

**Quantenchemische Untersuchung der  
selektiven katalytischen Reduktion  
von NO mit NH<sub>3</sub>**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Thorsten Homann**

geboren am 27. Mai 1969 in Leverkusen

2003

Referent: Prof. Dr. K. Jug

Korreferent: Priv. Doz. Dr. T. Bredow

Tag der Promotion: 25. Juni 2003

## Abstract

The selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by ammonia and oxygen to nitrogen and water on  $V_2O_5/TiO_2$ -catalysts is investigated with quantum chemical calculations. The calculations are performed using the semiempirical SCF MO method MSINDO. The agreement of the calculated vanadia and titania bulk properties with experimental values is improved by a modification of an empirical correction term within the MSINDO formalism. Cluster models are used throughout for the bulk simulations. Submonolayer adsorption of NO,  $NH_3$  and  $H_2O$  on  $V_2O_5$  (001) and anatase (100) is studied. The effect of cluster size and surface relaxation on the adsorption energies is discussed. Calculated adsorption energies are compared to experimental and theoretical data from the literature. A cluster model is developed for the  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst. The reliability of the model is confirmed by comparison with experimental adsorption energies of NO,  $NH_3$  and  $H_2O$  on  $V_2O_5/TiO_2$ - and  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ -catalysts from the literature. Under consideration of experimental results a complicated multistep reaction mechanism is developed. The structures of intermediates and corresponding transition states are optimized. An energy diagram for a closed catalytic cycle is calculated and compared with experimental results.

**Keywords:** Selective catalytic reduction,  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts, reaction mechanism

## Kurzzusammenfassung

Die selektive katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak und Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser auf  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren wird mit quantenchemischen Rechnungen untersucht. Die Rechnungen werden mit der semiempirischen SCF-MO-Methode MSINDO durchgeführt. Die Übereinstimmung berechneter Eigenschaften der Vanadiumpentoxid- und Titandioxid-Festkörper mit dem Experiment werden durch Modifikation eines empirischen Korrekturterms im MSINDO-Formalismus gegenüber früheren Rechnungen verbessert. Zur Simulation der Festkörper werden Clustermodelle verwendet. Es wird die Submonolagenadsorption von NO,  $NH_3$  und  $H_2O$  auf  $V_2O_5$  (001) und Anatas (100) untersucht. Der Einfluß von Clustergröße und Oberflächenrelaxation auf die Adsorptionsenergien wird diskutiert. Die berechneten Adsorptionsenergien werden mit experimentellen und theoretischen Literaturdaten verglichen. Es wird ein Clustermodell für den  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysator entwickelt. Durch Vergleich mit experimentellen Adsorptionsenergien aus der Literatur für NO,  $NH_3$  und  $H_2O$  auf  $V_2O_5/TiO_2$ - und  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ -Katalysatoren wird die Zuverlässigkeit des Modells getestet. Unter Berücksichtigung experimenteller Ergebnisse wird ein komplizierter, vielstufiger Reaktionsmechanismus entwickelt. Die Strukturen der einzelnen Zwischenstufen und der dazugehörigen Übergangszustände werden optimiert. Es wird ein Energieschema für einen geschlossenen Katalysezyklus berechnet und bezüglich vorliegender experimentell gewonnener Erkenntnisse diskutiert.

**Schlagnworte:** Selektive katalytische Reduktion,  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren, Reaktionsmechanismus

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Die Schrödingergleichung . . . . .	3
2.2	Hartree-Fock-SCF-Verfahren und LCAO-Ansatz . . . . .	4
2.3	Semiempirische Methode MSINDO . . . . .	7
2.4	Strukturoptimierung und Übergangszustandssuche . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Simulation von Festkörpern und Oberflächen</b>	<b>16</b>
3.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	16
3.2	Modelle . . . . .	16
3.2.1	Das Clustermodell . . . . .	17
3.2.2	Periodische Modelle . . . . .	19
3.3	Berechnung von Festkörpereigenschaften . . . . .	20
3.3.1	Vanadiumpentoxid . . . . .	20
3.3.2	Titandioxid . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Submonolagenadsorption kleiner Moleküle</b>	<b>30</b>
4.1	Clustermodelle zur Untersuchung von Adsorptionen . . . . .	30
4.2	Adsorptionen an $V_2O_5$ (001) . . . . .	31
4.2.1	Grundlagen und Adsorption von atomarem Wasserstoff . . . . .	31
4.2.2	NO, $NH_3$ und $H_2O$ . . . . .	37
4.3	Adsorptionen an Anatas (100) . . . . .	47
4.3.1	Grundlagen . . . . .	47
4.3.2	NO, $NH_3$ und $H_2O$ . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Selektive katalytische Reduktion von NO zu <math>N_2</math> und <math>H_2O</math> mit <math>NH_3</math> und <math>O_2</math></b>	<b>55</b>
5.1	Grundlagen . . . . .	55

---

5.2	Clustermodell für das System $V_2O_5$ /Anatas . . . . .	57
5.2.1	Experimentelle und theoretische Untersuchungen . . . . .	60
5.2.2	Auswahl des Clustermodells für $V_2O_5/TiO_2$ . . . . .	66
5.3	Submonolagenadsorption kleiner Moleküle auf $V_2O_5/TiO_2$ . . . . .	68
5.3.1	Experimentelle und theoretische Untersuchungen . . . . .	68
5.3.2	NO, $NH_3$ und $H_2O$ . . . . .	71
5.4	Reaktionsmechanismus . . . . .	75
5.4.1	Experimentelle und theoretische Untersuchungen . . . . .	75
5.4.2	Modellierung der SCR mit MSINDO . . . . .	84
5.4.3	Schlußbetrachtung . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>108</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>110</b>

# 1 Einleitung

Stickoxide in Abgasen aus Verbrennungsprozessen sind eine Hauptursache für Umweltprobleme wie beispielsweise saurer Regen oder Ozonbildung in bodennahen Luftschichten. Es hat viele Versuche gegeben, die Stickoxide aus den Abgasen zu entfernen. Am effektivsten hat sich dabei die selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak zu Wasser und Stickstoff erwiesen.

Diese Reaktion wird durch einen heterogenen Katalyseprozeß beschleunigt, bei dem die NO-haltigen Gase mit  $\text{NH}_3$  angereichert über einen Übergangsmetalloxidkatalysator geleitet werden. Die wirkungsvollsten Katalysatoren sind dabei die Systeme  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ . Das  $\text{TiO}_2$  liegt hier in der Anatas-Modifikation vor.

Sowohl die Struktur der aktiven Zentren als auch der Reaktionsmechanismus sind seit Jahren Gegenstand vieler verschiedener experimenteller Untersuchungen. Jedoch sind die Ergebnisse teilweise widersprüchlich, so daß bis jetzt kein klares Bild über die Katalysatorstruktur auf atomarer Ebene und den genauen Reaktionsablauf erhalten werden konnte. Die experimentellen Methoden erlauben gerade bei komplexeren Reaktionen mit mehreren Schritten keine direkte Analyse von möglichen Reaktionswegen, da Reaktionszwischenstufen und Übergangszustände häufig äußerst kurzlebig und damit nicht nachweisbar sind. Hier bieten quantenchemische Rechnungen die Möglichkeit, einzelne Reaktionsschritte isoliert zu betrachten und so Aussagen über die Wahrscheinlichkeit verschiedener Reaktionswege zu machen. Semiempirische Methoden wie die in der vorliegenden Arbeit verwendete SCF-MO-Methode MSINDO [1] erlauben die theoretische Behandlung von großen Modellen und können die Eigenschaften realer Systeme in guter Näherung wiedergeben.

Im zweiten Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen dargestellt. Es wird die Modifikation eines empirischen Korrekturterms im MSINDO-Formalismus beschrieben, die zu verbesserten Ergebnissen bei der Simulation von  $\text{V}_2\text{O}_5$ - und Anatasfestkörpern führt. Der Abschnitt schließt mit einer kurzen Darstellung der Methoden zur Geometrieoptimierung und Übergangszustandssuche.

Im dritten Abschnitt werden die Festkörpereigenschaften von  $V_2O_5$  und der  $TiO_2$ -Modifikation Anatas berechnet und mit experimentellen Daten sowie Ergebnissen aus periodischen Rechnungen verglichen, um die Genauigkeit der MSINDO-Rechnungen zu testen. Die Festkörper werden durch Clustermodelle simuliert, deren systematische Vergrößerung eine Extrapolation auf Festkörperwerte erlaubt.

Der dritte Abschnitt befaßt sich mit der Submonolagenadsorption kleiner Moleküle auf  $V_2O_5$  (001) und Anatas (100). In einem ersten Schritt wird die Adsorption von einzelnen Wasserstoffatomen an unterschiedlich koordinierten Sauerstoffatomen der  $V_2O_5$  (001)-Oberfläche untersucht, um den Einfluß von Clustergröße und Relaxation auf die Adsorptionsenergie zu überprüfen. Anschließend wird die Adsorption einzelner NO-,  $NH_3$ - und  $H_2O$ -Moleküle auf beiden Oberflächen betrachtet. Diese Moleküle nehmen in der vorliegenden Arbeit behandelten Reaktion eine Schlüsselposition ein. Die mit MSINDO berechneten Adsorptionsenergien werden mit Ergebnissen aus periodischen DFT-Rechnungen und Experimenten verglichen.

Im Abschnitt 5 wird die selektive katalytische Reduktion von NO zu  $N_2$  und  $H_2O$  mit  $NH_3$  und  $O_2$  behandelt. Zunächst wird unter Berücksichtigung von experimentellen Ergebnissen aus der Literatur ein Clustermodell für das Katalysatorsystem  $V_2O_5/TiO_2$  entwickelt. Zur Überprüfung der Eignung dieses Modells werden Energien der Submonolagenadsorption von NO,  $NH_3$  und  $H_2O$  berechnet und mit experimentell bestimmten Adsorptionsenergien verglichen. Ein in der vorliegenden Arbeit entwickelter Reaktionsmechanismus, der experimentellen Hinweisen auf den Reaktionsablauf Rechnung trägt und die Gesamtstöchiometrie der Reaktion wiedergibt, wird mit MSINDO modelliert. Dazu werden Reaktionszwischenstufen optimiert und eine Übergangszustandsuche für jeden Reaktionsschritt durchgeführt.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Schrödinger-Gleichung

Die Grundlage für die quantenchemische Berechnung von Atom- und Moleküleigenschaften ist die Schrödinger-Gleichung [2, 3].

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

$\hat{\mathbf{H}}$  ist der Hamilton-Operator für das betrachtete System,  $E$  die dazugehörige Gesamtenergie. Für ein System aus  $N$  Elektronen und  $M$  Kernen ergibt sich als nicht relativistischer Hamilton-Operator in atomaren Einheiten:

$$\hat{\mathbf{H}} = -\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2m_A} - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Die kinetische Energie der Kerne wird durch den ersten Term in (2.2) beschrieben, die kinetische Energie der Elektronen durch den zweiten Term. Der dritte Term steht für Anziehung zwischen Elektronen und Kernen. Schließlich beschreiben die beiden letzten Terme die Elektron-Elektron- bzw. Kern-Kern-Wechselwirkungen. Das Verhältnis der Masse von Kern  $A$  zur Masse eines Elektrons ist  $m_A$ , während  $Z_A$  die Ordnungszahl von Atom  $A$  darstellt. Zur Vereinfachung von Gleichung (2.2) macht man in quantenchemischen Rechnungen von der Born-Oppenheimer-Näherung Gebrauch. Danach ist die Bewegung der Kerne, aufgrund ihrer bedeutend größeren Masse, gegenüber der Elektronenbewegung sehr viel langsamer. Der Term für die kinetische Energie der Kerne in (2.2) wird deshalb vernachlässigt. Die Kern-Kern-Wechselwirkungen sind bei starrem Kerngerüst konstant. Die verbleibenden Terme in (2.2) bilden den elektronischen Hamilton-Operator.

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{el}} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Mit diesem ergibt sich die elektronische Schrödinger-Gleichung zu

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R})\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

Elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  und Energie  $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$  hängen parametrisch von den Kernpositionen  $\mathbf{R}$  ab. Die Darstellung der Energie als Funktion der Kernkoordinaten ergibt die Potentialhyperflächen. Die elektronische Wellenfunktion beschreibt die Verteilung der Elektronen im Feld der Kerne.

## 2.2 Hartree-Fock-SCF-Verfahren und LCAO-Ansatz

Ein Elektron läßt sich quantenmechanisch durch eine Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{q})$  beschrieben, die das Produkt aus einer Raumfunktion  $\phi(\mathbf{r})$  und einer Spinfunktion  $\omega(\boldsymbol{\sigma})$  ist.

$$\psi(\mathbf{q}) = \phi(\mathbf{r})\omega(\boldsymbol{\sigma}) \quad (2.5)$$

$$\omega\left(\frac{1}{2}\right) = \alpha \quad \omega\left(-\frac{1}{2}\right) = \beta \quad (2.6)$$

Die  $\phi(\mathbf{r})$  werden in molekularen Systemen Molekülorbitale genannt.  $\boldsymbol{\sigma}$  ist die Spinkoordinate und kann für einzelne Elektronen nur die Werte  $\frac{1}{2}$  und  $-\frac{1}{2}$  annehmen. Die Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  sind orthonormiert. Als Teilchen mit einem halbzahligen Spin unterliegen die Elektronen dem Pauli-Prinzip. Hiernach müssen Wellenfunktionen, die ein Ensemble solcher Fermionen beschreiben, bezüglich der Vertauschung zweier beliebiger Teilchenkoordinaten antisymmetrisch sein, d.h. ihr Vorzeichen wechseln. Mathematisch erfüllen diese Bedingung Determinanten, die beim Vertauschen zweier Zeilen bzw. Spalten ihr Vorzeichen ändern. Man benutzt daher sogenannte Slater-Determinanten aus Eielektronen-Wellenfunktionen  $\psi$  als Gesamtwellenfunktion eines Mehrelektronensystems. Für  $N$  Elektronen ergibt sich somit

$$\Psi_{\text{el}} = \frac{1}{(N!)^{\frac{1}{2}}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{q}_1) & \psi_2(\mathbf{q}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{q}_1) \\ \psi_1(\mathbf{q}_2) & \psi_2(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{q}_N) & \psi_2(\mathbf{q}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Der elektronische Hamilton-Operator (2.3) läßt sich als Summe von Ein- und Zweielektronenoperatoren schreiben.

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{el}} = \sum_i^N \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

$$\text{mit } \hat{\mathbf{h}}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

Für geschlossenschalige Systeme ergibt sich die elektronische Energie zu

$$E_{\text{el}} = \langle \Psi_{\text{el}} | \hat{\mathbf{H}}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle = 2 \sum_i^{N/2} h_i + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.9)$$

Darin ist

$$\begin{aligned} h_i &= \langle \phi_i | \hat{\mathbf{h}} | \phi_i \rangle \\ J_{ij} &= \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle \\ K_{ij} &= \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle \end{aligned}$$

Beim Hartree-Fock-Verfahren wird nun die Energie bezüglich der Raumfunktionen  $\phi_i$  so variiert, daß die Extremumbedingung

$$\delta E_{\text{el}}(\phi_i) = 0; \quad i = 1, 2, \dots, N/2 \quad (2.10)$$

erfüllt ist, wobei die Raumfunktionen orthonormal sein sollen.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.11)$$

Aus dieser Funktionalvariation unter Nebenbedingungen resultieren die Hartree-Fock-Gleichungen.

$$\hat{\mathbf{F}} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.12)$$

Der Hartree-Fock-Operator  $\hat{\mathbf{F}}$  ist ein effektiver Eielektronenoperator und hat die Form

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_j^{N/2} [2\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j] \quad (2.13)$$

Die Operatoren  $\hat{\mathbf{J}}_j$  und  $\hat{\mathbf{K}}_j$  enthalten die gesuchten Raumfunktionen (Molekülorbitale)  $\phi_i$  des Eigenwertproblems. Daher können die Hartree-Fock-Gleichungen nur iterativ gelöst werden. Dies geschieht durch das Self-Consistent-Field (SCF)-Verfahren.

Hierbei werden die  $\phi_i$  als Linearkombination von Basisfunktionen (Atomorbitalen)  $\chi_\mu$  dargestellt.

$$\phi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu i} \quad (2.14)$$

Setzt man die Entwicklung der MOs nach Basisfunktionen in die Hartree-Fock-Gleichung (2.12) ein, multipliziert von links mit  $\chi_{\mu}^*$  und integriert, so ergeben sich die Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (i = 1, 2, \dots, N/2) \quad (2.15)$$

$S_{\mu\nu}$  ist das Überlappungsintegral und definiert als

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad (2.16)$$

Die Fock-Matrixelemente  $F_{\mu\nu}$  berechnen sich zu

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} \left[ (\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \rho\nu) \right] \quad (2.17)$$

Dabei sind die  $P_{\sigma\rho}$  die Elemente der Dichtematrix

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (2.18)$$

In Matrixform lauten die Roothaan-Hall-Gleichungen (2.15)

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.19)$$

Durch Orthogonalisierung der Basisfunktionen läßt sich (2.19) in eine Matrixeigenwertgleichung überführen, weil dadurch die Überlappungsmatrix in die Einheitsmatrix transformiert wird.

$$\mathbf{F}^{\lambda} \mathbf{C}^{\lambda} = \mathbf{C}^{\lambda} \epsilon \quad (2.20)$$

Mit der konvergierten Energie und Dichte aus dem SCF-Lauf lassen sich verschiedene Größen berechnen. Die elektronische Gesamtenergie erhält man aus

$$E_{\text{el}}^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (2.21)$$

Die Gesamtenergie  $E_{\text{ges}}$  ist die Summe aus der elektronischen Energie  $E_{\text{el}}^{\text{HF}}$  und der Kernabstoßungsenergie  $E_{\text{KK}}$ .

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{el}}^{\text{HF}} + E_{\text{KK}} \quad (2.22)$$

Eine wichtige Größe ist die Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$ , die als Gesamtenergie abzüglich der Summe der atomaren Energien  $E_I$  ist.

$$E_{\text{B}} = E_{\text{ges}} - \sum_I E_I \quad (2.23)$$

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen basieren auf dem SCF-Verfahren.

### 2.3 Semiempirische Methode MSINDO

Der in dieser Arbeit verwendeten semiempirischen Methode MSINDO liegt die INDO-Näherung (Intermediate Neglect of Differential Overlap) von Pople, Beveridge und Dobosh [4, 5] zu Grunde. Bei INDO bleiben alle symmetrieerlaubten Integrale der Form  $(\mu_I \nu_I | \sigma_I \rho_I)$  erhalten. Verbunden mit einer besseren Wiedergabe atomarer elektronischer Eigenschaften bleibt die Einsparung an Mehrzentrenintegralen hier im wesentlichen bestehen. Es sind aber mehr Zweielektronenintegrale zu berechnen als z.B. beim CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap-Verfahren), das dem ZDO-Konzept strikt folgt.

MSINDO [1] ist eine Weiterentwicklung der semiempirischen SCF MO Methode SINDO1 [6, 7]. Die ZDO-Näherung für interatomare Überlappungen wird hier durch eine symmetrische Orthogonalisierung der Basisfunktionen nach Löwdin [10] gerechtfertigt. Es werden in dieser Methode zusätzliche Einzentrenintegrale berechnet, die in einer strengen ZDO-Näherung nicht auftreten. Für Atome der ersten Reihe mit nur  $s$ - und  $p$ -Orbitalen sind dies Austauschintegrale der Form  $(\mu_A \nu_A | \mu_A \nu_A)$ . Bei Hinzunahme von  $3d$ -Orbitalen für Atome der zweiten und dritten Reihe müssen desweiteren Einzentren-Hybridintegrale der Form  $(\mu_A \mu_A | \rho_A \sigma_A)$ ,  $(\mu_A \rho_A | \mu_A \sigma_A)$  und  $(\mu_A \nu_A | \rho_A \sigma_A)$  berechnet werden [8, 9]. In MSINDO ergeben sich die Fock-Matrixelemente für Systeme mit abge-

schlossenen Schalen in einer Basis aus  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Funktionen zu

$$F_{\mu_A\mu_A} = H_{\mu_A\mu_A} + \sum_{\rho_A} \sum_{\sigma_A} P_{\sigma_A\rho_A} \left[ (\mu_A\mu_A|\rho_A\sigma_A) - \frac{1}{2}(\mu_A\sigma_A|\rho_A\mu_A) \right] \quad (2.24)$$

$$+ \sum_{B \neq A} \sum_{\rho_B} P_{\rho_B\rho_B} (\mu_A\mu_A|\rho_B\rho_B)$$

$$F_{\mu_A\nu_A} = H_{\mu_A\nu_A} + \sum_{\rho_A} \sum_{\sigma_A} P_{\sigma_A\rho_A} \left[ (\mu_A\nu_A|\rho_A\sigma_A) - \frac{1}{2}(\mu_A\sigma_A|\rho_A\nu_A) \right] \quad (2.25)$$

$$F_{\mu_A\nu_B} = H_{\mu_A\nu_B} - \frac{1}{2}P_{\mu_A\nu_B} (\mu_A\mu_A|\nu_B\nu_B) \quad (2.26)$$

$(\mu_A\mu_A|\rho_B\rho_B)$  ist ein Zweizentren-Coulombintegral, das über  $s$ -Funktionen berechnet wird. Die Methode ist für die erste und zweite Reihe [1], die erste Übergangsmetallreihe [11] und die Hauptgruppenelemente der dritten Reihe [12] parametrisiert. Explizit werden nur die Valenzelektronen berücksichtigt. Die Wechselwirkungen innerer Orbitale werden durch ein Pseudopotential nach Zerner genähert [13].

Die Rechnungen erfolgen mit einem dem 6-31G\* vergleichbaren Basissatz, bei dem die Slater-Exponenten für intra- und interatomare Integrale unterschiedlich sind. Angesetzt werden  $1s$  für Wasserstoff,  $(2s, 2p)$  für die erste Reihe,  $(3s, 3p)$  für Na, Mg und  $(3s, 3p, 3d)$  für Al bis Cl,  $(4s, 4p)$  für Kalium und Calcium und schließlich  $(3d, 4s, 4p)$  für Sc bis Zn,  $(4s, 4p, 4d)$  für Ga bis Br. Zur Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen kann der Basissatz für H um  $2p$ -Funktionen erweitert werden [14].

Mit MSINDO lassen sich Geometrien, Bindungsenergien, Ionisierungsenergien, Dipolmomente, Atomladungen, Valenz- und Bindungsordnungen berechnen. Der Einelektroenteil des elektronischen Hamilton-Operators (2.3) ist in dieser Methode modifiziert zu

$$\hat{\mathbf{H}}'_i = \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z_A^*}{r_{iA}} \right) - \sum_{B \neq A} \frac{Z_B^*}{r_{iB}} + \sum_{B \neq A} \sum_{\nu \in B} n_\nu (\hat{\mathbf{J}}_\nu - \hat{\mathbf{J}}_\nu^s) \quad (2.27)$$

$$+ \sum_{B \neq A} \sum_{\rho \in B} |\rho\rangle \epsilon_\rho \langle \rho|$$

$Z_A^*$  ist die effektive Ladung am Kern A, die gleich der Anzahl der Valenzelektronen ist. Für die Zweielektronen-Zweizentrenintegrale ist abweichend vom ursprünglichen INDO-Formalismus eine Richtungskorrektur eingeführt. Diese stellt der dritte Term in (2.27) dar. Dabei ist  $\nu$  ein Valenzorbital am Atom B mit der Besetzungszahl  $n_\nu$ .  $\hat{\mathbf{J}}_\nu$

und  $\hat{\mathbf{J}}_\nu^s$  sind Coulomb-Operatoren. In  $\hat{\mathbf{J}}_\nu$  wird nur für das Atomorbital  $n_\nu$  ein  $s$ -Orbital eingesetzt. In den Coulomb-Integralen mit  $\hat{\mathbf{J}}_\nu^s$  sind hingegen alle Orbitale durch  $s$ -Funktionen ersetzt. Der vierte Term stellt das bereits erwähnte Pseudopotential nach Zerner dar.

Die Orbitale  $\mu$  und  $\mu'$  befinden sich am Kern A. Damit ergibt sich für die Einelektronenintegrale

$$\begin{aligned} \langle \mu | \hat{\mathbf{H}}'_i | \mu' \rangle &= \langle \mu | \hat{\mathbf{U}} | \mu' \rangle + \sum_{B \neq A} \langle \mu | \hat{\mathbf{V}}_B | \mu' \rangle + \langle \mu | \hat{\mathbf{V}}_B^{\text{korr}} | \mu' \rangle \\ &+ \sum_{B \neq A} \sum_{\rho \in B} S_{\mu\rho} S_{\rho\mu'} \epsilon_\rho \end{aligned} \quad (2.28)$$

mit

$$\hat{\mathbf{U}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A^*}{r_{iA}}, \quad \hat{\mathbf{V}}_B = -\frac{Z_B^*}{r_{iB}}, \quad \hat{\mathbf{V}}_B^{\text{korr}} = \sum_{\nu \in B} n_\nu (\hat{\mathbf{J}}_\nu - \hat{\mathbf{J}}_\nu^s), \quad S_{\mu\rho} = \langle \mu | \rho \rangle$$

Außerdiagonalelemente der kinetischen Energie verschwinden wegen der lokalen atomaren Symmetrie. Da zusätzlich die potentielle Energie durch die ZDO Annahme genähert wird, verbleiben nur die Diagonalelemente  $U_{\mu\mu}$ . Diese berechnen sich aus empirischen Formeln mit Slater-Condon-Parametern und Ionisierungsenergien.

In einem lokalen zweiatomigen Koordinatensystem werden die Zweizentrenintegrale aus (2.28) berechnet. Jedem Atom A ist ein lokaler Basissatz  $\mathbf{X}'_A = (s, p\sigma, p\pi, p\pi', d\sigma, d\pi, d\pi', d\delta, d\delta')$  zugeordnet, der durch eine Matrix  $\mathbf{O}$  in das globale Koordinatensystem transformiert werden kann. Mit dieser Matrix werden die berechneten Integrale in das globale Koordinatensystem transformiert, wodurch sie dann gegenüber Molekülrotationen invariant sind.

$$\mathbf{X}_A = \mathbf{X}'_A \mathbf{O} \quad (2.29)$$

Mit den Spaltenvektoren  $\mathbf{O}_\mu$  ergibt sich bei dieser Transformation für  $H_{\mu\mu}$  und  $H_{\mu\mu'}$

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \sum_{B \neq A} \mathbf{O}_\mu^\dagger \left( \mathbf{V}'_{AB} + \mathbf{V}'_{AB}{}^{\text{korr}} + \mathbf{S}'_{AB} \epsilon_B \mathbf{S}'_{AB}{}^\dagger \right) \mathbf{O}_\mu \\ H_{\mu\mu'} &= \sum_{B \neq A} \mathbf{O}_\mu^\dagger \left( \mathbf{V}'_{AB} + \mathbf{V}'_{AB}{}^{\text{korr}} + \mathbf{S}'_{AB} \epsilon_B \mathbf{S}'_{AB}{}^\dagger \right) \mathbf{O}_{\mu'} \end{aligned} \quad (2.30)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{V}'_{AB} &= \left\langle \mathbf{X}'_A \left| \frac{Z_B^*}{r_{iB}} \right| \mathbf{X}'_A \right\rangle, & \mathbf{V}'_{AB}{}^{\text{korr}} &= \sum_{\rho \in B} n_\nu \langle \mathbf{X}'_A | J_\nu - J_\nu^s | \mathbf{X}'_A \rangle, \\ \mathbf{S}'_{AB} &= \langle \mathbf{X}'_A | \mathbf{R}'_B \rangle \end{aligned}$$

$\mathbf{R}'_B$  und  $\mathbf{X}'_A$  sind die Zeilenvektoren der Basisfunktionen des Rumpfes bzw. der Valenzbasisfunktionen im lokalen Koordinatensystem. Aufgrund der ZDO-Näherung sind  $\mathbf{V}'_{AB}$  und  $\mathbf{V}'_{AB}{}^{\text{korr}}$  Diagonalmatrizen.

Die Zweizentrenintegrale  $H_{\mu\nu}$  mit  $\mu$  an Kern  $A$  und  $\nu$  an Kern  $B$  berechnen sich aus einer modifizierten Mulliken-Näherung [15]

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) + L_{\mu\nu} \quad (2.31)$$

$L_{\mu\nu}$  ist darin ein zusätzlicher Korrekturterm, für den im allgemeinen gilt [6]

$$L_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} (\xi_\mu^2 + \xi_\nu^2) \frac{S_{\mu\nu}(1 - |S_{\mu\nu}|)}{1 + \frac{1}{2}(\xi_\mu^2 + \xi_\nu^2)R_{AB}} \quad (2.32)$$

Handelt es sich bei  $\mu$  und  $\nu$  um  $1s$ -Orbitale, so berechnet sich der Korrekturterm zu

$$L_{\mu\nu} = -\frac{S_{\mu\nu}(1 - e^{-\frac{1}{2}(\xi_\mu^2 + \xi_\nu^2)R_{AB}})}{1 + \frac{1}{2}(\xi_\mu^2 + \xi_\nu^2)R_{AB}} \quad (2.33)$$

$\xi_\mu$  und  $\xi_\nu$  sind die Slater-Orbitalexponenten der beiden atomaren Basisfunktionen.  $R_{AB}$  ist der Abstand zwischen den beiden Atomen  $A$  und  $B$ . In einer früheren Arbeit über Vanadiumpentoxid stellte sich heraus, daß einige mit SINDO1 berechnete Gitterparameter des Festkörpers starke Abweichungen gegenüber den experimentellen Werten aufweisen [16]. Dieses wurde besonders bei dem Abstand zwischen zwei benachbarten Schichten entlang der  $\mathbf{c}$ -Achse deutlich, der ungefähr um  $0.5 \text{ \AA}$  zu kurz war. In ersten Rechnungen mit dem neu parametrisierten MSINDO [11] an  $\text{V}_2\text{O}_5$  zeigte sich für diesen Interschichtabstand eine ähnliche Abweichung vom Experiment. Darüber hinaus lag hier die extrapolierte Bindungsenergie des Festkörpers zu tief. Mit einer Justierung der Parameter ließ sich das Problem nicht lösen. Daher wurde der empirische Korrekturterm  $L_{\mu\nu}$  in folgender Weise modifiziert [17].

$$L'_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} (\xi_\mu^2 + \xi_\nu^2) \frac{S_{\mu\nu}(1 - |S_{\mu\nu}|)}{1 + \frac{1}{2}(\xi_\mu^2 + \xi_\nu^2)R_{AB}^2} \quad (2.34)$$



Da  $L'_{\mu\nu}$  mit längerem  $R_{AB}$  schneller weniger negativ wird, wirkt es bei größeren Bindungsabständen stärker destabilisierend als bei Verwendung von (2.32). Gleichung (2.34) wird dann angewandt, wenn  $\mu$  ein  $s$ -Orbital am Atom  $A$  und  $\nu$  ein  $d$ -Orbital am Vanadium- oder Titanatom  $B$  ist und umgekehrt. In einem späteren Abschnitt wird gezeigt, daß durch diese Modifikation der Interschichtabstand beim  $V_2O_5$  und die extrapolierte Bindungsenergien des Festkörpers beim  $V_2O_5$  und  $TiO_2$  Anatas erheblich verbessert werden konnten.

## 2.4 Strukturoptimierung und Übergangszustandssuche

Eine wichtige Anwendung in der Quantenchemie stellt die Bestimmung von Molekül- und Festkörperstrukturen dar. Darunter versteht man die Suche nach globalen und lokalen Minima sowie nach Sattelpunkten erster Ordnung auf der Potentialhyperfläche. Gerade für die Untersuchung von Reaktionswegen, bei denen viele Reaktionszwischenstufen und Übergangszustände experimentell gar nicht zugänglich sind, stellen diese Optimierungsverfahren ein hilfreiches Werkzeug dar.

Die Energie  $E$  eines molekularen Systems in der Born-Oppenheimer-Näherung ist parametrisch von den Kernkoordinaten  $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_N)^T$  abhängig [18, 19]. Für hinreichend kleine Änderungen in den Kernkoordinaten  $\mathbf{q} = (\mathbf{R}' - \mathbf{R})$  läßt sich die Energie um  $\mathbf{R}$  in eine Taylor-Reihe entwickeln:

$$E(\mathbf{R}') = E(\mathbf{R}) + \mathbf{q}^T \mathbf{g}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{H}(\mathbf{R}) \mathbf{q} + \dots \quad (2.35)$$

Diese Änderung stellt eine Bewegung auf der Energiehyperfläche von  $E(\mathbf{R})$  nach  $E(\mathbf{R}')$  dar.  $\mathbf{g}(\mathbf{R})$  ist der Gradient

$$g_i = \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial R_i}$$

und  $\mathbf{H}(\mathbf{X})$  die Hesse-Matrix der zweiten Ableitungen der Energie nach den Koordinaten:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial R_i \partial R_j}$$

Dabei ist  $E(\mathbf{R}')$  das  $E_{ges}$  in (2.22). In der Nähe von Extrema kann die an sich unendliche Taylor-Reihe in guter Näherung nach dem zweiten Glied abgebrochen werden. Man spricht von einer quadratischen Form der Energiehyperfläche [19].

An einem stationären Punkt  $\mathbf{R}_e$  ist definitionsgemäß  $\mathbf{g}(\mathbf{R}_e) = \mathbf{0}$  und (2.35) vereinfacht sich zu

$$E(\mathbf{R}') = E(\mathbf{R}_e) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{H}(\mathbf{R}_e) \mathbf{q} \quad \text{mit } \mathbf{q} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}_e \quad (2.36)$$

Analog führt die Gradientenbildung bei  $E(\mathbf{R}')$  in (2.35) zu

$$\mathbf{g}(\mathbf{R}') = \mathbf{g}(\mathbf{R}) + \mathbf{H}(\mathbf{R}) \mathbf{q} \quad (2.37)$$

Ist nun  $\mathbf{R}' = \mathbf{R}_e$ , so ergibt sich eine Gleichung zum Auffinden von Extremwerten, wenn die explizite Form von  $E(\mathbf{R})$  nicht bekannt ist:

$$\mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{R}) \mathbf{g}(\mathbf{R}) \quad \text{mit } \mathbf{q} = \mathbf{R}_e - \mathbf{R}$$

Ist  $\det(\mathbf{H}) \neq 0$ , so gibt es immer eine Lösung für  $\mathbf{R}_e$ , wenn  $\mathbf{R}$  nahe genug an  $\mathbf{R}_e$  ist und sich deshalb die Hyperfläche als quadratisch abhängig von den Koordinaten beschreiben läßt. Die Energie  $E(\mathbf{R}_e)$  berechnet sich dann aus

$$E(\mathbf{R}_e) = E(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \mathbf{g}^T(\mathbf{R}) \mathbf{H}^{-1}(\mathbf{R}) \mathbf{g}(\mathbf{R}) \quad (2.38)$$

Nach Einsetzen von (2.35) in (2.38) ergibt sich

$$E(\mathbf{R}_e) = E(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{H}(\mathbf{R}) \mathbf{q} \quad (2.39)$$

Mathematisch ist die Untersuchung der Energiehyperfläche auf Minima und Übergangszustände ein Aufsuchen von stationären Punkten einer Funktion mehrerer Variablen. Hierfür stehen eine Reihe von numerischen Methoden zur Verfügung, die sich grob in vier unterschiedliche Typen einteilen lassen [18]:

1. Verfahren, die ohne Gradienten auskommen
2. Methoden mit numerischen Gradienten und zweiten Ableitungen

3. Methoden, die analytische Gradienten und numerische zweite Ableitungen benutzen
4. Techniken mit analytischer Berechnung von Gradienten und zweiten Ableitungen

Bis auf 1. basieren alle anderen Methoden auf der Taylor-Reihen-Entwicklung (2.35) der Funktion  $E(\mathbf{R})$  um  $\mathbf{R}$ . Da die explizite Form von  $E(\mathbf{R})$  nicht bekannt ist, kann sich dem stationären Punkt  $E(\mathbf{R}_e)$  nur iterativ genähert werden. Dazu berechnet man ausgehend von einer Startgeometrie  $\mathbf{R}^{(0)}$  mit (2.38) und (2.38) neue Strukturen  $\mathbf{R}^{(1)}, \mathbf{R}^{(2)}, \dots, \mathbf{R}^{(n)}$ , bis die Energiedifferenz  $E_n - E_{n-1}$ , das quadratische Mittel des Gradienten  $\mathbf{g}^T(\mathbf{R}^{(n)})\mathbf{g}(\mathbf{R}^{(n)})$  und der Geometrieänderung  $\mathbf{q}^{(n)T}\mathbf{q}^{(n)}$  unterhalb einer vorher bestimmten Grenze liegen. Zur Erlangung einer höheren Genauigkeit berücksichtigt man auch die betragsmäßig größten Komponenten von  $\mathbf{g}(\mathbf{R}^{(n)})$  und  $\mathbf{q}^{(n)}$ .

Die Methoden aus 1. und 2., zu denen z.B. das Simplex-Verfahren [20] oder der Fletcher-Powell-Algorithmus [21, 22] gehören, werden wegen ihrer relativ großen Ungenauigkeit und schlechten Konvergenz nicht mehr so oft angewandt, zumal analytische erste Ableitungen heute Standard sind. Die Verfahren aus Gruppe (4) liefern zwar die umfassendsten Informationen über die Hyperfläche in der Nähe eines Extremums, haben aber den Nachteil der sehr rechenintensiven zweiten analytischen Ableitungen. Standard sind heute die Optimierungsverfahren mit analytischen Gradienten und numerischen zweiten Ableitungen.

Die effizientesten Verfahren basieren auf sogenannten quasi-Newton Prozeduren, die eine aufwendige Berechnung der Hesse-Matrix  $\mathbf{H}$  bzw. ihrem Inversen  $\mathbf{G}$  vermeiden. Sie nähern stattdessen diese Matrizen zu Beginn z.B. durch eine Einheitsmatrix  $\mathbf{E}$ , die dann im Zuge der Optimierung mit Hilfe der Gradienten immer weiter verbessert wird. Die Gleichung (2.38) wird dann benutzt, um den Schritt  $\mathbf{q}$  zum nächsten Minimum zu berechnen. Die inverse Hesse-Matrix bestimmt die Schrittweite entlang einer Gradientenkomponente und die Kopplung der verschiedenen Koordinaten miteinander. Die Qualität dieser Näherungsverfahren läßt sich daran messen, daß bei  $\mathbf{g} = \mathbf{0}$  ein Extremwert vorliegt, unabhängig von der Genauigkeit der  $\mathbf{H}$ - bzw.  $\mathbf{G}$ -Matrix.

Die verbreitetsten quasi-Newton-Verfahren sind

- Davidson-Fletcher-Powell (DFP)-Algorithmus [21]:

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_k &= \mathbf{G}_{k-1} + \frac{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_k^T}{\mathbf{q}_k^T \Delta \mathbf{g}_k} - \frac{\mathbf{G}_{k-1} \Delta \mathbf{g}_k \Delta \mathbf{g}_k^T \mathbf{G}_{k-1}}{\Delta \mathbf{g}_k^T \mathbf{G}_{k-1} \Delta \mathbf{g}_k} \\ \Delta \mathbf{g}_k &= \mathbf{g}_k - \mathbf{g}_{k-1}\end{aligned}\quad (2.40)$$

- Murtagh-Sargent (MS)-Algorithmus [23]:

$$\mathbf{G}_k = \mathbf{G}_{k-1} + \frac{(\mathbf{q}_k - \mathbf{G}_{k-1} - \Delta \mathbf{g}_k)(\mathbf{q}_k - \mathbf{G}_{k-1} - \Delta \mathbf{g}_k)^T}{(\mathbf{q}_k - \mathbf{G}_{k-1} - \Delta \mathbf{g}_k)^T \Delta \mathbf{g}_k} \quad (2.41)$$

- Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)-Algorithmus [24]:

$$\mathbf{G}_k = \left( \mathbf{E} - \frac{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_k^T}{\mathbf{q}_k^T \Delta \mathbf{g}_k} \right) \mathbf{G}_{k-1} \left( \mathbf{E} - \frac{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_k^T}{\mathbf{q}_k^T \Delta \mathbf{g}_k} \right)^T + \frac{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_k^T}{\mathbf{q}_k^T \Delta \mathbf{g}_k} \quad (2.42)$$

Durch Einsetzen von  $\mathbf{H}$  statt  $\mathbf{G}$  und Vertauschung von  $\mathbf{q}$  und  $\Delta \mathbf{g}$  erlauben die Gleichungen (2.40) bis (2.42) auch die Berechnung der Hesse-Matrix  $\mathbf{H}$  statt ihres Inversen  $\mathbf{G}$  [25].

Minima sind durch  $\mathbf{g} = \mathbf{0}$  und eine positiv definite Hesse-Matrix charakterisiert. Bei Übergangszuständen ist der Gradient auch gleich null, aber  $\mathbf{H}$  hat einen negativen Eigenwert, d.h. in einer Richtung ist  $E(\mathbf{R})$  ein Maximum. Es muß also ein Sattelpunkt erster Ordnung vorliegen. Auf einer Verbindungslinie zwischen Ausgangsstoffen (AS) und Reaktionsprodukten (RP) hat der Übergangszustand (ÜZ) die höchste Energie:  $E(\mathbf{R}_{\text{AS}}) < E(\mathbf{R}_{\text{ÜZ}}) > E(\mathbf{R}_{\text{RP}})$ . Darüberhinaus muß  $\mathbf{R}_{\text{ÜZ}}$  der Punkt mit der niedrigsten Energie sein, der alle drei genannten Bedingungen erfüllt. Damit stellt die Übergangszustandssuche ein schwierigeres Problem dar als die Geometrieoptimierung in ein einfaches Minimum. Es gibt eine Reihe von Algorithmen zur Suche und Optimierung von Übergangszuständen [19]. Im Gegensatz zu den vorgestellten Methoden der einfachen Extremumsuche führen sie nicht immer zum Erfolg. Zum einen ist es schwierig auf der Hyperfläche einen Punkt zu finden, der exakt die Bedingungen für einen einfachen Sattelpunkt erfüllt. Zum anderen sind die Wellenfunktionen von Übergangszuständen wesentlich komplexer als die von einfachen Minima.

Stehen zweite analytische oder numerische Ableitungen der Energie zur Verfügung, so lassen sich Sattelpunkte mit Gleichung (2.38) nach dem Newton-Verfahren analog zur Minimumsuche durchführen. Jedoch muß bei jedem Optimierungsschritt die Hesse-Matrix dahingehend überprüft werden, ob sie genau einen negativen Eigenwert hat. Um eine gute Konvergenz in der quadratischen Näherung der Hyperfläche sicherzustellen, muß die Startstruktur sorgfältig gewählt sein, so daß es hier auf eine gute chemische Intuition ankommt [18]. Wenn  $\mathbf{H}$  die falsche Anzahl von negativen Eigenwerten hat, sei es bereits in der Startstruktur oder im Verlauf der Optimierung, dann ist sie so zu justieren, daß nur noch ein negativer Eigenwert verbleibt. Dieses geschieht, in dem entweder das Vorzeichen für gewöhnlich des kleinsten Eigenwertes umgekehrt oder daß eine Konstante addiert bzw. subtrahiert wird. Die so nachjustierte Hesse-Matrix wird dann aus den Eigenvektoren und den modifizierten Eigenwerten neu aufgebaut [18, 19]. Zur Klassifizierung des stationären Punktes aus der Übergangszustandssuche ist es ratsam, die entsprechende vollständige Matrix  $\mathbf{H}$  analytisch oder numerisch zu berechnen. Hesse-Matrizen aus den hier beschriebenen Näherungsverfahren (2.40-2.42) sind nicht genau genug, um das gefundene Extremum richtig zu klassifizieren [19].

