-Ce (gesamt (g), vergrößert: 2Θ: 18-45° (h)), I-Bi-Ce (gesamt (i), vergrößert: 2Θ: 18-45° (j)) und II-Bi-Ce (gesamt (k), vergrößert: 2Θ: 18-45° (l)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} (blau), Bi ₂ O ₂ CO ₃ -1 (Bismutit, orange), Bi ₂ O ₂ CO ₃ -2 (Bismutit, braun), γ-Bi ₂ O ₃ -1 (magenta) und γ-Bi ₂ O ₃ -2 (violett); T _{kalz} : 800 °C; t _{kalz} : 2 h.	145
Abb. 84:	(Fortsetzung) Rietveld-Analysen von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; I-Bi (gesamt (a), vergrößert: 2Θ: 18-45° (b)), II-Bi (gesamt (c), vergrößert: 2Θ: 18-45° (d)), I-Ce (gesamt (e), vergrößert: 2Θ: 18-45° (f)), II-Ce (gesamt (g), vergrößert: 2Θ: 18-45° (h)), I-Bi-Ce (gesamt (i), vergrößert: 2Θ: 18-45° (j)) und II-Bi-Ce (gesamt (k), vergrößert: 2Θ: 18-45° (l)): Messung (schwarz), verfeinerte Gesamtkurve (rot), Differenzkurve (grau), Verfeinerung der Phasen Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} (blau), Bi ₂ O ₂ CO ₃ -1 (Bismutit, orange), Bi ₂ O ₂ CO ₃ -2 (Bismutit, braun), γ-Bi ₂ O ₃ -1 (magenta) und γ-Bi ₂ O ₃ -2 (violett); T _{kalz} : 800 °C; t _{kalz} : 2 h.	146
Abb. 85:	Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i> -Proben (2Θ: 20-45°), synthetisiert über Pechini-Route (a) und Fällung/Imprägnation (I-Bi (b)).	147
Abb. 86:	Temperaturprogramme für die Kalzinierung bei 400 °C der <i>lt</i> - (links) und <i>lt7</i> -Proben (rechts).	149
Abb. 87:	Temperaturprogramm für die Kalzinierung von Co ₇₅ Cr ₂₅ O _x nach EG-Route.	152
Abb. 88:	Temperaturprogramm für die Kalzinierung bei 400 °C der K/CeO ₂ -Referenzen.	154
Abb. 89:	Temperaturprogramm für die Kalzinierung bei 800 °C der La _{0,8} Sr _{0,2} MnO _{3-x} -Referenz.	155

7.7 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Vergleich von heterogener und homogener Katalyse. ^[52]	4
Tab. 2:	Ergebnisse der katalytischen Messungen von K/CeO ₂ mittels TGA/DSC. ^[222]	25
Tab. 3:	T _{max} -Werte der katalytischen Rußoxidation mit engem und losem Kontakt. ^[223]	25
Tab. 4:	T ₅₀ -Werte [°C] der dotierten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration; Basiselemente: Fe, Zr, Fe-Zr (2/1, 1/1, 1/2), Dotiergrad: 3 mol% und 10 mol%; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	41
Tab. 5:	T ₅₀ -Werte [°C] der Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration mit der allgemeinen Zusammensetzung A ₅₀ B ₅₀ O _x ; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	42
Tab. 6:	T ₅₀ -Werte [°C] der 20 aktivsten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	42
Tab. 7:	T ₅₀ -Werte [°C] aus dem Screening und den Wiederholungsmessungen der zwölf aktivsten Proben der ersten Katalysatorgeneration; T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C (Screening), 25-700 °C (Wdh. 1-Wdh. 4); Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	47
Tab. 8:	Ergebnisse der RFA-Messungen [mol%] (T _{kalz} : 400 °C) im binären oxidischen System Bi-Ce-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	61
Tab. 9:	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Rietveld-Analysen von Bi ₅₀ Ce ₅₀ O _x (T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h) mit acht unterschiedlichen Verfeinerungsmodellen: CeO ₂ (a), β-Bi ₂ O ₃ (b), Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}} (c), Bi _{2-x} Ce _x O _{3+(x/2)}} (d), CeO ₂ + β-Bi ₂ O ₃ (e), Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}} + Bi _{2-x} Ce _x O _{3+(x/2)}} (f), Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}} + β-Bi ₂ O ₃ (g) und CeO ₂ + Bi _{2-x} Ce _x O _{3+(x/2)}} (h); R _{wp} -Werte, Phasenanteile [Gew%], GP <i>a</i> , <i>c</i> [Å] der verwendeten Phasen, Dotiergrade <i>x</i> von Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}} ; Verfeinerte Phasen: CeO ₂ (I), β-Bi ₂ O ₃ (II), Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}} (III) und Bi _{2-x} Ce _x O _{3+(x/2)}} (IV).	66
Tab. 10:	Ergebnisse der RFA-Messungen (T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h) und Δ <i>m</i> [Gew%] nach Kalzinierung bei 800 °C (2 h) im binären oxidischen System Mo-Sb-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	68
Tab. 11:	Ergebnisse der RFA-Messungen (T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h und T _{kalz} : 800 °C; t _{kalz} : 2 h) und Δ <i>m</i> [Gew%] nach Kalzinierung bei 800 °C im binären oxidischen System Mo-Si-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	72
Tab. 12:	Ergebnisse der RFA-Messungen [mol%] (T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h und T _{kalz} : 800 °C; t _{kalz} : 2 h) und Massenverluste Δ <i>m</i> [Gew%] nach Kalzinierung bei 800 °C im ternären oxidischen System Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x ; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	74