## 3 Simulation von Festkörpern und Oberflächen

### 3.1 Experimentelle Grundlagen

Es existiert eine große Anzahl von experimentellen Methoden zur Untersuchung von Festkörper- und Oberflächeneigenschaften [26–29]. Da sich theoretische Modelle an experimentellen Befunden orientieren müssen, werden im Anhang einige experimentelle Methoden kurz beschrieben und erklärt, welche Eigenschaften sich mit ihnen untersuchen lassen [28, 30]. Hierbei wurden die englischen Begriffe benutzt, da sie auch in der deutschsprachigen Literatur die häufigste Verwendung finden. Dabei wird ein Schwerpunkt auf die Methoden gelegt, die bei der Untersuchung der in dieser Arbeit behandelten Systeme wichtig sind.

Wichtig für die experimentellen Untersuchungen ist die Qualität der präparierten Materialien. Man benutzt Pulver, Einkristalle und dünne Schichten [27]. Die Pulverproben haben den Vorteil, daß sie sich vergleichsweise einfach herstellen lassen. Allerdings haben sie keine wohldefinierte Oberfläche und weisen eine größere Zahl von Defekten auf. Einkristalle und dünne Schichten hingegen haben eine geringe Defektkonzentration und zeichnen sich auch deswegen durch eine definierte Struktur und Zusammensetzung aus. Allerdings ist ihre Herstellung deutlich aufwendiger als die der Pulverproben. Darüberhinaus erfolgt die Präparation und Charakterisierung im Ultrahochvakuum. Dieses erlaubt zwar Experimente unter definierten und kontrollierten Bedingungen unter Ausschluß von störenden Fremdverbindungen und einen besseren Vergleich mit Modellrechnungen. Jedoch erfolgt der Einsatz der untersuchten Festkörper, etwa als Katalysator, unter deutlich anderen Bedingungen als im Ultrahochvakuum. Dieses muß bei einer Extrapolation auf reale Bedingungen berücksichtigt werden.

### 3.2 Modelle

Zur theoretischen Betrachtung von Festkörpern und Oberflächen werden verschiedene Modelle verwendet, die sich grob in zwei Gruppen einteilen lassen [31]. Die erste Gruppe

bilden verschiedene Variationen des Clustermodells. Daneben haben sich seit längerer Zeit immer stärker Methoden mit periodischen Randbedingungen etabliert( [32–34] und darin zitierte Literatur). Einen Übergang zwischen diesen beiden Ansätzen stellen Clustermodelle mit zyklischer Einbettung dar [35–37].

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Clustermodelle benutzt. Einige Daten sind mit der periodischen Methode CRYSTAL98 [38] zur Bewertung der Clusterergebnisse berechnet worden. Im folgenden sind diese beiden Ansätze kurz beschrieben.

### 3.2.1 Das Clustermodell

Der freie Cluster ist ein endliches Modell für einen Kristall, das quantenchemisch wie ein Molekül betrachtet werden kann [39]. Bei der Auswahl der Cluster ist zu beachten, daß sie einen Ausschnitt aus dem Festkörper darstellen, der stöchiometrisch und elektroneutral ist und darüberhinaus die lokale Symmetrie des Festkörpers bzw. der Oberfläche widerspiegelt [35]. Desweiteren ist der Einfluß der Clustergröße zu berücksichtigen, d.h. die Konvergenz der Bindungsenergie pro Formeleinheit, der Festkörper- oder Oberflächenstrukturen und der Adsorptionsenergien mit der Clustergröße.

Der Vorteil des freien Clustermodells liegt in seiner einfachen Handhabbarkeit und in der Möglichkeit, daß Standardverfahren der molekularen Quantenchemie angewendet werden können. Die Verwendung freier Cluster weist allerdings einige Nachteile auf. Randatome, die von weniger Nachbaratomen koordiniert sind, als im realen Festkörper oder in der Oberfläche, zeigen Artefakte wie freie Valenzen, die als „Dangling Bonds“ bezeichnet werden [39, 40]. Ferner sind die in ionischen Festkörpern wichtigen langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen im freien Cluster nur bedingt berücksichtigt, da letztere einen endlichen Ausschnitt aus dem Festkörper darstellen. Diese Nachteile lassen sich teilweise abmildern. Im einfachsten Fall kann das schon durch eine Vergrößerung des Clusters erreicht werden. Der störende Einfluß von freien Valenzen kann durch Absättigen der Randatome mit geeigneten Atomen eliminiert werden. Die unzureichende Berücksichtigung der langreichweitigen Wechselwirkungen läßt sich durch Einbettungsverfahren zumindest teilweise beheben. Im Falle stark ionischer Festkörper

kann die Einbettung in Punktladungen erfolgen [31]. Eine weitere Möglichkeit ist die Einbettung in Pseudoatome [41, 42]. Hierbei besitzen die Pseudoatome den gleichen Basissatz und die gleichen Parameter wie die entsprechenden Clusteratome, gehen jedoch nicht explizit in die Fock- (**F**) oder Hamilton- (**H**) Matrix ein. Im Gegensatz zu den einfachen Punktladungen oder Ladungsverteilungen wird hierbei auch die Pauli-Abstoßung berücksichtigt. Die Clustermodelle eignen sich prinzipiell gut für die Beschreibung von lokalen Effekten wie Adsorptionen und Defekten.

Als ein Maß für die Annäherung eines Clusters an den Festkörper ist die mittlere relative Koordinationszahl  $k$  eingeführt [43, 44] und in Untersuchungen ionischer Verbindungen verwendet worden [45, 46]. Sie ist definiert als

$$k = \sum_I \frac{K_I^C}{K_I^{\text{Fk}}} \quad (3.1)$$

Die Summation erfolgt über alle Clusteratome.  $K_I^C$  ist die Koordinationszahl des Atoms  $I$  im Cluster,  $K_I^{\text{Fk}}$  die entsprechende Koordinationszahl im Festkörper. Im Falle des unendlichen Festkörpers ist  $k = 1$ .

Zur Bezeichnung der Cluster hat sich die  $l \times m \times n$ -Nomenklatur bewährt. Die Buchstaben  $l$  und  $m$  stehen dabei für die Anzahl der Translationseinheiten in  $x$ - und  $y$ -Richtung bzw. in Richtung der Gittervektoren **a** und **b**. Das  $n$  ist die Anzahl der Schichten in  $z$ -Richtung bzw. in Richtung des Gitterparameters **c**. Als Translationseinheiten dienen Elementarzellen des Festkörpers bzw. der Oberfläche.

Ein Gütekriterium für die Festkörperausschnitte ist die Bindungsenergie pro Formeleinheit  $E_{\text{Bu}}$ . Sie wird für eine Verbindung  $M_l X_m$  berechnet durch die auf eine Formeleinheit normierte Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  des Clusters. Zum Vergleich mit der experimentellen Atomisierungsenergie (3.3) wird die negative Bindungsenergie des Clusters  $E_{\text{B}}((M_l X_m)_n)$  zur Berechnung von  $E_{\text{Bu}}$  verwendet.

$$E_{\text{Bu}} = - \frac{E_{\text{B}}((M_l X_m)_n)}{n} \quad (3.2)$$

Diese Energie pro Formeleinheit läßt sich bei ionischen Verbindungen nicht direkt mit deren Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_0(M_l X_m)$ , wie sie z.B. experimentell über den Born-Haber-Kreisprozeß [47] zugänglich ist, vergleichen. Für die Dissoziation in neutrale Atome läßt



sich eine Atomisierungsenthalpie  $E_{\text{Bu}}^{\text{Fk}}$  des Festkörpers definieren. Liegt ein stöchiometrisches Metallhalogenid oder -oxid  $M_lX_m$  vor, berechnet sich  $E_{\text{Bu}}^{\text{Fk}}$  aus der Bildungsenthalpie  $\Delta_f H_0(M_lX_m)$ , der Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{\text{sub}}(M)$  des Metalls und der Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_{\text{diss}}(X)$  des Halogens  $X_2$  bzw.  $O_2$ .

$$E_{\text{Bu}}^{\text{Fk}} = l\Delta H_{\text{sub}}(M) + \frac{1}{2}m\Delta H_{\text{diss}}(X_2) - \Delta_f H_0(M_lX_m) \quad (3.3)$$

Alle Größen auf der rechten Seite der Gleichung lassen sich aus experimentellen Daten gewinnen.

Bei ionischen Systemen steigt  $E_{\text{Bu}}$  quasi linear mit  $k$  an [43, 48]. Eine Extrapolation der Bindungsenergie pro Formeleinheit auf  $k = 1$  sollte daher methodenabhängig auf einen Wert nahe bei  $E_{\text{Bu}}^{\text{Fk}}$  führen, wenn vernünftige Festkörperausschnitte als Cluster verwendet wurden.

Eine solche Extrapolation berechneter Clustereigenschaften auf den unendlichen Festkörper kann auch mit Bindungsabständen und Gitterparametern durchgeführt werden. Eine Abweichung von der Linearität ist dabei ein Hinweis auf einen partiell kovalenten Charakter der betrachteten Verbindung.

### 3.2.2 Periodische Modelle

Einen anderen Weg gehen die periodischen Modelle [49, 50]. Sie nutzen die Translationssymmetrie der Festkörper und ihrer Oberflächen aus. Hierzu gibt es wieder zwei verschiedene Ansätze. Bei Verwendung der primitiven Einheitszelle (Primitive Unit Cell) erfolgt die Konstruktion der Kristallorbitale durch Verwendung vieler Wellenvektoren  $\mathbf{k}$ . Beim Modell der großen Einheitszelle (Large Unit Cell) beschränkt man sich auf  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  und vergrößert die Einheitszelle [33, 34]. Der Vorteil dieser Modelle liegt in der Berücksichtigung der langreichweitigen Wechselwirkungen und in der Vermeidung von Randeffekten, da die Translation in beiden Fällen quasi unendlich ist.

Das periodische Modell ist optimal für die Beschreibung idealer Festkörper und Oberflächen geeignet. Allerdings kann die Rechenzeit in Abhängigkeit der zugrunde gelegten quantenchemischen Methode und der Einheitszellengröße beträchtlich sein. Zur Unter-

suchung von Adsorptionen und Defekten ist es notwendig, ausreichend große Einheitszellen zu verwenden, um Adsorbat-Adsorbat- bzw. Defekt-Defekt-Wechselwirkungen zu minimieren.

### 3.3 Berechnung von Festkörpereigenschaften

#### 3.3.1 Vanadiumpentoxid

Vanadiumpentoxid  $V_2O_5$  ist das in einer Sauerstoffatmosphäre beständigste Oxid des Vanadiums. Es wirkt oxidierend und kann beispielsweise aus konzentrierter Salzsäure Chlor freisetzen und gibt beim Erhitzen an der Luft reversibel Sauerstoff ab. Man erhält es durch Verbrennen von feinverteiltem Vanadium in überschüssigem  $O_2$  oder durch Glühen vieler Vanadiumverbindungen an der Luft.  $V_2O_5$  ist ein orangefarbenes Pulver, das bei  $677^\circ\text{C}$  schmilzt. Seine Bildungsenthalpie beträgt  $-1552 \text{ kJ mol}^{-1}$  [47]. Der hier zunächst betrachtete  $V_2O_5$ -Festkörper hat ein orthorhombisches Gitter und ist durch die Punktgruppe  $Pmmm$  (Nr. 59) charakterisiert [51]. Abbildung 1a zeigt die entsprechende Elementarzelle mit den Gitterparametern  $\mathbf{a} = 11.51 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} = 3.56 \text{ \AA}$  und  $\mathbf{c} = 4.37 \text{ \AA}$  sowie den vier Vanadium- und zehn Sauerstoffatomen. Jedes Vanadiumatom ist quadratisch-pyramidal von fünf Sauerstoffatomen in der selben Schicht umgeben. Der Abstand  $R_{VO(1)}$  zum axialen Vanadylsauerstoff beträgt  $1.54 \text{ \AA}$ , die Abstände  $R_{VO(2)}$ ,  $R_{VO(3)}$  und  $R_{VO(3')}$  zu den äquatorialen O-Atomen  $1.77\text{-}2.02 \text{ \AA}$ . Die  $VO_5$ -Pyramiden sind kanten- und eckenverknüpft zu Schichten vereinigt [47], welche die (001)-Oberfläche bilden. Diese Schichten sind nur sehr schwach miteinander verbunden, was sich in dem vergleichsweise großen Abstand  $R_{VO(1')}$  von  $2.82 \text{ \AA}$  zwischen einem Vanadiumatom und dem Vanadylsauerstoff der darunter liegenden Schicht äußert [52, 53]. Diese schwachen Wechselwirkungen haben zur Folge, daß ein  $V_2O_5$ -Kristall senkrecht zur  $\mathbf{c}$ -Richtung am leichtesten spaltbar und von allen Oberflächen die (001)-Fläche am stabilsten ist.

In dieser Arbeit wurden die Cluster als Ausschnitte der (001)-Oberfläche so gewählt, daß sie ungeladen und stöchiometrisch sind und die lokale Symmetrie von Festkörper

bzw. Oberfläche widerspiegeln. Dieses wird durch Verwendung der Einheitszelle der (001)-Oberfläche als Translationseinheit erreicht (Abbildung 1b) [35]. Dabei sind  $l$  und  $m$  in der im Abschnitt 3.2.1 eingeführten  $l \times m \times n$ -Bezeichnung gleich der Anzahl von Translationseinheiten in **a**- und **b**-Richtung. Das  $n$  steht für die Anzahl der (001)-Schichten in den Clustern. Da die Cluster einen Ausschnitt aus dem Festkörper darstellen, sind ihre Geometrien unter Erhaltung der Festkörpersymmetrie optimiert worden.

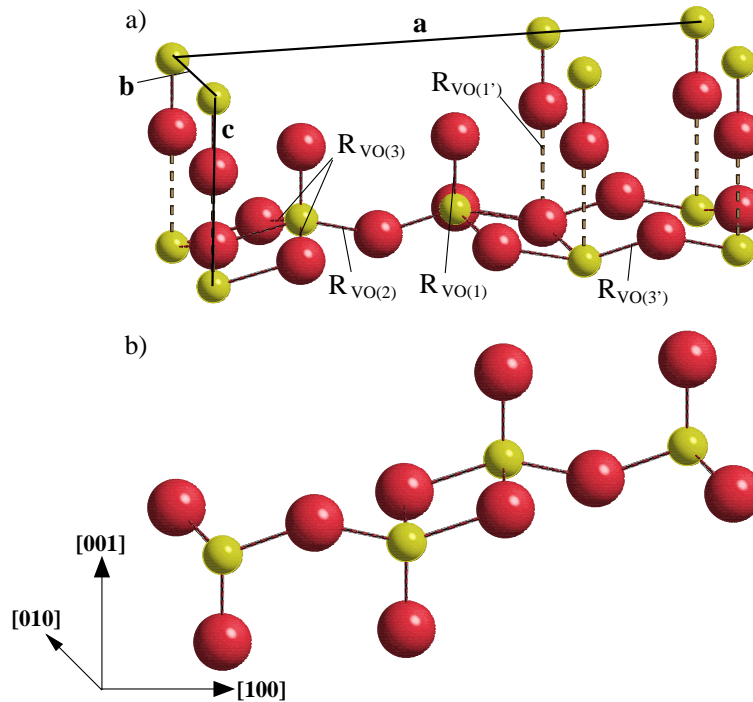


Abbildung 1: a) Elementarzelle von  $V_2O_5$  mit den Gitterparametern **a**, **b** und **c**.

b) Translationseinheit der (001)-Oberfläche; V-Atome sind gelb, O-Atome rot dargestellt

Um die Auswirkungen des nach Gleichung (2.34) in Abschnitt 2.2.3 modifizierten  $L'_{\mu\nu}$  auf den Interschichtabstand zu testen, wurden der einschichtige Cluster  $V_{48}O_{120}$  ( $2 \times 6 \times 1$ ) und der zweischichtige Cluster  $V_{96}O_{240}$  ( $2 \times 6 \times 2$ ) optimiert. Diese relativ großen Cluster (Abb. 2) wurden aufgrund der Erfahrung, daß der Interschichtabstand mit zunehmender Clustergröße abnimmt, verwendet.

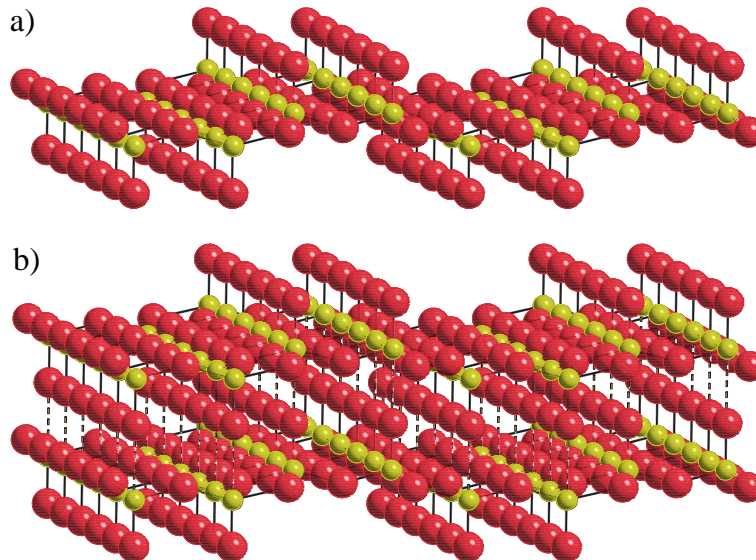


Abbildung 2: a)  $(2 \times 6 \times 1)$   $V_{48}O_{120}$ , b)  $(2 \times 6 \times 2)$   $V_{96}O_{240}$

In Tabelle 1 werden die optimierten Bindungsabstände der Cluster  $V_{48}O_{120}$  und  $V_{96}O_{240}$  aufgeführt und mit den Daten für den größten zweischichtigen Cluster  $V_{60}O_{150}(H_2O)_2$  aus einer früheren Arbeit mit SINDO1 von Zhanpeisov et al. [16] sowie dem Experiment [53] verglichen. Die Bezeichnung der verschiedenen Bindungslängen geht aus Abbildung 1 hervor. Es fällt unmittelbar auf, daß die modifizierte Gleichung für  $L'_{\mu\nu}$  den interschichtabstand beträchtlich verbessert gegenüber dem Wert im  $V_{60}O_{150}(H_2O)_2$  aus der früheren SINDO1-Arbeit [16]. Hinzu kommt noch, daß der Vanadyl-Abstand  $R_{VO(1)}$  nun besser mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Da die Bindungsabstände  $R_{VO(2)}$  und  $R_{VO(3')}$  im  $V_{60}O_{150}(H_2O)_2$  während der Geometrieoptimierung gleichgesetzt waren, können sie nicht mit entsprechenden Daten aus dieser Arbeit verglichen werden.

Im nächsten Schritt wird die Qualität der Cluster hinsichtlich energetischer Festkörpereigenschaften überprüft. Dieses geschieht nach der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Vorgehensweise, wonach zunächst  $k$  mit (3.1) und  $E_{Bu}$  mit (3.2) für jeden Festkörperrausschnitt berechnet und anschließend  $E_{Bu} = f(k)$  aufgetragen wird. Bei der Berechnung der mittleren relativen Koordinationszahl wurde im Gegensatz zur früheren SINDO1-Arbeit [16] die maximale Koordinationszahl des Vanadiums im unendlichen

Festkörper gleich fünf gesetzt, da erstens die Wechselwirkungen zwischen den (001)-Schichten sehr schwach sind und zweitens der experimentelle Interschichtabstand mit  $2.8 \text{ \AA}$  wesentlich größer als die Bindungsabstände mit  $1.54 \text{ \AA}$  bis  $2.02 \text{ \AA}$  ist. In Abbildung 3 ist die Funktion  $E_{Bu} = f(k)$  dargestellt.

Tabelle 1: Bindungsabstände<sup>a</sup> ( $\text{\AA}$ ) in ein- und zweischichtigen  $V_2O_5$ -Clustern im Vergleich mit SINDO1-Rechnungen und experimentellen Daten

Cluster	Bindungsabstand				
	$R_{VO(1)}$	$R_{VO(2)}$	$R_{VO(3)}$	$R_{VO(3')}$	$R_{VO(1')}$
$V_{48}O_{120} 2 \times 6 \times 1$	1.581	1.741	1.794	1.953	
$V_{96}O_{240} 2 \times 6 \times 2$	1.589	1.739	1.794	1.959	2.515
$V_{60}O_{150}(H_2O)_2^c$	1.645	1.744	1.838	1.744	2.377
Festkörper <sup>b</sup>	1.54	1.78	1.88	2.02	2.82

<sup>a</sup> Zur Bezeichnung siehe Abb.1 , <sup>b</sup> Ref. [53], <sup>c</sup> Ref. [16]

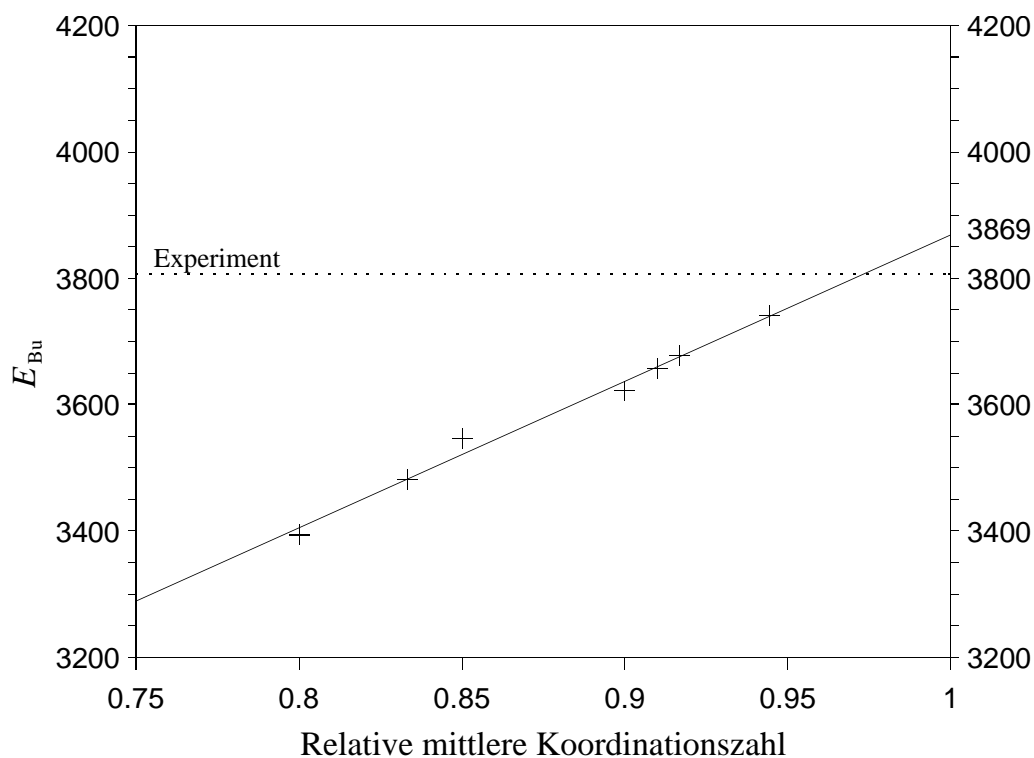


Abbildung 3: Bindungsenergie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) pro  $V_2O_5$ -Einheit  $E_{Bu}$  als Funktion von  $k$

In Tabelle 3 sind die in der Extrapolation auf den Festkörper berücksichtigten Cluster mit den entsprechenden VO-Abständen und der Bindungsenergie pro  $V_2O_5$ -Einheit angegeben. Die mit dem modifiziertem  $L'_{\mu\nu}$  erhaltene auf  $k = 1$  extrapolierte  $E_{Bu}$  von  $3869 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist in guter Übereinstimmung mit dem nach (3.3) aus experimentellen Daten [47, 54] berechnetem  $E_{Bu}^{\text{Fk}}$  von  $3803 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Für die verschiedenen VO-Bindungsabstände liefert die Extrapolation (siehe Abb. 4) mit  $R_{\text{VO}(1)} = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{VO}(2)} = 1.74 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{VO}(3)} = 1.83 \text{ \AA}$  und  $R_{\text{VO}(3')} = 1.99 \text{ \AA}$  Werte, die nahe an den in Tabelle 2 angegebenen experimentellen Daten liegen.

Tabelle 2: VO-Abstände ( $\text{\AA}$ ),  $E_{Bu}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) und  $k$  der in  $E_{Bu} = f(k)$  verwendeten  $V_2O_5$  Cluster im Vergleich mit auf  $k = 1$  extrapolierten Werten

Cluster	Bindungsabstand				$E_{Bu}$	$k$
	$R_{\text{VO}(1)}$	$R_{\text{VO}(2)}$	$R_{\text{VO}(3)}$	$R_{\text{VO}(3')}$		
$V_8O_{20} 1 \times 2 \times 1$	1.583	1.742	1.749	1.866	3394	0.8000
$V_{12}O_{30} 1 \times 3 \times 1$	1.582	1.742	1.764	1.907	3482	0.8333
$V_{16}O_{40} 1 \times 4 \times 1$	1.582	1.742	1.769	1.902	3547	0.8500
$V_{32}O_{80} 2 \times 4 \times 1$	1.581	1.740	1.796	1.942	3622	0.9000
$V_{40}O_{100} 2 \times 5 \times 1$	1.581	1.739	1.794	1.933	3657	0.9100
$V_{48}O_{120} 2 \times 6 \times 1$	1.581	1.741	1.794	1.953	3679	0.9167
$V_{108}O_{270} 3 \times 9 \times 1$	1.580	1.739	1.801	1.969	3741	0.9444
Extrapolation	1.579	1.738	1.827	2.004	3869	1.0

Mit MSINDO und der Modifikation des  $L_{\mu\nu}$ -Terms konnte eine Verbesserung der Geometrie, insbesondere des Interschichtabstandes gegenüber früheren SINDO1-Rechnungen erreicht werden. Dabei sind in dieser Arbeit keine abgesättigten Cluster wie in [16, 55–58] benutzt worden. Bei Verwendung hinreichend großer Cluster lassen sich die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften mit guter Genauigkeit reproduzieren [17]. Rechnungen mit MSINDO und dem Modell des zyklischen Clusters bestätigen dieses

Resultat [37].

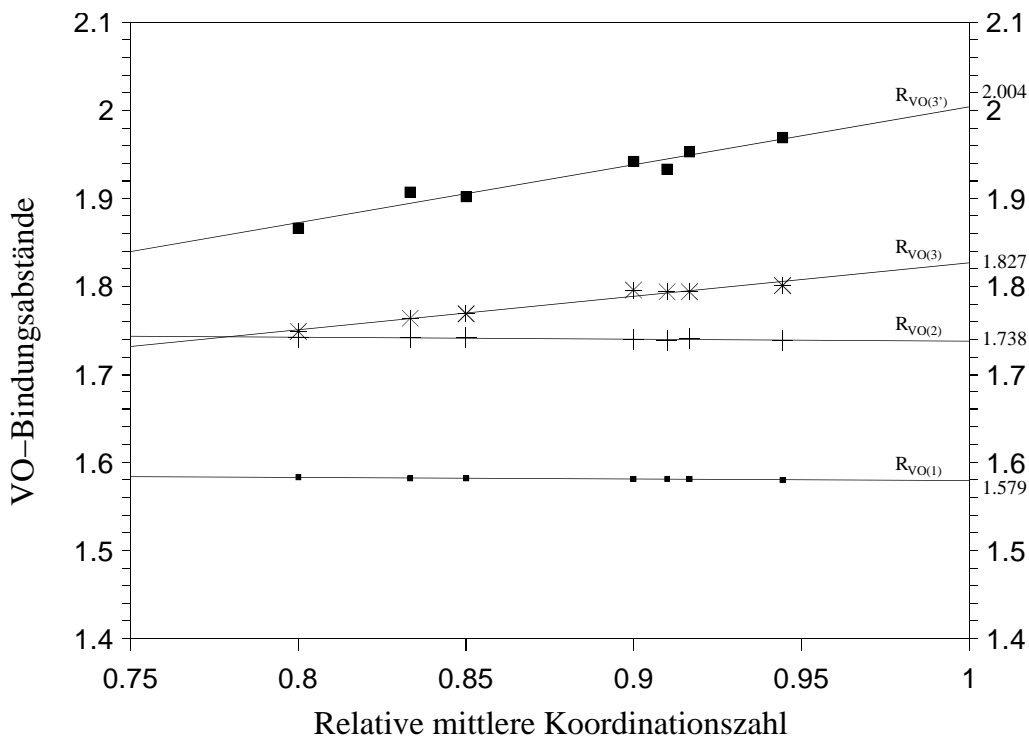


Abbildung 4: VO-Abstände (Å) als Funktionen von  $k$

### 3.3.2 Titandioxid

Titandioxid existiert in drei Modifikationen als Rutil, Anatas und Brookit. Das Brookit ist dabei sowohl in der Natur als auch in der technischen Anwendung eher von untergeordneter Bedeutung. Das Rutil ist mit einer Standardbildungsenthalpie von  $\Delta_f H_0 = -955 \text{ kJ mol}^{-1}$  thermodynamisch stabiler als Anatas mit  $\Delta_f H_0 = -945 \text{ kJ mol}^{-1}$  [47, 59]. Neuere Publikationen berichten allerdings, daß Nanopartikel dennoch häufig die Anatas-Struktur aufweisen [60]. Wirtschaftliche Bedeutung besitzen die Titandioxide u.a. als Weißpigment, als Füllstoff für Gummi und Kunststoffe sowie zur Oberflächenvergütung von Papieren [47, 61]. Zusammen mit anderen Metalloxiden wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ , usw. ist  $\text{TiO}_2$  darüberhinaus eine wichtige Verbindung für die Herstellung von Katalysatoren. Aufgrund ihrer Redox Eigenschaften spielen diese Metalloxide eine besonders wichtige Rolle bei katalytischen Oxidations-

und Reduktionsreaktionen [28, 62].

In dieser Arbeit wird die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Diese Reaktion dient zur Entstickung von Abgasen und ist damit Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Studien geworden. Als wirtschaftlichster Katalysator hat sich dabei das System  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (Anatas) erwiesen [63–65]. Dieser Abschnitt behandelt daher ausschließlich die Festkörpereigenschaften von Anatas.

$\text{TiO}_2$ (Anatas) gehört zur Raumgruppe  $I4_1/amd$  und besitzt eine tetragonale Einheitszelle, in der die Titanatome oktaedrisch verzerrt von O und die Sauerstoffatome verzerrt trigonal planar von Ti umgeben sind [66].

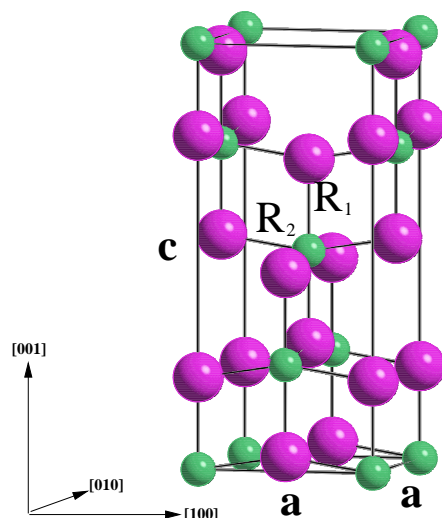


Abbildung 5: Elementarzelle von Anatas; Ti-Atome sind grün, O-Atome violett dargestellt

Die entsprechende Einheitszelle ist in Abbildung 5 dargestellt.

Die Grenzflächen der gewählten Anatascluster bestehen aus den (100)- und (010)-Gitterebenen. Wie beim Vanadiumpentoxid sind auch hier die Ausschnitte nach den beschriebenen Kriterien ausgewählt worden. Abbildung 6a zeigt die Translationseinheit, die die Cluster aufbaut und 6b einen  $\text{Ti}_{72}\text{O}_{144}$ -Ausschnitt aus der Anatas (100)-Oberfläche. In der  $l \times m \times n$ -Notation sind  $m$  und  $n$  die Translationseinheiten in  $[100]$ - und



[010]-Richtung,  $l$  entsprechend in [001]-Richtung. Tabelle 3 führt alle Anatascluster auf, die zur Extrapolation der Bindungsenergie pro  $\text{TiO}_2$ -Einheit auf den Festkörperwert benutzt wurden.

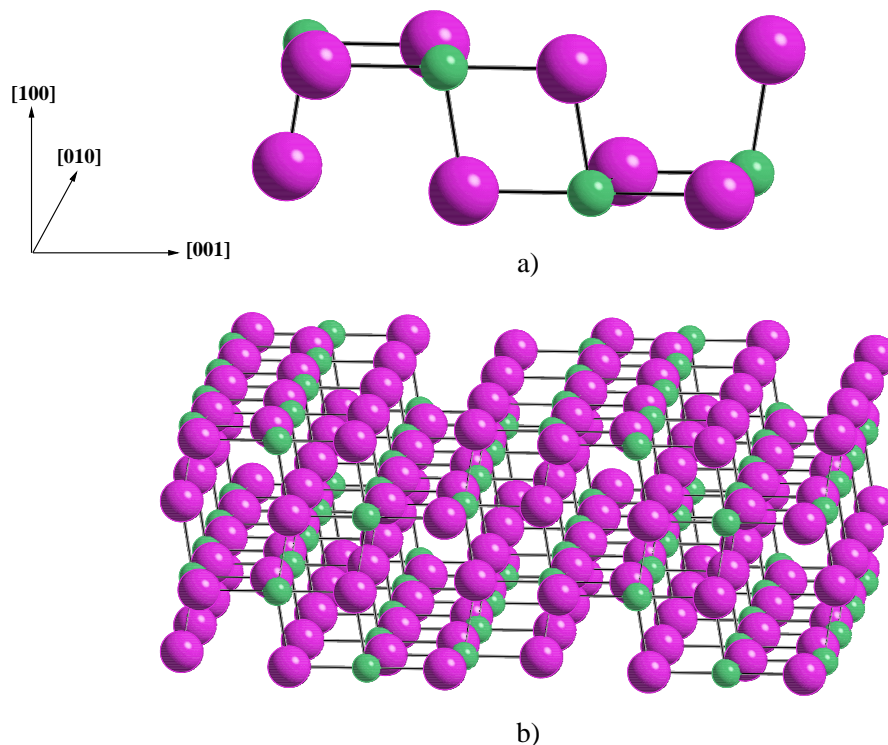


Abbildung 6: a) Translationseinheit der Anatascluster, b)  $\text{Ti}_{72}\text{O}_{144}$ -Cluster als Modell der Anatas (100)-Oberfläche; Ti-Atome sind grün, O-Atome violett dargestellt

Die Auftragung von  $E_{Bu}$  als Funktion der relativen mittleren Koordinationszahl (Abb. 7) ergibt einen extrapolierten Festkörperwert von  $2031 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was  $136 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem nach (3.3) aus experimentellen Daten [47,59] berechneten Wert von  $1895 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegt und durch MSINDO-Rechnungen mit zyklischen Clustern ebenfalls erhalten wird ( $2040 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [37]. Die Abweichung ist demnach eine Folge der Näherungen der Methode und nicht des gewählten Modells. Es ist hier ein Abweichen von einem linearen Verlauf, wie er für ionische Systeme charakteristisch ist, festzustellen, was mit einem kovalenten Anteil der TiO-Bindungen begründet werden kann (Abb. 7) [48]. Weiterhin ist zu beobachten, daß die TiO-Abstände  $R_1$  und  $R_2$  sich nicht nur mit der Clustergröße

sondern auch mit der Form der Cluster ändern.

Tabelle 3: TiO-Abstände<sup>a</sup> (Å),  $E_{Bu}$  (kJ mol<sup>-1</sup>) und  $k$  der in  $E_{Bu} = f(k)$  verwendeten TiO<sub>2</sub> Cluster im Vergleich mit auf  $k = 1$  extrapolierten Werten

Cluster	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$E_{Bu}$	$k$
Ti <sub>20</sub> O <sub>40</sub>	1.871	1.851	1652	0.783
Ti <sub>30</sub> O <sub>60</sub>	1.871	1.860	1704	0.811
Ti <sub>40</sub> O <sub>80</sub>	1.862	1.871	1718	0.817
Ti <sub>60</sub> O <sub>120</sub>	1.872	1.876	1760	0.844
Ti <sub>80</sub> O <sub>160</sub>	1.879	1.877	1786	0.858
Ti <sub>28</sub> O <sub>56</sub>	1.887	1.851	1663	0.798
Ti <sub>42</sub> O <sub>84</sub>	1.891	1.859	1716	0.825
Ti <sub>56</sub> O <sub>112</sub>	1.876	1.870	1735	0.833
Ti <sub>84</sub> O <sub>168</sub>	1.886	1.876	1779	0.861
Ti <sub>36</sub> O <sub>72</sub>	1.899	1.850	1669	0.806
Ti <sub>54</sub> O <sub>108</sub>	1.903	1.858	1724	0.833
Ti <sub>72</sub> O <sub>144</sub>	1.885	1.870	1745	0.843
Ti <sub>132</sub> O <sub>264</sub>	1.889	1.876	1779	0.869
Extrapolation	1.944	1.943	2031	1.0
Experiment	1.979 <sup>b</sup>	1.932 <sup>b</sup>	1895 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Zur Bezeichnung siehe Abb. 5 , <sup>b</sup> Ref. [66,67], <sup>c</sup> Ref. [47,59]

Je kompakter der Cluster ist, d.h. je weniger sich  $l$ ,  $m$  und  $n$  unterscheiden, desto geringer ist der Unterschied zwischen den axialen (R<sub>1</sub>) und den äquatorialen (R<sub>2</sub>) Bindungslängen, was hier mit der Vernachlässigung langreichweitiger Wechselwirkungen erklärt werden kann. Insgesamt bleibt aber festzuhalten, daß bei ausreichend großen Ausschnitten die richtige Relation  $R_1 > R_2$  erhalten wird. Aufgrund der beschriebenen Abhängigkeit der Bindungsabstände von der Clusterform ist ihre Auftragung als Funktion von  $k$  und Extrapolation auf den unendlichen Festkörper unzweckmäßig.

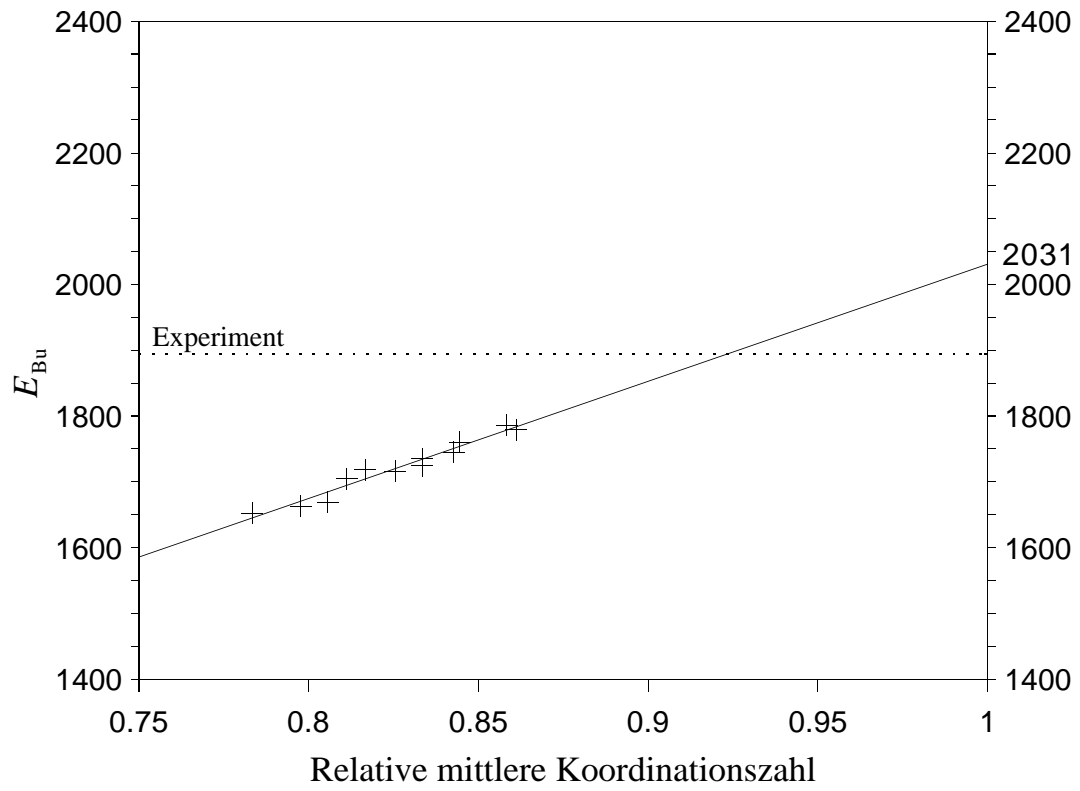


Abbildung 7: Bindungsenergie (kJ mol<sup>-1</sup>) pro TiO<sub>2</sub>-Einheit  $E_{\text{Bu}}$  als Funktion von  $k$

## 4 Submonolagenadsorption kleiner Moleküle

### 4.1 Clustermodelle zur Untersuchung von Adsorptionen

Beim  $V_2O_5$  ist die (001)-Oberfläche am stabilsten (Abschnitt 3.3.1). Im Abschnitt 5.2 wird die Bedeutung der Anatas (100)-Oberfläche für die in dieser Arbeit untersuchten selektiven katalytischen Reduktion von NO mit  $NH_3$  (SCR) erläutert. Reaktionen auf Oberflächen werden maßgeblich durch das Adsorptionsverhalten der beteiligten Verbindungen bestimmt [28, 30, 62]. In diesem Kapitel werden daher Adsorptionen einzelner Moleküle, sogenannte Submonolagenadsorptionen, auf der (001)-Oberfläche von Vanadiumpentoxid und auf der (100)-Oberfläche von Anatas untersucht. Dabei beschränkt sich diese Arbeit auf das Wasserstoffatom und auf die Moleküle, die an der SCR des NO mit  $NH_3$  beteiligt sind. Ziel dieser Voruntersuchung ist es, durch den Vergleich mit anderen theoretischen Untersuchungen und experimentellen Ergebnissen zu prüfen, ob die Methode MSINDO und die verwendeten Clustermodelle der betreffenden Oberflächen gute Resultate liefern.

Bei ersten Rechnungen mit nicht abgesättigten Clustern zur Adsorption eines H-Atoms auf stöchiometrischen  $V_2O_5$ -Clustern zeigte sich, daß das ungepaarte Elektron an Randvanadiumatomen lokalisiert ist. Dies verursacht eine künstliche Absenkung der Energie. Um diesen Randeffekt zu vermeiden, sind in allen verwendeten Modellen die peripheren Metallatome mit OH-Gruppen und die Randsauerstoffatome mit H-Atomen so abgesättigt worden, daß das gesamte System formal mit Wasser abgesättigt ist. Die lokale Symmetrie der Oberflächen bleibt dabei erhalten. Diese Technik findet häufig Anwendung bei Metalloxiden mit einem partiell kovalenten Charakter [68]. Die Geometrie aller abgesättigten Cluster ist unter Erhaltung der Symmetrie optimiert worden. Die Adsorptionsenergie  $E_{\text{ads}}$  wurde aus den quantenchemisch berechneten Gesamtenergien des Adsorbat/Substratsystems  $E_{\text{ges}}^{\text{Adsorbat/Substrat}}$ , des Adsorbats  $E_{\text{ges}}^{\text{Adsorbat}}$  und des Oberflächenmodells (Substrat)  $E_{\text{ges}}^{\text{Substrat}}$  mit (4.1) berechnet. Ein negativer Wert für  $E_{\text{ads}}$  bedeutet demnach eine Stabilisierung des Systems durch Adsorption.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{ges}}^{\text{Adsorbat/Substrat}} - (E_{\text{ges}}^{\text{Substrat}} + E_{\text{ges}}^{\text{Adsorbat}}) \quad (4.1)$$

## 4.2 Adsorptionen an $V_2O_5$ (001)

### 4.2.1 Grundlagen und Adsorption von atomarem Wasserstoff

Als einfachster Fall wurde die Adsorption eines einzelnen Wasserstoffatoms auf  $V_2O_5$  (001) untersucht, um den Einfluß von Clustergröße und Oberflächenrelaxation auf die Adsorptionsenergie zu testen. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für alle folgenden Rechnungen.

Die Adsorption einzelner Wasserstoffatome wurde theoretisch mit dem Clusteransatz unter Benutzung semiempirischer [16, 40, 56, 57], ab initio Hartree-Fock- [69, 70] und Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methoden [40, 58] untersucht. Yin et al. [71] führten hierzu eine DFT-Rechnung mit periodischen Randbedingungen durch. Abbildung 8 zeigt die mit Wasser abgesättigten  $(V_2O_5)_n(H_2O)_m$ -Cluster, die für die folgenden Rechnungen benutzt wurden. In Tabelle 4 sind die entsprechenden VO-Bindungslängen eingetragen. Ein Vergleich mit den entsprechenden V-O-Abständen der nicht abgesättigten Cluster in Tabelle 2 zeigt, daß  $R_{VO(1)}$  und  $R_{VO(2)}$  nahezu unverändert sind.  $R_{VO(3)}$  wird länger und nähert sich dem Festkörperwert von 1.88 Å. Dagegen verkürzt sich  $R_{VO(3)'}$ . Auffallend ist die Vergrößerung des Interschichtabstandes  $R_{VO(1)'}$  beim Übergang von den freien zu den abgesättigten Clustern. Dies kann damit erklärt werden, daß in den freien Clustern die Wechselwirkungen zwischen den Schichten durch die Randatome stärker als in den  $(V_2O_5)_n(H_2O)_m$ -Clustern sind. Da die Strukturoptimierung unter Symmetrierestriktion durchgeführt wurde, wirkt sich dieser Effekt verkürzend auf  $R_{VO(1)'}$  aus.

Um die MSINDO-Ergebnisse für die H-Adsorption auf  $V_2O_5$  (001) mit denen einer kürzlich durchgeführten periodischen DFT-Studie [71] zu vergleichen, wurden auf dieser Oberfläche drei verschiedene Adsorptionsstellen betrachtet, die in Abbildung 9 dargestellt sind.

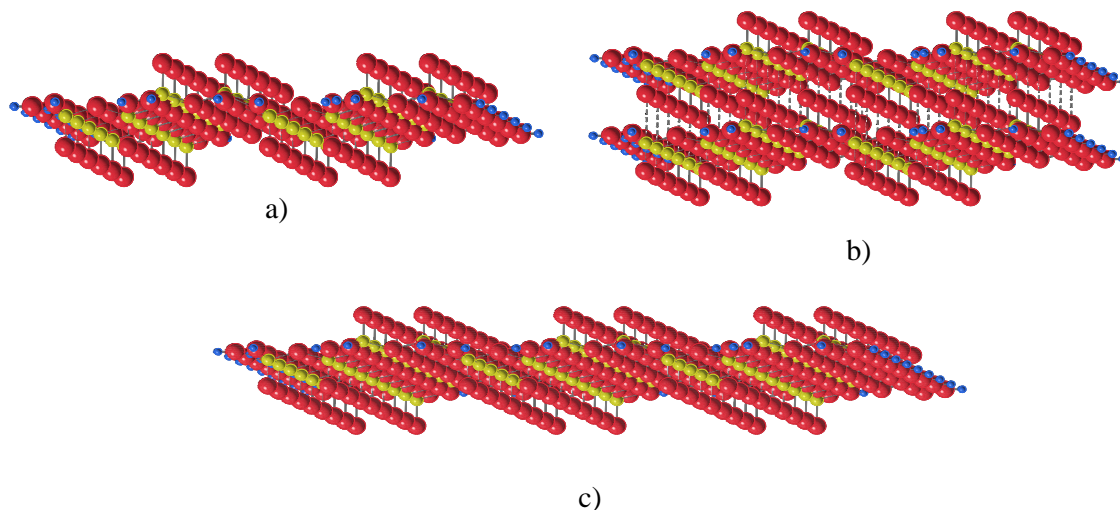


Abbildung 8: Mit  $\text{H}_2\text{O}$  abgesättigte  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Cluster a)  $\text{V}_{48}\text{O}_{120}(\text{H}_2\text{O})_{20}$ ,

b)  $\text{V}_{96}\text{O}_{240}(\text{H}_2\text{O})_{40}$ , c)  $\text{V}_{108}\text{O}_{270}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ ;

V-Atome sind gelb, O-Atome rot und H-Atome blau dargestellt.

Tabelle 4: VO-Abstände<sup>a</sup> (Å) in mit  $\text{H}_2\text{O}$  abgesättigten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Clustern

Cluster	Bindungslängen				
	$R_{\text{VO}(1)}$	$R_{\text{VO}(2)}$	$R_{\text{VO}(3)}$	$R_{\text{VO}(3')}$	$R_{\text{VO}(1')}$
$\text{V}_{48}\text{O}_{120}(\text{H}_2\text{O})_{20}$	1.580	1.737	1.857	1.865	
$\text{V}_{96}\text{O}_{240}(\text{H}_2\text{O})_{40}$	1.583	1.735	1.856	1.865	3.156
$\text{V}_{108}\text{O}_{270}(\text{H}_2\text{O})_{30}$	1.580	1.738	1.840	1.905	

<sup>a</sup> Zur Bezeichnung siehe Abbildung 1

Die Adsorptionsstelle A ist ein Vanadylsauerstoff  $\text{O}_{(1)}$ , die Positionen B und C sind zweifach  $\text{O}_{(2)}$  bzw. dreifach  $\text{O}_{(3)}$  koordinierte O-Atome. Es gibt noch zwei weitere Positionen B' ( $\text{O}_{(2')}$ ) und C' ( $\text{O}_{(3')}$ ), welche in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden, da eine H-Adsorption an ihnen 200 bis 250  $\text{kJ mol}^{-1}$  weniger stabil ist als an den entsprechenden Stellen B und C. Die optimierten  $\text{O}_{(2')}$ H- und  $\text{O}_{(3')}$ H-Bindungen sind in Richtung  $[\mathbf{00}\bar{1}]$  orientiert.

Um zunächst einen möglichen Einfluß einer zweiten Schicht auf die Adsorptionseigen-

schaften der (001)-Oberfläche zu untersuchen, sind die Energien für ein H-Atom an Position A auf dem einschichtigen  $V_{48}O_{120}(H_2O)_{20}$ - und dem zweischichtigen  $V_{96}O_{240}(H_2O)_{40}$ -Cluster berechnet worden. In diesen Rechnungen wurde nur die Position des H-Atoms ohne Oberflächenrelaxation optimiert.

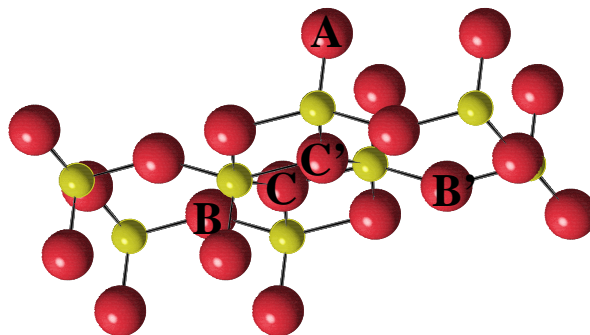


Abbildung 9: Mögliche Adsorptionsstellen für H auf  $V_2O_5$  (001); Position A ist ein Vanadylsauerstoff  $O_{(1)}$ , B und B' sind zweifach koordinierte O-Atome  $O_{(2)}$ , C und C' dreifach koordinierte Sauerstoffe  $O_{(3)}$

Für den einschichtigen Cluster ergibt sich die Adsorptionsenergie zu  $-179 \text{ kJ mol}^{-1}$ , für den zweischichtigen zu  $-180 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Hieraus kann geschlossen werden, daß eine zweite Schicht keine Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten hat, was im Einklang mit bisherigen Untersuchungen steht [52].

Zur Überprüfung der MSINDO-Resultate sind entsprechende periodische Rechnungen mit dem Kristallorbitalprogramm CRYSTAL98 [38] durchgeführt worden [17]. Dazu wurde die HF-DFT-Hybrid-Methode B3LYP [72, 73] benutzt, die im allgemeinen gute Ergebnisse für thermodynamische Eigenschaften liefert. V- und O-Atome im  $V_2O_5$  wurden mit den für das System optimierten 8-6411G41d- bzw. 8-411G1d-Basissätzen beschrieben [74]. Die H-Atome erhielten einen 6-31G\*\*-Basissatz. Auch bei diesen periodischen Rechnungen wurde keine Oberflächenrelaxation berücksichtigt. Für die H-Adsorption an der Position A auf dem einschichtigen (1×1)-Modell wurde eine Energie von  $-211 \text{ kJ mol}^{-1}$ , auf dem zweischichtigen von  $-216 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Diese Ergebnisse bestätigen die MSINDO-Rechnungen, daß eine zweite Schicht so gut wie

keinen Einfluß auf die H-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Wechselwirkung hat. Darüberhinaus stimmen auch die absoluten Werte recht gut überein.

Laterale Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten H-Atomen beeinflussen die Adsorptionsenergien. Zur Untersuchung dieses Effektes ist in den CRYSTAL-Rechnungen die Länge der Oberflächeneinheit zelle parallel zum Gitterparameter **b** verdoppelt worden. Mit dem einschichtigen Modell und der (1×2)-Einheitszelle ergab sich die Adsorptionsenergie zu  $-234 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das bedeutet, daß bei voller Bedeckung ((1×1)-Einheitszelle) eine repulsive Wechselwirkung zwischen den partiell positiv geladenen H-Atomen von mehr als  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  auftritt. Da die MSINDO-Clusterrechnungen einem Bedeckungsgrads von null entsprechen, sind sie besser mit letzteren Superzellen-Rechnungen zu vergleichen. Dabei geht allerdings die Übereinstimmung der absoluten Werte verloren, was an den methodischen Näherungen und den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Randeffekten bei Clustermodellen liegt.

Im nächsten Schritt wurde der Effekt der Oberflächengröße des Clusters sowie der lokalen Relaxation auf die drei unterschiedlichen Adsorptionsstellen A, B und C untersucht. Als Oberflächenmodelle dienten dazu die Cluster V<sub>48</sub>O<sub>120</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> und V<sub>108</sub>O<sub>270</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>30</sub>. Die Relaxation ist in drei Stufen durchgeführt worden. In der einfachsten Stufe (1) wurden nur die kartesischen Koordinaten des adsorbierten Wasserstoffs optimiert. Die zweite Stufe (2) ist eine Geometrieoptimierung des H-Atoms und der entsprechenden Adsorptionsstelle. In der höchsten Optimierungsstufe wurde ein begrenzter Bereich der Oberfläche (Abbildung 10) um die Adsorptionsstellen relaxiert. Die Zahlen kennzeichnen die in Abbildung 11 separat dargestellten Relaxationsbereiche um die Adsorptionsstellen A, B und C. Diese Relaxationsbereiche (Abbildung 11) sind Ausschnitte von V<sub>48</sub>O<sub>120</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> und V<sub>108</sub>O<sub>270</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>30</sub>. Sie sind so gewählt, daß sie die nächsten und die übernächsten Nachbarn der Adsorptionsstelle einschließen und daß sowohl ihre Flächen als auch die Anzahl der relaxierten Atome soweit wie möglich übereinstimmen. Hierdurch ist eine Vergleichbarkeit gewährleistet.



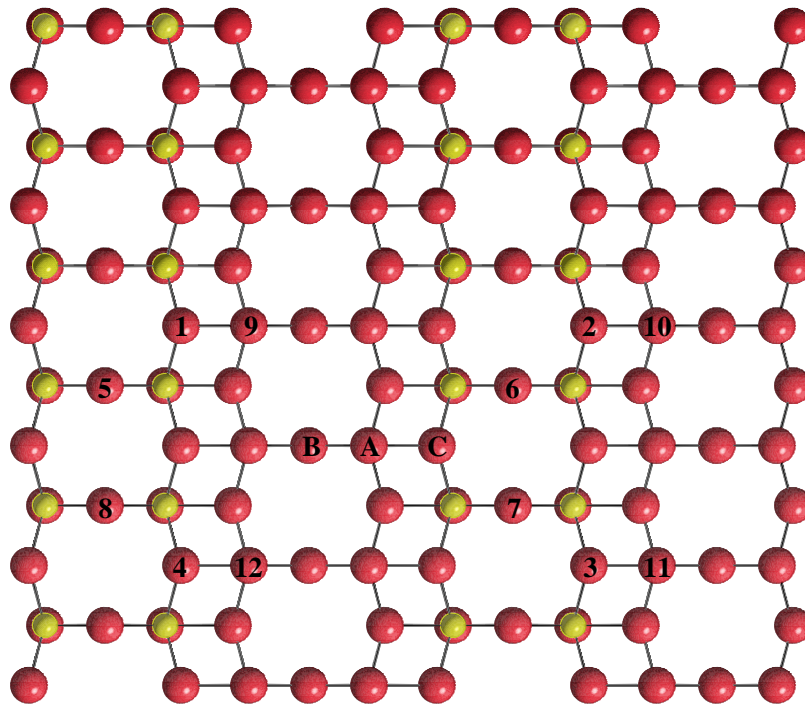


Abbildung 10: Relaxationsbereiche (Zahlen; 1-12) und Adsorptionsstellen (Buchstaben; A-C) auf  $V_{48}O_{120}(H_2O)_{20}$ . Der Übersichtlichkeit wegen sind die zur Absättigung benutzten H-Atome und OH-Gruppen nicht dargestellt.  
Gelb: V-Atome, rot: O-Atome

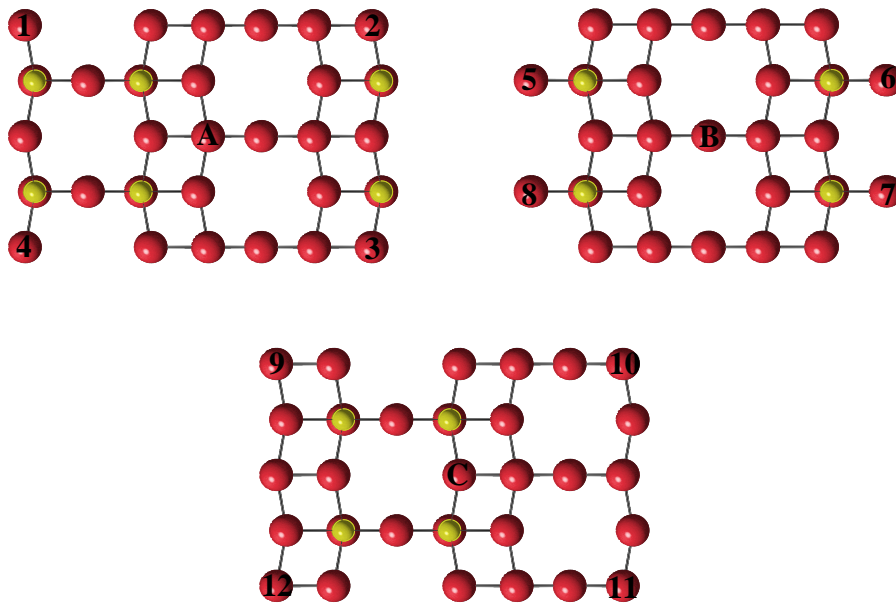


Abbildung 11: Relaxationsbereiche als Ausschnitte von  $V_{48}O_{120}(H_2O)_{20}$  und  $V_{108}O_{270}(H_2O)_{30}$  mit den entsprechenden Adsorptionsstellen A, B und C

In Tabelle 5 sind die MSINDO-Ergebnisse zusammengefaßt und mit denen der periodischen DFT-Rechnungen von Yin et al. [71], die ein ähnliches Optimierungsschema benutzten, verglichen.

Ohne jegliche Relaxation der Oberfläche (Stufe 1) ist die Position A gegenüber B und C, an denen die Adsorption sogar endotherm ist, klar favorisiert. Die Relaxation der Adsorptionsstellen (Stufe 2) senkt die Adsorptionsenergien für jede Position um 70 bis 100  $\text{kJ mol}^{-1}$  ab. Nun ist eine Adsorption an C exotherm. Die Relaxation der in Abbildung 11 dargestellten Atome (Stufe 3) bewirkt erstens, daß die Adsorptionsenergieunterschiede der drei Positionen deutlich kleiner werden und zweitens, daß die Adsorptionsenergien für gleiche Stellen auf  $V_{48}O_{120}(H_2O)_{20}$  und  $V_{108}O_{270}(H_2O)_{30}$  sich nur um wenige  $\text{kJ mol}^{-1}$  unterscheiden. Es ist also eine Konvergenz der Adsorptionsenergie mit der Clustergröße erreicht. Die letzten Ergebnisse der höchsten Relaxationsstufe stimmen qualitativ mit denen von Yin et al. [71] überein. Von allen drei möglichen Positionen ist das Vanadyl-O-Atom die attraktivste für die H-Atom-Adsorption. Darüberhinaus stehen die absoluten Werte der Adsorptionsenergien der verschiedenen Positionen in mindestens halbquantitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der periodischen DFT-Rechnung [71]. Für die Position A beträgt die Differenz nur 15  $\text{kJ mol}^{-1}$ , wohingegen die Abweichung auf 50 bis 60  $\text{kJ mol}^{-1}$  für die Positionen B bzw. C ansteigt. Im Falle von C zeigt der enorme Anstieg der Adsorptionsenergie beim Übergang von Relaxationsstufe 2 zu 3, daß die H-Adsorption einen starken Einfluß auf die Struktur der Oberfläche in unmittelbarer Nähe der Adsorptionsstelle besitzt. Auch dieses stimmt qualitativ mit den periodischen DFT Rechnungen überein [71].

Hermann et al. [75] berechneten mit der DFT-Methode deMon unter Verwendung von gradientenkorrigierten Austausch- und Korrelationsfunktionalen H-Atom-Adsorptionen auf einem mit Wasser abgesättigten  $V_{10}O_{25}(H_2O)_6$  Cluster in Festkörpergeometrie. Sie erhielten für  $O_{(1)}$   $-226 \text{ kJ mol}^{-1}$ , für  $O_{(2)}$   $-213 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $-181 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Falle des  $O_{(3)}$ . Dieses steht in Einklang mit den hier präsentierten Resultaten der MSINDO- und periodischen DFT-Rechnungen, aber im Gegensatz zu früheren Ergebnissen dieser Arbeitsgruppe [40, 69, 76].

Tabelle 5: Adsorptionsenergien ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) für H an den unterschiedlichen O-Atomen<sup>a</sup> der  $\text{V}_2\text{O}_5$  (001)-Oberfläche, modelliert mit Clustern und periodischen Schichtmodellen<sup>e</sup> sowie verschiedenen Stufen der Relaxation<sup>b,c,d</sup>

Position	Relaxation			
	Modell	1 <sup>b</sup>	2	3
A	$\text{V}_{48}\text{O}_{120}(\text{H}_2\text{O})_{20}$	-179	-271 <sup>c</sup>	-257 <sup>d</sup>
	$\text{V}_{108}\text{O}_{270}(\text{H}_2\text{O})_{30}$	-168	-264 <sup>c</sup>	-256 <sup>d</sup>
	Periodisches Schichtmodell <sup>e</sup>		-194	-271
B	$\text{V}_{48}\text{O}_{120}(\text{H}_2\text{O})_{20}$	-54	-172 <sup>c</sup>	-207 <sup>d</sup>
	$\text{V}_{108}\text{O}_{270}(\text{H}_2\text{O})_{30}$	-37	-151 <sup>c</sup>	-198 <sup>d</sup>
	Periodisches Schichtmodell <sup>e</sup>		-163	-253
C	$\text{V}_{48}\text{O}_{120}(\text{H}_2\text{O})_{20}$	27	-45 <sup>c</sup>	-188 <sup>d</sup>
	$\text{V}_{108}\text{O}_{270}(\text{H}_2\text{O})_{30}$	32	-36 <sup>c</sup>	-190 <sup>d</sup>
	Periodisches Schichtmodell <sup>e</sup>		-192	-249

<sup>a</sup> Zur Bezeichnung vergleiche Abbildung 10, <sup>b</sup> Adsorption ohne Relaxation, <sup>c</sup> Adsorption mit Relaxation der Adsorptionsstelle, <sup>d</sup> Adsorption mit Relaxation der in Abbildung 11 dargestellten Atome, <sup>e</sup> Ref. [71]

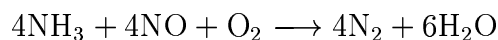
#### 4.2.2 NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O

Die katalytischen Aktivitäten von  $\text{V}_2\text{O}_5$  beruhen auf den elektronischen Eigenschaften der fünffach koordinierten V-Atome, die Lewis-Säuren sind [77] und auf den Brønsted-Baseneigenschaften der Sauerstoffatome [78,79]. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem vorangegangenen Abschnitt sind nun die Adsorptionen der kleinen Moleküle NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O auf der  $\text{V}_2\text{O}_5$  (001)-Oberfläche betrachtet worden. Diese Verbindungen sind relevant für die hier behandelte selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO mit NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O [63].

Die folgenden Rechnungen zu den Adsorptionen erfolgten mit dem  $\text{V}_{48}\text{O}_{120}(\text{H}_2\text{O})_{20}$ -Cluster in der höchsten Relaxationsstufe 3, da in diesem Falle die Adsorptionsenergie

mit Clustergröße und Oberflächenrelaxation konvergiert ist, was im letzten Abschnitt gezeigt wurde.

Die meisten experimentellen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die SCR-Reaktion



nach einem Eley-Rideal-Mechanismus erfolgt, d.h. NO aus der Gasphase reagiert mit dem auf der Oberfläche adsorbierten und aktivierten  $\text{NH}_3$  [63, 78–82]. Daher wurde zunächst die Adsorption dieser beiden Verbindungen untersucht.

Die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  sind in der Lage, starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Um diese Eigenschaft in den nachfolgenden Rechnungen zu berücksichtigen, wurde der MSINDO-Basissatz für H-Atome auf 2p-Funktionen erweitert [14].

Stickstoffoxid sollte prinzipiell als Lewis-Base die Adsorptionsstellen mit Lewis-Säurecharakter auf der  $\text{V}_2\text{O}_5$  (001)-Oberfläche angreifen können. Daher wurde ein NO-Molekül über einem Oberflächenvanadiumatom plaziert. Dabei stellte sich heraus, daß keine Adsorption stattfindet. Dieses steht im Einklang mit Experimenten. Ramis [80] untersuchte die NO-Adsorption auf  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Proben mit FTIR-Spektroskopie und konnte nur eine schwache Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat feststellen. Mit derselben Methode untersuchten Hadjiivanov und Mitarbeiter die Adsorption von NO auf  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  und fanden, daß die  $\text{V}^{5+}$ -Zentren kein NO adsorbieren [83].

Aus Experimenten ist bekannt, daß Ammoniak in zwei verschiedenen Formen an  $\text{V}_2\text{O}_5$  (001) bindet. Einmal als  $\text{NH}_3$ -Molekül an Adsorptionsstellen mit Lewis-Säurecharakter und als quasi  $\text{NH}_4^+$  an Oberflächen-OH-Gruppen, die aus Wasser und Vanadyl-O-Atomen entstehen [77–79]. Temperaturprogrammierte Desorptions- und Reaktionsexperimente (TPD bzw. TPR) [84] ergaben für  $\text{NH}_3$  auf  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  Desorptionsenergien von 75 bis 109  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Die Enthalpie erhöht sich dabei mit geringer werdendem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Anteil. Aus spektroskopischen Untersuchungen hat sich ergeben, daß Ammoniak stärker an die Lewis-Säure  $\text{V}^{5+}$  bindet als an die Brønsted-Säure V-OH [77, 84].

Tabelle 6 enthält die mit MSINDO und anderen Methoden berechneten Adsorptions-

energien für  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  (001).

Tabelle 6: Mit unterschiedlichen Methoden berechnete Adsorptionsenergien  $E_{\text{ads}}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) für an verschiedenen Adsorptionsstellen auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  (001) gebundenes  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$

NH <sub>3</sub> -Adsorption			
		$E_{\text{ads}}$	
Adsorptionsposition <sup>a</sup>	Abbildung	MSINDO	andere Methoden
LS von oben	12a	-32	-10 <sup>b</sup>
LS verbrückend	12b	0	-6 <sup>b</sup>
BS O <sub>(1)</sub> H	13a	-84	-115 <sup>b</sup> , -122 <sup>c</sup>
BS O <sub>(2)</sub> H	13b	-43	-115 <sup>b</sup>
BS O <sub>(3)</sub> H	14a, 14b		-87 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O-Adsorption			
LS	15	-30	-65 <sup>d</sup>
BS O <sub>(1)</sub> H(a)	16a	-21	-97 <sup>d</sup>
BS O <sub>(1)</sub> H(b)	17b	-22	-96 <sup>e</sup>
BS O <sub>(1)</sub> H(c)	18a, 18b	-30	
BS O <sub>(1)</sub> H(d)	19	-33	-96 <sup>e</sup>
BS O <sub>(2)</sub> H	20a, 20b		-54 <sup>d</sup> , -50 <sup>e</sup>
BS O <sub>(3)</sub> H	21a, 21b		-41 <sup>d</sup> , -21 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Adsorptionsstellen: Lewis-Säure, Brønsted Säure, <sup>b</sup> Ref. [85], <sup>c</sup> Ref. [86], <sup>d</sup> Ref. [87], <sup>e</sup> Ref. [88, 89]

Yin et al. [85] betrachteten zwei Möglichkeiten der  $\text{NH}_3$ -Anlagerung an die Oberflächen-Lewis-Säure. Diese sind in Abbildung 12a und 12b dargestellt. Die in Abbildung 12a gezeigte Adsorption ergibt mit MSINDO eine Adsorptionsenergie von  $-32 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ist damit energetisch günstiger als die verbrückende Struktur (Abbildung 12b) mit  $E_{\text{ads}} \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieses stimmt qualitativ mit periodischen DFT-Rechnungen von Yin et al. überein [85]. Aus Experimenten [63, 78, 79] ist bekannt, daß Wasser auf

defektem  $V_2O_5$  dissoziiert und deshalb Oberflächen-OH-Gruppen bildet, die als Adsorptionsstellen mit Brønsted-Säurencharakter betrachtet werden können. An solche OH-Gruppen können Ammoniakmoleküle als Brønsted-Basen binden.

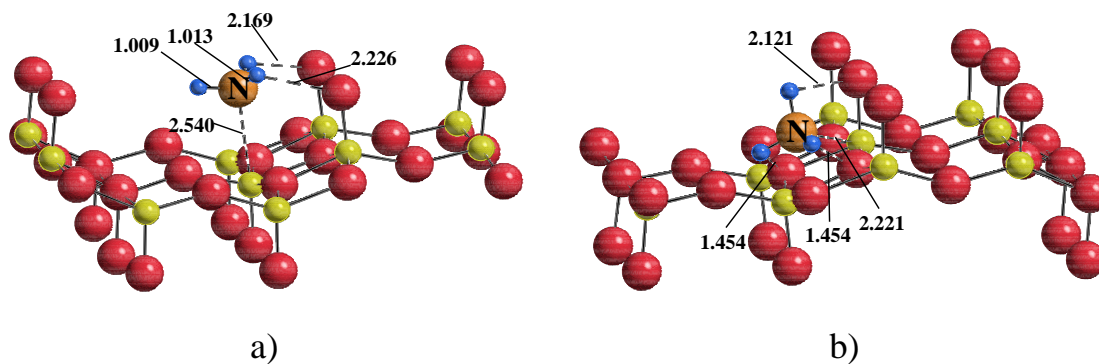


Abbildung 12: a)  $NH_3$ -Adsorption von oben auf  $V_{5c}$ , b) verbrückende Struktur; die optimierten Bindungslängen sind in Å gegeben.

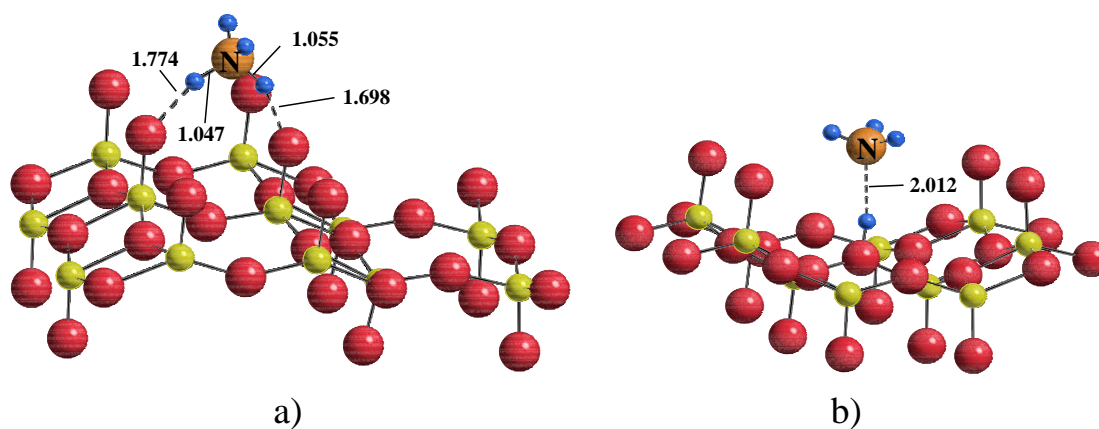


Abbildung 13: Über H-Brücken gebundenes  $NH_3$ , a) Adsorption an Position A, b) Adsorption an Position B; die optimierten Bindungslängen sind in Å gegeben.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 ausgeführt ist, existieren auf der  $V_2O_5$  (001)-Oberfläche drei unterschiedlich koordinierte Typen von Sauerstoffatomen  $O_{(1)}$ ,  $O_{(2)}$  und  $O_{(3)}$ , womit drei verschiedene Arten von Oberflächen-OH-Gruppen zu berücksichtigen sind. In den Abbildungen 13 und 14 sind die  $NH_3$ -Adsorptionen an den drei OH-Gruppen, die

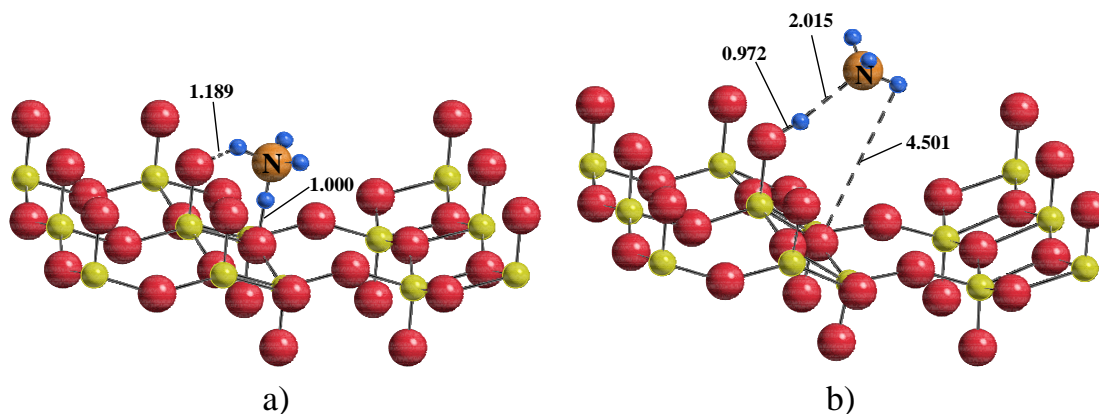


Abbildung 14: Über H-Brücken gebundenes NH<sub>3</sub> an Position C, a) Startgeometrie, b) Nach Geometrieoptimierung; die optimierten Bindungslängen sind in Å gegeben.

aus der H-Atom-Adsorption an den Positionen A, B und C resultieren, dargestellt. Die Bindung des Ammoniaks zu O<sub>(1)</sub>H ist mit  $E_{\text{ads}} = -84 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tabelle 7) am stabilsten. Die dazugehörige Geometrie ist in Abbildung 13a dargestellt. Die in Abbildung 13b gezeigte Adsorption an O<sub>(2)</sub>H ist mit  $E_{\text{ads}} = -43 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil. Yin und Mitarbeiter [85] berechneten mit einer periodischen DFT-Methode für die entsprechenden Adsorptionsstellen  $E_{\text{ads}} = -115 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $E_{\text{ads}} = -62 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Eine DFT-Rechnung für NH<sub>3</sub> auf einem HV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub> Cluster an O<sub>(1)</sub>H ergab eine Adsorptionsenergie von  $E_{\text{ads}} = -122 \text{ kJ mol}^{-1}$  [86].

Im Falle der O<sub>(3)</sub>H-Gruppe liegen die Verhältnisse anders. Yin berechnete eine Adsorptionsenergie von  $E_{\text{ads}} = -87 \text{ kJ mol}^{-1}$  [85]. Ausgehend von der Startgeometrie in Abbildung 14a ergab die MSINDO-Rechnung, daß das N-Atom das am O<sub>(3)</sub> gebundene H-Atom abstrahiert, während ein anderes H-Atom auf das nächste benachbarte O<sub>(1)</sub> übertragen wird (Abbildung 14b). Dieses läßt sich leicht einsehen, da das Wasserstoffatom am dreifach koordinierten O<sub>(3)</sub> schwächer gebunden ist als am einfach koordinierten O<sub>(1)</sub>. Die Stabilisierungsenergie für den H-Atom-Transfer berechnet sich zu  $-107 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Srnak und Mitarbeiter [84] haben in einem Vakuum-TPD-Experiment Desorptions-

energien von Wasser auf  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5/TiO_2$  und  $TiO_2$  zwischen 42 und  $59 \text{ kJ mol}^{-1}$  gemessen. Dabei werden diese Energien mit sinkendem  $V_2O_5$ -Anteil größer. Die Experimentatoren nehmen an, daß die Desorption ohne Aktivierungsbarriere erfolgt, so daß die entsprechenden Energien den negativen Adsorptionsenergien gleichgesetzt werden können. Bei einem Vergleich mit diesen Werten ist berücksichtigen, daß die Messungen über viele verschiedene Adsorptionsstellen, einschließlich Defekte, die Adsorbate stärker binden als defektfreie Positionen. Alle folgenden theoretischen Modelle betrachten eine perfekte  $V_2O_5$  (001)-Oberfläche.

Ähnlich wie Ammoniak kann das Wassermolekül als Lewis-Base wirken, aber zudem reagiert es auch als Brønsted-Säure. Als Lewis-Base bindet  $H_2O$  mit seinen freien Elektronenpaaren an ein V-Atom auf der  $V_2O_5$  (001)-Oberfläche, was in Abbildung 15 dargestellt ist. Der optimierte Abstand zwischen dem O-Atom des  $H_2O$ -Moleküls zum benachbarten Oberflächen-V-Atom beträgt  $2.842 \text{ \AA}$ . Eines der H-Atome ist  $2.168$  bzw.  $2.177 \text{ \AA}$  von den der Adsorptionsposition benachbarten Vanadyl-O-Atomen entfernt. Daher kann man erwarten, daß hier wie beim  $NH_3$  Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden.

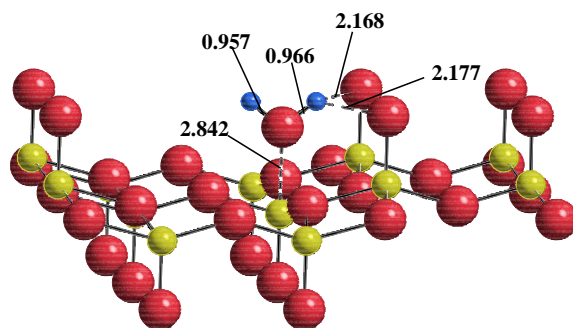


Abbildung 15: Adsorption von  $H_2O$  als Lewis-Base; die optimierten Bindungslängen sind in  $\text{\AA}$  gegeben.

Die Adsorptionsenergie wird mit MSINDO zu  $E_{\text{ads}} = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet (Tabelle 6). Sie unterscheidet sich damit kaum von der Energie der  $NH_3$ -Adsorption als Lewis-Base ( $E_{\text{ads}} = -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Yin et al. [87] berechneten mit einer periodischen DFT-



Methode unter Verwendung des Perdew-Wang Austausch-Korrelationsfunktional für die entsprechende Position ein  $E_{\text{ads}}$  von  $-65 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Autoren sind der Meinung, daß hierbei Wasserstoffbrückenbindungen eine wichtige Rolle spielen. Zum Vergleich berechneten sie daher das  $\text{H}_2\text{O}$ -Dimer und erhielten eine Stabilisierungsenergie von  $-34 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Experimentell wurde diese Stabilisierungsenergie zu  $-22.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt [90] und durch verschiedene DFT- und ab initio Hartree-Fock-Rechnungen bestätigt [91]. Mit MSINDO berechnet sich die Bindungsenergie des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dimers zu  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Man kann daher annehmen, daß die Wasserstoffbrückenbindungen in Yins Arbeit zu stabil sind, was zum Teil die Differenz ihrer Energien zu den MSINDO-Rechnungen dieser Arbeit erklärt.

Das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül kann als Brønsted-Säure an die drei verschiedenen Oberflächensauerstoffatome  $\text{O}_{(1)}$ ,  $\text{O}_{(2)}$  und  $\text{O}_{(3)}$  binden. Für die  $\text{O}_{(1)}$ -Position sind vier Möglichkeiten der  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption, welche in den Abbildungen 16, 17 und 18 dargestellt sind, betrachtet worden. In der ersten Struktur bildet das Adsorbat eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Vanadyl-O-Atom (Abbildung 16a). Die mit MSINDO berechnete Adsorptionsenergie beträgt  $-21 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Yin und Mitarbeiter [87] berechneten hierfür eine betragsmäßig viel größere Adsorptionsenergie von  $-97 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert liegt tiefer als der experimentell bestimmte. Die Modelloberfläche besitzt keine Defekte, während bei Experimenten Defekte vorkommen, die die Adsorptionsenergie absolut vergrößern. Deshalb sollte man erwarten, daß die theoretisch berechneten Adsorptionsenergien absolut kleiner als die experimentell bestimmten sind.

In der Adsorbatstruktur aus Abbildung 16b verbrückt das Wassermolekül zwei  $\text{O}_{(1)}$ -Positionen. Die entsprechende Adsorptionsenergie beträgt  $E_{\text{ads}} = -22 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Kürzlich von Ranea et al. [88,89] mit dem semiempirischen ZINDO-Programm durchgeführten Rechnungen an Wasseradsorptionen auf nichtstöchiometrischen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Clustern in festgehaltener experimenteller Geometrie ergaben für die zwei  $\text{O}_{(1)}$ -Atome überbrückende Adsorbatstruktur  $E_{\text{ads}} = -96 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieses ist nahe dem Ergebnis der DFT-Rechnung von Yin [87] für die in Abbildung 16a gezeigte Struktur. Die Adsorbatstruktur aus Abbildung 16b wurde nun so modifiziert, daß das  $\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr senkrecht

sondern fast parallel zur (001)-Oberfläche angeordnet ist (Abbildung 17a).

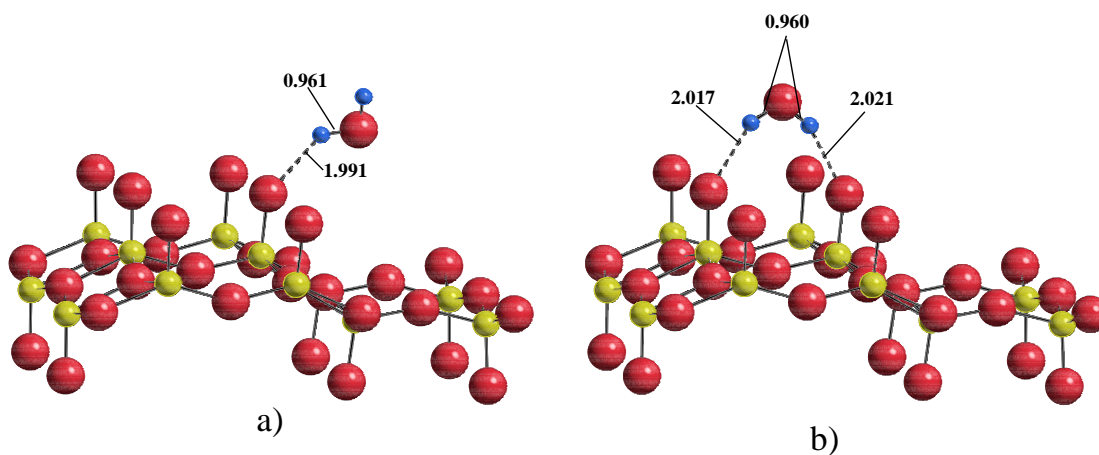


Abbildung 16: Adsorption von H<sub>2</sub>O als Brønsted-Säure a) einfach an O<sub>(1)</sub>, b) zwei O<sub>(1)</sub> verbrückend; die optimierten Bindungslängen sind in Å gegeben.

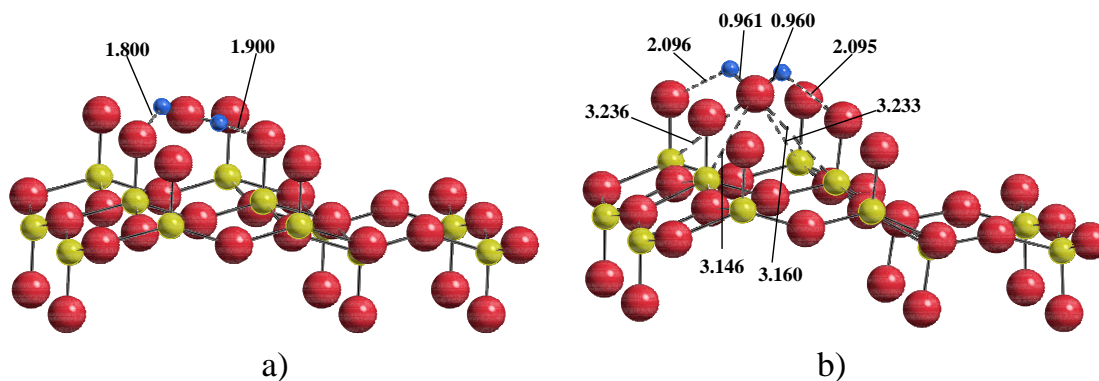


Abbildung 17: Das überbrückende H<sub>2</sub>O liegt fast parallel zur (001)-Oberfläche; a) Struktur vor und b) nach der Geometrieoptimierung; die optimierten Bindungslängen sind in Å gegeben.

In Abbildung 17b ist die optimierte Adsorbatstruktur dargestellt. Eine H-Brückenbindung zu einem O<sub>(1)</sub> ist gespalten, und das H<sub>2</sub>O wandert auf eine Position ungefähr im Zentrum eines Rechtecks aus vier benachbarten Vanadylgruppen. Das Adsorbat überbrückt zwei O<sub>(1)</sub> entlang einer Diagonale des Rechtecks. Die entsprechende Adsorptionsenergie beträgt  $-30 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Eine weitere Adsorbatstruktur ist in Abbildung 18 dargestellt. Das Wassermolekül verbrückt zwei Vanadyl-O-Atome entlang einer Linie

parallel zum  $\mathbf{a}$ -Vektor der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Einheitszelle. Die Adsorptionsenergie für diese Struktur wurde mit MSINDO zu  $-33 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Ranea et al. erhielten für eine vergleichbare Adsorbatstruktur eine Energie von  $-96 \text{ kJ mol}^{-1}$  [88]. Auch in diesem Fall zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung von MSINDO-Ergebnissen mit denen anderer Rechnungen, daß verschiedene Anordnungen von Wasser auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  (001) energetisch fast ununterscheidbar sind.

Die Adsorption eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls an  $\text{O}_{(2)}$  und  $\text{O}_{(3)}$  ist in den Abbildungen 19 und 20 dargestellt. Die Startstrukturen für die Geometrieoptimierungen (Abbildungen 19a und 20a) sind ähnlich den von Yin et al. berechneten Adsorbatstrukturen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Yin et al. [87] und Ranea et al. [88, 89] konnte bei den Rechnungen mit MSINDO keine Stabilisierung dieser Strukturen durch Adsorption gefunden werden.