Tab. 13:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) im ternären oxidischen System Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x ; T _{kalz} : 400 °C (5 h), 400 °C (7 h) und 800 °C (2 h); Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	75
Tab. 14:	Phasenanteile der Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>lt</i> - und Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>lt7</i> -Proben [Gew%] nach Rietveld-Analyse.	77
Tab. 15:	Mittels Rietveld-Analysen berechnete Phasenanteile [Gew%] der Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>lt</i> -Proben. .	83
Tab. 16:	Ergebnisse der RFA-Messungen [mol%] (T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h und T _{kalz} : 800 °C; t _{kalz} : 2 h) und Massenverluste Δ <i>m</i> [Gew%] nach Kalzinierung bei 800 °C im ternären oxidischen System Bi ₄₅ Ce ₄₅ M ₁₀ O _x ; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	84

Tab. 17:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) im ternären oxidischen System $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$; T_{kalz} : 400 °C (5 h), 400 °C (7) und 800 °C (2 h); Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	84
Tab. 18:	Phasenzusammensetzungen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -ht-Proben [Gew %].	92
Tab. 19:	Überblick über die Massenverluste der TGA/DSC-Messungen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -ht unter verschiedenen Gasatmosphären [Gew %]; T: 25-700 °C; Heizrate: 10 °C/min.....	95
Tab. 20:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -ht (T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h) nach Kalzinierung, nach TGA/DSC-Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären (Mix, Air, N_2) und nach Tempern für 72 h bei 800 °C (3d); Phasenanteile [Gew %].	97
Tab. 21:	Ergebnisse der RFA-Messungen (T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h und T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h) im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	103
Tab. 22:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Δm [Gew%]) im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-lt; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	105
Tab. 23:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-lt; Phasenanteile [Gew %].	107
Tab. 24:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, KHCO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ im ternären System Bi-Ce-K-O-lt; GP a , b und c [Å] und Winkel β [°], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	109
Tab. 25:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Δm [Gew%]) im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-ht; T_{kalz} : 800 °C; t_{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	111
Tab. 26:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O-ht; Phasenanteile [Gew %].	115
Tab. 27:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$ im ternären System Bi-Ce-K-O-ht; GP a , b und c [Å] und Winkel β [°], KG [nm].	115
Tab. 28:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, KHCO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ im ternären System Bi-Ce-K-O-ht; GP a , b und c [Å] und Winkel β [°], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	116
Tab. 29:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Δm [Gew%]) der Referenzproben; T_{kalz} [°C]; Gasatmosphäre: 8 Vol% O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	120
Tab. 30:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) mit TGA/DSC von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ (lt und ht) und den Referenzmaterialien $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ und $\text{Ce}_{50}\text{Bi}_{10}\text{Pr}_{40}\text{O}_x$ (lt, ht und pt); lt: T_{kalz} : 400 °C, t_{kalz} : 5 h; ht: T_{kalz} : 400, t_{kalz} : 5 h $\rightarrow$ 800 °C, t_{kalz} : 2 h; pt: T_{kalz} : 800 °C, t_{kalz} : 2 h; Reaktionsgas: 8 Vol% O_2 , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO_2 in N_2 ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Loser Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1.	131
Tab. 31:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) mit TGA/DSC unter Patentbedingungen (EP 2 438 948 A1) von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -ht und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ kalziniert bei verschiedenen Temperaturen; Reaktionsgas: synthetische Luft (20 Vol% O_2 , 80 Vol% N_2) Gasflussrate: 30 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1.	132