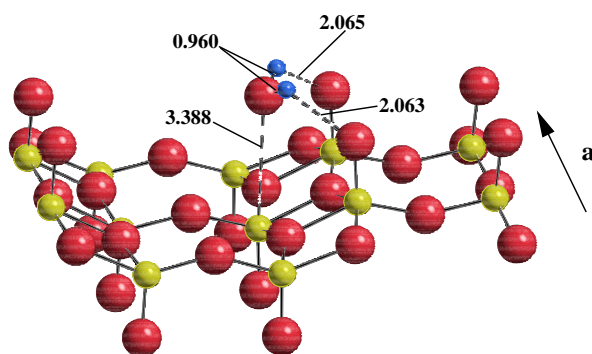


Abbildung 18: Das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül überbrückt zwei  $\text{O}_{(1)}$ -Positionen parallel zum  $\mathbf{a}$ -Vektor der  $\text{V}_2\text{O}_5$  Einheitszelle und liegt fast parallel zur (001)-Oberfläche; die optimierten Bindungslängen sind in Å gegeben.

Im ersten Fall wanderte das Wassermolekül vom  $\text{O}_{(2)}$  zu einer Position, die der Lewis-Basenadsorption aus Abbildung 15 ähnlich ist. Der optimierten Adsorbatstruktur (Abbildung 19b) entspricht eine Energie von  $-29 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was ziemlich genau mit der Adsorptionsenergie für ein an ein V-Atom gebundenes  $\text{H}_2\text{O}$  übereinstimmt. Mit der Adsorption am dreifach koordinierten  $\text{O}_{(3)}$ -Atom verhält es sich ähnlich wie mit der Adsorption am  $\text{O}_{(2)}$ .

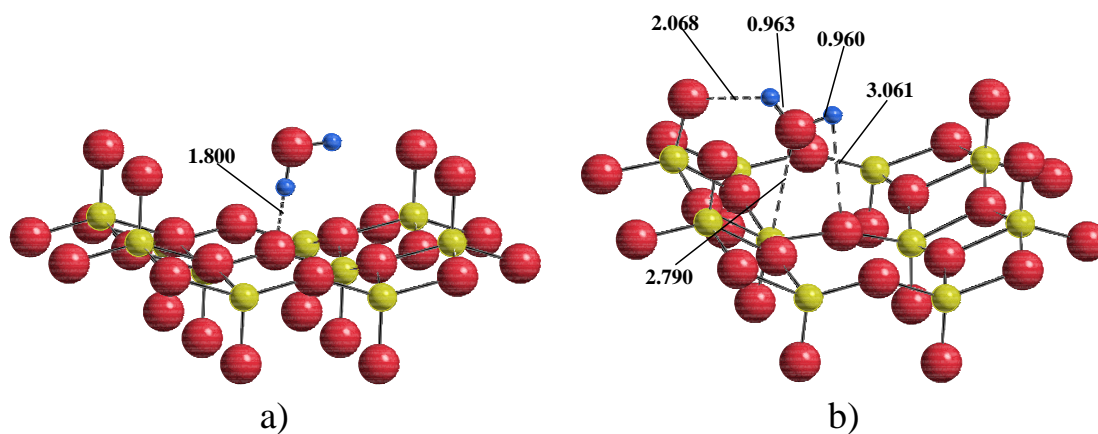


Abbildung 19: Adsorption von H<sub>2</sub>O an der O<sub>(2)</sub>-Position; a) Startgeometrie, b) Optimierte Geometrie; die optimierten Bindungslängen sind in Å gegeben.

Ausgehend von der Startstruktur (Abbildung 20a) wanderte im Zuge der Geometrieoptimierung das Wassermolekül von der O<sub>(3)</sub>-Position zu dem nächsten benachbarten Vanadylsauerstoff (Abbildung 20b). Die Adsorptionsenergie beträgt hierfür  $-24 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der optimierte Abstand zwischen H-Atom und O<sub>(1)</sub> ist 2.001 Å, was im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen liegt.

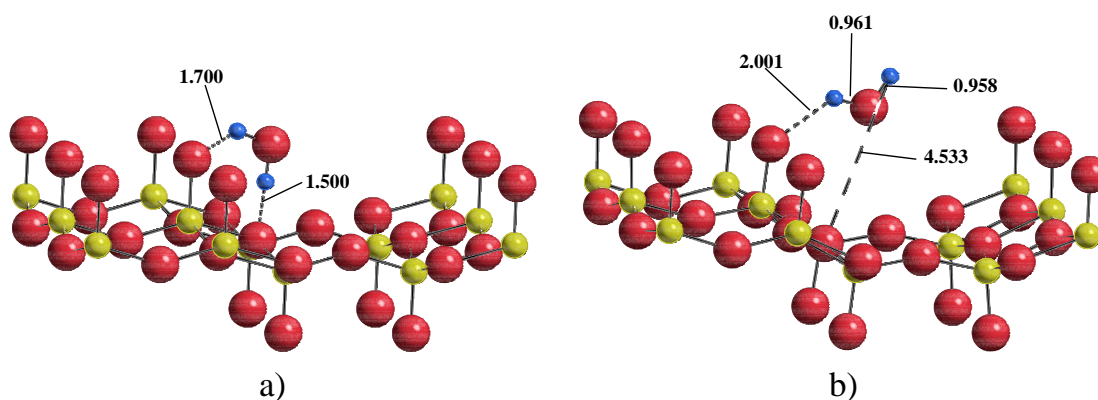


Abbildung 20: Adsorption von H<sub>2</sub>O an der O<sub>(3)</sub>-Position; a) Startgeometrie, b) Optimierte Geometrie; die optimierten Bindungslängen sind in Å gegeben.

Nach den hier vorgestellten MSINDO-Rechnungen ist der Vanadylsauerstoff O<sub>(1)</sub> unter den drei verschiedenen Oberflächen-O-Atomen O<sub>(1)</sub>, O<sub>(2)</sub> und O<sub>(3)</sub> die vom H<sub>2</sub>O-

Molekül bevorzugte Brønsted-Base. Dieses steht im Einklang mit der Wasserstoffatomadsorption (Abschnitt 4.2.1) und der vorher diskutierten  $\text{NH}_3$ -Adsorption als Brønsted-Base. Allerdings sind die energetischen Unterschiede zwischen den Positionen sehr klein. Insgesamt ist Wasser relativ schwach an die Oberfläche gebunden, die Adsorption ist um  $\approx 60 \text{ kJ mol}^{-1}$  kleiner als für Ammoniak.

## 4.3 Adsorptionen an Anatas (100)

### 4.3.1 Grundlagen

In jüngster Zeit wurden experimentelle und theoretische Arbeiten bezüglich Struktur und Reaktivität verschiedener Anatasoberflächen publiziert [92–95]. Am stabilsten haben sich dabei die (101)- [92, 93, 95] bzw. die (001)-Oberfläche [94] erwiesen. Die Grenzflächen natürlich gewachsener Anataskristalle bestehen überwiegend aus der (101)-Kristallebene [96]. Kristalle, die künstlich, zum Beispiel nach dem Sol-Gel Verfahren hergestellt sind, und ihre Verwendung in Solarzellen und Katalysatoren finden, weisen sowohl (101)- als auch (100)/(010)- Grenzflächen zu etwa gleichen Anteilen auf [96]. Martra [97] untersuchte mit High Resolution Tunneling Electron Microscopy und FTIR-Spektroskopie die Lewis-Säure- und Base-Eigenschaften von zwei verschiedenen Sorten  $\text{TiO}_2$ -Pulvern,  $\text{TiO}_2$  P25 und  $\text{TiO}_2$  Merck, die häufig für verschiedene Experimente und auch als Trägermaterial für Modellkatalysatorsysteme  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  [77] sowie  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  [64] benutzt werden. Dabei ergaben die HRTEM-Messungen, daß die prismatischen P25-Mikrokristalle hauptsächlich die (001)- und (010)-Oberflächen aufweisen, während die rundlichen Mikrokristalle von Merck eine wesentlich kleinere spezifische Oberfläche besitzen. Die (010)- und die (100)-Oberfläche des Anatas sind topologisch gleich. Die FTIR-Spektren von adsorbiertem CO zeigen, daß die fünffach koordinierten  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen der (001)- und (010)-Flächen der P25-Mikrokristalle deutlich stärkere Lewis-Säuren sind als die auf den Oberflächen der  $\text{TiO}_2$ -Mikrokristalle von Merck. Die Oberflächen des Merck-Produktes sind von Martra nicht charakterisiert worden. Dieses zeigt, daß die Oberflächeneigenschaften und damit z.B. auch Adsorpti-

onsenergien stark von der Beschaffenheit der Proben abhängig ist, was den Vergleich von theoretischen Rechnungen mit experimentellen Ergebnissen schwierig macht.

Da die in dieser Arbeit quantenchemisch untersuchte selektive katalytische Reduktion von NO mit NH<sub>3</sub> auf dem System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Anatas stattfindet, sind Adsorptionen auch auf Anatas betrachtet worden. Die im Abschnitt 4.2 angewandte Strategie wurde auch hier konsequent weiterverfolgt. Dabei beschränken sich alle Rechnungen auf die (100)-Oberfläche, da diese bzw. die topologisch äquivalente (010)-Oberfläche zum einen bei den für die Adsorptionsexperimente benutzten TiO<sub>2</sub>-Pulvern zu einem großen Anteil gefunden wird [96, 97] und sie zum anderen eine geeignete Unterlage für die Vanadiumoxidspezies des SCR-Katalysators bietet [98].

Als Modelle für das Substrat dienen die drei Cluster Ti<sub>33</sub>O<sub>66</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>, Ti<sub>72</sub>O<sub>144</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>32</sub> und Ti<sub>132</sub>O<sub>264</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>48</sub>, welche in der folgenden Abbildung 21 dargestellt sind.

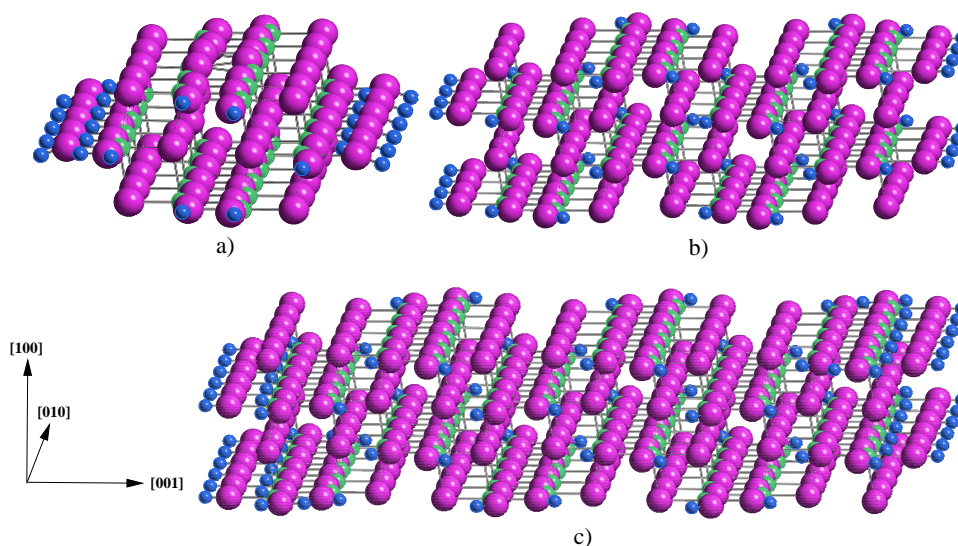


Abbildung 21: Clustermodelle der Anatas (100)-Oberfläche für Adsorptionen,

a) Ti<sub>33</sub>O<sub>66</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>, b) Ti<sub>72</sub>O<sub>144</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>32</sub>, c) Ti<sub>132</sub>O<sub>264</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>48</sub>

Entsprechend den Adsorptionsmodellen für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001) wurden an die peripheren Ti- und O-Atome OH-Gruppen bzw. H-Atome gebunden, so daß die lokale Symmetrie erhalten bleibt und der Cluster formal stöchiometrisch mit Wasser abgesättigt ist.

Aus den Rechnungen an den Wasserstoffatomadsorptionen auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001) (Abschnitt

4.2.1) hat sich ergeben, daß die Relaxation der Oberfläche um die Adsorptionsstelle eine wichtige Rolle spielt. Für die Anatascluster wurden daher zwei Stufen der Oberflächenrelaxation betrachtet. Diese sind in Abbildung 22 für das größte System  $\text{Ti}_{132}\text{O}_{264}(\text{H}_2\text{O})_{48}$  dargestellt. Die Stufe 1 schließt die Adsorptionsstelle sowie ihre nächsten Nachbarn in der Oberfläche und der darunterliegenden Schicht ein. Sie ist durch das kleinere Rechteck gekennzeichnet. Der durch den großen Rahmen markierte Bereich der Relaxationsstufe 2 beinhaltet in den beiden oberen Schichten insgesamt 53 Atome. Nur das größte der drei verwendeten Systeme  $\text{Ti}_{132}\text{O}_{264}(\text{H}_2\text{O})_{48}$  erlaubt die höhere Relaxationsstufe, da diese bei den kleineren Clustern auch Randatome einschließt. Das führt bei Geometrieoptimierungen zu falschen Ergebnissen, da diese Atome nicht ihre Oberflächen- bzw. Festkörperumgebung besitzen.

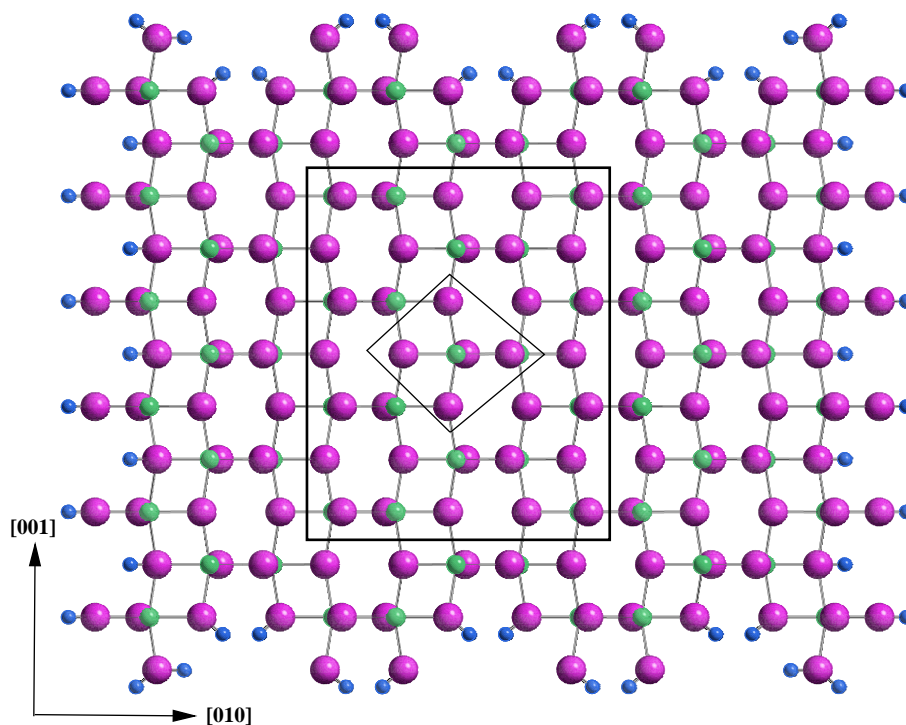


Abbildung 22: Relaxationsbereiche auf dem  $\text{Ti}_{132}\text{O}_{264}(\text{H}_2\text{O})_{48}$ -Cluster,

a) kleiner Rahmen: Stufe 1, b) großer Rahmen: Stufe 2

### 4.3.2 NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O

In diesem Abschnitt wird die Submonolagenadsorption der Moleküle NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O, welche an der SCR beteiligt sind, untersucht und mit experimentellen und anderen theoretischen Ergebnissen verglichen. Da es recht schwierig ist, genügend große Anataseinkristalle zu züchten, basieren die meisten experimentellen Resultate auf Untersuchungen an Pulverproben.

Alle Berechnungen erfolgten ausschließlich für Adsorptionen an den fünffach koordinierten Oberflächen-Titanatomen, die starke Lewis-Säuren sind. In der Literatur wird nicht von Bindungen der genannten Moleküle auf Anatas über Wasserstoffbrücken mit den Oberflächensauerstoffatomen bzw. -hydroxylgruppen berichtet.

In Tabelle 7 sind die berechneten Adsorptionsenergien und die Abstände zwischen den Lewis-Basen der Adsorbate und dem Ti<sub>(5c)</sub> auf der (100)-Oberfläche angegeben.

Tabelle 7: Mit MSINDO berechnete Adsorptionsenergien  $E_{\text{ads}}$  (kJ mol<sup>-1</sup>) und Adsorbat-Substratabstände  $R$  (Å) für an Ti<sub>(5c)</sub> auf Anatas (100) gebundenes NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O in den Relaxationsstufen (RS) 1 und 2

Cluster	RS		NO	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Ti <sub>33</sub> O <sub>66</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>17</sub>	1	$E_{\text{ads}}$	-77	-153	-94
		$R$	2.262	2.254	2.188
Ti <sub>72</sub> O <sub>144</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>32</sub>	1	$E_{\text{ads}}$	-82	-154	-101
		$R$	2.296	2.237	2.181
Ti <sub>132</sub> O <sub>264</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>48</sub>	1	$E_{\text{ads}}$	-84	-159	-101
		$R$	2.290	2.242	2.189
Ti <sub>132</sub> O <sub>264</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>48</sub>	2	$E_{\text{ads}}$		-157	-98
		$R$		2.239	2.184

Aus der Tabelle kann man entnehmen, daß beide Größen bereits beim kleinsten Clu-



ster in der kleineren Relaxationsstufe 1 weitgehend konvergiert sind, so daß der Cluster  $\text{Ti}_{33}\text{O}_{66}(\text{H}_2\text{O})_{17}$  mit Relaxation der nächsten Nachbarn um die Adsorptionsstelle als Oberflächenmodell ausreichend ist. Dieses Modell wird in allen folgenden Untersuchungen verwendet. In Abbildung 23 ist die Adsorption aller drei Moleküle auf dem Cluster  $\text{Ti}_{33}\text{O}_{66}(\text{H}_2\text{O})_{17}$  dargestellt.

Hadjiivanov et al. [99] und Ramis et al. [80] untersuchten mittels FTIR-Spektroskopie die NO-Adsorption auf Anataspulverproben mit einem Rutil-Anteil von 15-25%.

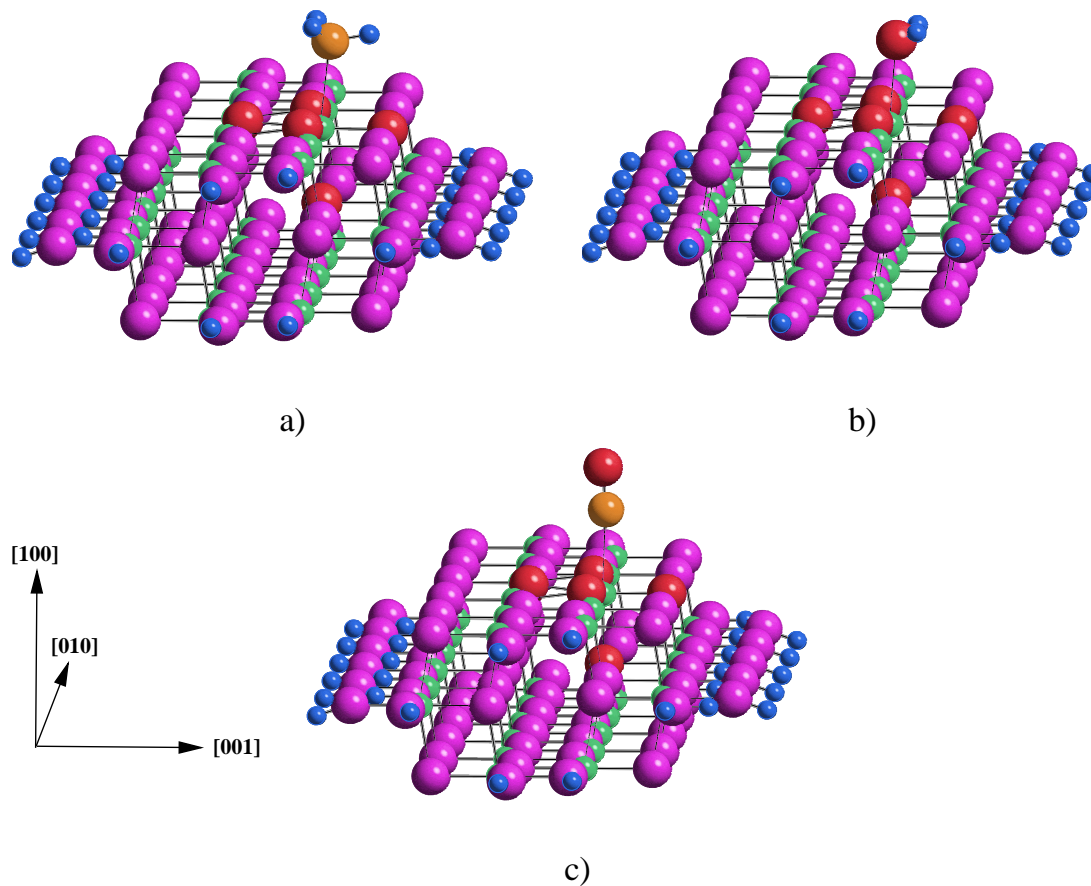


Abbildung 23: Adsorption von a)  $\text{NH}_3$ , b)  $\text{H}_2\text{O}$  und c)  $\text{NO}$  auf  $\text{Ti}_{33}\text{O}_{66}(\text{H}_2\text{O})_{17}$ . Die rot hervorgehobenen O-Atome der Oberfläche sind die nächsten Nachbarn der Adsorptionsstelle.

Sie identifizierten Oberflächennitrosyle  $\text{Ti}^{4+}-\text{NO}$ , die durch Bindung des  $\text{NO}$ -Moleküls an die starke Lewis-Säure  $\text{Ti}_{(5c)}$  entstehen. In kombinierten TPD/FTIR-Experimenten

konnten Srnak und Mitarbeiter Desorptionsenergien u.a. von NO auf einem dünnen TiO<sub>2</sub>-Film unter Vakuumbedingungen messen [84]. Das verwendete TiO<sub>2</sub> lag in der Rutilmodifikation vor, was aber nach Einschätzung der Autoren keinen Einfluß auf die grundsätzliche Oberflächenchemie der aktiven Stellen hat. Sie erhielten für NO eine Desorptionsenergie von 92 kJ mol<sup>-1</sup>. Die mit MSINDO berechneten Adsorptionsenergien von -77 bis -84 kJ mol<sup>-1</sup> liegen damit sehr nahe an diesen experimentellen Werten (Tabelle 7).

Im Gegensatz zur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001)-Oberfläche (Abschnitt 4.2.2) beobachten die Experimentatoren auf Anatas keine Oberflächen-Brønsted-Säuren, an die Moleküle wie NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O binden können [77, 80, 100–103]. Im FTIR-Spektrum findet man keine Banden bei Wellenzahlen, die adsorbiertem NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zugeordnet werden können [77, 80, 104]. Als Lewis-Base kann NH<sub>3</sub> molekular an Ti<sub>(5c)</sub> binden, was durch FTIR-Spektren bestätigt wird [80, 104, 105]. Ramis et al. haben in FTIR-Untersuchungen nachgewiesen, daß Ammoniak stärker auf Anatas adsorbiert als NO, was sie mit der größeren Lewis-Basizität des NH<sub>3</sub>-Moleküls begründen [80]. In dieser Hinsicht spiegeln die hier erhaltenen Adsorptionsenergien von NO und NH<sub>3</sub> diese Beobachtung wider. Eine mikrokalorimetrische Untersuchung der Oberflächenazidität u.a. von Anataspulver von Sprinceana und Mitarbeitern ergab für Ammoniak in der BET-Näherung [30, 106] eine differentielle molare Adsorptionswärme von -130 bis -150 kJ mol<sup>-1</sup> [107]. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den hier berechneten Adsorptionsenergien für NH<sub>3</sub> in Tabelle 7 überein. Die Experimentatoren berichten nicht über eine dissoziative Adsorption von NH<sub>3</sub> auf Anatas.

Zum Abschluß dieses Kapitels wird die Adsorption von Wasser auf Anatas betrachtet. Das H<sub>2</sub>O-Molekül kann prinzipiell molekular und dissoziativ adsorbieren. Welche von beiden Möglichkeiten tatsächlich stattfindet, ist nicht endgültig geklärt. Einige Experimentatoren berichten von dissoziativer Adsorption [108], während andere davon ausgehen, daß Wasser überwiegend molekular auf der Anatasoberfläche vorliegt [109]. Diese widersprüchlichen Aussagen liegen in den unterschiedlichen Präparationsmethoden und den damit einhergehenden verschiedenen Morphologien und Fremdstoffgehalten

der Proben begründet. Bislang sind auf experimenteller Grundlage keine eindeutigen Aussagen zur Wasseradsorption auf Anatas möglich [110].

Es existieren einige theoretische Modelle für die H<sub>2</sub>O-Adsorption auf der (001)-Oberfläche des Anatas. Mit einem periodischen Modell auf Hartree-Fock-Niveau berechneten Fahmi und Minot [111] Adsorptionsenergien von  $-60 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $-120 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Falle der molekularen bzw. der dissoziativen Adsorption. Mit der semiempirischen MO-Methode SINDO1 erhielten Bredow und Jug [112] auf dem freien Clustermodell Ti<sub>49</sub>O<sub>98</sub> des Anatas (001) unter Berücksichtigung von Oberflächenrelaxation für die Moleküladsorption  $E_{\text{ads}} = -106 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für das dissoziierte Molekül  $E_{\text{ads}} = -133 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nach diesen Rechnungen ist also die dissoziative Adsorption bevorzugt.

Selloni et al. [113] und Vittadini et al. [96] untersuchten mittels der Molekulardynamikmethode von Car und Parrinello (CPMD) die H<sub>2</sub>O-Adsorption auf Anatas (101) und (001). Selloni und Mitarbeiter betrachteten die Submonolagenadsorption auf Anatas (101) und berechneten eine Adsorptionsenergie von  $-72 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das undissoziierte Molekül und  $-29 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Falle der Dissoziation des Adsorbats. Im Gegensatz zur (001)-Oberfläche ist hier die molekulare Adsorption des Wassers bevorzugt. In einer vergleichenden MD-Studie kommen Vittadini et al. zum gleichen Ergebnis. Sie untersuchten sowohl molekulare als auch dissoziative H<sub>2</sub>O-Adsorption für Wasserbelegungen  $\theta = 0.25, 0.5$  und  $1$  der (101)- und (001)-Oberflächen entsprechend einer viertel, halben und ganzen Monolage H<sub>2</sub>O. Für (101) erhielten die Autoren im Falle der nichtdissoziativen Adsorption bei ganzer Belegung  $E_{\text{ads}} = -69 \text{ kJ mol}^{-1}$  und bei einer viertel Monolage  $E_{\text{ads}} = -71 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Dissoziation des Adsorbats ist mit  $E_{\text{ads}} = -29 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\theta = 0.25$ ) und  $E_{\text{ads}} = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\theta = 1$ ) energetisch deutlich weniger günstig. Ganz anders liegt der Fall bei Anatas (001). Die niedrigste Belegung von  $\theta = 0.25$  führt hier zu einer Adsorptionsenergie von  $-153 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dabei zerfällt das Molekül ohne Barriere spontan. Bei halber Monolage ergibt die molekulare Adsorption  $E_{\text{ads}} = -78 \text{ kJ mol}^{-1}$  und die dissoziative  $-138 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Da die Umgebungen der fünffach koordinierten Ti<sub>(5c)</sub>-Atome auf der (101)- und der (100)- bzw. (010)-Oberfläche sehr ähnlich sind, sollte für letztere auch die molekulare

H<sub>2</sub>O-Adsorption bevorzugt sein [96].

Die in dieser Arbeit berechneten Adsorptionsenergien für Wasser auf Anatas (100) liegen mit  $-94$  bis  $-101$  kJ mol<sup>-1</sup> um 20 bis 30 kJ unter den Werten von Vittadini und Selloni. Dieses kann außer mit methodischen Unterschieden damit erklärt werden, daß die von diesen Autoren betrachteten Oberflächen stabiler als (100) sind, was ein Vergleich der Oberflächenenergien deutlich macht [96, 113]. Durch die Bindung eines Adsorbatmoleküls stabilisiert sich das Substrat, was zu betragsmäßig größeren Adsorptionsenergien führt.

Zusammenfassend kann man nach den MD-Rechnungen aus der Literatur und den Ergebnissen dieser MSINDO-Studie festhalten, daß Wasser auf Anatas bis auf (001) überwiegend undissoziiert vorliegt. Dieses wird durch die experimentellen Befunde in [110] und [109] gestützt.

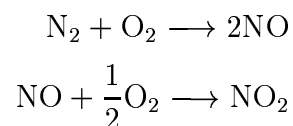
In der Reihenfolge der Adsorptionsenergien  $E_{\text{ads}}(\text{NH}_3) < E_{\text{ads}}(\text{H}_2\text{O}) < E_{\text{ads}}(\text{NO})$  spiegelt sich die Lewis-Säureazidität der drei Moleküle wider. Mit zunehmender Lewis-Säurestärke wird auch die freiwerdende Adsorptionsenergie größer. Der Vergleich mit den Adsorptionsenergien von NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O auf den V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Clustern in Abschnitt 4.2.2 (Tabelle 7) ergibt zudem, daß auf Anatas (100) die Moleküle stärker an die Metallzentren binden. Dies kann durch die vergleichsweise geringere Lewis-Säurenstärke der V-Atome in der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001)-Oberfläche, die sich u.a. auch in den schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten und dem großen Interschichtabstand (Abschnitt 3.3.1) äußert, erklärt werden.

## 5 Selektive katalytische Reduktion von NO zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit NH<sub>3</sub> und O<sub>2</sub>

### 5.1 Grundlagen

Die heutigen Umweltprobleme wie saurer Regen, Smog und Ozonbelastung beruhen hauptsächlich auf der Emission von Schadstoffen wie Schwefeloxiden SO<sub>x</sub>, Stickoxiden NO<sub>x</sub> und leicht flüchtigen organischen Verbindungen wie halogenierten Kohlenwasserstoffen in die Atmosphäre [114]. Dieses hat ernste ökologische Konsequenzen, da die komplizierten Ökosysteme in einem nicht abschätzbaren Ausmaß unumkehrbar verändert werden [114, 115]. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden mit einem immensen Forschungsaufwand viele Verfahren entwickelt, die eine Reduktion dieser Luftschadstoffe erlauben [116–118].

Ein besonderes Umweltproblem stellen die Stickoxide NO<sub>x</sub> dar, da sie sowohl eine Ursache für sauren Regen (HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>) sind als auch beim Abbau von Stratosphärenozon und Bildung von bodennahem O<sub>3</sub> eine Rolle spielen [114]. NO<sub>x</sub> aus anthropogenen Quellen besteht zu 95% aus NO und 5% NO<sub>2</sub> und entsteht stets bei Verbrennungsprozessen unter hohen Temperaturen (> 1000°C) [47, 61, 114–118].



Hauptverursacher der NO<sub>x</sub>-Emission sind Kraftwerke bzw. Industrieanlagen und der Kraftfahrzeugverkehr [114].

Es gibt zur Verminderung der Stickoxide aus den Verbrennungsabgasen (DeNO<sub>x</sub>) zwei prinzipielle Möglichkeiten, nämlich durch kontrollierte Verbrennung oder nachträgliches Entfernen. Letzteres geschieht entweder durch Naßverfahren wie Sorption oder mittels katalytischer Reduktion [116–119]. Da das Auswaschen von Schadstoffen aus Abgasen sehr kostenintensiv ist, werden katalytische Verfahren auf Grund niedrigerer Kosten und hoher Effizienz bevorzugt [120–123].

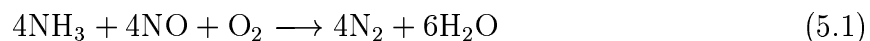
Der Zerfall von NO in seine Elemente N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> ist bei niedrigen Temperaturen ther-

modynamisch eine günstige Reaktion. Jedoch verläuft sie sehr langsam, und es gibt bislang keine effizienten Katalysatoren [63]. Daher muß zur Umwandlung von NO in N<sub>2</sub> ein Reduktionsmittel vorhanden sein. Im Falle von Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen kann das z.B. CO sein [122, 123].

Abgase aus stationären Feuerungs- und Produktionsanlagen erlauben die Anwendung der sogenannten selektiven katalytischen Reduktion (Selective Catalytic Reduction), die im folgenden mit SCR bezeichnet wird [119, 124–127]. Dieses Verfahren verwendet Ammoniak als Reduktionsmittel und wurde in den siebziger Jahren in Japan entwickelt. Von allen DeNO<sub>x</sub>-Verfahren findet es die weiteste Verbreitung.

Für den SCR-Prozeß im großtechnischen Maßstab werden als Katalysatoren die Mischoxide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> mit TiO<sub>2</sub> als Trägermaterial verwendet [119, 124–128]. Jedoch wird in der Literatur auch über andere mehr oder weniger katalytisch aktive und selektive Verbindungen für die SCR berichtet [124]. Prinzipiell eignet sich jedes Metalloxid, welches Oxidationen katalysiert, als aktive Komponente in der SCR-Reaktion [63]. Die Oxide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub>, die hochselektive partielle Oxidationen ermöglichen, bewirken auch die hohe Selektivität der SCR, wenn sie auf TiO<sub>2</sub> aufgebracht sind. TiO<sub>2</sub> allein hingegen ist nur ein schwacher SCR-Katalysator [63, 80].

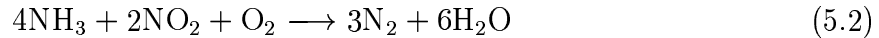
Vor 1980 war man der Ansicht, daß der aktive Reaktand in der SCR NO<sub>2</sub> ist [129]. Da die Bildung von NO<sub>2</sub> aus NO und O<sub>2</sub> in der hohen Verdünnung der Abgase vernachlässigbar ist, kam man zu der Überzeugung, daß tatsächlich NO der aktive Reaktand ist [130, 131] und daß Sauerstoff an der Reaktion teilnimmt [132, 133]. Heute weiß man, daß die typische SCR-Reaktion folgende Stöchiometrie besitzt.



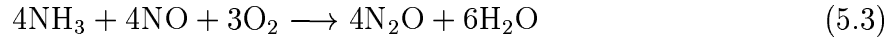
Betrachtet man die formalen Oxidationszahlen -III im NH<sub>3</sub>, +II im NO und 0 im N<sub>2</sub>, so ist diese Reaktion als Komproportionierung zu klassifizieren.

Mit isotonenmarkierten Ausgangsstoffen konnte für Katalysatoren auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Basis gezeigt werden, daß eines der beiden N-Atome im N<sub>2</sub> vom NO und das andere vom NH<sub>3</sub> kommt [134–137]. Diese Katalysatoren sind auch in der Lage, NO<sub>2</sub> in Gegenwart von

Sauerstoff zu reduzieren [138, 139].



Es sind auch Nebenreaktionen möglich, die z.B. zu unerwünschtem N<sub>2</sub>O führen.



Es ist allgemein akzeptiert, daß unter typischen SCR-Bedingungen, also ein NH<sub>3</sub>/NO-Verhältnis nahe 1, ein geringer O<sub>2</sub>-Partialdruck, und Temperaturen von unter 400°C auf den besten Katalysatoren (5.1) die Gesamtstöchiometrie wiedergibt [124–127]. Demnach spricht man dann vom SCR-Prozeß, wenn N<sub>2</sub> mit einer Selektivität von annähernd 100% entsteht und das umgesetzte Molverhältnis von NO und NH<sub>3</sub> gleich eins ist.

Die Reaktion wird unselektiv, wenn neben dem N<sub>2</sub> noch weitere Produkte entstehen wie z.B. N<sub>2</sub>O nach (5.3) bzw. wenn das Verhältnis von umgesetztem NO zu NH<sub>3</sub> kleiner als eins ist. In diesem Fall reagiert das überschüssige NH<sub>3</sub> mit O<sub>2</sub>, z.B. nach



Die Reaktion (5.4) ist interessant, da sie eine Umsetzung von Überschuß-NH<sub>3</sub> in unschädliches N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erlaubt, ohne daß weitere Reaktanden zugesetzt werden müssen [140–142].

## 5.2 Clustermodell für das System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Anatas

Sowohl die Modellkatalysatoren V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [64, 143–145, 151–155] und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [98, 156–160] als auch die realen in der Industrie verwendeten SCR-Katalysatoren [128] sind in experimentellen und theoretischen Studien charakterisiert worden. Als wirksamste Katalysatoren haben sich dabei die Systeme mit einem Massenanteil von etwa 1% bis 2% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erwiesen [145–147, 164]. Tatsächlich ist das Vanadiumoxid die katalytisch aktive Spezies für die NO<sub>x</sub>-Reduktion [63]. Das WO<sub>3</sub> liegt mit ca. 10% in

einem ungefähr zehnmal größeren Massenanteil als die Vanadiumoxidspezies vor. Es erhöht Aktivität und thermische Stabilität des Katalysators [127, 145, 147], hat aber keinen direkten Einfluß auf die Reaktivität der VO<sub>x</sub>-Zentren, z.B. durch Veränderung von deren Redoxeeigenschaften. Allerdings unterstützt es den Transport des NH<sub>3</sub> zu den Reaktionszentren [148] und dient, wie auch TiO<sub>2</sub>, als Ammoniak-Reservoir, was in dynamischen Untersuchungen zum Reaktionsablauf der SCR gezeigt werden konnte [149, 150].

Die Verwendung von Anatas als Unterlage für die Vanadiumoxidspezies und das WO<sub>3</sub> hat zwei Hauptgründe [63]:

1. In den Abgasen befindet sich neben den Stickoxiden auch SO<sub>2</sub>. Dieses kann in Anwesenheit von O<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> oxidiert werden, wobei dieser Prozeß durch Vanadiumoxid katalysiert wird. Das SO<sub>3</sub> seinerseits vergiftet den Katalysator durch Bildung von Metallsulfaten. TiO<sub>2</sub> ist unter SCR-Bedingungen nur schwach und reversibel sulfatisiert und die Stabilität der Oberflächensulfate ist hier geringer [128, 165] als bei anderen Metalloxiden wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> [166, 167]. Hier bewirkt die Sulfatisierung der Oberfläche des TiO<sub>2</sub> sogar eine Steigerung der Effizienz der SCR [168, 169].
2. Das Vanadiumoxid liegt auf dem TiO<sub>2</sub> in Form von isolierten Vanadyeinheiten O=VO<sub>3</sub> oder kondensierten Polyvanadaten  $-(O-VO_2-O)_n-$  in hoher Verteilung vor [156, 170–178]. Mit einer Bandlücke von 3.23 eV zählt Anatas zu den Halbleitern [66]. Sein Leitungsband liegt nahe an den in der Bandlücke lokalisierten d-Orbitalniveaus der Vanadylzentren [155]. Diese strukturellen und elektronischen Eigenschaften bewirken einen aktivierenden Einfluß der TiO<sub>2</sub>-Unterlage auf die katalytisch wirkenden Zentren, wie er bei anderen häufig verwendeten Verbindungen so nicht beobachtet wird [179, 180]. Es ist aber wichtig festzuhalten, daß TiO<sub>2</sub> allein nur schwache SCR-Aktivität zeigt [80].

Es herrscht weitgehend Einigkeit darüber, daß die aktiven Stellen auf den industriellen SCR-Katalysatoren V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> die Vanadiumoxidspezies sind. Tatsächlich



ist das System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> für sich ein aktiver und selektiver SCR-Katalysator und in dieser Hinsicht dem WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ohne VO<sub>x</sub> überlegen [124,127,145,177,181]. Jedoch ist V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> aktiver und selektiver als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [124,127,145,164,175,176,181]. In der Abbildung 24 ist der NO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Katalysatorsysteme V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> dargestellt.

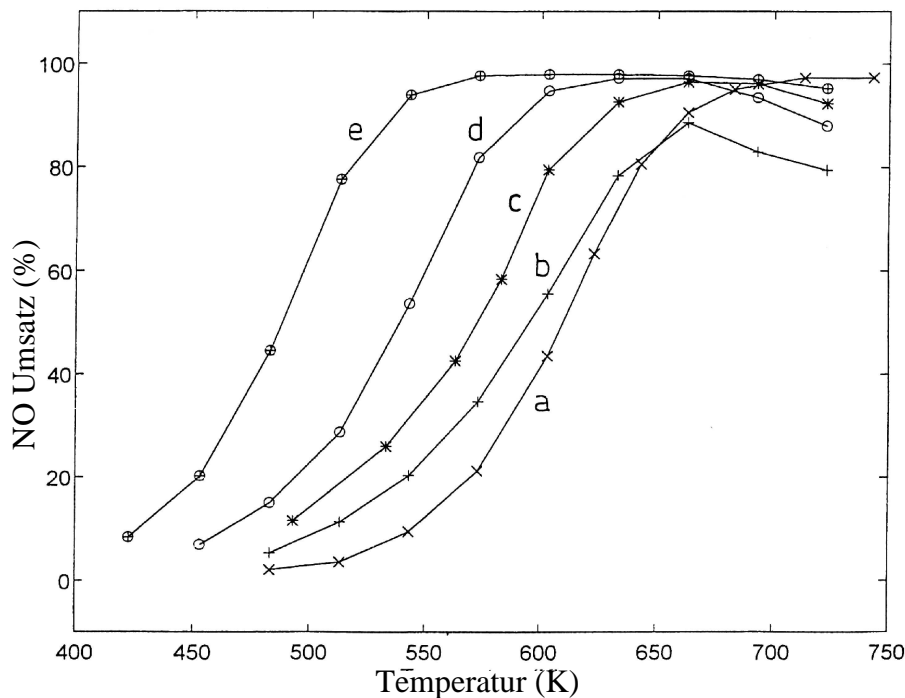


Abbildung 24: Effizienz der NO-Umwandlung als Funktion der Temperatur für  
 a) WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub>, b) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.78%)/TiO<sub>2</sub>, c) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.4%)/TiO<sub>2</sub>,  
 d) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.78%)-WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub>, e) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.4%)-WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub>;  
 entnommen aus Ref. [127]

Die Katalysatoraktivität steigt danach mit dem V-Anteil an, und WO<sub>3</sub> erhöht die Wirksamkeit des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Das System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (Anatas) ist thermodynamisch instabil. Die metastabile Modifikation Anatas geht leicht in die thermodynamisch stabilere Modifikation Rutil über. Diese Phasentransformation wird durch V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [182,183] und höhere Temperaturen (>650°C) noch begünstigt [157] und verursacht ein Zusammensintern des Anatas

mit Verlust von aktiver Oberfläche [145]. WO<sub>3</sub> verhindert genau den Phasenübergang Anatas→Rutil und damit den Oberflächenverlust [183–185]. Desweiteren vermindert WO<sub>3</sub> die Neigung der SCR-Katalysatoren, die störende Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> zu katalysieren, weil es eher sulfatisiert wird als die TiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Neben WO<sub>3</sub> ist auch das System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> untersucht worden [186–188]. Es zeigt ein ähnliches Verhalten wie V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> und verhindert zusätzlich die Vergiftung des Katalysators mit As, wobei dieser Mechanismus völlig unklar ist [189–191].

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß WO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> als Stabilisatoren und Promotoren wirken und wahrscheinlich die SO<sub>2</sub>-Oxidation inhibieren. Im folgenden Modell der Katalysatoroberfläche werden diese beiden Oxide nicht berücksichtigt, da sie an dem grundsätzlichen Mechanismus der Katalyse nichts ändern, was ein Vergleich der NO-Umwandlung mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.4%)/TiO<sub>2</sub> (c) und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.78%)-WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub> (d) bzw. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.4%)-WO<sub>3</sub>(9%)/TiO<sub>2</sub> (e) in Abbildung 23 deutlich macht.

### 5.2.1 Experimentelle und theoretische Untersuchungen

Das System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> ist sowohl experimentell [63, 64, 77, 156, 173, 175, 176, 192, 194–196] als auch theoretisch [98, 160–163, 193] untersucht worden. Wie im Falle der Adsorptionen auf Anatas (Abschnitt 4.3) ist es auch hier recht schwierig, aus den experimentellen Ergebnissen Schlüsse für ein theoretisches Modell zu ziehen. Dieses beginnt schon mit der Auswahl der Anatas-Oberfläche. Im Abschnitt 4.3 wurde bereits erläutert, daß die Art und die Topologie der Oberfläche von den verwendeten Anatasproben bzw. von den Präparationsmethoden abhängig ist.

Viele Experimentatoren machen keine Angaben zur Beschaffenheit der Anatas-Oberfläche ihres untersuchten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Systems [64, 156, 175, 176, 192, 194]. Andere verwenden das Anatas P25 von Degussa [77, 173], welches von Martra [97] mittels HRTEM und FTIR kürzlich charakterisiert wurde. Zumindest für Anatas P25 kann man sagen, daß die Anatas-Mikrokristalle hauptsächlich die (001)- und die (010)-Oberflächen aufweisen.

Die Vanadiumoxidspezies wird meistens in einem Naßverfahren durch Imprägnierung

mit einer wäßrigen Lösung von Ammoniummetavanadat  $(\text{NH}_4)_n(\text{VO}_3)_n$  [77], Vanadylloxalat  $(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  [192] oder Vanadylethanolat  $(\text{VO})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  [173] auf das Anatas gebracht und anschließend calciniert. Eine andere Präparationsmöglichkeit ist das Abscheiden von  $\text{VOCl}_3$  auf  $\text{TiO}_2$  im Vakuum mit darauf folgender Hydroxylierung und Trocknung [156, 195]. Die Vanadiumverbindungen reagieren in einer Kondensationsreaktion mit Ti–OH-Gruppen auf der Anatasoberfläche. Dieses wird durch FTIR-Untersuchungen untermauert, bei denen die Intensität der OH-Streckschwingung der Ti–OH-Spezies, die auf reinem Anatas beobachtet wird, bei niedrigen  $\text{VO}_x$ -Anteilen ( $\approx 1\%$   $\text{V}_2\text{O}_5$ ) stark geschwächt ist und mit zunehmender Vanadiumoxid-Beladung bis  $\approx 8\%$   $\text{V}_2\text{O}_5$  schließlich ganz verschwindet [196].

Die Struktur der  $\text{VO}_x$ -Spezies auf dem Anatas ist Gegenstand vieler Untersuchungen und noch nicht eindeutig geklärt. Fest steht, daß sie entscheidend von der Menge des aufgetragenen Vanadiumoxides abhängt. Deo und Wachs untersuchten mittels Raman- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie verschiedene  $\text{VO}_x$ -Beladungen auf Anatas P25 mit einer Oberfläche von  $55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [176, 194]. Bei niedrigen Beladungen, d.h. der Massenanteil der  $\text{VO}_x$  berechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$  beträgt 1%, finden sie Metavanadate  $(\text{VO}_3)_n$  und Dekavanadate  $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ . Mit steigender Beladung bilden sich immer mehr Dekavanadate, die schließlich bei einer Monolage des Vanadiumoxids den größten Anteil ausmachen. Auf dem untersuchten Anatas ist die maximale Bedeckung mit  $\text{VO}_x$  als molekular dispergiertem System bei einem Massenanteil von 6%  $\text{V}_2\text{O}_5$  erreicht. Bei mehr als 7%  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist kristallines Vanadiumpentoxid zu beobachten [194]. Monomere  $\text{VO}_4$ - und dimere  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Vanadat-Spezies finden diese Autoren nicht, was im Widerspruch zu neueren Publikationen steht [63]. Forzatti [65] berichtet von monomeren  $\text{VO}_4$ -Einheiten bei niedrigen und von polymeren Metavanadat-Spezies bei höheren Beladungen, ohne allerdings die Bedeckungen näher zu quantifizieren. Bulushev et al. [156] untersuchten mit XPS, XRD, FT-Raman- und Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform-Spektroskopie  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren mit 0.2 bis 2.6 Monolagen  $\text{VO}_x$ . Sie finden abhängig von der Beladung monomere und polymere Vanadat-Spezies sowie amorphes  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Bei der niedrigen Bedeckung mit 0.2 Monolagen  $\text{VO}_x$ , was für das vorliegende Anatas-Präparat

mit einer BET-Oberfläche von  $76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  einem Massenanteil von 2.1%  $\text{V}_2\text{O}_5$  entspricht, zeigen die Raman-Spektren sowohl Banden, denen sich isolierte  $\text{VO}_4$ -Einheiten zuordnen lassen, als auch Banden, die auf polymeres metavanadatähnliches  $\text{VO}_x$  hinweisen. In beiden Fällen ist das Vanadiumatom tetraedrisch koordiniert. Das entsprechende Raman-Spektrum ist in Abbildung 25 dargestellt.

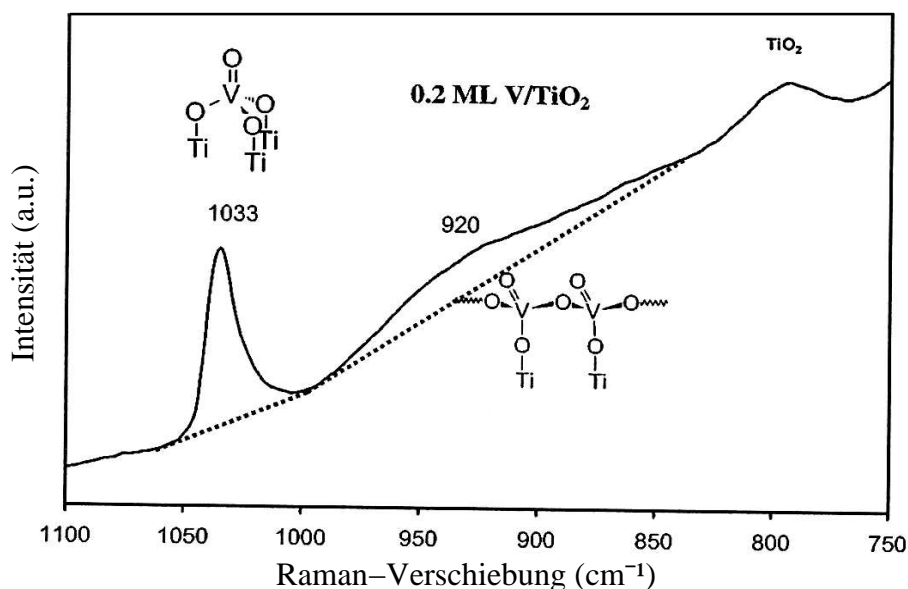


Abbildung 25: FT-Raman-Spektrum des oxidierten  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  mit 0.2 Monolagen (ML)  $\text{VO}_x$  unter Wasserausschluß; entnommen aus Ref. [156]

Mit zunehmendem Vanadiumanteil erscheint im Raman-Spektrum eine Bande, wie sie für  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Festkörper typisch ist. Bei der höchsten Bedeckung von 2.6 Monolagen liegen alle drei Vanadiumoxidspezies vor. Dieses steht im Einklang mit FTIR- und Laser-Raman- Experimenten an  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren von Lietti et al. [197], wonach bei einer Submonolagenbedeckung sowohl isolierte Vanadylgruppen als auch polymere Metavanadate vorliegen.  $^{51}\text{V}$ -NMR-Untersuchungen von Pinaeva et al. ergaben bei niedrigem V-Gehalt zwei verschiedene Arten von Oberflächenkomplexen, in denen das Vanadiumatom verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist [195]. Bei höheren V-Konzentrationen finden diese Autoren für das V-Atom eine oktaedrische

Koordination.

Der Widerspruch zwischen den Arbeiten von Bulushev et al. [156] und Deo et al. [176,194] liegt wahrscheinlich darin begründet, daß erstere unter Wasserausschluß, letztere aber in einer normalen Atmosphäre mit Luftfeuchtigkeit ihre Experimente durchgeführt haben.

Went et al. schließen aus Raman-Spektren und Temperatur-Programmierten Oxidations- und Reduktionsexperimenten (TPO bzw. TPR), daß isolierte monomere und dimere VO<sub>x</sub>-Spezies auf dem Anatas vorliegen [177].

Bei Secondary-Ion Mass Spectrometrie-(SIMS)-Experimenten an VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit 1% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sup>+</sup>- und V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-Ionen detektiert [198]. Erstere lassen auf Hydroxyvanadylgruppen (VO(OH)) schließen, die über zwei O-Atome auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche als VO(OH)(OTi)<sub>2</sub> gebunden sind. Die V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-Ionen legen die Vermutung nahe, daß die Vanadate auf der Anatasoberfläche Ketten ausbilden [199]. In diesen SIMS-Untersuchungen wurden keine Ionen der Art TiO<sub>x</sub>H<sup>+</sup> gefunden, was die bereits durch IR-Experimente [196] gestützte Annahme, daß die Oberflächen-Vanadate durch eine Kondensationsreaktion mit den Oberflächen-Ti–OH-Gruppen entstehen, untermauert.

Busca [200] untersuchte mit IR- und Raman-Spektroskopie u.a. von VO<sub>x</sub>-Spezies auf Anatas und anderen Metalloxidträgern mit der Zielsetzung, zwischen monomeren und polymeren Vanadaten zu unterscheiden. Im IR- und im Raman-Spektrum ist die Schwingung der V=O-Bindung bei ca. 1000 cm<sup>-1</sup> sehr intensiv. Man findet keine jedoch keine Banden bei Wellenzahlen, die sich asymmetrischen V–O–V-Streckschwingungen zuordnen lassen. Diese Schwingungsmoden müßten aber in einem IR-Spektrum mit hoher Intensität auftauchen. Daraus wird von einigen Autoren geschlossen, daß insbesondere bei niedriger Beladung nur monomere VO<sub>4</sub>-Einheiten auf der Oberfläche vorliegen [63, 201]. Im Fall der Anatas-, aber auch der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Unterlage wird jedoch der betreffende Wellenzahlenbereich (800-500 cm<sup>-1</sup>) durch die Lichtundurchlässigkeit des Preßlings in diesem Wellenlängenbereich verdeckt. Im Raman-Spektrum ist für die V=O-Streckschwingung der isolierten VO<sub>4</sub>-Gruppen ebenfalls eine intensive Ban-

de zu erwarten, die stärker als die korrespondierende Bande der polymeren Spezies ist [200]. Busca [200] schließt daraus, daß sowohl IR- als auch Raman-Spektroskopie methodenbedingt nicht empfindlich genug für die V=O- und V–O–V-Schwingungen der polymeren Vanadate sind. Sie sind damit für den Nachweis dieser Spezies insbesondere bei niedrigen V-Gehalten nur bedingt geeignet und erlauben keine detaillierte Charakterisierung ihrer Strukturen. Besser geeignet zum Nachweis der polymeren Vanadate sind elektronenspektroskopische Methoden, die aber keine Informationen über deren Strukturen liefern.

Larrubia und Busca [202] untersuchten die elektronische Struktur von Vanadium-, Wolfram- und Molybdänoxiden auf Anatas, amorphem SiO<sub>2</sub> und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> mit Ultraviolet-Visible-Near InfraRed-(UV-Vis-IR)-Spektroskopie. Sie vergleichen dabei die UV-Vis-NIR-Spektren dieser Oxide mit denen von Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und dem Metavanadat NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. Im Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> besteht das Divanadation aus zwei eckenverknüpften VO<sub>4</sub>-Tetraedern, während im Metavanadat die VO<sub>4</sub>-Einheiten über gemeinsame Eckensauerstoffatome lange Ketten bilden [47]. Beide Verbindungen absorbieren bei 200 bis 400 nm. Reines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, in dem die Vanadiumatome verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben sind, absorbiert bei größeren Wellenlängen von 400 bis 600 nm. Diese Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen mit steigender Koordinationszahl ist weitgehend allgemein gültig. Desweiteren verschieben auch polymere Ketten von VO<sub>4</sub>-Tetraedern das Absorptionsmaximum ein wenig zu höheren Wellenlängen.

Die UV-Vis-NIR-Spektren von Anatas mit etwa 1%, 4% und 8% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zeigen, daß bereits bei kleinen V-Gehalten das Absorptionsmaximum verglichen mit dem des reinen TiO<sub>2</sub> an Intensität abgenommen hat und zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Außerdem verbreitern sich die Banden bei größeren Wellenlängen (Abbildung 26).

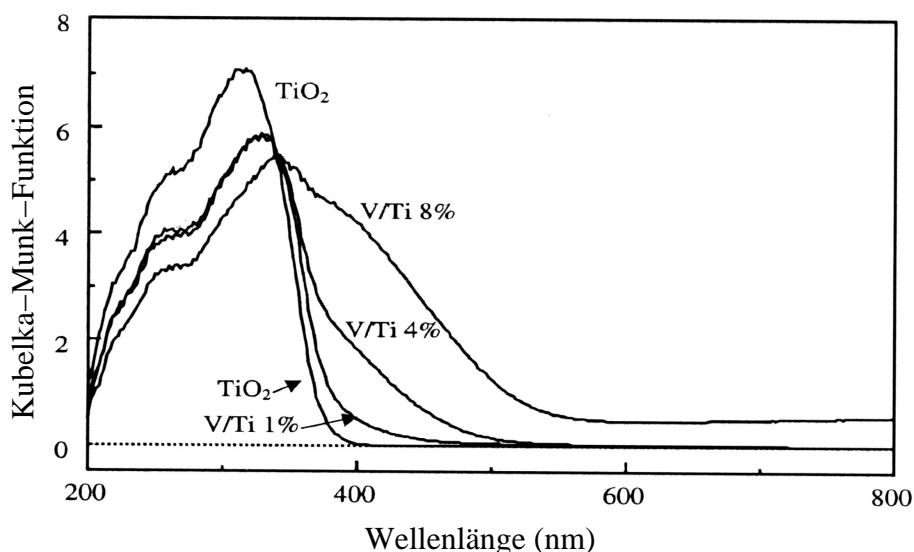


Abbildung 26: UV-Vis-NIR-Spektren von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> mit verschiedenen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalten; entnommen aus Ref. [202]

Daraus geht hervor, daß es sich bei dem VO<sub>x</sub> auf dem Anatas nicht um V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> handelt, welches eine starke Absorption bei 500 bis 600 nm aufweist. Dieses steht im Einklang mit schwingungsspektroskopischen und NMR-Daten [171–173]. Nach diesen elektronenspektroskopischen Experimenten liegt das VO<sub>x</sub> auf dem Anatas als niedrig koordinierte beinahe isolierte Spezies vor [202] und die Existenz von polymeren Vanadaten ist hoch wahrscheinlich [200].

In den UV-Vis-NIR-Spektren beobachtet man weiterhin, daß die Intensität der Absorption des Ladungs-Transfer-Überganges O<sup>2-</sup> → Ti<sup>4+</sup> mit wachsendem Vanadiumgehalt schwächer wird. Diese Beobachtung läßt sich durch eine Störung des Ti 3d-Leitungsbandes durch die etwas darunter liegenden V 3d-Orbitale erklären. Bei anderen Unterlagen, wie beispielsweise SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt, so daß die Nähe der 3d-Orbitale des Vanadiums zum TiO<sub>2</sub>-Leitungsband eine Ursache der guten SCR-Aktivität des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Systems ist.

Für den Vergleich mit den anderen experimentellen Arbeiten [156, 176, 194] ist es wichtig festzuhalten, daß die Anatas-Proben von Larrubia und Busca [200, 202] mit 117 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> eine wesentlich größere aktive Oberfläche besitzen. Dieses ist insbesondere bei

den Vanadiumgehalten zu beachten.

Neben den umfangreichen experimentellen Arbeiten gibt es wenige theoretische Untersuchungen für das System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>. Sayle et al. [160] testeten mit molekularmechanischen Methoden verschiedene Möglichkeiten, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Anatas (001) zu bringen. Sie betrachteten dazu die (001)-, (200)- und (011)-Netzebene des Vanadiumpentoxids, da diese strukturell am besten auf die (001)-Oberfläche passen und eine hohe Periodizität und damit eine kleine Schnittstellenfläche aufweisen, was eine günstige Schnittstellenenergie zur Folge hat. Die Modelle entsprechen eher einer Monolagenbedeckung des TiO<sub>2</sub> mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Aus den Experimenten geht jedoch hervor, daß die VO<sub>x</sub>-Spezies auf den SCR-aktiven V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren keine V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Festkörperstruktur besitzt [156, 171–173, 176, 194, 202].

Calatayud et al. [98] führten am V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-System periodische DFT-GGA-Rechnungen mit dem VASP-Programm [203] durch. Als Modelle verwendeten sie dimere zyklische und lineare Vanadyl-Spezies mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Stöchiometrie, die auf die Anatas (100)- und die (001)-Oberfläche positioniert wurden. Sie schlagen je ein Modell für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Anatas(100) und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Anatas(001) vor, mit denen sich die Katalysatoroberfläche beschreiben läßt. Im Fall des TiO<sub>2</sub> (100) sind die dimeren V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einheiten entlang der Kanäle (siehe Abbildung 27) angeordnet. Auf Anatas (001) sind lineare V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Cluster in einer (2 × 2)-Einheitszelle um 45° geneigt so angeordnet, daß die V-Atome an die zweifach koordinierten O-Atomen auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche binden können.

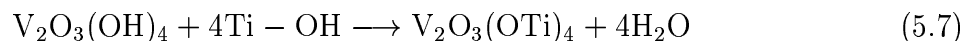
### 5.2.2 Auswahl des Clustermodells für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

Ausgehend von den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten experimentellen Befunden ist ein Clustermodell zur Beschreibung des Katalysatorsystems V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> entwickelt worden, welches nachfolgend zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus der SCR verwendet wurde.

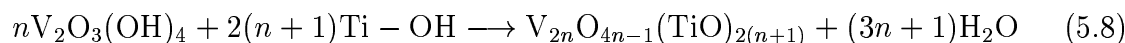
Als VO<sub>x</sub>-Einheit wurde auf die Anatas (100)-Oberfläche ein V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Dimer plziert. Diese Spezies läßt sich auch als ein Ausschnitt aus einer Metavanadatkette auffassen. Dieses Modell trägt damit den experimentellen Ergebnissen für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren



mit niedrigen V-Gehalten Rechnung [65, 156, 176, 177, 194, 195, 197, 200, 202]. Formal kann dieses System durch eine Kondensationsreaktion von  $V_2O_3(OH)_4$  bzw. einem entsprechenden Salz, z.B.  $V_2O_3(O(NH_4))_4$ , mit Oberflächenhydroxylgruppen Ti–OH entstehen.



Die Bildung eines polymeren Metavanadats aus  $n$   $V_2O_3(OH)_4$  würde analog erfolgen.



Die Vanadiumatome sind tetraedrisch mit Sauerstoffatomen koordiniert. Die Vanadiumoxidspezies befindet sich auf den Plateaus zwischen den Kanälen der (100)-Oberfläche des Anatas (siehe Abbildung 27). Als Unterlage für die  $V_2O_7$ -Spezies dienen die Anatas-Cluster  $Ti_{33}O_{66}$  und  $Ti_{132}O_{264}$ . Die entsprechenden Bezeichnungen der einzelnen Bindungen und die Strukturdaten sind in Abbildung 28 bzw. in Tabelle 8 dargestellt.

Die orange dargestellten Wasserstoffatome stammen aus der dissoziativen Adsorption von  $H_2O$  am Anatas, wodurch die Oberflächenhydroxylgruppen Ti–OH entstehen. Die Abweichungen der Bindungen V–O–Ti von etwa 0.1 Å lassen sich durch den Größenunterschied zwischen den Modellen erklären. Der  $V_2O_7H_4Ti_{132}O_{264}$ -Cluster hat viermal mehr Atome als  $V_2O_7H_4Ti_{33}O_{66}$ . Jedoch wird im nächsten Abschnitt gezeigt, daß dieses keinen nennenswerten Einfluß beispielsweise auf die Adsorptionsenergien hat.

Tabelle 8: Strukturdaten (Å) der Clustermodelle für das System  $V_2O_5/TiO_2$

Cluster	Bindungslängen					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
$V_2O_7H_4Ti_{33}O_{66}$	1.583	1.831	1.687	1.792	1.775	1.913
$V_2O_7H_4Ti_{132}O_{264}$	1.588	1.840	1.742	1.705	1.882	1.846

<sup>a</sup> Zur Bezeichnung siehe Abbildung 28

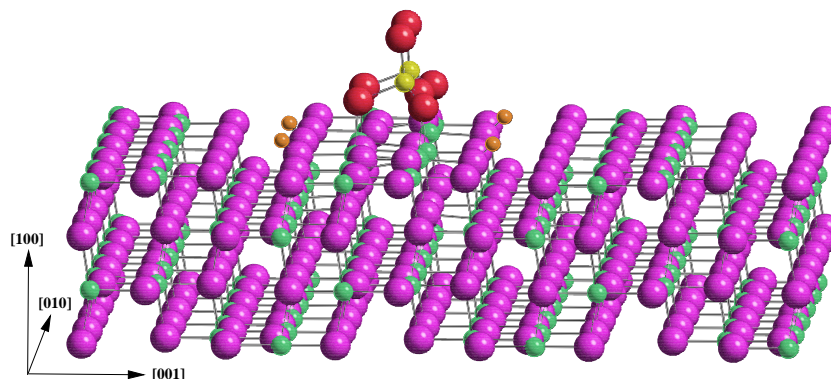


Abbildung 27: V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Einheit auf Ti<sub>132</sub>O<sub>264</sub>; die V-Atome sind gelb, die Ti-Atome grün, die O-Atome des Vanadiumoxids rot und die O-Atome des Anatas violett dargestellt. Die Herkunft der orange dargestellten H-Atome ist im Text erklärt.

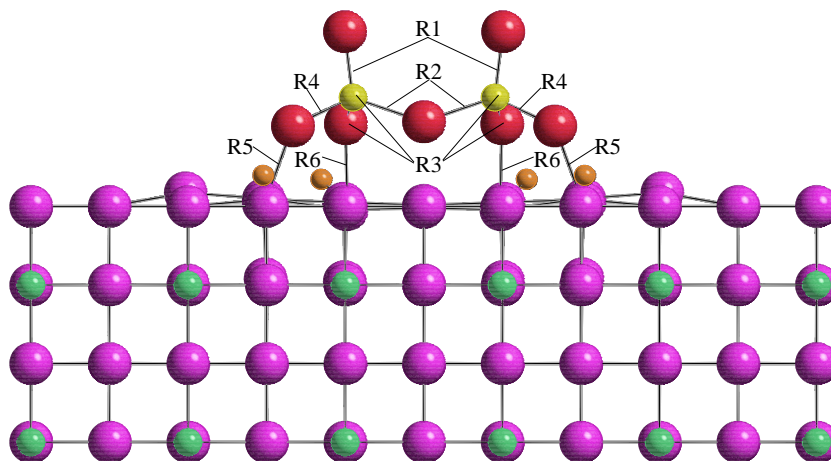


Abbildung 28: V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Einheit auf Ti<sub>132</sub>O<sub>264</sub>; Bezeichnung der Bindungen

## 5.3 Submonolagenadsorption kleiner Moleküle auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

### 5.3.1 Experimentelle und theoretische Untersuchungen

An der SCR-Reaktion sind NH<sub>3</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> beteiligt. Um den molekularen Ablauf dieser Reaktion zu verstehen, muß zunächst das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der betreffenden Moleküle auf dem Katalysatorsystem untersucht werden.

Die Adsorption von Ammoniak auf Vanadiumoxid-Katalysatoren ist mit TPD und

FTIR-Spektroskopie bzw. mit der Kombination beider Methoden untersucht worden [63]. Als weiteres Verfahren wurde auch die „Transient Response Analysis“ angewandt [63,150,204]. Dabei wird ein Reaktand sehr schnell in ein definiertes Reaktionsgemisch gegeben und seine Konzentrationsänderung mit geeigneten Methoden, wie z.B. Isotopenmarkierung, zeitabhängig gemessen [28,62].

Es ist dabei allgemein akzeptiert, daß NH<sub>3</sub> u.a. auf reinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> adsorbiert [63]. Mit IR-Spektroskopie konnten zwei verschiedene stark an die jeweilige Katalysatoroberfläche gebundene Ammoniakspezies nachgewiesen werden [77,81,101,153,170,177,205–207]. Das NH<sub>3</sub>-Molekül ist als Lewis-Base an ein koordinativ nicht abgesättigtes Metallion und an eine Oberflächenhydroxylgruppe mit Brønsted-Säurencharakter gebunden. Desweiteren kann es auch eigene Wasserstoffbrückenbindungen zu Oberflächensauerstoffatomen ausbilden [208]. Jedoch ist dieses Adsorbat so schwach gebunden, daß es in der SCR keine Rolle spielt. Spektroskopisch kann zwischen den an den Lewis-Säure-Zentren Ti, V und im Fall der ternären Katalysatoren W bzw. Mo, gebundenen NH<sub>3</sub>-Molekülen nicht unterschieden werden [63]. Aus <sup>15</sup>N-NMR-Experimenten folgt, daß bei dem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-System die Adsorption bevorzugt an den Lewis-Säurestellen erfolgt [209]. Auf reinem Anatas findet man nur Lewis-Säurenadsorption [81]. Dagegen bilden sich NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen an V-OH-Brønsted-Säuren. Die Vanadyl-Gruppe V=O kann also durch Adsorption von H<sub>2</sub>O von einer Lewis-V-Säure in eine Brønsted-OH-Säure umgewandelt werden.

Nach FTIR-Untersuchungen ist das an den Metallzentren gebundene NH<sub>3</sub>-Molekül thermisch stabiler als die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies [206]. Wasser konkurriert mit Ammoniak um die Adsorption an den Lewis-Säurestellen, wobei es einen Anstieg von Brønsted-Säurestellen verursacht, was sich in einem Anstieg protonierter NH<sub>3</sub>-Spezies äußert [81,101]. Aufgrund seiner größeren Basizität verdrängt aber das NH<sub>3</sub> die H<sub>2</sub>O-Moleküle von den Metallzentren. Aus spektroskopischen Untersuchungen kann nicht auf Spezies wie NH<sub>2</sub>O–V oder V–O–NH–NH–O–V, die z.B. aus Reaktionen des Ammoniaks mit Oberflächenatomen des Katalysators entstehen könnten und von einigen Autoren als Zwischenstufen der SCR vorgeschlagen wurden (siehe Abschnitt 5.4), geschlossen wer-

den, so daß sie in dieser Arbeit auch nicht berücksichtigt sind.

Die Adsorption und Desorption von NH<sub>3</sub> auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> ist desweiteren mit TPD-Experimenten untersucht worden [177](b), [84, 197]. Danach adsorbiert NH<sub>3</sub> stark auf reinem TiO<sub>2</sub> und auf dem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-System, wobei im letzteren Fall auch hier Adsorbatspezies mit unterschiedlichen thermischen Stabilitäten nachgewiesen werden konnten. Srnak et al. [84] bestimmten aus TPD-Spektren eine Adsorptionsenergie von  $-75$  bis  $-109$  kJ mol<sup>-1</sup>, was mit den  $-92$  bis  $-117$  kJ mol<sup>-1</sup> aus TPD-Messungen von Efsthio und Fliatoura [210] gut übereinstimmt. Man kann daraus schließen, daß unter den typischen SCR-Bedingungen ein beträchtlicher Teil des Ammoniaks auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegt. Ähnliche Adsorptionsenergien wurden auch für das System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> erhalten [146, 153, 211, 212]. Etwas größere Energien von  $-100$  bis  $-130$  kJ mol<sup>-1</sup> haben Koebel und Elsener [213] für den ternären Katalysator gemessen.

Mit TRA-Methoden ist die NH<sub>3</sub>-Desorption auf den Katalysatorsystemen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> untersucht worden [149, 150, 204]. Im Modell der Temkin-Desorptionskinetik [62] ergibt sich bei diesen Experimenten eine Aktivierungsenergie für die NH<sub>3</sub>-Desorption von  $75$  bis  $109$  kJ mol<sup>-1</sup> auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [149]. Unter der Voraussetzung, daß zur Adsorption des Ammoniaks keine Aktivierungsenergie notwendig ist, stimmen diese Resultate sehr gut mit den bereits beschriebenen TPD-Messungen überein [84]. Ein Vergleich der NH<sub>3</sub>-Adsorptionsenergien zeigt zudem, daß die Unterschiede für die Systeme V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [84] und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [146, 149, 150, 153, 204, 211, 212] recht gering sind, so daß prinzipielle Betrachtungen zum Adsorptionsverhalten und Reaktionsmechanismus in guter Näherung auch mit dem einfacheren binären System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> erfolgen können.

Das Adsorptionsverhalten des in der SCR mit Ammoniak zu reduzierenden Stickstoffmonoxids ist für viele Katalysatorsysteme untersucht worden. Die Wechselwirkungen des NO mit Metalloxidoberflächen ist sehr komplex und vielfältig. Daher sind die experimentellen Befunde eher uneinheitlich [63, 83, 213, 214]. Zunächst kann NO mit seinem freien Elektronenpaar am N-Atom genau wie NH<sub>3</sub> an Lewis-Säure-Zentren auf der

Oberfläche binden. Dabei entstehen sogenannte Oberflächennitrosyle. Man beobachtet aber auch, daß NO auf oxidischen Materialien beispielsweise zu NO<sub>2</sub>, Nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) oder Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) oxidiert wird. Andererseits wirkt es aber auch oxidierend, wobei dann die reduzierten Spezies NO<sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> entstehen können.

Die Wechselwirkungen von NO mit den Oberflächenatomen auf reinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [17, 80, 215], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [80, 83, 84, 146, 197], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [146, 212, 216] und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [212, 216] sind sehr schwach. Koebel und Elsener [213] haben aus TPD-Experimenten für die NO-Adsorption auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> eine Desorptionsenergie von 20 kJ mol<sup>-1</sup> erhalten. Ramis et al. [80] haben mit FTIRS nachgewiesen, daß NO auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> an Ti-Zentren gebundene Oberflächennitrosyle bildet.

Das N-Atom im NO ist weniger basisch als das des NH<sub>3</sub> und bindet deshalb schwächer an Metallzentren wie Ti. Aus diesem Grund adsorbiert Stickstoffmonoxid nicht an einer Oberfläche, die bereits mit Ammoniak bedeckt ist, weil die NH<sub>3</sub>-Moleküle die Ti-Lewis-Säurestellen blockieren. In einem geringen Ausmaß kann man bei Raumtemperatur an Vanadyl-Zentren eine Oxidation von NO zu Nitrit und/oder Nitrat beobachten, die leicht wieder desorbieren bzw. zerfallen [63]. Auf dem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-System ist adsorbiertes NO<sub>2</sub> nachgewiesen worden [80, 217].

Bei der SCR von NO mit NH<sub>3</sub> entsteht H<sub>2</sub>O. Gleichwohl gibt es nur wenig experimentelle Informationen über das Adsorptionsverhalten von Wasser auf den hier betrachteten Katalysatorsystemen. Neben den bereits erwähnten IR-Untersuchungen [81, 101] haben Srnak und Mitarbeiter TPD-Experimente mit H<sub>2</sub>O auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> durchgeführt [84]. Aus den Spektren errechneten sie unter Annahme, daß die Bindung des Adsorbats an das Substrat ohne Aktivierungsenergie erfolgt, eine Adsorptionsenergie von -59 bis -75 kJ mol<sup>-1</sup>.

### 5.3.2 NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O

Ausgehend von den Informationen aus den im Abschnitt 5.3.1 beschriebenen experimentellen Untersuchungen wird in diesem Abschnitt mit MSINDO die Adsorption der für die SCR relevanten Moleküle NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O untersucht. Als Grundlage für das

Modell des Katalysatorsystems V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> wurden die Cluster V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>33</sub>O<sub>66</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>132</sub>O<sub>264</sub>, die im Abschnitt 5.2.2 beschrieben sind, verwendet. Aufgrund der Erfahrungen aus den theoretischen Untersuchungen der Adsorptionen auf den getrennten Systemen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und TiO<sub>2</sub> (vergleiche Abschnitte 4.2 und 4.3) wurden diese Cluster formal stöchiometrisch mit Wasser abgesättigt. Als Modelle für die Katalysatoroberfläche sind daher V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>33</sub>O<sub>66</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>132</sub>O<sub>264</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>48</sub> verwendet worden. Der größere Cluster ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Rechnungen zu den Adsorptionen auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und TiO<sub>2</sub> in den Abschnitten 4.2 und 4.3 haben gezeigt, daß die Adsorptionsenergie von der Größe der verwendeten Cluster und der Relaxation der Oberflächenatome abhängig ist. Dieses Relaxationskonzept wird in diesem Abschnitt konsequent weiterverfolgt. In die Relaxation der Oberflächenatome sind die V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Einheit, an die die Moleküle adsorbiert sind, sowie die Ti-Atome, die über O-Atome mit der VO<sub>x</sub>-Spezies verbunden sind, ihre nächsten Nachbarn auf Anatas (100), und die vier H-Atome (Abschnitt 5.2.2) einbezogen (siehe Abbildung 30). Die Rechnungen zu den Adsorptionen erfolgten sowohl am kleinen Modell V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>33</sub>O<sub>66</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub> als auch auf dem großen Cluster V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>132</sub>O<sub>264</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>48</sub>, um die Konvergenz der Adsorptionsenergie mit der Clustergröße zu testen. In Tabelle 9 sind die Energien für die Einzeladsorptionen der Moleküle NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O aufgeführt.

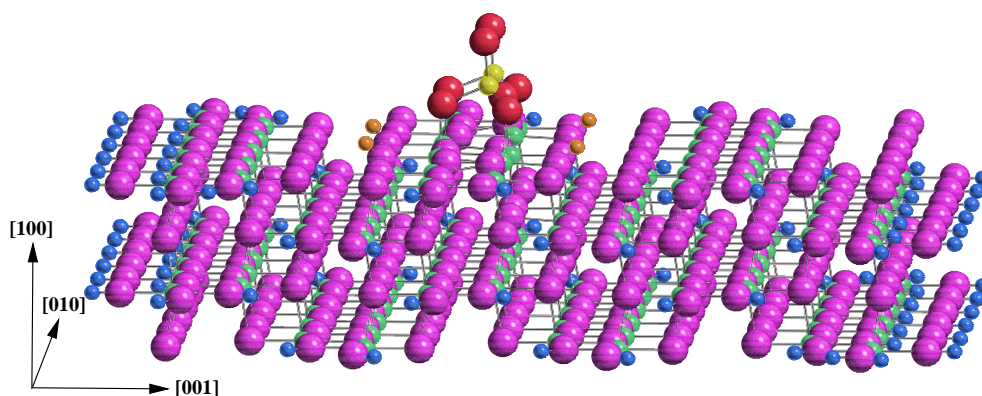


Abbildung 29: V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>132</sub>O<sub>264</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>48</sub>-Cluster als Modell für das Katalysatorsystem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

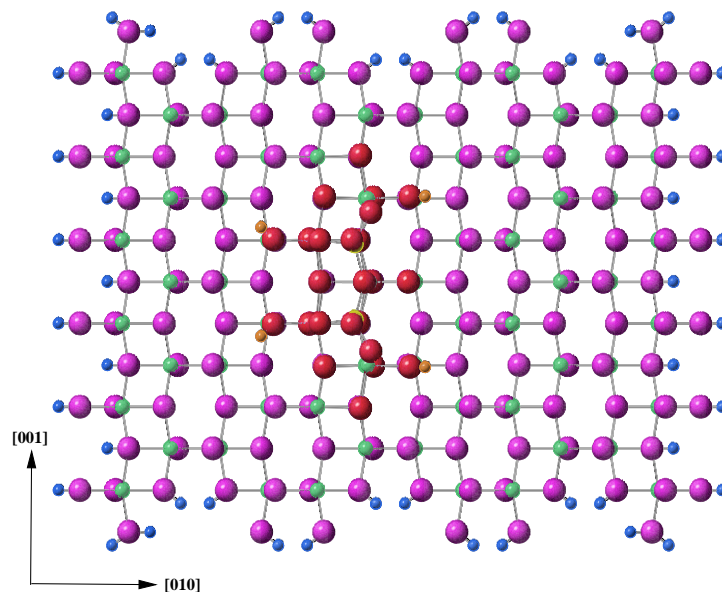


Abbildung 30: Relaxationsbereich auf dem  $V_2O_7H_4Ti_{132}O_{264}(H_2O)_{48}$ -Cluster: Neben der  $V_2O_7$ -Einheit und den vier orange dargestellten H-Atomen werden die über O-Atome mit der  $VO_x$ -Spezies verbundenen Ti-Atome und deren nächste Nachbarn, die rot gefärbten O-Atome auf der Anatas-Oberfläche, relaxiert.

Tabelle 9: Adsorptionsenergien ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) der Moleküle NO,  $NH_3$  und  $H_2O$  auf  $V_2O_7H_4Ti_{33}O_{66}(H_2O)_{17}$  und  $V_2O_7H_4Ti_{132}O_{264}(H_2O)_{48}$

Cluster	Adsorptionsenergien		
	NO	$NH_3$	$H_2O$
$V_2O_7H_4Ti_{33}O_{66}(H_2O)_{17}$	-36	-128	-58
$V_2O_7H_4Ti_{132}O_{264}(H_2O)_{48}$	-28	-117	-48
Experiment	-20 <sup>a</sup>	-100 bis -130 <sup>a</sup> -92 bis -117 <sup>b</sup> -75 bis -109 <sup>c</sup> -75 bis -109 <sup>d</sup>	-59 bis -75 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ref. [213], <sup>b</sup> Ref. [210], <sup>c</sup> Ref. [84], <sup>d</sup> Ref. [149]

Die Energien in Tabelle 9 für Adsorptionen auf  $V_2O_7H_4Ti_{33}O_{66}(H_2O)_{17}$  und  $V_2O_7H_4Ti_{132}O_{264}(H_2O)_{48}$  werden sich bei Verwendung noch größerer Cluster kaum mehr ändern. Die Ergebnisse für die  $NH_3$ - und die  $H_2O$ -Adsorption stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Sie spiegeln die richtige Reihenfolgen der bei FTIR-Experimenten beobachteten Affinitäten von Ammoniak und Wasser zu Lewis-Säure-Zentren der Katalysatoroberfläche wider [81, 101]. Für NO ergibt die MSINDO-Rechnung eine Adsorptionsenergie von  $-36$  bzw.  $-28$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . Dieses ist in zumindest semiquantitativer Übereinstimmung mit den  $-20$   $\text{kJ mol}^{-1}$  aus den experimentellen Untersuchungen von Koebel und Elsener [213]. Weiterhin folgt aus den MSINDO-Rechnungen in Einklang mit den Experimenten [63, 65, 77, 211], daß NO deutlich schwächer an die Katalysatoroberfläche bindet, als  $NH_3$ .

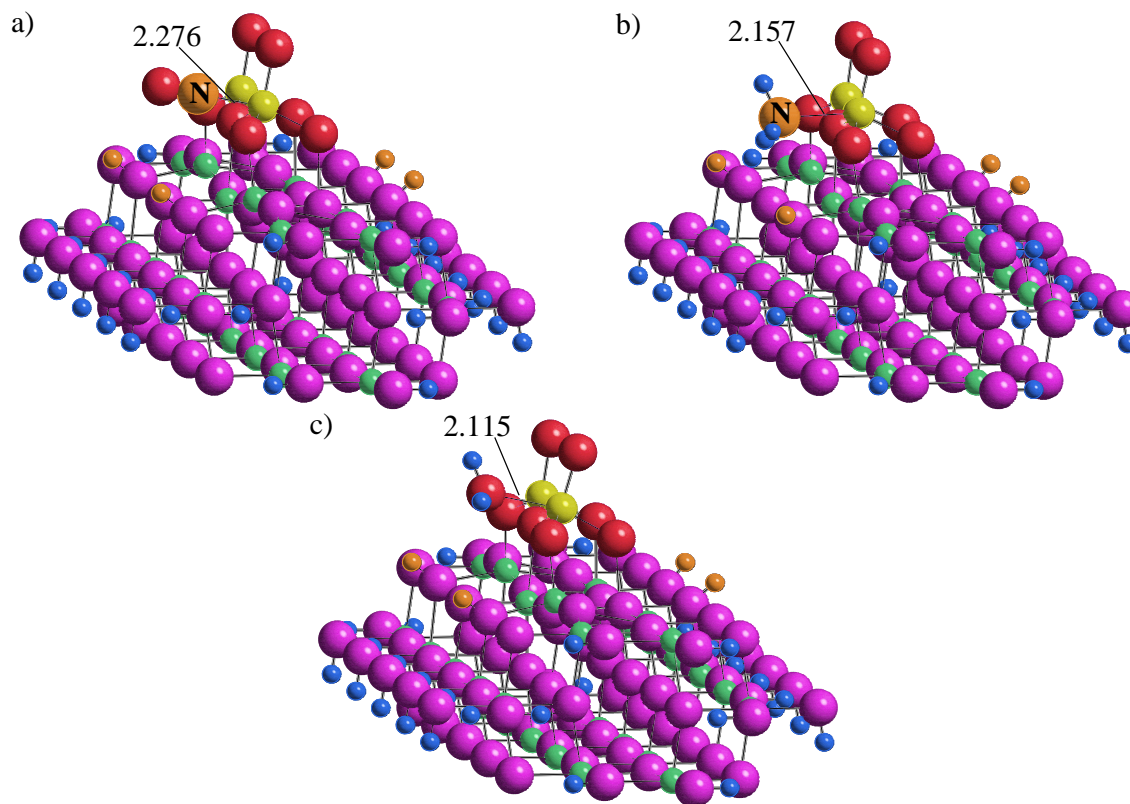


Abbildung 31: Adsorbatstrukturen von a) NO, b)  $NH_3$  und c)  $H_2O$  auf  $V_2O_7H_4Ti_{33}O_{66}(H_2O)_{17}$ ; die optimierten Bindungslängen sind Å angegeben. Die N-Atome von NO und  $NH_3$  sind orange dargestellt.



Aus experimentellen Untersuchungen geht hervor, daß die Ti-Zentren des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysators NH<sub>3</sub> stärker als die V-Zentren binden und als Ammoniak-Reservoir dienen [63, 65] (siehe Abschnitt 5.4.1). Vergleicht man die Adsorptionsenergien von NH<sub>3</sub> auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> in Tabelle 9 mit denen der NH<sub>3</sub>-Adsorption auf Anatas (100) in Tabelle 7 (−153 bis −159 kJ mol<sup>−1</sup>), so geben auch hier die MSINDO-Rechnungen die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen richtig wieder. Abbildung 31 zeigt die Adsorbatstrukturen auf dem kleineren Modell V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>33</sub>O<sub>66</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>.

## 5.4 Reaktionsmechanismus

### 5.4.1 Experimentelle und theoretische Untersuchungen

Heterogene Katalysen können nach zwei allgemeinen Mechanismen ablaufen [30]. Nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus adsorbieren die Reaktanden aus der fluiden Phase (Gas oder Flüssigkeit) auf der Katalysatoroberfläche, reagieren dort zum Produkt, welches in einem letzten Schritt desorbiert (Abbildung 32).

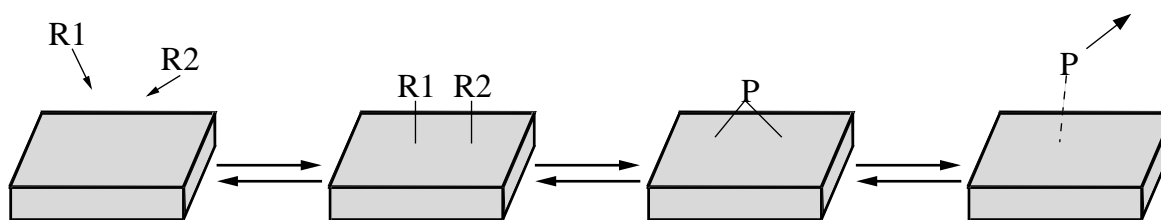


Abbildung 32: Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß zunächst nur ein Reaktionspartner auf dem Katalysator adsorbiert und gegebenenfalls aktiviert wird, der andere Reaktand bildet aus der fluiden Phase heraus mit diesem einen Adsorptionkomplex, aus dem dann das Reaktionsprodukt entsteht, welches schließlich desorbiert. Man spricht dann vom Eley-Rideal-Mechanismus (Abbildung 33).