Tab. 32:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) mit TGA/DSC von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -ht und $\text{Ce}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{10}\text{O}_x$ kalziniert bei verschiedenen Temperaturen; Probenvorbereitung nach Patent EP 2 438 948 A1; Reaktionsgas: 8 Vol% O_2 ,	

	250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO ₂ in N ₂ ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1.	133
Tab. 33:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) der Ce-K-Referenzproben und einiger Bi-Ce-K-O-Proben nach Synthese und nach hydrothormaler Alterung mit TGA/DSC; I (Imprägnierlösung); S (Schmelze); <i>lt</i> (T _{kalz} : 400 °C, t _{kalz} : 5 h); <i>ht</i> (T _{kalz} : 800 °C, t _{kalz} : 2 h); <i>pt</i> (T _{kalz} : 850 °C, t _{kalz} : 12 h).....	137
Tab. 34:	Ergebnisse der Aktivitätsmessungen (T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%]) von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; T _{kalz} : 800 °C, t _{kalz} : 2 h; Reaktionsgas: 8 Vol% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO ₂ in N ₂ ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Loser Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1.	142
Tab. 35:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; Phasenanteile [Gew%].....	143
Tab. 36:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; GP <i>a</i> und <i>c</i> der Phasen Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} , Bi ₂ O ₂ CO ₃ und Bi ₂ O ₃ [Å], KG [nm], Besetzungsgrad von Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}	144
Tab. 37:	Einwaagen für die Alternativsynthesen der Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x	150
Tab. 38:	Übersicht über die verwendeten Chemikalien, deren Reinheit, CAS-Nr. und Hersteller.	184
Tab. 38:	(Fortsetzung) Übersicht über die verwendeten Chemikalien, deren Reinheit, CAS-Nr. und Hersteller.	185
Tab. 39:	Übersicht über die verwendeten Geräte und Software.....	186
Tab. 40:	Übersicht über die verwendeten XRD-Referenzen aus der ICSD.	187
Tab. 41:	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Rietveld-Analysen von Bi ₅₀ Ce ₅₀ O _x (T _{kalz} : 400 °C; t _{kalz} : 5 h) mit acht unterschiedlichen Verfeinerungsmodellen: CeO ₂ (a), β-Bi ₂ O ₃ (b), Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} (c), Bi _{2-x} Ce _x O _{3+(x/2)} (d), CeO ₂ + β-Bi ₂ O ₃ (e), Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} + Bi _{2-x} Ce _x O _{3+(x/2)} (f), Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} + β-Bi ₂ O ₃ (g) und CeO ₂ + Bi _{2-x} Ce _x O _{3+(x/2)} (h); R _{wp} -Werte, Phasenanteile [Gew%], GP <i>a</i> , <i>c</i> [Å] der verwendeten Phasen, Dotiergrade <i>x</i> von Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} ; Verfeinerte Phasen: CeO ₂ (I), β-Bi ₂ O ₃ (II), Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} (III) und Bi _{2-x} Ce _x O _{3+(x/2)} (IV).....	188
Tab. 42:	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Rietveld-Analysen der Proben von Mo-Sb-O und Mo-Si-O.....	188
Tab. 43:	Phasenanteile der Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>lt</i> - und Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>lt7</i> -Proben [Gew%].....	189
Tab. 44:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>lt</i> -Proben; Phasenanteile [Gew%], GP <i>a</i> der Sénarmontit-Phase [Å], KG [nm].	190
Tab. 45:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Al ₆₀ Sb ₃₀ M ₁₀ O _x - <i>ht</i> -Proben; GP <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> der Phasen AlSbO ₄ und α-Sb ₂ O ₄ [Å], KG [nm].	191
Tab. 46:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Bi ₄₅ Ce ₄₅ M ₁₀ O _x - <i>lt</i> -Proben; Phasenanteile [Gew%], GP <i>a</i> und <i>c</i> der Phasen Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} und β-Bi ₂ O ₃ [Å], KG [nm], Besetzungsgrad von Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}	192
Tab. 47:	Phasenzusammensetzungen der Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i> -Proben [Gew%].	193
Tab. 48:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Bi ₄₅ Ce ₄₅ M ₁₀ O _x - <i>ht</i> -Proben; Phasenanteile [Gew%], GP <i>a</i> und <i>c</i> der Phasen Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)} und β-Bi ₂ O ₃ [Å], KG [nm], Besetzungsgrad von Ce _{1-x} Bi _x O _{2-(x/2)}	194
Tab. 49:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i> (T _{kalz} : 800 °C, t _{kalz} : 2 h) nach Kalzinierung, nach TGA/DSC-Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären (Mix, Air, N ₂) und nach Tempern für 72 h bei 800 °C (3d); Phasenanteile [Gew%].	194
Tab. 50:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i> (T _{kalz} : 800 °C, t _{kalz} : 2 h) nach Kalzinierung, nach TGA/DSC-Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären (Mix, Air, N ₂) und nach Tempern für 72 h bei 800 °C (3d); Phasenanteile [Gew%].	195

Tab. 51:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O- <i>lt</i> ; Phasenanteile [Gew %].....	195
Tab. 52:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, KHCO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ im ternären System Bi-Ce-K-O- <i>lt</i> ; GP <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> [Å] und Winkel β [°], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	196
Tab. 53:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen im ternären oxidischen System Bi-Ce-K-O- <i>ht</i> ; Phasenanteile [Gew %].....	197
Tab. 54:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Al}_{7,6}\text{Bi}_{18,4}\text{O}_{40}$ im ternären System Bi-Ce-K-O- <i>ht</i> ; GP <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> [Å] und Winkel β [°], KG [nm].....	197
Tab. 55:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, KHCO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ im ternären System Bi-Ce-K-O- <i>ht</i> ; GP <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> [Å] und Winkel β [°], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	198
Tab. 56:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Nebenphasen der $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ - <i>ht</i> -Proben; RG, Phasenanteile [Gew %], GP <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> [Å] und Winkel β [°], KG [nm].....	199
Tab. 57:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; Phasenanteile [Gew %].....	199
Tab. 58:	Ergebnisse der Rietveld-Analysen von $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{K}_{10}\text{O}_x$ -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; GP <i>a</i> und <i>c</i> der Phasen $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ und Bi_2O_3 [Å], KG [nm], Besetzungsgrad von $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	200
Tab. 59:	Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] der dotierten Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration; Basiselemente: Fe, Zr, Fe-Zr (2:1, 1:1, 1:2), Dotiergrad: 3 mol % und 10 mol %; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol % O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	200
Tab. 60:	Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] des Proben aus dem Screening der ersten Katalysatorgeneration mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_{50}\text{B}_{50}$; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol % O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	201
Tab. 61:	Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] aus den Wiederholungsmessungen der zwölf aktivsten Proben der ersten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol % O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C (Screening), 25-700 °C (Wdh. 1-4); Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	201
Tab. 62:	Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew %] der binären Composition Spreads Al-Sb-O, Bi-Sb-O, Si-Sb-O und Bi-Ce-O der zweiten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol % O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	202
Tab. 63:	Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew %] der binären Composition Spreads $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$ der dritten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C (5 h), 400 °C (7 h) und 800 °C (2 h); Gasatmosphäre: 8 Vol % O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	203
Tab. 64:	Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew %] der binären Composition Spreads $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$ der dritten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C (5 h), 400 °C (7) und 800 °C (2 h); Gasatmosphäre: 8 Vol % O_2 , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO_2 , 50 ppm Propan in N_2 ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	203
Tab. 65:	Übersicht über die T_{50} -Werte [°C] und Massenverluste [Gew %] des ternären Composition Spreads Bi-Ce-Al-O- <i>lt</i> der vierten Katalysatorgeneration; T_{kalz} : 400 °C; t_{kalz} : 5 h;	

	Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	204
Tab. 66:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] des ternären Composition Spreads Bi-Ce-Al-O- <i>ht</i> der vierten Katalysatorgeneration; T _{kalz} : 800 °C; t _{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-800 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	205