Es existiert eine Reihe von Arbeiten, in denen die Kinetik der SCR-Reaktion meistens unter realen Bedingungen untersucht wurde [63, 210–213, 216].

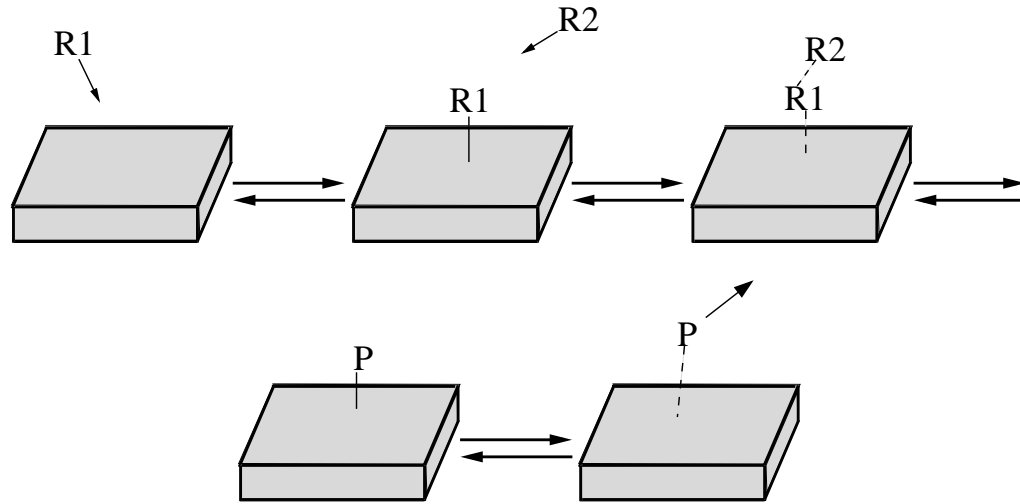


Abbildung 33: Eley-Rideal-Mechanismus

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{NO}}$  des NO-Umsatzes kann zunächst von den Konzentrationen  $C_{\text{NO}}$ ,  $C_{\text{NH}_3}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $C_{\text{O}_2}$  der an der SCR beteiligten Moleküle abhängen.

$$r_{\text{NO}} = k C_{\text{NO}}^a C_{\text{NH}_3}^b C_{\text{H}_2\text{O}}^c C_{\text{O}_2}^d \quad (5.9)$$

Bei Reaktionen mit Katalysatoren auf  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Basis gibt es zum einen Arbeiten, nach denen  $r_{\text{NO}}$  bezüglich  $C_{\text{NO}}$  erster Ordnung ( $a = 1$ ) ist [168](a), [130, 131, 181, 212, 213, 218]. Jedoch gibt es auch andere Untersuchungen, die eine Reaktionsordnung  $< 1$  als Ergebnis bekommen [219–222]. Mit steigender Temperatur wurde bei einigen Experimenten ein Anstieg von  $a$  beobachtet [213, 220–222].

Bei einem Überschuß von  $\text{O}_2$  und Abwesenheit von Wasser und auch bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalten  $> 5\%$  ist die  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ - und  $C_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit von  $r_{\text{NO}}$  vernachlässigbar. Unter diesen Bedingungen und einem Stoffmengenverhältnis  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO} \geq 1$  vereinfacht sich (5.9) im Fall von  $\text{V}_2\text{O}_5$  [130, 131] bzw.  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  [218] zu

$$r_{\text{NO}} = k C_{\text{NO}}^a \quad (5.10)$$

Danach hat  $C_{\text{NH}_3}$  ebenfalls keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des NO-Umsatzes. Dieses wird auch bei anderen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -haltigen Katalysatoren beobachtet [223–225].

Unter realen SCR-Bedingungen liegt O<sub>2</sub> in einem großen Überschuß vor, so daß C<sub>O<sub>2</sub></sub> vernachlässigt werden kann. Die Experimentatoren sind sich weitgehend darüber einig, daß Sauerstoff eine Rolle bei der Reoxidation des Katalysators eine Rolle spielt [63]. Diese findet nach einem Mars-van Krevelen-Mechanismus [62] statt. Der Sauerstoff reagiert hiernach nicht direkt mit NO oder NH<sub>3</sub>. Im Fall des Katalysatorsystems V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> wird angenommen, daß die Reoxidation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der SCR ist [151, 164].

Wasser ist ein Reaktionsprodukt der SCR. Es bindet an die Katalysatoroberfläche und verändert dabei die Struktur der aktiven Zentren [170–174, 177]. H<sub>2</sub>O inhibiert einerseits die SCR-Reaktion [219–222, 226, 227], verbessert aber andererseits die Selektivität von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, d.h. reduziert die N<sub>2</sub>O-Bildung [222, 226, 227].

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen, die zum Teil bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, werden in unterschiedlicher Weise interpretiert. Die Mehrheit der Experimentatoren erklärt das aus den kinetischen Daten empirisch erhaltene Geschwindigkeitsgesetz (5.10) im Fall von VO<sub>x</sub>-haltigen Katalysatoren mit einer Reaktion zwischen dem stark adsorbierten NH<sub>3</sub> und einem aus der Gasphase oder von einem schwach adsorbierten Zustand aus angreifenden NO [65, 125, 130, 134, 211, 212, 216, 228]. Dieses entspricht einem Mechanismus vom Eley-Rideal-Typ (Abbildung 33). Andererseits nehmen einige Autoren an, daß sowohl NO als auch NH<sub>3</sub> auf dem Katalysator adsorbiert sind, und auf der Oberfläche miteinander reagieren [213, 215, 229, 230]. Insbesondere das Auftreten von Reaktionsordnungen < 1 und gemessene Adsorptionsenergien für NO wurden mit einer Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (Abbildung 32) interpretiert. Die verminderte Reaktionsordnung bezüglich NO kann aber ihre Ursache u.a. auch in einer Aktivierung des adsorbierten NH<sub>3</sub> haben [228].

Vorgeschlagene Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen unterliegen nach Busca et al. [63] bestimmten Randbedingungen, um als Möglichkeit für den Reaktionsablauf in Betracht zu kommen:

1. Es muß ein geschlossener katalytischer Zyklus mit der richtigen Stöchiometrie

gegeben sein, d.h. die Stöchiometrie der einzelnen Schritte müssen zusammengekommen die Gesamtstöchiometrie der Reaktion ergeben.

2. Die chemischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe, Reaktionsprodukte und Zwischenstufen müssen berücksichtigt sein.
3. Aus dem zweiten Punkt folgt unmittelbar, daß alle im vorgeschlagenen Mechanismus auftretenden Spezies bezüglich ihrer chemischen Natur, Bindungen und Ladungen klar und eindeutig charakterisierbar sein müssen.

Ein unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen aufgestellter Reaktionsmechanismus gewinnt bei experimentellem Nachweis seiner Zwischenstufen und Übergangszustände an Plausibilität.

Im folgenden werden einige Reaktionsabläufe der SCR, die auf Grundlage experimenteller Untersuchungen von verschiedenen Autoren aufgestellt wurden, vorgestellt und miteinander verglichen. Sie bilden die Basis für den in dieser Arbeit entwickelten und mit MSINDO durchgerechneten Reaktionsmechanismus.

Bereits zu Beginn der achtziger Jahre haben Takagi et al. [129] und Inomata et al. [130] Reaktionsabläufe der SCR vorgeschlagen. Allerdings bezogen sich diese Arbeitsgruppen nur auf reines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Katalysator, der eine geringere SCR-Aktivität aufweist [63]. Janssen et al. [134] untersuchten die Reaktion verschiedener VO<sub>x</sub>-haltiger Katalysatoren. Die entscheidende Zwischenstufe ist danach eine V–ONH<sub>2</sub>-Spezies, die durch Adsorption von NH<sub>3</sub> an Polyvanadaten entsteht. Diese Zwischenstufe wird auch in anderen Arbeiten eine Schlüsselstellung in der SCR-Reaktion, aber auch bei der NH<sub>3</sub>-Oxidation zugeschrieben [136, 140, 231, 232]. Die V–ONH<sub>2</sub>-Spezies läßt sich formal als Dissoziationsprodukt der sehr schwachen Säure Hydroxylamin NH<sub>2</sub>OH auffassen [47]. Es ist jedoch ziemlich unwahrscheinlich, daß NH<sub>2</sub>OH bzw. seine dissoziierte Form durch Oxidation von Ammoniak mit O<sub>2</sub> oder Übergangsmetallkationen entsteht [63]. Tatsächlich konnten spektroskopische Untersuchungen von NH<sub>3</sub>-Adsorptionen und Oxidationen auf keiner Festkörperoberfläche hydroxylaminartige Spezies nachweisen [233]. Außerdem kann aus IR-Experimenten an NH<sub>2</sub>OH auf SCR-aktiven Katalysatoren recht

sicher ausgeschlossen werden, daß diese Verbindung in der SCR-Reaktion eine Rolle spielt [63, 234].

Ozkan et al. [136] benutzen in ihrem Reaktionsmechanismus eine Zwischenstufe der Art V–ONH<sub>3</sub>. Diese Spezies wird auch von Efstathiou und Verikios [232] verwendet. Beide Gruppen sagen aber nichts über die chemische Natur und Struktur aus. Sollte es sich um ein über Wasserstoffbrückenbindungen an das Vanadylsauerstoffatom gebundenes NH<sub>3</sub>-Molekül handeln, widerspricht dies der Beobachtung, daß diese Art der NH<sub>3</sub>-Adsorption auf den VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren keine Rolle spielt [208]. Weiterhin ist es denkbar, daß es sich bei der V–ONH<sub>3</sub>-Spezies um ein Derivat des Hydroxylamin-Tautomers NH<sub>3</sub>O handelt. Allerdings liegt das Tautomerengleichgewicht fast ausschließlich auf der Seite des NH<sub>2</sub>OH [47], was dann gegen die Zwischenstufe spricht. Desweiteren ist bereits der erste Schritt im Mechanismus von Ozkan et al., bei dem es sich um eine Adsorption von NH<sub>3</sub> am Vanadylsauerstoff handelt, nach FTIR-Untersuchungen eher unwahrscheinlich [208]. Darüberhinaus ist der vorgeschlagene Reaktionsweg kein geschlossener katalytischer Zyklus.

Ramis et al. [80] publizierten einen Reaktionsmechanismus, dessen Teilschritte zusammengenommen die Gesamtstöchiometrie der SCR-Reaktion ergeben. Danach wird zunächst Ammoniak adsorbiert und durch Umwandlung in eine NH<sub>2</sub>-Spezies unter Reduktion des Katalysators aktiviert. Aus der Gasphase greift ein NO die NH<sub>2</sub>-Spezies an, wobei sich dann eine Nitrosamid-Zwischenstufe bildet, die dann schließlich in H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> zerfällt. Der reduzierte Katalysator wird dann in einem letzten Schritt durch O<sub>2</sub> aus der Gasphase reoxidiert und steht damit wieder für einen nächsten Katalysezyklus zur Verfügung. Der entscheidende Schritt ist die Reaktion zwischen den radikalischen Oberflächenamidspezies M<sup>(n-1)+</sup>–NH<sub>2</sub> und NO. Die dabei entstehende Nitrosamid-Zwischenstufe ist aus massenspektrometrischen Untersuchungen als Produkt der SCR schon lange bekannt [235]. Darüberhinaus beobachtet man in IR-Spektren bei Koadsorptionen von NH<sub>3</sub> und NO auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Banden, die sich einer Nitrosamid-Spezies zuordnen lassen [63, 80]. Eine Amid-Spezies als aktivierte Form von NH<sub>3</sub> im Reaktionsverlauf der SCR ist auch von Went et al. [177] vorge-

schlagten worden. Allerdings gehen diese Autoren von einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus aus.

Topsøe et al. [78, 79, 228] entwickelten basierend auf FTIR-Experimenten einen Mechanismus, nach dem zuerst NH<sub>3</sub> an Oberflächen-Brønsted-Säuren V<sup>5+</sup>-OH adsorbiert. Dann erfolgt eine Übertragung eines H-Atoms vom NH<sub>3</sub>-Molekül auf eine benachbarte Vanadyl-Gruppe V<sup>5+</sup>=O. Dadurch entsteht ein reduziertes Brønsted-Säure-Zentrum V<sup>4+</sup>-OH. Das auf diese Weise aktivierte NH<sub>3</sub> reagiert mit NO aus der Gasphase zu einer Zwischenstufe V-ONH<sub>3</sub>-V<sup>4+</sup>-OH, die in H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> zerfällt. Schließlich werden die reduzierten Zentren mit O<sub>2</sub> aus der Gasphase wieder regeneriert.

Die prinzipiellen Reaktionsabläufe von Ramis und Topsøe sind ähnlich. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Art des aktiven Zentrums auf dem Katalysator. Ramis et al. gehen von einer Adsorption des NH<sub>3</sub> an einem Lewis-Säure-Zentrum aus, während bei Topsøe der Reaktionsverlauf mit einer NH<sub>3</sub>-Adsorption an einer Oberflächen-Brønsted-Säure V<sup>5+</sup>-OH eingeleitet wird.

Der Mechanismus von Ramis et al. erscheint plausibler. Zum einen beobachtet man im IR-Spektrum, daß die Schwingungsbande des molekular adsorbierten NH<sub>3</sub> auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [80] bzw. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [153, 154] in Anwesenheit von NO beim Aufheizen schneller verschwindet als die der protonierten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies. Gleichzeitig ist im Spektrum die Bildung von Wasser zu beobachten. Bei Abwesenheit von NO ist es umgekehrt. Dann ist das molekular adsorbierte NH<sub>3</sub> thermisch stabiler als NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Zum anderen erscheint das radikalische NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation als Zwischenstufe im Reaktionsablauf von Topsøe et al. [78, 79, 228] auf Grund seiner Reaktivität nicht sehr wahrscheinlich [63]. Dieses wird durch die sehr hohe Ionisierungsenergie des NH<sub>3</sub> von 10.2 eV untermauert [236]. Einen weiteren Hinweis auf den Reaktionsablauf der SCR können Experimente mit radioaktiven Isotopen markierten Ausgangsstoffen liefern. Sie erlauben die Zuordnung von Atomen in den Reaktionsprodukten zu den Ausgangsstoffen [62]. Solche Untersuchungen mit <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>, <sup>15</sup>NO und <sup>18</sup>O<sub>2</sub> sind unter statischen und dynamischen Bedingungen mit Reaktionsgemischen aus NH<sub>3</sub> und NO über reinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> von verschiedenen Gruppen durchgeführt worden [134–136, 231]. Bei typischen SCR-

Reaktionsbedingungen, unter denen der NO-Umsatz nach (5.1) abläuft, zeigt sich bei selektiver Markierung von NH<sub>3</sub> und NO mit <sup>15</sup>N-Isotopen, daß ein N-Atom im Reaktionsprodukt N<sub>2</sub> vom Ammoniak und das andere vom NO kommt. Damit sind alle Vorschläge zum Reaktionsablauf der SCR, nach denen der Stickstoff im N<sub>2</sub> nur von einem Ausgangsstoff kommt, ausgeschlossen. In dieser Hinsicht stehen beide Mechanismen von Ramis et al. und Topsøe et al. mit den experimentellen Beobachtungen im Einklang.

Während weitgehend Einigkeit darüber besteht, daß die SCR nach einem Eley-Rideal-Mechanismus zwischen einem an V-Zentren stark adsorbierten Ammoniak und NO aus der Gasphase stattfindet, ist die Natur der katalytisch aktiven Zentren und der aktivierten NH<sub>3</sub>-Spezies ungeklärt. Für ein an Brønsted-Säure-Zentren aktiviertes NH<sub>3</sub>, sei es als NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oder NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, sprechen die folgenden experimentellen Befunde:

1. Bei der NH<sub>3</sub>-Adsorption auf reinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konnten nur NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen nachgewiesen werden [129–131].
2. Wasser beschleunigt die Reaktion [237].
3. Sulfatisiertes TiO<sub>2</sub> und das Zeolith H-ZSM5 weisen starke Brønsted-Säure-Zentren auf und katalysieren die SCR [165, 238].
4. Zusätze wie WO<sub>3</sub> [239] oder Sulfate [125], [168](b) verstärken die Brønsted-Azidität von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>. Gleichzeitig nimmt auch die katalytische Aktivität zu.
5. In IR-Spektren von Ammoniak auf VO<sub>x</sub>-haltigen Katalysatoren zeigen sich Banden, die sich NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies zuordnen lassen [78, 79]. Darüberhinaus korreliert die SCR-Aktivität, d.h. der NO-Umsatz mit dem Brønsted-Säure-Zentren NH<sub>3</sub>-Gehalt [79, 207].

Jedoch gibt es experimentelle Untersuchungen, die zu gegensätzlichen Ergebnissen führen:

1. Ramis et al. [77, 80] haben in FTIR-Messungen gezeigt, daß die V-Zentren auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Lewis-Säuren sind.

2. Wasser inhibiert die SCR-Reaktion durch Bindung an Lewis-Säure-Zentren, die dann für eine NH<sub>3</sub>-Adsorption nicht unmittelbar zur Verfügung stehen [218–222, 224, 225].
3. Die Sulfatisierung und WO<sub>3</sub>-Zusätze erhöhen ebenfalls die Lewis-Säureazidität des Katalysatorsystems V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [128, 153].
4. Nach den IR-Experimenten von Ramis et al. [80, 154, 208] reagiert das NO mit an Lewis-Säure-Zentren gebundenem NH<sub>3</sub>.

Der Widerspruch der IR-Messungen von Topsøe et al. [78, 79] und Ramis et al. [77, 80, 154, 208] läßt sich damit erklären, daß erstere den für die koordinative Bindung des NH<sub>3</sub> an die Lewis-Säure-Zentren wichtigen Spektralbereich  $< 1300 \text{ cm}^{-1}$  nicht untersucht haben [63]. Zumindest bei niedrigen Temperaturen zeigt sich vielmehr, daß Metalloxide keine Brønsted-Azidität aufweisen müssen, um SCR-aktive Katalysatoren zu sein [240, 241].

Lietti et al. [146, 153, 155, 164, 197, 242] untersuchten den Einfluß der VO<sub>x</sub>- und WO<sub>3</sub>-Beladung auf die Reaktivität von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatorsystemen. Die SCR-Aktivität steigt danach entweder mit zunehmendem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- oder WO<sub>3</sub>-Gehalt deutlich an. Der Reaktivitätszuwachs mit größer werdendem V-Anteil läßt sich auf die Bildung polymerer Metavanadat-Spezies zurückführen, was auch bei Laser-Raman- und FTIR-Experimenten von Went et al. [177](c) gefunden wurde. Diese Metavanadate sind durch ihre besseren Redox-Eigenschaften reaktiver als die isolierten Vanadyl-Gruppen VO<sub>4</sub> [145], [177](c).

Sowohl für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [150, 151, 197] als auch für die ternären Systeme V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [150, 211, 212, 216] und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [216] sind Aktivierungsenergien der SCR aus experimentell bestimmten kinetischen Daten berechnet worden. Im Fall des einfacheren Systems V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> liegen sie bei 46 bis 54 kJ mol<sup>-1</sup> [197] bzw. 59 bis 63 kJ mol<sup>-1</sup> [150, 151]. Die Aktivierungsenergien für die Reaktion auf den ternären Katalysatoren weichen hiervon mit 59 bis 79 kJ mol<sup>-1</sup> [211, 212, 216] bzw. 67 kJ mol<sup>-1</sup> [150] nicht sehr stark ab, so daß auch diesbezüglich das binäre System als realistisches Ka-



talysatormodell betrachtet werden kann.

Neben den experimentellen Untersuchungen des Mechanismus der SCR-Reaktion gibt es einige theoretische Arbeiten [86, 243–245]. Gilardoni et al. [86, 243] untersuchten den Reaktionsablauf der SCR auf Vanadiumoxid mit dem Programmpaket deMon [246], welches auf dem DFT-Formalismus basiert, unter Verwendung verschiedener Dichtefunktionale. Als Modell für den V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysator benutzten sie einen V<sub>2</sub>O<sub>9</sub>H<sub>7</sub>-Cluster. Der erste Schritt besteht in der Adsorption von NH<sub>3</sub> an einer Brønsted-Säure V–OH, die aus einer Vanadyl-Gruppe V=O entstanden ist. Die resultierende NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Spezies reagiert dann mit einem NO-Molekül aus der Gasphase zu einem Nitrosamin NH<sub>2</sub>NO und zwei Oberflächen-V–OH-Gruppen. Das NH<sub>2</sub>NO desorbiert und zerfällt in der Gasphase in die SCR-Reaktionsprodukte N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Nach den Autoren erfolgt dieser Zerfall über fünf Zwischenstufen und vier Übergangszustände. Die höchste Barriere liegt abhängig vom verwendeten Funktional bei 113 bis 146 kJ mol<sup>-1</sup>, was somit bis zu 100 kJ mol<sup>-1</sup> über den experimentell bestimmten Aktivierungsenergien liegt. Hiernach findet die eigentliche SCR-Reaktion nicht auf dem Katalysator sondern in der Gasphase statt, was zu den experimentellen Erfahrungen [63] und anderen theoretischen Studien [244, 245] im Widerspruch steht. Weiterhin betrachteten Gilardoni et al. [86, 243] nicht die Reoxidation des Katalysators, so daß hier kein für eine Katalyse notwendiger geschlossener Reaktionszyklus vorliegt.

Anstrom et al. [244, 245] untersuchten den Reaktionsmechanismus auf Vanadiumoxid-Katalysatoren. Dazu führten sie Cluster-Rechnungen unter Verwendung des Jaguar Software Programmpakets [247] auf DFT-Niveau durch. Als Modell für die Katalysatoroberfläche benutzten die Autoren einen V<sub>4</sub>O<sub>16</sub>H<sub>12</sub>-Cluster als Ausschnitt aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001). Wie bei Gilardoni et al. [86, 243] wird auch hier die Reaktion mit der Adsorption von NH<sub>3</sub> an einer V–OH-Brønsted-Säure unter Bildung von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> begonnen. Das Adsorbat wird von NO aus der Gasphase angegriffen, wobei eine NH<sub>3</sub>NHO-Spezies entsteht, die unter Abgabe eines H-Atoms an eine benachbarte V=O-Gruppe in ein Nitrosamin umgewandelt wird. Das NH<sub>2</sub>NO zerfällt über mehrere Zwischenstufen auf der Oberfläche in N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in dieser

Reaktionsfolge die Umwandlung des adsorbierten NH<sub>3</sub>NHO in das NH<sub>2</sub>NO. Hierfür berechneten die Autoren eine Energiebarriere von 19 kJ mol<sup>-1</sup>, was 27 bis 44 kJ mol<sup>-1</sup> unter den experimentell bestimmten Werten für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren liegt. Anstrom et al. folgen mit ihrem theoretischen Reaktionsmodell den experimentellen Untersuchungen von Topsøe et al. [78, 79].

#### 5.4.2 Modellierung der SCR mit MSINDO

Auf Grundlage der in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten experimentellen und theoretischen Studien des Reaktionsmechanismus der SCR ist in dieser Arbeit ein Reaktionsablauf entwickelt und mit der semiempirischen Methode MSINDO untersucht worden. Dabei handelt es sich hier um die erste theoretische Arbeit, in der ein geschlossener Katalyzyklus mit einem Modell für den V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysator betrachtet wird.

Die Reaktionszwischenstufen sind Minima und die Übergangszustände Sattelpunkte erster Ordnung auf der Energiehyperfläche. Da einerseits die Optimierungen der Zwischenstufen und insbesondere der Übergangszustände sehr rechenintensiv sind und andererseits die Adsorptionsuntersuchungen sowohl an den getrennten Systemen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und TiO<sub>2</sub> (Abschnitte 4.2.2 und 4.3.2) als auch an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (Abschnitt 5.2.2) gezeigt haben, daß die Wechselwirkungen bereits bei den kleinsten Modellen in der niedrigsten Relaxationsstufe konvergiert sind, wurde hier der V<sub>33</sub>O<sub>66</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Cluster mit Relaxation der Reaktanden, der V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Einheit und der mit ihr über O-Atome verbundenen Ti-Atome sowie deren direkt benachbarten O-Atome der Anatas-Unterlage verwendet. Die Optimierung der etwa 40 in die Relaxation einbezogenen Atome für die Reaktionszwischenstufen erfolgte in kartesischen Koordinaten nach dem Newton-Raphson-Verfahren mit einer BFGS-Näherung der Hesse-Matrix (Abschnitt 2.4).

Abbildung 34 zeigt schematisch die Reaktionszwischenstufen (1) bis (13), Abbildung 35 die Stufen (14) bis (24). Deren Energien  $E_{\text{rel}}^{(\mathbf{Z})}$  sind im folgenden relativ zu den Gesamtenergien der Ausgangsstoffe der SCR-Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis und des Clusters angegeben. Die Reaktion startet mit einer Adsorption eines NH<sub>3</sub>-Moleküls an einem V-Atom als Lewis-Säure-Zentrum (1), wie von Ramis et al. [80] auf Grund-

lage experimenteller Untersuchungen vorgeschlagen wurde. Hierbei wird eine Energie von  $E_{\text{rel}}^{(1)} = -128 \text{ kJ mol}^{-1}$  frei.

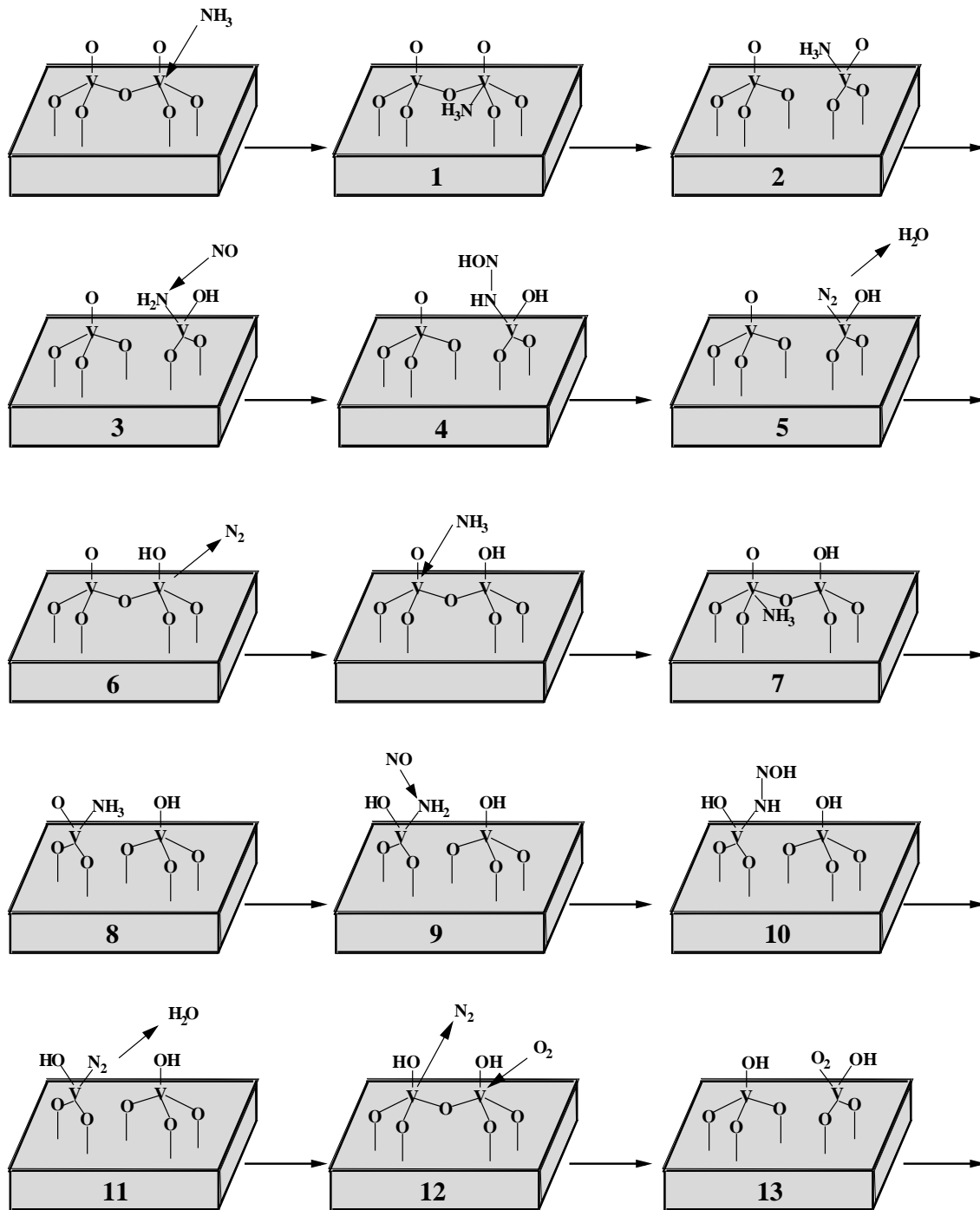


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs: Zwischenstufen (1) bis (13)

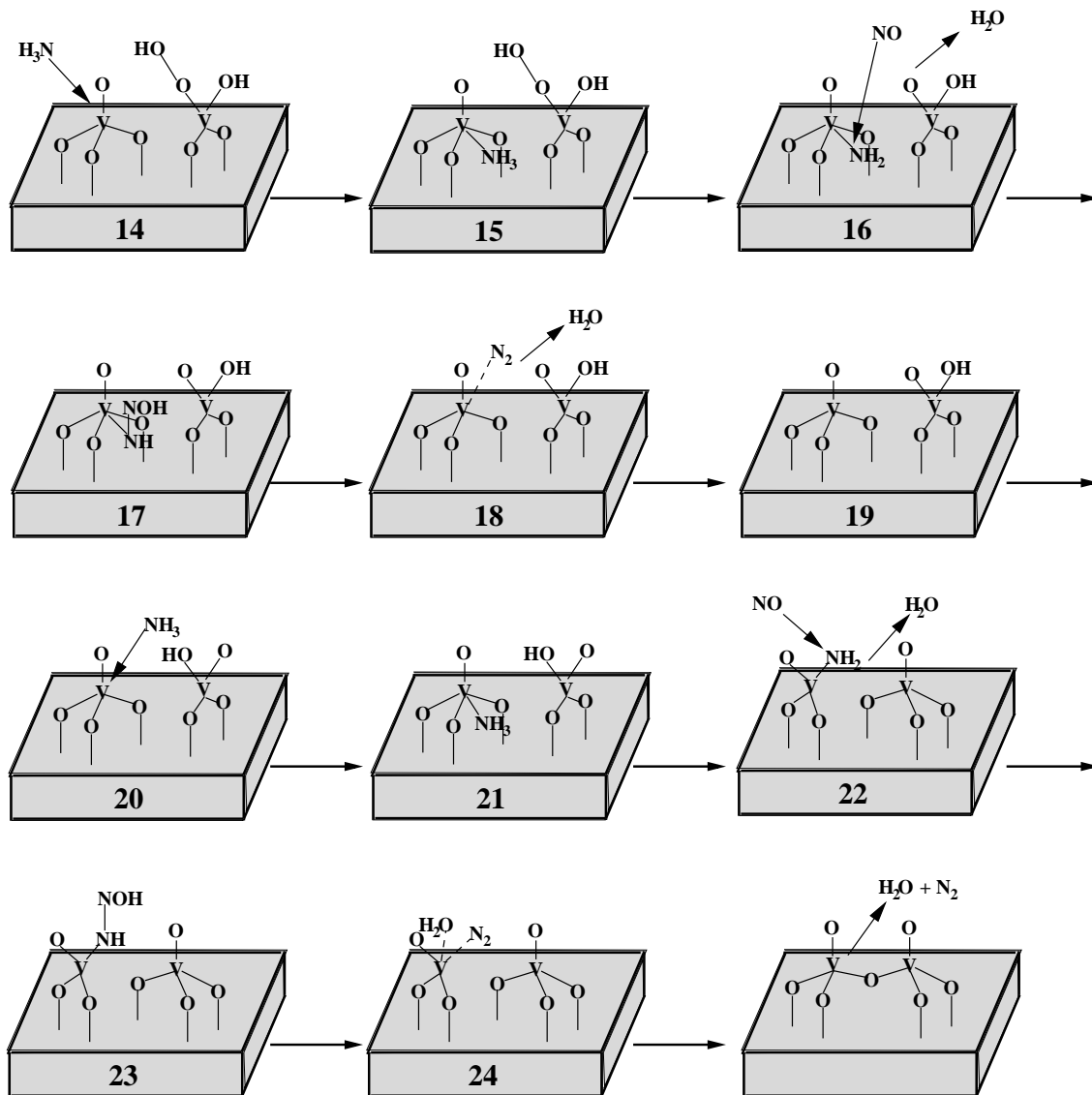
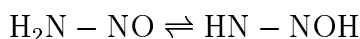


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs: Zwischenstufen (14) bis (24)

Danach ordnet sich das aktive Katalysatorzentrum so um, daß eine isolierte VO<sub>4</sub>-Einheit entsteht und die Adsorptionsstelle tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und dem Adsorbat umgeben ist (2). Dieser Vorgang führt zu einer Energie von  $E_{\text{rel}}^{(2)} = -172$  kJ mol<sup>-1</sup>. Durch diesen Schritt wird die Koordinationszahl des kleinen hochgeladenen V<sup>5+</sup> verringert, wodurch sich die Stabilisierung erklären läßt. Das N-Atom im adsorbierten Ammoniak hat gegenüber dem freien NH<sub>3</sub>-Molekül eine verringerte Elektrodichte, was seine Brønsted-Azidität erhöht. Dadurch ist es vorstellbar, daß es einen

Wasserstoff auf den benachbarten Vanadylsauerstoff überträgt. Dabei ändert sich nicht die Oxidationsstufe des Vanadiums. Die Relativenergie dieser Zwischenstufe (**3**) beträgt  $E_{\text{rel}}^{(3)} = -126 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wie bereits in Abschnitt 5.4.1 ausgeführt, findet man in FTIR-Spektren Banden, die auf die Existenz einer NH<sub>2</sub>-Spezies hindeuten [63]. Die Zwischenstufe (**4**) entsteht durch Reaktion der V–NH<sub>2</sub>-Gruppe mit einem NO-Molekül aus der Gasphase. Dieses entspricht den experimentellen Ergebnissen von Ramis et al. [80], wie sie in Abschnitt 5.4.1 dargestellt worden sind. Die Zwischenstufe (**4**) V–NH–NOH entspricht einem tautomerisierten Nitrosamin NH<sub>2</sub>NO [47]:



In FTIR-Spektren hat man Banden gefunden, die sich nitrosaminähnlichen Spezies zuordnen lassen [63, 80]. Die Energie hierfür berechnet sich zu  $E_{\text{rel}}^{(4)} = -217 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Durch Übertragung eines H-Atoms vom am Vanadium gebundenen Stickstoffatom im V–NH–NOH auf die OH-Gruppe entsteht unter beträchtlichem Energiegewinn ( $E_{\text{rel}}^{(5)} = -383 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>, die dann unter Rückbildung der V–O–V-Brücke desorbieren ( $E_{\text{rel}}^{(6)} = -295 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Desorption ist zwar endotherm, verläuft jedoch bei kleinen Partialdrücken nahezu irreversibel. Die Vanadyl-Gruppe ist in den Zwischenstufen (**4**) bis (**6**) zur Brønsted-Säure V–OH reduziert worden. Die mit MSINDO in orthogonaler Basis berechnete Spindichte ist fast ausschließlich am V-Atom des Reaktionszentrums lokalisiert. Dies läßt sich als Reduktion des Vanadiums, d.h. als Übergang  $\text{V}^{5+}(d^0) \rightarrow \text{V}^{4+}(d^1)$ , interpretieren.

An der benachbarten V=O-Gruppe erfolgen zu (**1**) bis (**6**) analoge Reaktionsschritte. Über die Zwischenstufen (**7**) bis (**12**) wird diese ebenfalls zu V–OH reduziert. Das Verhältnis der dazugehörigen Energien  $E_{\text{rel}}^{(7)} = -417 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{rel}}^{(8)} = -450 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{rel}}^{(9)} = -428 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{rel}}^{(10)} = -500 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{rel}}^{(11)} = -732 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $E_{\text{rel}}^{(12)} = -595 \text{ kJ mol}^{-1}$  entspricht weitgehend dem der ersten Reaktionsschritte. Bis hier sind stöchiometrisch zwei Mol NO und NH<sub>3</sub> zu je zwei Mol N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt worden und auf der Katalysatoroberfläche befinden sich zwei über ein O-Atom verbrückte V–OH-Gruppen.

Mit der Electron Paramagnetic Resonance (EPR)-Spektroskopie an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren sind Signale gemessen worden, die sich Wechselwirkungen in antiferromagnetischen  $d^1 - d^1$ -Ionenpaaren wie V<sup>4+</sup>-V<sup>4+</sup> zuordnen lassen [248]. Für die Zwischenstufe (12) sind mit MSINDO closed-shell-Singulett- und Triplettzustand berechnet worden. Der Triplettzustand mit je einem ungepaarten Elektron an den V-Atomen ist danach um 129 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler. Dies spiegelt die Ergebnisse aus den genannten EPR-Experimenten wider, wobei die antiferromagnetische Kopplung vernachlässigt wurde.

Bevor eine Reduktion weiterer NO-Moleküle erfolgen kann, muß der Katalysator wieder oxidiert werden. Dies beginnt mit der Adsorption eines O<sub>2</sub>-Moleküls an einem der reduzierten V-Zentren. Wie bei den Zwischenstufen (2) und (8) wird die V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Spezies modifiziert, wobei eine isolierte reduzierte O<sub>3</sub>V-OH-Spezies entsteht und das andere V-Zentrum tetraedrisch vom Adsorbat, einer OH-Gruppe und zwei Oberflächensauerstoffatomen umgeben ist (Zwischenstufe (13) in Abbildung 34). Beide Sauerstoffatome des O<sub>2</sub> bilden Bindungen zum Vanadium. Diese Zwischenstufe ist um  $E_{\text{rel}}^{(13)} = -1107$  kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als der Cluster und die Ausgangsstoffe. Beim Reaktionsschritt von (12) nach (13) geht das System vom Triplett- in den Singulettzustand über. Das adsorbierte O<sub>2</sub>-Molekül abstrahiert von der OH-Gruppe am benachbarten V-Zentrum das H-Atom. Dabei wird die Zwischenstufe (14) gebildet (Abbildung 35). Bei der Reaktion von (13) nach (14) wird eine O<sub>3</sub>V-OH-Spezies wieder zu VO<sub>4</sub> oxidiert. Die entsprechende Relativenergie beträgt  $E_{\text{rel}}^{(14)} = -1029$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Im nächsten Schritt adsorbiert ein NH<sub>3</sub>-Molekül an der reoxidierten VO<sub>4</sub>-Spezies (Zwischenstufe (15)). Ein Vergleich von  $E_{\text{rel}}^{(15)} - E_{\text{rel}}^{(14)}$  mit  $E_{\text{rel}}^{(1)}$  und  $E_{\text{rel}}^{(7)} - E_{\text{rel}}^{(6)}$  zeigt, daß die Adsorptionsenergie mit -89 kJ mol<sup>-1</sup> relativ zur vorangegangenen Zwischenstufe verglichen mit -128 kJ mol<sup>-1</sup> in (1) und -122 kJ mol<sup>-1</sup> für (6) nach (7) absolut kleiner ist. Dies läßt sich damit erklären, daß das V-Zentrum in der VO<sub>4</sub>-Spezies weniger reaktiv ist als in der V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Spezies bzw. in den polymeren Metavanadaten [145], [177](c), was sich auch in den kürzeren V-O-Bindungslängen der V-O-Ti-Brücken verglichen mit der in V-O-V widerspiegelt (Tabelle 8 im Abschnitt 5.2.2).

In Zwischenstufe (**16**) hat das NH<sub>3</sub>-Molekül ein H-Atom auf die OH-Gruppe der (HO)V–O–OH-Spezies unter Bildung von H<sub>2</sub>O und einer NH<sub>2</sub>-Gruppe übertragen ( $E_{\text{rel}}^{(16)} = -1177 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). In (**16**) bildet sich auch am zweiten V-Zentrum wieder eine Vanadyl-Gruppe V=O aus, so daß der Katalysator reoxidiert ist.

In folgender Zwischenstufe (**17**) ist durch Reaktion zwischen dem Amin und einem NO aus der Gasphase die tautomerisierte Nitrosamin-Spezies V–NH–NOH entstanden. Die Energie von (**17**) bezüglich des Clusters und der Ausgangsstoffe beträgt  $E_{\text{rel}}^{(17)} = -1144 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies ist relativ zu (**16**) ein Energieverlust von  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$ . In (**3**) und (**10**) führte die Nitrosamin-Bildung relativ zu den vorangegangenen Zwischenstufen (**2**) und (**9**) zu Energiegewinnen von  $-91 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $-73 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Sachverhalt läßt sich damit erklären, daß in (**3**) und (**10**) die Spindichte an reduzierten V-Zentren lokalisiert ist. In (**17**) mit einem Dublett-Grundzustand hingegen befindet sich die Spindichte hauptsächlich am die V<sup>5+</sup>-Ionen verbrückenden O-Atom, was energetisch weniger vorteilhaft ist.

Das NH–NOH zerfällt in H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>, wobei die Zwischenstufe (**18**) entsteht. Die Relativenergie für (**18**) wurde zu  $E_{\text{rel}}^{(18)} = -1316 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Das N<sub>2</sub>-Molekül ist hier noch schwach am V-Atom gebunden.

Nach vollständiger Desorption des Stickstoffs von (**18**) entsteht (**19**) mit  $E_{\text{rel}}^{(19)} = -1283 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Von der OH-Gruppe geht das H-Atom auf das benachbarte Vanadyl-Sauerstoffatom über, woraus die energieäquivalente Zwischenstufe (**20**) resultiert ( $E_{\text{rel}}^{(20)} = -1283 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Im nächsten Schritt bindet ein NH<sub>3</sub>-Molekül am Vanadium der VO<sub>4</sub>-Spezies. Die Energie für Zwischenstufe (**21**) beträgt  $E_{\text{rel}}^{(21)} = -1360 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Adsorptionsenergie wurde bezüglich (**20**) zu  $-77 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Dies sind nur  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger als  $-89 \text{ kJ mol}^{-1}$  für den vergleichbaren Übergang von (**14**) zu (**15**).

Im Zwischenstufe (**22**) hat das NH<sub>3</sub>-Molekül mit der OH-Gruppe am benachbarten V-Zentrum unter Bildung eines H<sub>2</sub>O-Moleküls reagiert. Dabei ordnet sich die V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Einheit wie bei den Zwischenstufen (**2**), (**8**) und (**13**) um. Die Berechnung der Energie ergab hier  $E_{\text{rel}}^{(22)} = -1275 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Die Zwischenstufe (**23**) ist wieder eine Nitrosamin-Spezies, die durch Reaktion der NH<sub>2</sub>-Gruppe in (**22**) mit NO entstanden ist. Die Relativenergie von (**23**) beträgt  $E_{\text{rel}}^{(23)} = -1589 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Bei der Reaktion von (**22**) nach (**23**) wird demnach eine Energie von  $-314 \text{ kJ mol}^{-1}$  frei. Dies ist wesentlich mehr als bei den vergleichbaren Prozessen (**2**) nach (**3**), (**9**) nach (**10**) und (**16**) nach (**17**). Die Zwischenstufe (**22**) ist ein offenschaliges System im Dublettzustand. Die Spindichte ist fast ausschließlich am N-Atom lokalisiert. Im Unterschied zu den bisherigen Nitrosamin-Bildungen ist das Reaktionsprodukt ein geschlossenschaliges System. Durch die Reaktion von V–NH<sub>2</sub> mit NO kommt es also zu einer Spinpaarung, was den vergleichsweise großen Energiegewinn erklärt.

Das Nitrosamin zerfällt im nächsten Schritt in N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Beide Reaktionsprodukte sind in Zwischenstufe (**24**) noch am V-Zentrum gebunden ( $E_{\text{rel}}^{(24)} = -1745 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Im letzten Schritt schließlich desorbieren N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O und der Katalysator steht für einen neuen Reaktionszyklus zur Verfügung.

In den Zwischenstufen (**3**), (**9**), (**16**) und (**22**) reagieren aktiviertes NH<sub>3</sub> und NO miteinander über die Nitrosamin-Stufe zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Darüberhinaus entstehen in (**16**) und (**22**) zwei weitere H<sub>2</sub>O-Moleküle. Ein O<sub>2</sub> wird in Zwischenstufe (**13**) verbraucht. Damit erfüllt der in dieser Arbeit aufgestellte und mit MSINDO berechnete Reaktionsmechanismus die Gesamtstöchiometrie der SCR-Reaktion. Die beiden N-Atome im N<sub>2</sub> stammen jeweils vom NH<sub>3</sub> und vom NO, was auch experimentell gefunden wird [134–136, 231]. Damit ist auch in dieser Hinsicht der vorgeschlagene Reaktionsablauf plausibel.

In Tabelle 11 sind alle Relativenergien der Zwischenstufen zusammengefaßt. In den Abbildungen 36 bis 40 sind die optimierten Strukturen der Reaktionszwischenstufen mit Angabe wichtiger Strukturdaten dargestellt. Die Nummern entsprechen der Nummerierung in den Abbildungen 34 und 35. Die Buchstaben a und b kennzeichnen die Ansichten in Richtung  $[\bar{1}00]$  bzw.  $[010]$  bezüglich der (100)-Netzebene des Anatas. Der Übersichtlichkeit wegen sind die auf der Anatas-Oberfläche adsorbierten vier H-Atome, die formal vom H<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> stammen, hier nicht mit dargestellt. Die Ti-Atome sind grün,



die V-Atome gelb, die O-Atome des TiO<sub>2</sub> violett, die O-Atome der V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Spezies und des Reaktionswassers rot, N-Atome orange und H-Atome blau gekennzeichnet.

Tabelle 10: Relativenergien  $E_{\text{rel}}^{(\mathbf{Z})}$  in kJ mol<sup>-1</sup> der Reaktionszwischenstufen  $\mathbf{Z}$

$\mathbf{Z}$	M <sup>b</sup>	Reaktion	Schritt	$E_{\text{rel}}(\mathbf{Z})$
<b>AS</b> <sup>a</sup>	1			0
<b>1</b>	1	VO <sub>3</sub> -O-VO <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> -Adsorption	-128
<b>2</b>	1	VO <sub>4</sub> + VO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> - <b>H</b>	NH <sub>3</sub> -Aktivierung	-172
<b>3</b>	1	VO <sub>4</sub> + <b>HOVO</b> <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	<b>H</b> -Transfer auf V=O	-126
<b>4</b>	2	VO <sub>4</sub> + <b>HOVO</b> <sub>2</sub> <b>NH-NOH</b>	<b>Nitrosaminspezies</b>	-217
<b>5</b>	2	VO <sub>4</sub> + HOVO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O-Desorption	-383
<b>6</b>	2	HOVO <sub>2</sub> -O-VO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Desorption	-295
<b>7</b>	2	HOVO <sub>2</sub> -O-VO <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> -Adsorption	-417
<b>8</b>	2	HOVO <sub>3</sub> + VO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> - <b>H</b>	NH <sub>3</sub> -Aktivierung	-450
<b>9</b>	2	HOVO <sub>3</sub> + <b>HOVO</b> <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	<b>H</b> -Transfer auf V=O	-428
<b>10</b>	3	HOVO <sub>3</sub> + <b>HOVO</b> <sub>2</sub> <b>NH-NOH</b>	<b>Nitrosaminspezies</b>	-500
<b>11</b>	3	HOVO <sub>3</sub> + HOVO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O-Desorption	-732
<b>12</b>	3	HOVO <sub>2</sub> -O-VO <sub>2</sub> OH + N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Desorption	-595
<b>13</b>	1	<b>HOVO</b> <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> OH	O <sub>2</sub> -Adsorption	-1107
<b>14</b>	1	VO <sub>4</sub> + <b>HOOVO</b> <sub>2</sub> OH	<b>H</b> -Transfer auf O <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> OH	-1029
<b>15</b>	1	<b>H</b> -NH <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> + <b>HOOVO</b> <sub>2</sub> OH	NH <sub>3</sub> -Adsorption	-1118
<b>16</b>	1	H <sub>2</sub> NVO <sub>4</sub> + OVO <sub>2</sub> OH + <b>H</b> <sub>2</sub> O	<b>H</b> <sub>2</sub> O-Abspaltung	-1177
<b>17</b>	2	<b>HONNH</b> VO <sub>4</sub> + OVO <sub>2</sub> OH	<b>Nitrosaminspezies</b>	-1144
<b>18</b>	2	N <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + OVO <sub>2</sub> OH	H <sub>2</sub> O-Desorption	-1316
<b>19</b>	2	VO <sub>4</sub> + OVO <sub>2</sub> OH + N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -Desorption	-1283
<b>20</b>	2	VO <sub>4</sub> + <b>HOVO</b> <sub>2</sub> O	<b>H</b> -Transfer	-1283
<b>21</b>	2	<b>H</b> -NH <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> + <b>HOVO</b> <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> -Adsorption	-1360
<b>22</b>	2	H <sub>2</sub> NVO <sub>2</sub> O + VO <sub>4</sub> + <b>H</b> <sub>2</sub> O	<b>H</b> <sub>2</sub> O-Abspaltung	-1275
<b>23</b>	1	<b>HONNH</b> VO <sub>2</sub> O + VO <sub>4</sub>	<b>Nitrosaminspezies</b>	-1589
<b>24</b>	1	H <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> VO <sub>2</sub> O + VO <sub>4</sub>	Nitrosaminzerfall	-1745
<b>RP</b> <sup>a</sup>	1	VO <sub>3</sub> -O-VO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O-, N <sub>2</sub> -Desorption	-1655

<sup>a</sup> **AS**: Ausgangsstoffe, **RP**: Reaktionsprodukte <sup>b</sup>, M: Multiplizität,

Bei einigen Zwischenstufen sind zur besseren Nachvollziehbarkeit die wichtigen am Reaktionsschritt  $\mathbf{Z}(\mathbf{n}) \rightarrow \mathbf{Z}(\mathbf{n} + 1)$  beteiligten Atome rot eingefärbt.

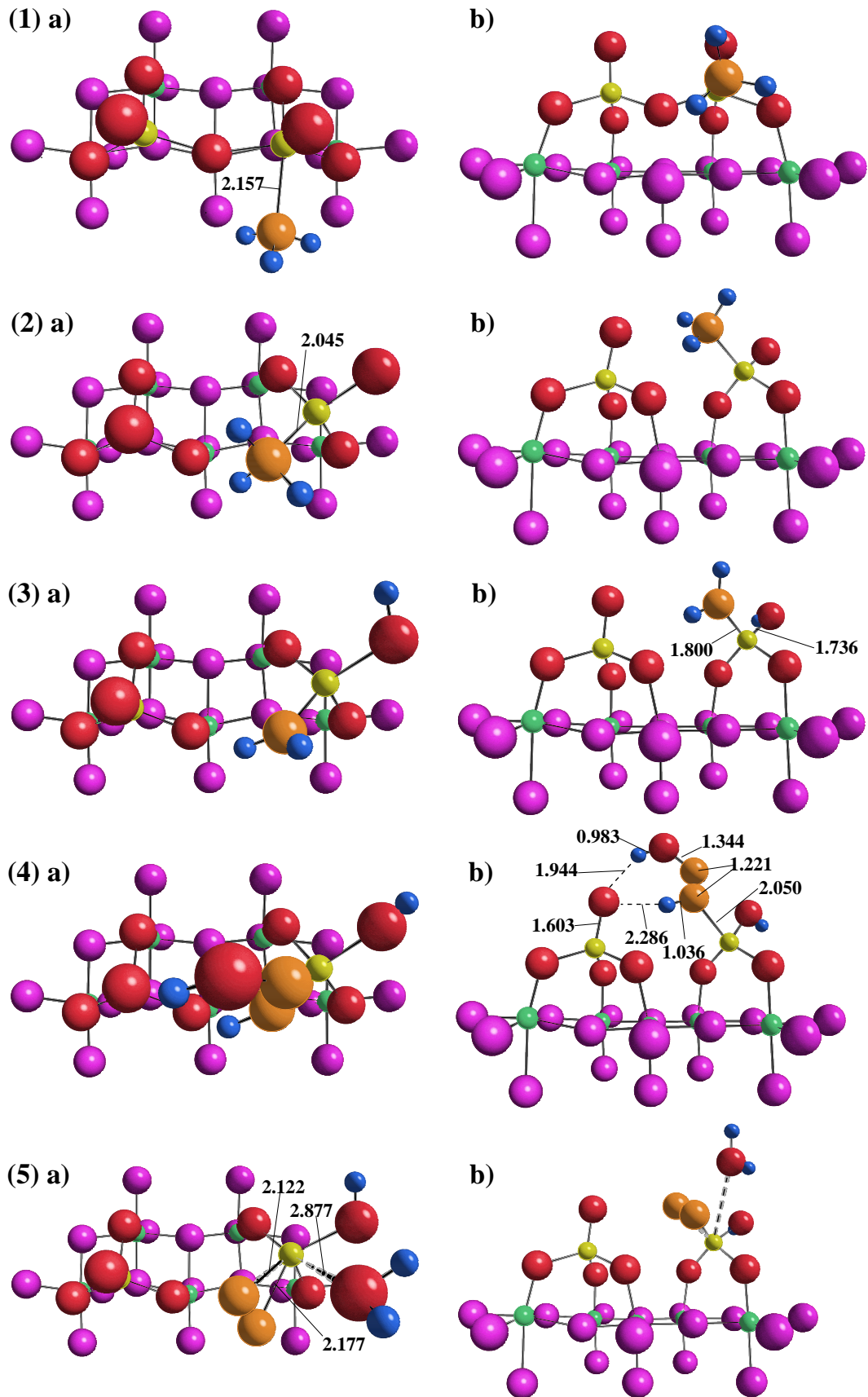


Abbildung 36: Optimierte Strukturen der Zwischenstufen (1) bis (5); Längen in Å;

a) Aufsicht, b) Seitenansicht

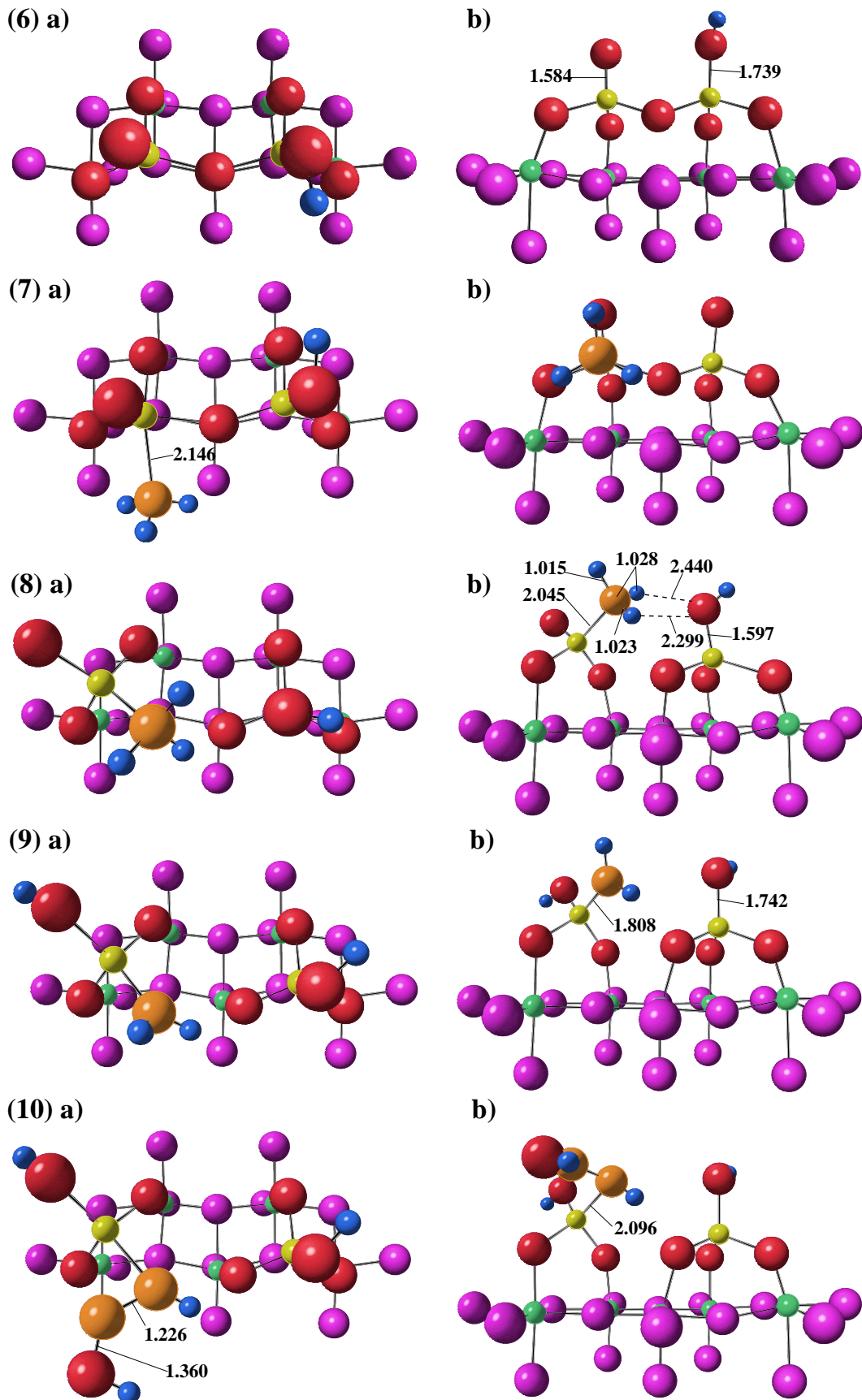


Abbildung 37: Optimierte Strukturen der Zwischenstufen (6) bis (10); Längen in Å;  
a) Aufsicht, b) Seitenansicht

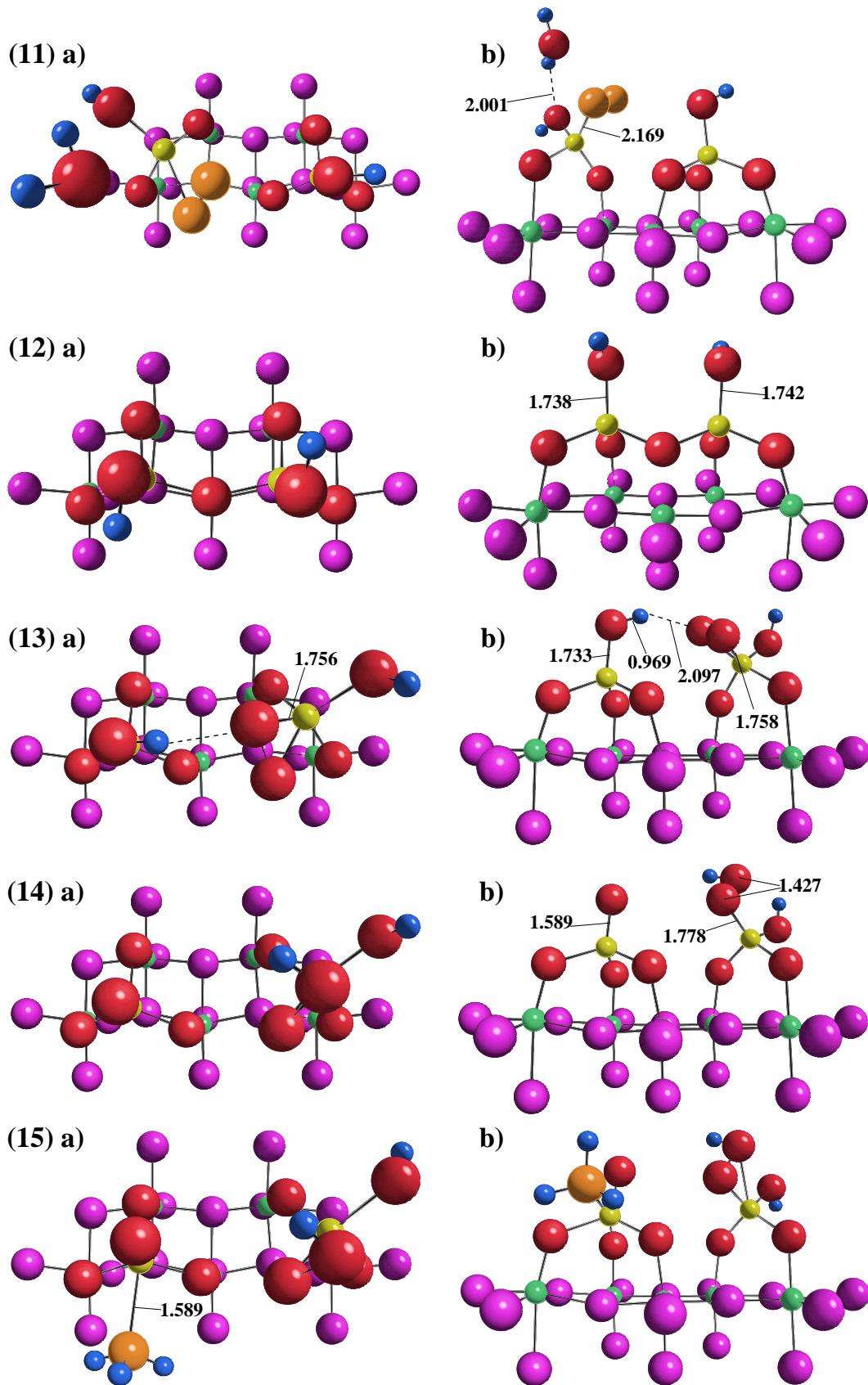


Abbildung 38: Optimierte Strukturen der Zwischenstufen (11) bis (15); Längen in Å;

a) Aufsicht, b) Seitenansicht

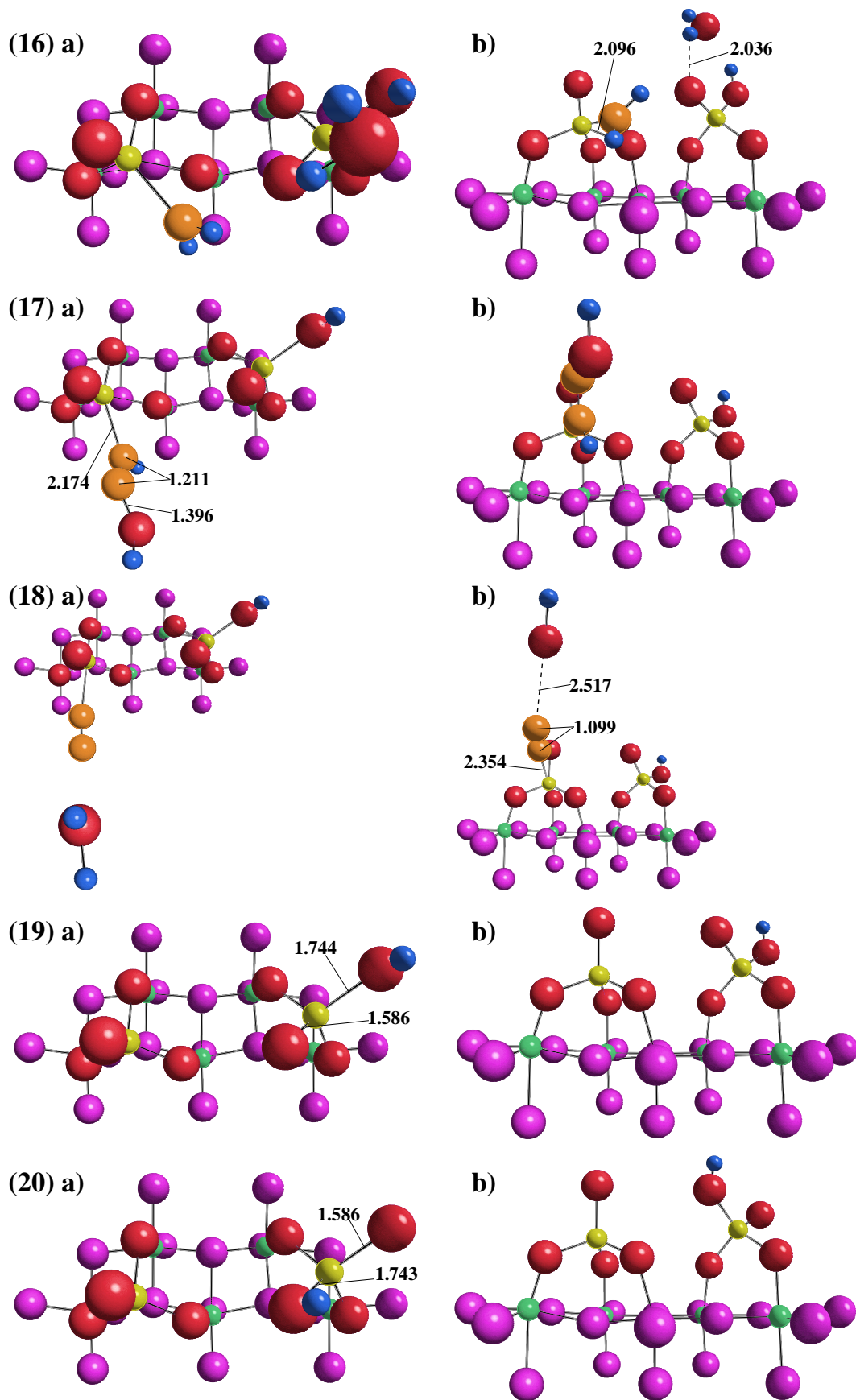


Abbildung 39: Optimierte Strukturen der Zwischenstufen (16) bis (20); Längen in Å;

a) Aufsicht, b) Seitenansicht

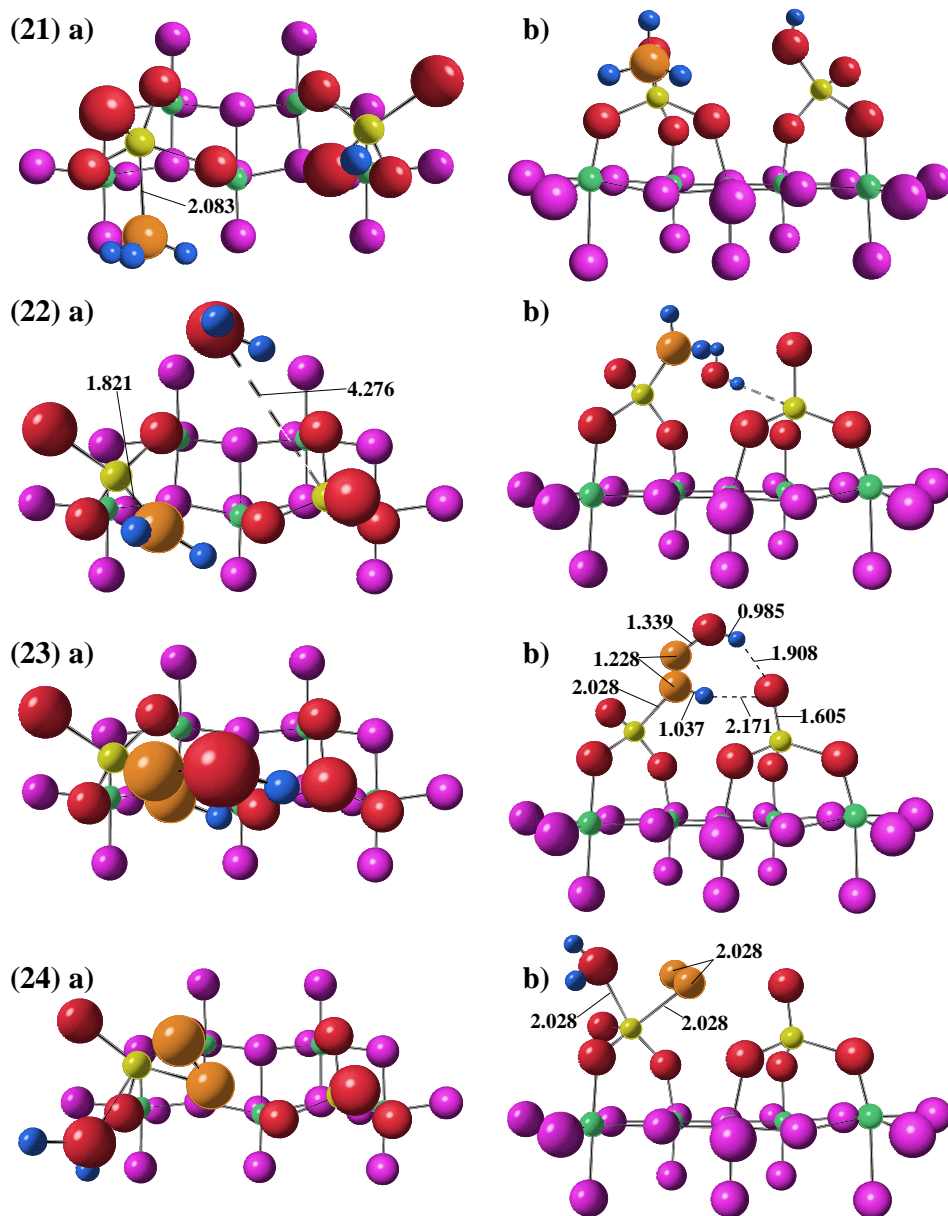


Abbildung 40: Optimierte Strukturen der Zwischenstufen (21) bis (24); Längen in Å;  
a) Aufsicht, b) Seitenansicht

Zusätzlich zu den Reaktionszwischenstufen wurden in dieser Arbeit auch eine Übergangzustandssuche und -optimierung für jeden Reaktionsschritt durchgeführt. Das bisher in den vorangegangenen Abschnitten angewandte Optimierungsschema mußte dazu modifiziert werden. Wie bereits in Abschnitt 2.4 ausgeführt wurde, eignet sich eine BFGS-Näherung der Hesse-Matrix nicht für die Übergangzustandssuche, da sie in

diesem Verfahren als positiv definit vorausgesetzt wird. Ein Übergangszustand ist aber durch genau einen negativen Eigenwert der Kraftkonstantenmatrix charakterisiert. Zudem ist der Erfolg einer Übergangszustandssuche entscheidend von der Genauigkeit der Hesse-Matrix abhängig.

Der in Abschnitt 5.3.2 eingeführte Relaxationsbereich für die Adsorptionsuntersuchungen auf den verwendeten Clustermodellen des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Systems wurde auch hier beibehalten. Der V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Ti<sub>33</sub>O<sub>66</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Cluster diene zur Simulation der Katalysatoroberfläche. Um einerseits eine ausreichende Genauigkeit der Hesse-Matrix zu gewährleisten, andererseits aber die Rechenzeit in einem vertretbaren Rahmen zu halten, wurde die Kraftkonstantenmatrix für die direkt am jeweiligen Reaktionsschritt beteiligten Atome numerisch aus den analytischen Ableitungen berechnet. Für die restlichen in die Optimierung einbezogenen Atome wurde die Kraftkonstantenmatrix nach dem DFP-Verfahren genähert. Zur Charakterisierung der Übergangszustände wurden die entsprechenden Hesse-Matrizen diagonalisiert und die Anzahl der negativen Eigenwerte überprüft.

In Tabelle 12 sind die Energien  $E_{\text{akt}}^{[(\mathbf{Z}(\mathbf{n})) \rightarrow (\mathbf{Z}(\mathbf{n}+1))]}$  der Übergangszustände eingetragen. Sie stellen die Aktivierungsbarrieren der einzelnen Reaktionsschritte zwischen den Zwischenstufen in Richtung auf die Produkte dar und werden aus den mit MSINDO berechneten Gesamtenergien  $E_{\text{ges}}^{(\mathbf{Z}(\mathbf{n}))}$  der Zwischenstufe ( $\mathbf{Z}(\mathbf{n})$ ) und des darauf folgenden Übergangszustandes  $E_{\text{ges}}^{\ddot{\mathbf{Z}}}$  erhalten.

$$E_{\text{akt}}^{[(\mathbf{Z}(\mathbf{n})) \rightarrow (\mathbf{Z}(\mathbf{n}+1))]} = E_{\text{ges}}^{\ddot{\mathbf{Z}}} - E_{\text{ges}}^{(\mathbf{Z}(\mathbf{n}))} \quad (5.11)$$

Die NH<sub>3</sub>-Adsorption in den Schritten **(AS)**→**(1)**, **(6)**→**(7)**, **(14)**→**(15)** und **(20)**→**(21)** erfolgen ohne Barriere, was im Einklang mit TPD-Experimenten steht [84,149,210,213]. Für die N<sub>2</sub>-Desorption im Reaktionsschritt **(18)**→**(19)** konnte kein Übergangszustand gefunden werden.

Die höchsten Energiebarrieren mit 110 kJ mol<sup>-1</sup> bis 145 kJ mol<sup>-1</sup> sind mit Schritten verbunden, bei denen die V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Spezies stark modifiziert wird (**(1)**→**(2)**, **(5)**→**(6)**, **(7)**→**(8)**, **(11)**→**(12)** und **(24)**→**(RP)**). Sie sind größer als die aus Experimenten be-

rechneten Aktivierungsenergien der SCR-Reaktion auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> von 46 bis 54 kJ mol<sup>-1</sup> [197] bzw. 59 bis 63 kJ mol<sup>-1</sup> [150, 151]. Jedoch liegen die Werte nahe bei den Aktivierungsenergien von 113 kJ mol<sup>-1</sup> bis 146 kJ mol<sup>-1</sup>, die Gilardoni et al. [86, 243] auf Grundlage von DFT-Rechnungen erhalten haben. Allerdings untersuchten diese Autoren einen Mechanismus über an Oberflächen-Brønsted-Säuren auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adsorbiertes NH<sub>3</sub>.

Ein Grund für die im Vergleich zum Experiment zu hohen Aktivierungsenergien liegt neben methodischen Näherungen vermutlich darin, daß unter experimentellen Bedingungen Übergangszustände z.B. über Wasserstoffbrückenbindungen zu adsorbierten oder in der Gasphase befindlichen NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Molekülen stabilisiert werden können. Man beobachtet solche Stabilisierungseffekte häufig bei Reaktionen in polaren Lösemiteln [47].

Mit SINDO1 bzw. MSINDO berechnete Aktivierungsenergien sind im allgemeinen zu groß. Dies liegt an der fehlenden Korrelation, da MSINDO auf den Grundzustand parametrisiert ist. Jug et al. [249] berechneten mit SINDO1 für die Reaktion von NH<sub>3</sub> mit CH<sub>3</sub>Cl zu H<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub><sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> eine Aktivierungsenergie, die um etwa 80 kJ mol<sup>-1</sup> höher liegt als die Reaktionsbarrieren aus ab initio-Rechnungen und Monte-Carlo-Simulationen. Für die Gasphasen-Reaktion NH<sub>3</sub> + OH → NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O beträgt die mit MSINDO berechnete Barriere 82 kJ mol<sup>-1</sup>. Aus Experimenten und Rechnungen auf MP2-Niveau mit einem 6-31++G\*\*<sup>-</sup>-Basissatz ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 10 kJ mol<sup>-1</sup> [250]. Durch Berücksichtigung von höheren Multipoltermen, wie sie in der Neglect of Diatomic Differential Overlap-Methode auftreten, konnte diese Reaktionsbarriere auf 45 kJ mol<sup>-1</sup> gesenkt werden [251].

Unter Berücksichtigung von Korrelation und den NDDO-Multipoltermen wären die in dieser Arbeit berechneten höchsten Aktivierungsenergien im Bereich der experimentellen Werte.

In den Abbildungen 41 bis 43 sind die optimierten Strukturen der Übergangszustände analog denen der Zwischenstufen dargestellt (Abbildungen 36 bis 40).



Tabelle 11: Reaktionsbarrieren  $E_{\text{akt}}^{[(\mathbf{Z}(\mathbf{n}))\rightarrow(\mathbf{Z}(\mathbf{n}+1))]}$  in kJ mol<sup>-1</sup> der Übergangszustände  
 $\ddot{\mathbf{U}}\mathbf{Z} [(\mathbf{Z}(\mathbf{n}))\rightarrow(\mathbf{Z}(\mathbf{n}+1))]$

$\ddot{\mathbf{U}}\mathbf{Z}$	M <sup>b</sup>	$E_{\text{akt}}^{[(\mathbf{Z}(\mathbf{n}))\rightarrow(\mathbf{Z}(\mathbf{n}+1))]}$	$\ddot{\mathbf{U}}\mathbf{Z}$	M <sup>b</sup>	$E_{\text{akt}}^{[(\mathbf{Z}(\mathbf{n}))\rightarrow(\mathbf{Z}(\mathbf{n}+1))]}$
$[(\mathbf{AS}^{\mathbf{a}})\rightarrow(\mathbf{1})]$	1	–	$[(\mathbf{13})\rightarrow(\mathbf{14})]$	1	114
$[(\mathbf{1})\rightarrow(\mathbf{2})]$	1	115	$[(\mathbf{14})\rightarrow(\mathbf{15})]$	1	–
$[(\mathbf{2})\rightarrow(\mathbf{3})]$	1	122	$[(\mathbf{15})\rightarrow(\mathbf{16})]$	1	102
$[(\mathbf{3})\rightarrow(\mathbf{4})]$	2	96	$[(\mathbf{16})\rightarrow(\mathbf{17})]$	2	100
$[(\mathbf{4})\rightarrow(\mathbf{5})]$	2	138	$[(\mathbf{17})\rightarrow(\mathbf{18})]$	2	59
$[(\mathbf{5})\rightarrow(\mathbf{6})]$	2	118	$[(\mathbf{18})\rightarrow(\mathbf{19})]$	2	–
$[(\mathbf{6})\rightarrow(\mathbf{7})]$	2	–	$[(\mathbf{19})\rightarrow(\mathbf{20})]$	2	125
$[(\mathbf{7})\rightarrow(\mathbf{8})]$	2	121	$[(\mathbf{20})\rightarrow(\mathbf{21})]$	2	–
$[(\mathbf{8})\rightarrow(\mathbf{9})]$	2	97	$[(\mathbf{21})\rightarrow(\mathbf{22})]$	2	93
$[(\mathbf{9})\rightarrow(\mathbf{10})]$	3	106	$[(\mathbf{22})\rightarrow(\mathbf{23})]$	1	96
$[(\mathbf{10})\rightarrow(\mathbf{11})]$	3	140	$[(\mathbf{23})\rightarrow(\mathbf{24})]$	1	62
$[(\mathbf{11})\rightarrow(\mathbf{12})]$	3	142	$[(\mathbf{24})\rightarrow(\mathbf{RP}^{\mathbf{a}})]$	1	145
$[(\mathbf{12})\rightarrow(\mathbf{13})]$	1	97			

<sup>a</sup> **AS**: Ausgangsstoffe, **RP**: Reaktionsprodukte <sup>b</sup>, M: Multiplizität

Die Zwischenstufen **(1)** bis **(6)** und **(7)** bis **(12)** unterscheiden sich nur durch ein reduziertes V–OH-Zentrum in **(7)** bis **(12)**, das an der Reaktion in diesen Schritten nicht beteiligt ist (siehe Abbildung 34). Die OH-Gruppe des unbeteiligten V-Zentrums hat daher keinen wesentlichen Einfluß auf die optimierte Struktur der Übergangszustände. Daher sind  $[(\mathbf{1})\rightarrow(\mathbf{2})]$  bis  $[(\mathbf{5})\rightarrow(\mathbf{6})]$  stellvertretend für alle Übergangszustände bis Zwischenstufe **(12)** dargestellt.

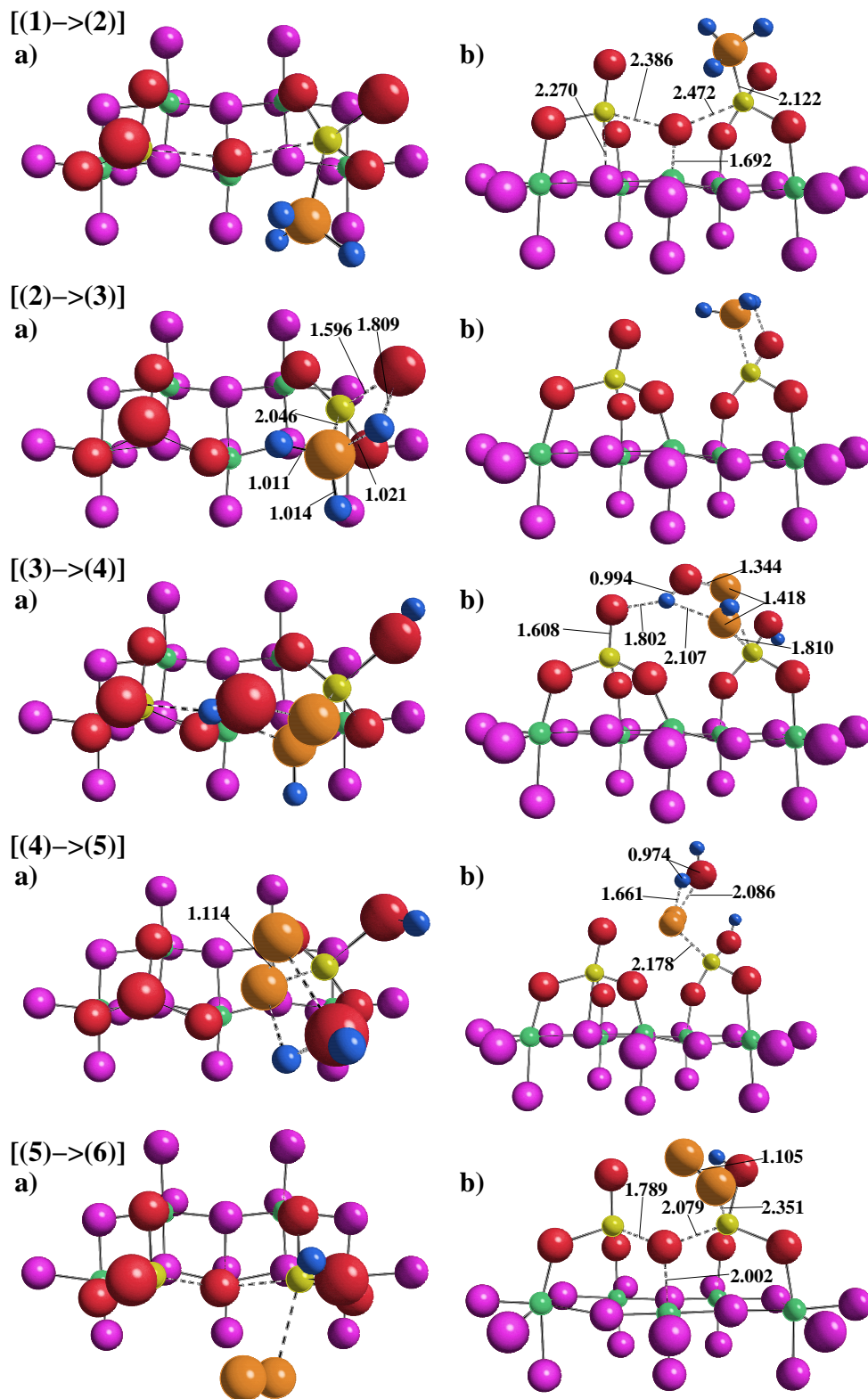


Abbildung 41: Optimierte Strukturen der Übergangszustände [(1)→(2)] bis [(5)→(6)];  
Längen in Å; a) Aufsicht, b) Seitenansicht

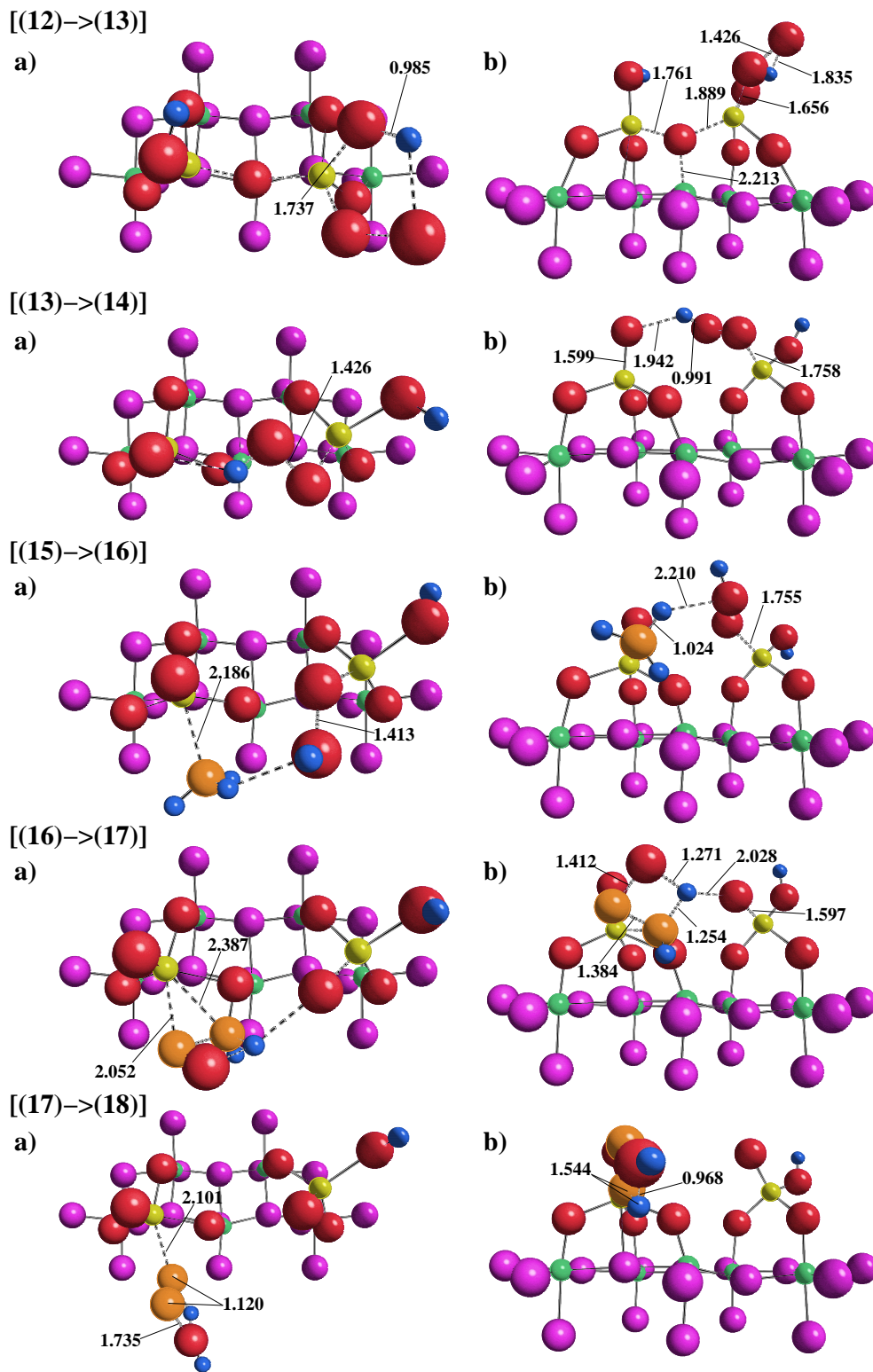


Abbildung 42: Optimierte Strukturen der Übergangszustände [(12)→(13)] bis [(17)→(18)]; Längen in Å; a) Aufsicht, b) Seitenansicht

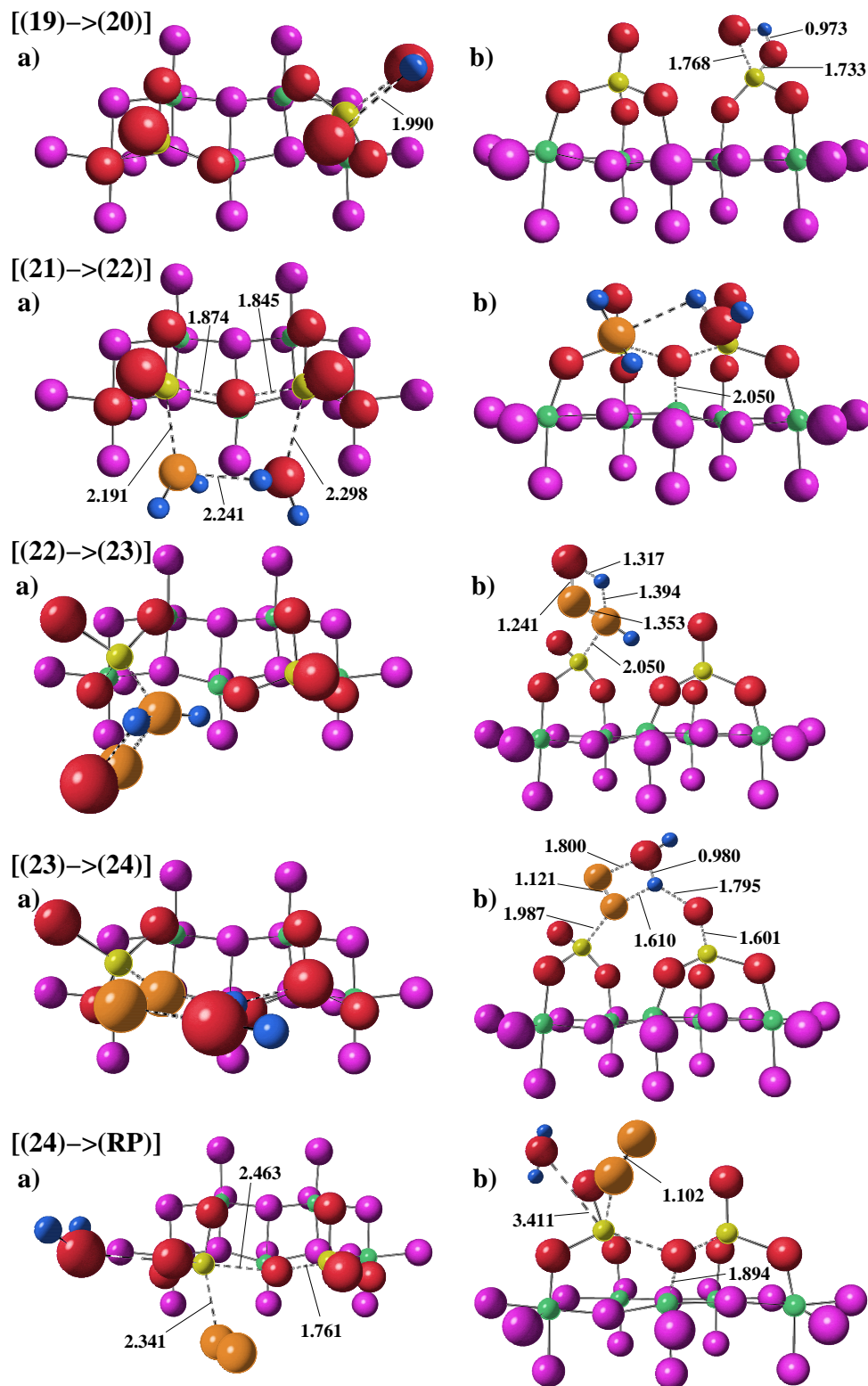


Abbildung 43: Optimierte Strukturen der Übergangszustände [(19)→(20)] bis [(24)→(RP)]; Längen in Å; a) Aufsicht, b) Seitenansicht

### 5.4.3 Schlußbetrachtung

Der in dieser Arbeit betrachtete Reaktionsmechanismus ist nur eine Möglichkeit für den tatsächlichen Reaktionsablauf der SCR. Er wurde unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen und den in Abschnitt 5.4.1 genannten Kriterien für einen realistischen Reaktionsweg aufgestellt. Von den 24 Reaktionsschritten können sicherlich einige noch modifiziert werden. So ist es beispielsweise denkbar, daß im Schritt von Zwischenstufe (19) nach (20) die OH-Gruppe und das Vanadyl-Sauerstoffatom um eine Achse senkrecht zur TiO<sub>2</sub>-Oberfläche rotieren und so über einen quadratisch planaren Übergangszustand ihren Positionen tauschen. Allerdings konnte mit MSINDO ein solcher Übergangszustand nicht gefunden werden. Eine weitere Variante bietet die Adsorption des NH<sub>3</sub>-Moleküls in den Zwischenstufen (15) und (21) am modifizierten V-Zentrum statt an der VO<sub>4</sub>-Spezies (Abbildungen 35, 38 und 40). Die Reoxidation des Katalysators könnte auch durch ein O-Atom der Oberfläche unter Bildung eines Defektes erfolgen, welcher dann durch O<sub>2</sub> aus der Gasphase ausgeheilt wird [251]. In diesen alternativen Reaktionswegen würden sich sicher die Relativenergien einzelner Zwischenstufen und Aktivierungsbarrieren ändern. Der grundsätzliche Reaktionsverlauf bliebe davon aber unberührt.