Tab. 67:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] des ternären Composition Spreads Bi-Ce-K-O- <i>lt</i> der vierten Katalysatorgeneration; t _{kalz} : 5 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	205
Tab. 68:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] des ternären Composition Spreads Bi-Ce-K-O- <i>ht</i> der vierten Katalysatorgeneration; T _{kalz} : 800 °C; t _{kalz} : 2 h; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.....	206
Tab. 69:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] von Bi ₄₅ Ce ₄₅ M ₁₀ O _x (<i>lt</i> und <i>ht</i>) und den Referenzmaterialien Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x und Ce ₅₀ Bi ₁₀ Pr ₄₀ O _x (<i>lt</i> , <i>ht</i> und <i>pt</i>); <i>lt</i> : T _{kalz} : 400 °C, t _{kalz} : 5 h; <i>ht</i> : T _{kalz} : 400, t _{kalz} : 5 h → 800 °C, t _{kalz} : 2 h; <i>pt</i> : T _{kalz} : 800 °C, t _{kalz} : 2 h; Reaktionsgas: 8 Vol% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO ₂ in N ₂ ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Loser Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1.....	206
Tab. 70:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] unter Patentbedingungen (EP 2 438 948 A1) von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i> und Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x kalziniert bei verschiedenen Temperaturen; Reaktionsgas: synthetische Luft (20 Vol% O ₂ , 80 Vol% N ₂) Gasflussrate: 30 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1.....	206
Tab. 71:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] der Referenzproben; T _{kalz} [°C]; Gasatmosphäre: 8 Vol% O ₂ , 350 ppm CO, 250 ppm NO, 50 ppm SO ₂ , 50 ppm Propan in N ₂ ; Flussrate: 50 mL/min; T: 25-700 °C; Katalysator/Ruß = 4/1 [g/g]; Heizrate: 10 °C/min.	207
Tab. 72:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x - <i>ht</i> und Ce ₈₀ Bi ₁₀ Sr ₁₀ O _x kalziniert bei verschiedenen Temperaturen; Probenvorbereitung nach Patent EP 2 438 948 A1; Reaktionsgas: 8 Vol% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO ₂ in N ₂ ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Enger Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 6/1.	208
Tab. 73:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] der Referenzproben (nach Patent WO 2006/044822 A1) nach Synthese und nach hydrothormaler Alterung mit TGA/DSC; I (Imprägnierlösung); S (Schmelze); <i>lt</i> (T _{kalz} : 400 °C, t _{kalz} : 5 h); <i>ht</i> (T _{kalz} : 800 °C, t _{kalz} : 2 h); <i>pt</i> (T _{kalz} : 850 °C, t _{kalz} : 12 h).	208
Tab. 74:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] der Referenzproben (CeO ₂ imprägniert mit KNO ₃ oder K ₂ CO ₃) nach Synthese und nach hydrothormaler Alterung mit TGA/DSC; Molares Verhältnis (K:Ce) = 3:7; <i>lt</i> (400 °C, 5 h); <i>ht</i> (800 °C, 2 h).....	208
Tab. 75:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] einiger ausgewählter Proben aus Bi-Ce-K-O Composition Spread nach Synthese und nach hydrothormaler Alterung mit TGA/DSC; <i>lt</i> (400 °C, 5 h); <i>ht</i> (800 °C, 2 h).....	209
Tab. 76:	Übersicht über die T ₅₀ -Werte [°C] und Massenverluste [Gew%] von Bi ₄₅ Ce ₄₅ K ₁₀ O _x -Proben, die über Alternativsynthesen hergestellt wurden; T _{kalz} : 800 °C, t _{kalz} : 2 h; Reaktionsgas: 8 Vol% O ₂ , 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO ₂ in N ₂ ; Gasflussrate: 50 mL/min; Heizrate: 10 °C/min; Temperaturbereich: 25-700 °C; Loser Kontakt; Massenverhältnis Probe/Ruß = 4/1.	209
Tab. 77:	Ergebnisse der RFA-Messungen [mol%] (T _{kalz} : 400 °C) im binären oxidischen System Bi-Ce-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	209

Tab. 78:	Ergebnisse der RFA-Messungen (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h) und Δm [Gew %] nach Kalzinierung bei 800 °C (2 h) im binären oxidischen System Mo-Sb-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	209
Tab. 79:	Ergebnisse der RFA-Messungen (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h und T_{kalz}: 800 °C; t_{kalz}: 2 h) und Δm [Gew %] nach Kalzinierung bei 800 °C im binären oxidischen System Mo-Si-O; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	210
Tab. 80:	Ergebnisse der RFA-Messungen [mol %] (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h und T_{kalz}: 800 °C; t_{kalz}: 2 h) im ternären oxidischen System $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{30}\text{M}_{10}\text{O}_x$; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	210
Tab. 81:	Ergebnisse der RFA-Messungen [mol %] (T_{kalz}: 400 °C; t_{kalz}: 5 h und T_{kalz}: 800 °C; t_{kalz}: 2 h) im ternären oxidischen System $\text{Bi}_{45}\text{Ce}_{45}\text{M}_{10}\text{O}_x$; RFA-Messungen mit Standardparametersatz ohne externe Kalibrierung.	210