Wichtig bei dem hier berechneten Mechanismus war die Änderung der Energie beim Reaktionsverlauf. Dabei kam es darauf an, daß sowohl die Relativenergien der Zwischenstufen als auch die Reaktionsbarrieren der Übergangszustände in jedem Schritt immer unter der Gesamtenergie der Ausgangsstoffe und des Clusters liegen. Die Energie als Funktion des Reaktionsweges ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Änderung der Gesamtenergie  $\Delta E_{\text{ges}} = E_{\text{ges}}^{\text{Reaktionsprodukte}} - E_{\text{ges}}^{\text{Ausgangsstoffe}}$  beträgt -1655 kJ mol<sup>-1</sup>. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Reaktionsenthalpie von -1629 kJ mol<sup>-1</sup>, berechnet aus den Bildungsenthalpien der Reaktanden unter Standardbedingungen.

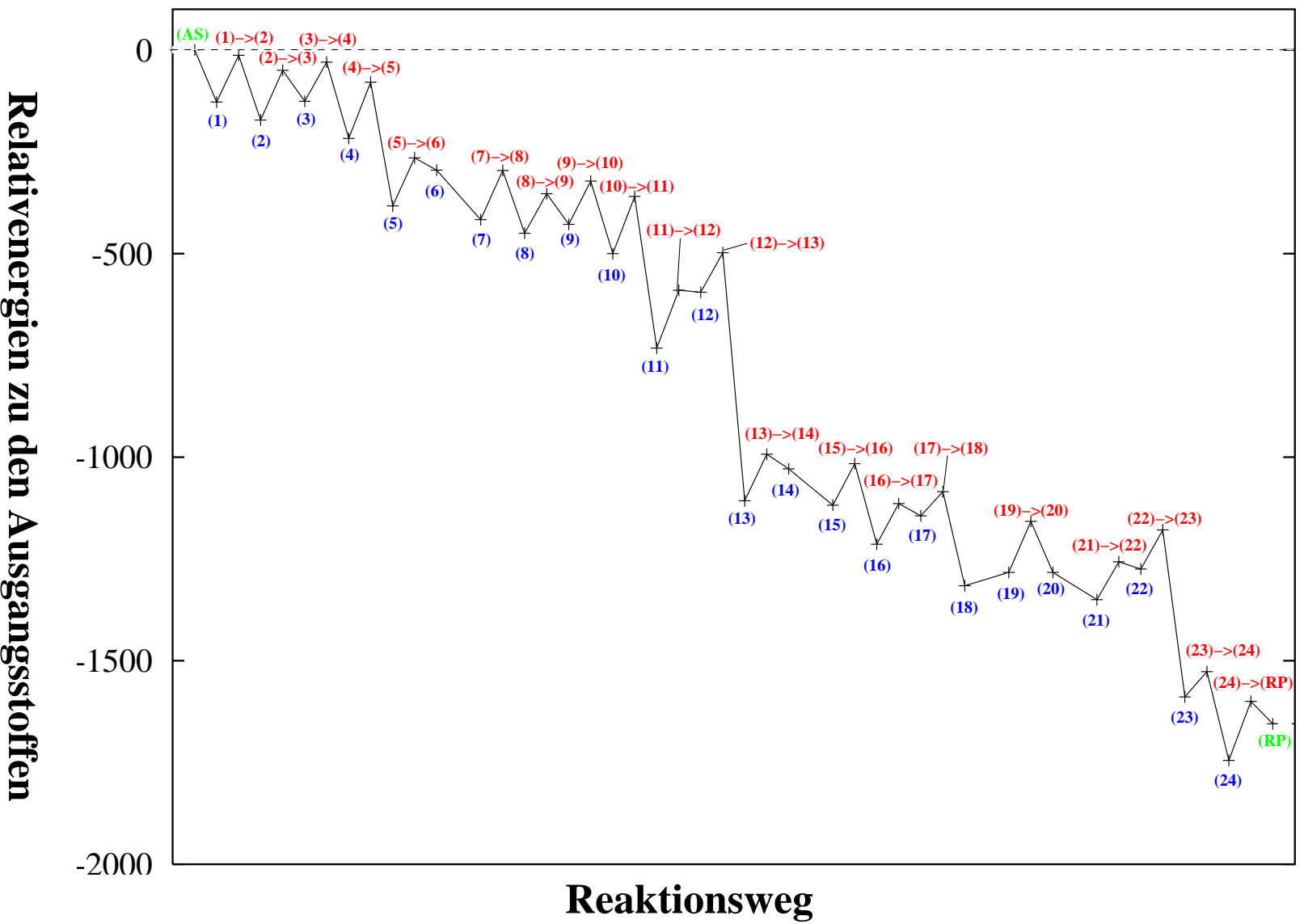


Abbildung 44: Relativenergien der Zwischenstufen und Übergangszustände bezüglich der Energie der Ausgangsstoffe in kJ mol<sup>-1</sup> beim Reaktionsverlauf

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Reaktionsmechanismus der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit NH<sub>3</sub> auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit quantenchemischen Rechnungen an Modellsystemen untersucht. Für die Rechnungen wurde die semiempirische Methode MSINDO verwendet. Der empirische Korrekturterm  $L_{\mu\nu}$  wurde modifiziert, um die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften der getrennten Systeme V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und TiO<sub>2</sub> (Anatas) gegenüber früheren Arbeiten verbessert beschreiben zu können. Um die Methode zu testen, wurden Bindungsenergien, Gleichgewichtsgeometrien und Adsorptionsenergien berechnet und mit Ergebnissen experimenteller Untersuchungen an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> (Anatas) und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> verglichen.

Die Simulation der Festkörper erfolgte mit Clustermodellen in Festkörperstruktur. Für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Anatas wurden Bindungsenergien und Geometrien für eine Reihe von systematisch vergrößerten Clustern berechnet. Durch die Modifizierung des  $L_{\mu\nu}$ -Terms konnten hierbei die auf den Festkörper extrapolierten Bindungsenergien und Geometrien des Vanadiumoxids und des Anatas deutlich verbessert werden.

Entscheidend für heterogene katalytische Reaktionen ist das Adsorptionsverhalten der Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche. Daher wurde zunächst die Adsorption eines einzelnen Wasserstoffatoms und einzelner an der SCR-Reaktion beteiligten Moleküle, NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O, auf Clustern untersucht, die die defektfreie (001)-Oberfläche des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> simulieren. Dabei stellte sich heraus, daß die Randatome der Cluster formal stöchiometrisch mit Wasser abgesättigt werden mußten, um störende Einflüsse durch fehlende Periodizität in den Modellen zu minimieren.

Die berechneten Adsorptionsenergien hängen stark von der Anzahl der relaxierten Oberflächenatome ab. Für die Wasserstoffatomadsorption konnte in der höchsten Relaxationsstufe eine semiquantitative Übereinstimmung mit periodischen DFT-Rechnungen erzielt werden. Dieses Relaxationskonzept wurde auch bei der Untersuchung der Submonolagenadsorption von NO, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O angewandt. Im Fall des NH<sub>3</sub> und des H<sub>2</sub>O ergaben die Rechnungen Adsorptionsenergien, die gut mit Resultaten aus TPD-

Experimenten im Einklang stehen.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den Adsorptionsuntersuchungen am  $V_2O_5$  (001) wurde die Submonolagenadsorption von  $NO$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$  auf Clustermodellen der defektfreien (100)-Oberfläche des Anatas betrachtet. Diese Spaltfläche bietet eine gut geeignete Unterlage für die Vanadiumoxidspezies der  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren und wird in Anataspulvern, die zur Präparation der Katalysatorsysteme dienen, nachgewiesen. Im Gegensatz zum  $V_2O_5$  konnte beim Anatas bereits mit kleinen Clustern und einer Relaxation der Adsorptionsstelle und ihrer nächsten Nachbarn eine weitgehende Konvergenz der Adsorptionsenergien erreicht werden. Für  $NO$  und  $NH_3$  stimmen die berechneten Adsorptionsenergien gut mit denen aus experimentellen Untersuchungen überein. Die Strukturen und Energien der  $H_2O$ -Adsorption wurden mit Ergebnissen aus periodischen, Cluster- und CPMD-Rechnungen an Anatas (101) und (001) verglichen. Die Adsorptionsenergien aus dieser Arbeit sind betragsmäßig etwas größer als in den früheren Arbeiten. Qualitativ korreliert die Reihenfolge der Adsorptionsenergien mit der Lewis-Säureazidität der Adsorbatmoleküle.

Auf der Grundlage verschiedener experimenteller Ergebnisse aus der Literatur wurde ein Clustermodell zur Simulation des  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysators entwickelt. Das Modell besteht aus einer  $V_2O_7$ -Spezies mit tetraedrisch koordinierten V-Atomen, die als Ausschnitt aus einer polymeren Metavanadat-Kette angesehen werden kann, auf der (100)-Oberfläche eines abgesättigten Anatasclusters. Da für dieses System keine experimentellen Bindungsenergien und Gleichgewichtsgeometrien zur Verfügung stehen, wurde die Qualität des Clustermodells durch den Vergleich der in dieser Arbeit berechneten Adsorptionsenergien für  $NO$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$  mit experimentellen Literaturdaten überprüft. Im Fall der  $NH_3$ - und der  $H_2O$ -Adsorption stimmen die Rechnungen sehr gut mit den Experimenten überein. Darüberhinaus spiegelt die Reihenfolge der Adsorptionsenergien die in FTIR-Experimenten beobachteten Affinitäten von Ammoniak und Wasser zu den Lewis-Säurezentren der Katalysatoroberfläche wider. Beim  $NO$  konnte eine zumindest semiquantitative Übereinstimmung erreicht werden.

Aus den der Literatur entnommenen experimentellen Informationen zum Ablauf der



SCR wurde ein Reaktionsmechanismus entwickelt. Dieser ist ein geschlossener Katalysezyklus über 24 Reaktionszwischenstufe und folgt der Gesamtstöchiometrie der SCR. Durch die Rechnungen konnten experimentelle Hinweise auf bestimmte Zwischenstufen wie  $\text{NH}_2$ -Gruppen, Nitrosamin-Spezies und  $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ -Ionenpaare bestätigt werden. Die Änderung der Gesamtenergie bei Umwandlung der Ausgangsstoffe in die Reaktionsprodukte stimmt gut mit der experimentellen Reaktionsenthalpie überein, die sich aus den Bildungsenthalpien der Reaktanden unter Standardbedingungen ergibt.

Zusätzlich zu den Optimierungen der Reaktionszwischenstufen wurden auch Übergangszustände gesucht. Die berechneten Aktivierungsenergien werden mit experimentell bestimmten verglichen.

Mit dieser Arbeit liegt zum ersten mal ein theoretisch berechneter, komplizierter, vielstufiger Katalysemechanismus mit einem geschlossenen Zyklus der SCR-Reaktion vor, der durch experimentelle Ergebnisse gestützt wird. Er erlaubt einen Einblick in den Ablauf der Reaktion auf atomarer Ebene. Die Rolle des Sauerstoffs wurde hier erstmals in den Reaktionsschritten explizit berücksichtigt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse können Ausgangspunkt für weitere experimentelle Untersuchungen sein.

## A Experimentelle Methoden

Tabelle 12: Experimentelle Methoden

Method	Beschreibung	Information
FTIR	<u>F</u> ourier <u>T</u> ransform <u>I</u> nfra <u>R</u> ed Spectroscopy: Ein Infrarot-Absorptionsspektrum wird unter Ausnutzung des Doppler-Effektes und einer Fourier-Analyse genau aufgelöst.	Bindungsgeometrie, Bindungsstärke
HRTEM	<u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy: Mit einem Elektronenstrahl wird die Probe durchleuchtet. Mit bis zu 0.1 nm sind Auflösungen bis in atomare Dimensionen möglich.	Oberflächenstruktur
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance: Das Magnetfeld des Kerns wechselwirkt mit einem angelegten Magnetfeld. Dieses Verfahren ist auf NMR-aktive Kerne beschränkt.	Chemische Umgebung, Koordinationszahl
TPD	<u>T</u> emperature <u>P</u> rogrammed <u>D</u> esorption: Eine mit einem Adsorbat bedeckte Oberfläche wird mit einer bestimmten Rate aufgeheizt. Die desorbierenden Atome oder Moleküle werden in einem Massenspektrometer registriert. Mit dieser Methode lassen sich Adsorptionsenergien messen, und man erhält Informationen über die Natur der Adsorbatspezies und die Oberflächenstruktur.	Adsorptionsenergien, Adsorbatspezies, Oberflächenstruktur

## Fortsetzung: Experimentelle Methoden

Methoden	Beschreibung	Information
SIMS	<p><u>S</u>econdary <u>I</u>on <u>M</u>ass <u>S</u>pectrometry:</p> <p>Durch Ionenbeschuss werden aus einer Oberfläche Ionen und ionisierte Cluster herausgelöst und in einem Massenspektrometer detektiert. Aus der Ionenverteilung können Informationen über chemische Zusammensetzung und Bindung gewonnen werden.</p>	Oberflächen- zusammen- setzung
UPS	<p><u>U</u>ltraviolet <u>P</u>hotoemission <u>S</u>pectroscopy:</p> <p>Photoemittierte Elektronen aus dem Valenzband werden als eine Funktion der Energie detektiert, um die elektronische Zustandsdichte zu messen.</p>	Valenzband- struktur
XPS	<p><u>X</u>-ray <u>P</u>hotoemission <u>S</u>pectroscopy:</p> <p>Aus inneren Schalen herausgeschossene Elektronen werden energieaufgelöst aufgefangen.</p>	Chemische Zusammen- setzung, Oxidations- zustand
XRD	<p><u>X</u>-ray <u>D</u>iffraction:</p> <p>Röntgenbeugung, die eine Strukturbestimmung erlaubt. Bei Oberflächen muß mit sehr spitzen Einfallswinkeln gemessen werden, da sonst die Röntgenstrahlen tief in den Festkörper eindringen.</p>	Struktur

## Literatur

- [1] B. Ahlswede, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **20**, 563, 572 (1998)
- [2] I.N. Levine, *Quantum Chemistry, 4th ed.*, S.455, Prentice Hall, 1991
- [3] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York 1996
- [4] M. Scholz, H.J. Köhler, *Quantenchemie, Band 3*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1981
- [5] J.A. Pople, D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Company 1970
- [6] D.N. Nanda, K. Jug, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **57**, 95 (1980)
- [7] K. Jug, T. Bredow, in *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-95*, p.89, Ed. Clementi and G. Corongiu, STEF, Cagliari 1995
- [8] J. Schulz, R. Iffert, K. Jug, *Int. J. Quantum Chem.* **27**, 461 (1985)
- [9] K. Jug, R. Iffert, J. Schulz, *Int. J. Quantum Chem.* **32**, 265 (1987)
- [10] P.O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950)
- [11] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **22**, 861 (2001)
- [12] K. Jug, G. Geudtner, T. Homann, *J. Comput. Chem.* **21**, 974 (2000)
- [13] M.C. Zerner, *Mol. Phys.* **23**, 963 (1972)
- [14] K. Jug, G. Geudtner, *J. Comput. Chem.* **14**, 639 (1993)
- [15] R.S. Mulliken, *J. Chim. Phys.* **46**, 497 (1949)
- [16] N.U. Zhanpeisov, T. Bredow, K. Jug, *Catal. Lett.* **39**, 111 (1996)
- [17] T. Homann, T. Bredow, K. Jug, *Surf. Sci.* **515**, 205 (2002)

- [18] M. Zerner in A. Szabo, N.S. Ostlund Ed., *Modern Quantum Chemistry*, Seite 437ff. Dover Publications, New York 1996
- [19] H.B. Schlegel in K.P. Lawley Ed., *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - I*, Seite 249ff., John Wiley & Sons Ltd. 1987
- [20] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery *Numerical Recipes in FORTRAN*, 2<sup>nd</sup>Ed., Seite 402ff., Cambridge University Press 1992
- [21] R. Fletcher, M.J.D. Powell, *Comput. J.* **6**, 163 (1963)
- [22] J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **64**, 5142 (1976)
- [23] B.A. Murtagh, R.W.H. Sargent, *Comput. J.* **13**, 185 (1972)
- [24] a) C.G. Broyden, *J. Inst. Math. Appl.* **6**, 76 (1970)  
b) R. Fletcher, *Comput. J.* **13**, 317 (1972)  
c) D. Goldfarb, *Math. Comput.* **24**, 23 (1970)  
d) D.F. Shanno, *Math. Comput.* **24**, 647 (1970)
- [25] L.E. Scales, *Introduction to Non-linear Optimization*, Macmillan, Basingstoke 1985
- [26] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto 1998
- [27] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner, Stuttgart 1991
- [28] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Singapore, Toronto 1994
- [29] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997
- [30] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie Weinheim 1987

- [31] K. Jug, Int. J. Quantum Chem. **58**, 283 (1996)
- [32] P. Deák, Phys. Stat. Sol. (B) **9**, 217 (2000)
- [33] R.A. Evarestov, M.I. Petrashen, E.M. Ledovskaya, Phys. Stat. Sol. (B) **68**, 453 (1978)
- [34] A.M. Dobrovotsky, R.A. Evarestov, Phys. Stat. Sol. (B) **66**, 83 (1974)
- [35] R.A. Evarestov, T. Bredow, K. Jug, Phys. Solid State **43**, 1774 (2001)
- [36] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, J. Comput. Chem. **22**, 89 (2001)
- [37] F. Janetzko, T. Bredow, K. Jug, J. Chem. Phys. **116**, 8994 (2002)
- [38] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 Users Manual*, University of Torino, Torino, 1998
- [39] J. Sauer, Chem. Rev. **89**, 199 (1989)
- [40] M. Witko, K. Hermann, R. Tokarz, Catal. Today **50**, 553 (1998)
- [41] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, J. Chem. Phys. **105**, 6395 (1996)
- [42] T. Homann, Diplomarbeit, Universität Hannover (1997)
- [43] K. Jug, G. Geudtner, Chem. Phys. Lett. **208**, 537 (1993)
- [44] G. Geudtner, Dissertation, Universität Hannover (1995)
- [45] K.Jug, G. Geudtner, T. Bredow, J. Mol. Catal. **82**, 171 (1993)
- [46] T. Bredow, K. Jug, Chem. Phys. Lett. **223**, 89 (1994)
- [47] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Seite 1419ff. Walter de Gruyter, Berlin New York 1995
- [48] T. Bredow, Dissertation, Universität Hannover (1993)

- [49] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock Ab initio Treatment of Crystalline Systems*, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 48, Springer-Berlin-Heidelberg-New York 1988
- [50] C. Pisani, in *Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Ed. C. Pisani, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 67, Springer-Verlag, Berlin 1996
- [51] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*: 2. Edition, Robert E. Krieger Publishing, Florida 1982
- [52] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, A. Chakrabarti, B. Tepper, M. Elsner, A. Gorschlüter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *J. Electr. Spect. Rel. Phen.* **98-99**, 245 (1999)
- [53] X. Yin, A. Fahmi, A. Endou, R. Miura, I. Gunji, R. Yamaguchi, M. Kubo, A. Chatterjee, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* **130-132**, 539 (1998)
- [54] M.W. Chase Jr., C.A. Davis, J.R. Downey Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables* 3rd Ed. Part II, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl. 1 (1985)
- [55] M. Witko, *Catal. Today* **32**, 89 (1996)
- [56] M. Witko, R. Tokarz, J. Haber, *J. Appl. Catalysis A* **157**, 23 (1997)
- [57] M. Witko, R. Tokarz, K. Hermann, *Polish J. Chem.* **72**, 1565 (1998)
- [58] K. Hermann, A. Michalak, M. Witko, *Catal. Today* **32**, 321 (1996)
- [59] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 64<sup>th</sup> ed. Ed.: R.C. Weast, M.J. Astle, CRC, Boca Raton 1983
- [60] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **8**, 2073 (1998)

- [61] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Verlag Chemie Weinheim 1990
- [62] J. Sambeth, A. Juan, L. Gambaro, H. Thomas, *J. Mol. Catal. A* **118**, 283 (1997)
- [63] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B* **18**, 1 (1998)
- [64] G.C. Bond, P. Forzatti, J.C. Védrine, *Catal. Today* **56**, 329 (2000)
- [65] P. Forzatti, *Appl. Catal. A* **222**, 221 (2001)
- [66] *Landolt-Börnstein* Band 17b, Kap. 3.5., Ed.: O. Madelung, M.Schulz, H. Weiss, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1982
- [67] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, Jr., J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3639 (1987)
- [68] F. Illas, L. Roset, J.M. Ricart, J. Rubio, *J. Comput. Chem.* **14**, 1534 (1993)
- [69] M. Witko, K. Hermann, *J. Mol. Catal.* **81**, 279 (1993)
- [70] M. Witko, K. Hermann, R. Tokarz, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **69**, 89 (1994)
- [71] X. Yin, H. Han, A. Endou, M. Kubo, K. Terashi, A. Chatterjee, A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1263 (1999)
- [72] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
- [73] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
- [74] [http://www.ch.unito.it/ifm/teorica/Basis\\_Sets/mendel.html](http://www.ch.unito.it/ifm/teorica/Basis_Sets/mendel.html)
- [75] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, R. Tokarz, *Topics in Catal.* **11-12**, 67 (2000)
- [76] K. Hermann, A. Chakrabarti, R. Druzinic, M. Witko, *Phys. Status Solidi* **173**, 195 (1999)
- [77] G. Ramis, L. Yi, G. Busca, *Catal. Today* **28**, 373 (1996)



- [78] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, J. Dumesic, *J. Catal.* **151**, 226 (1995)
- [79] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, J. Dumesic, *J. Catal.* **151**, 241 (1995)
- [80] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, *Appl. Catal.* **64**, 259 (1990)
- [81] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, *Appl. Catal.* **64**, 243 (1990)
- [82] J.A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, T. Slabiak, P. Morsing, B.S. Clausen, E. Tornqvist, H. Topsøe in *Proceedings, 10th Intl. Congress on Catalysis*, Budapest 1992, p. 1325, L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tétényi, Akadémiai Kiadó, Budapest 1993
- [83] K. Hadjiivanov, P. Concepción, H. Knözinger, *Topics in Catal.* **11/12**, 123 (2000)
- [84] T.Z. Srnak, J.A. Dumesic, B.S. Clausen, E. Tornqvist, N.-Y. Topsøe, *J. Catal.* **135**, 246 (1992)
- [85] X. Yin, H. Han, I. Gunji, A. Endou, S.S.C. Ammal, M. Kubo, A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4701 (1999)
- [86] F. Gilardoni, J. Weber, A. Baiker, *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 683 (1997)
- [87] X. Yin, A. Fahmi, H. Han, A. Endou, S.S.C. Ammal, M. Kubo, K. Teraiski, A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3218 (1999)
- [88] V.A. Ranea, J.L. Vicente, E.E. Mola, R.U. Mananu, *Surf. Sci.* **442**, 498 (1999)
- [89] V.A. Ranea, J.L. Vicente, E.E. Mola, P. Arnal, H. Thomas, L. Gambaro, *Surf. Sci.* **463**, 115 (2000)
- [90] L.A. Curtiss, D.F. Frurip, M. Blender, *J. Chem. Phys.* **71**, 2703 (1979)
- [91] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Seite 217ff. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto 2000 und darin angegebene Zitate
- [92] G.S. Herman, Y. Gao, *Thin Solid Films* **397**, 157 (2001)

- [93] R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, M. Grätzel, *Surf. Sci.* **460**, 162 (2000)
- [94] A. Beltrán, J.R. Sambrano, M. Calatayud, F.R. Sensato, J. Andrés, *Surf. Sci.* **490**, 116 (2001)
- [95] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Phys. Rev. B* **63**, 155409-1 (2001)
- [96] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger, M. Grätzel, *Phys. Rev. B* **81**, 2954 (1998)
- [97] G. Martra, *Appl. Catal. A* **200**, 275 (2000)
- [98] M. Calatayud, B. Mguig, C. Minot, *Surf. Sci.* **526**, 297 (2003)
- [99] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2803 (2000)
- [100] G. Bagnasco, *J. Catal.* **159**, 249 (1996)
- [101] N.Y. Topsøe, *J. Catal.* **128**, 499 (1991)
- [102] Z. Liu, J. Tabora, R.J. Davis, *J. Catal.* **147**, 117 (1994)
- [103] A.M. Venezia, L. Palmisano, M. Schiavello, C. Martin, I. Martin, V. Rives, *J. Catal.* **147**, 115 (1994)
- [104] C.C. Chuang, J.S. Shiu, J.L. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2629 (2000)
- [105] K. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, A.A. Davydov, *J. Catal.* **116**, 498 (1989)
- [106] I.N. Levine, *Physical Chemistry* 4th Ed., McGraw-Hill Inc., New York 1995
- [107] D. Sprinceana, M. Caldararu, N.I. Ionescu, A. Auroux, *J. Therm. Anal. Cal.* **56**, 109 (1999)
- [108] C. Morterra, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1617 (1988)
- [109] D.D. Beck, J.M. White, C.T. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.* **90**, 3123 (1986)
- [110] K. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* **25**, 61 (1996)

- [111] A. Fahmi, C. Minot, *Surf. Sci.* **304**, 343 (1994)
- [112] T. Bredow, K. Jug, *Surf. Sci.* **327**, 398 (1995)
- [113] A. Selloni, A. Vittadini, M. Grätzel, *Surf. Sci.* **402-404**, 219 (1998)
- [114] G. Fellenberg, *Chemie der Umweltbelastung*, 2. Auflage, B.G. Teubner Stuttgart, 1992
- [115] J.G. Henry, G.W. Heinke, *Environmental Science and Engineering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989
- [116] M.B. Hocking, *Modern Chemical Technology and Emmission Control*, Springer, Berlin, 1985
- [117] B. Bretschneider, J. Kurfürst, *Air Pollution Control Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1987
- [118] P.N. Cheremisinoff (Ed.), *Air Pollution Control and Design for Industry*, Dekker, New York, 1993
- [119] S.C. Wood, *Chem. Eng. Prog.* **90(I)**, 33 (1994)
- [120] R.G. Silver, J.E. Sawyer, J.C. Summers (Eds.), *Catalytic Control of Air Pollution*, ACS Symposium Series, Vol. 495, American Chemical Society, Washington, 1992
- [121] J.N. Armor in J.N. Armor (Ed.), *Environmental Catalysis*, ACS Symposium Series, Vol. 552, American Chemical Society, Washington, Seite 2, 1994
- [122] K. Taylor, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **35**, 457 (1993)
- [123] K. Taylor in J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 5, Springer, Berlin, Seite 120 1984
- [124] H. Bosch, F.J. Janssen, *Catal. Today* **2**, 369 (1988)
- [125] F.J.J.G. Janssen in G.Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Seite 1633, 1997

- [126] S.M. Cho, Chem. Eng. Prog. **90(I)**, 39 (1994)
- [127] P. Forzatti, L. Lietti, Heterogeneous Chem. Rev. **3**, 33 (1996)
- [128] L.J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G.P. Toledo, M. Trombetta, Appl. Catal. B **10**, 299 (1996)
- [129] M. Takagi, T. Kowai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, J. Catal. **50**, 441 (1977)
- [130] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, J. Catal. **62**, 140 (1980)
- [131] A. Miyamoto, K. Kobayashi, M. Inomata, Y. Murakami, J. Phys. Chem. **86**, 2945 (1982)
- [132] H. Bosch, F.J. Janssen, F.M.G. van den Kerkhof, J. Oldenziel, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, Appl. Catal. **25**, 239 (1986)
- [133] E.T.C. Vogt, A.J. van Dillen, J.W. Geus, F.J. Janssen, F.M.G. van den Kerkhof, J. Catal. **119**, 269 (1989)
- [134] a) F.J.J.G. Janssen, F.M.G. van den Kerkhof, H. Bosch, J.J. Ross, J. Phys. Chem. **91**, 5921 (1987)  
b) F.J.J.G. Janssen, F.M.G. van den Kerkhof, H. Bosch, J.J. Ross, J. Phys. Chem. **91**, 6633 (1987)
- [135] B.L.D. Duffy, H.E. Curry Hyde, N.W. Cant, P.F. Nelson, J. Phys. Chem. **98**, 7153 (1994)
- [136] a) U.S. Ozkan, Y. Cai, M.W. Kumthekar, J. Catal. **149**, 375 (1994)  
b) U.S. Ozkan, Y. Cai, M.W. Kumthekar, J. Catal. **149**, 390 (1994)
- [137] U.S. Ozkan, Y. Cai, M.W. Kumthekar, J. Phys. Chem. **99**, 2363 (1995)
- [138] C.U.I. Odenbrand, L.A.H. Anderson, J.G.M. Brandin, S.T. Lundin, Appl. Catal. **27**, 363 (1986)

- [139] R.M. Heck, J.M. Chen, B.K. Speronello, L. Morris in J.N. Armor (Ed.), *Environmental Catalysis*, ACS Symposium Series, Vol. 552, American Chemical Society, Washington, Seite 215, 1994
- [140] J.J.P. Biermann, F.J. Janssen, *Appl. Catal. A* **86**, 165 (1992)
- [141] M. de Boer, H. Huisman, R.J.M. Mos, R.G. Leliveld, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Catal. Today* **17**, 189 (1993)
- [142] A. Wollner, F. Lange, H. Schmelz, H. Knözinger, *Appl. Catal. A* **94**, 181 (1993)
- [143] S. Morikawa, K. Takahashi, J. Mogi, S. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 2254 (1982)
- [144] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, A.M. Hirt, *J. Phys. Chem.* **95**, 9982 (1991)
- [145] J.L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *J. Catal.* **155**, 117 (1995)
- [146] L. Lietti, *Appl. Catal. B* **10**, 281 (1996)
- [147] G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaun, *Appl. Catal. B* **39**, 181 (2002)
- [148] M. Klemann, M. Elsener, M. Koebel, A. Wokaun, *Appl. Catal.* **27**, 231 (2000)
- [149] E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Malloggi, *Chem. Eng. Sci.* **51**, 2965 (1996)
- [150] L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi, P. Forzatti, *AIChE J.* **43**, 2559 (1997)
- [151] V.I. Marshneva, E.M. Slavinskaya, O.V. Kalinkina, G.V. Odegova, E.M. Moroz, G.V. Lavrova, A.N. Salanov, *J. Catal.* **155**, 171 (1995)
- [152] V.M. Mastikhin, V.-V. Terkikh, O.B. Lapina, O.B. Filimonova, M. Seial, H. Knözinger, *J. Catal.* **156**, 1 (1995)
- [153] L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *Catal. Today* **29**, 143 (1996)

- [154] L. Lietti, J. Svachula, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, F. Bregani, *Catal. Today* **17**, 131 (1993)
- [155] M.C. Paganini, L. Dell'Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catal.* **166**, 195 (1997)
- [156] D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, F. Rainone, A. Renken, *J. Catal.* **205**, 115 (2002)
- [157] G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, E.M. Al'kaeva, T.V. Andrushkevich, O.B. Lapina, E.B. Burgina, L.S. Dovlitova, V.V. Malakhov, G.S. Litvak, *Kinet. Katal.* **41**, 572 (2000)
- [158] K. Devriendt, H. Poelman, L. Fiermans, *Surf. Interface. Anal.* **29**, 139 (2000)
- [159] Th. El-Nabarawy, A.M. Youssef, S.A. Sayed Ahmed, *Adsorp. Sci. Technol.* **19**, 160 (2001)
- [160] D.C. Sayle, C.R.A. Catlow, M.-A. Perrin, P. Nortier, *J. Phys. Chem.* **100**, 8940 (1996)
- [161] N.U. Zhanpeisov, S. Higashimoto, M. Anpo, *Int. J. Quantum Chem.* **84**, 677 (2001)
- [162] N. Kachurovskaya, G.M. Zhidomirov, C. Minot, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 1425 (2002)
- [163] N. Kachurovskaya, E.P. Mikheeva, G.M. Zhidomirov, *J. Mol. Catal. A* **178**, 191 (2002)
- [164] L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 3884 (1996)
- [165] J.P. Chen, R.T. Yang, *J. Catal.* **139**, 277 (1993)
- [166] O. Saur, M. Bensitel, A.B. Mohammad Saad, J.C. Lavalley, C.P. Tripp, B.A. Morrow, *J. Catal.* **99**, 104 (1986)
- [167] M. Waqif, J. Bachelier, O. Saur, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* **72**, 127 (1992)

- [168] a) J. Svachula, L.J. Alemany, N. Ferlazzo, P. Forzatti, E. Tronconi, F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 826 (1993)  
b) J. Svachula, N. Ferlazzo, P. Forzatti, E. Tronconi, F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1053 (1993)
- [169] C. Orsenigo, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 2350 (1998)
- [170] a) G. Busca, G. Centi, L. Marchetti, F. Trifiro, *Langmuir* **2**, 568 (1986)  
b) G. Busca, *Langmuir* **2**, 577 (1986)  
c) G. Busca, *Mater. Chem. Phys.* **19**, 157 (1988)
- [171] C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catal.* **116**, 586 (1990)
- [172] G. Ramis, C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catal.* **124**, 574 (1990)
- [173] H. Eckert, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **93**, 6796 (1989)
- [174] I.E. Wachs, *J. Catal.* **124**, 570 (1990)
- [175] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* **146**, 323 (1994)
- [176] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* **146**, 335 (1994)
- [177] a) G.T. Went, L.-J. Leu, A.T. Bell, *J. Catal.* **134**, 479 (1992)  
b) G.T. Went, L.-J. Leu, S.J. Lombardo, A.T. Bell, *J. Phys. Chem.* **96**, 2235 (1992)  
c) G.T. Went, L.-J. Leu, R.R. Rosin, A.T. Bell, *J. Catal.* **134**, 492 (1992)
- [178] G. Busca, G. Ricchiardi, D.S.H. Sam, J.C. Volta, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 1161 (1994)
- [179] I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan, C. Chersich, *Chemtech*, 756 (1985)
- [180] V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anastasov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **33**, 319 (1991)

- [181] S.N. Orlik, V.A. Ostapyuk, M.G. Martsenyuk-Kurkharuk, *Kinet. Katal.* **36**, 284 (1995)
- [182] D.J. Cole, C.F. Cullis, D.J. Hucknall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **72**, 2185 (1976)
- [183] a) G. Oliveri, G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem. Phys.* **22**, 511 (1989)  
b) G. Oliveri, G. Ramis, G. Busca, V. Sanchez Escribano, *J. Mater. Chem.* **3**, 1239 (1993)
- [184] G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, *Langmuir* **8**, 1744 (1992)
- [185] C. Cristiani, M. Bellotto, P. Forzatti, F. Bregani, *J. Mater. Res.* **8**, 2019 (1993)
- [186] G. Busca, L. Marchetti, *J. Chem Res-S* **5**, 174 (1986)
- [187] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, *Catal. Lett.* **23**, 353 (1992)
- [188] L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, L. Dall'Acqua, G. Busca, E. Giamello, P. Forzatti, F. Bregani, *J. Catal.* **187**, 419 (1999)
- [189] E. Hums, *Chemiker Zeitung* **2**, 33 (1991)
- [190] F. Hilbrig, H.E. Göbel, H. Knözinger, H. Schmelz, B. Langelier, *J. Catal.* **129**, 168 (1991)
- [191] F.C. Lange, H. Schmelz, H. Knözinger, *Appl. Catal. B* **8**, 245 (1996)
- [192] G.C. Bond, J.C. Védrine, *Catal. Today* **20**, 1 (1994)
- [193] K. Devriendt, H. Poelman, L. Fiermans, *Surf. Interface Anal.* **29**, 139 (2000)
- [194] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **95**, 5889 (1991)
- [195] L.G. Pinaeva, O.B. Lapina, V.M. Mastikhin, A.V. Nosov, B.S. Balzhinimaev, *J. Mol. Catal.* **88**, 311 (1994)



- [196] G. Busca, A. Zecchina, *Catal. Today* **20**, 61 (1994)
- [197] L. Lietti, P. Forzatti, *J. Catal.* **147**, 241 (1994)
- [198] G.C. Bond, *Catal. Today* **20**, 125 (1994)
- [199] G.C. Bond, S.F. Tahir, *Appl. Catal.* **71**, 1 (1991)
- [200] G. Busca, *J. Raman Spectrosc.* **33**, 348 (2002)
- [201] N.-Y. Topsøe, M. Anstrom, J.A. Dumesic, *Catal. Lett.* **76**, 11 (2001)
- [202] M.A. Larrubia, G. Busca, *Mater. Chem. Phys.* **72**, 337 (2001)
- [203] a) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993)  
b) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993)  
c) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1993)
- [204] L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca, P. Forzatti, *Catal. Today* **42**, 101 (1998)
- [205] M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, T. Ui, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* **87**, 754 (1983)
- [206] R.A. Rajadhyaksha, H. Knözinger, *Appl. Catal.* **51**, 81 (1989)
- [207] H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.* **147**, 5 (1993)
- [208] L. Lietti, P. Forzatti, G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, *Appl. Catal. B* **3**, 13 (1993)
- [209] S. Hu, T.M. Apple, *J. Catal.* **158**, 199 (1996)
- [210] A.M. Efstathio, K. Fliatoura, *Appl. Catal. B* **6**, 35 (1995)
- [211] I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal. Today* **60**, 73 (2000)
- [212] I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Chem. Eng. Sci.* **56**, 1229 (2001)

- [213] M. Koebel, M. Elsener, Chem. Eng. Sci. **53**, 657 (1998)
- [214] M.C. Kung, H.H. Kung, Catal. Rev.-Sci. Eng. **27**, 425 (1985)
- [215] J.A. Odriozola, H. Heinemann, G.A. Somorjai, J.F. Garcia de la Banda, P. Pereira, J. Catal. **119**, 71 (1989)
- [216] L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, Topics in Catal. **11/12**, 111 (2000)
- [217] M. Kantcheva, V. Bushev, D. Klissurski, J. Catal. **145**, 96 (1994)
- [218] W.C. Wong, K. Nobe, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **23**, 564 (1984)
- [219] G. Tuenter, W.F. van Leeuwen, L.J.M. Snejvangers, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **25**, 564 (1986)
- [220] C.U.I. Odenbrand, S.T. Lundin, L.A.H. Andersson, Appl. Catal. **18**, 335 (1985)
- [221] H.G. Lintz, T. Turek, Appl. Catal. A **85**, 13 (1992)
- [222] a) V. Tufano, M. Turco, Appl. Catal. B **2**, 9 (1993)  
b) M. Turco, L. Lisi, R. Pirone, P. Ciambelli, Appl. Catal. B **3**, 133 (1994)
- [223] J.W. Beekman, L.L. Hegedus, Ind. Eng. Chem. Res **30**, 969 (1991)
- [224] L.J. Pinoy, L.H. Hosten, Catal. Today **17**, 151 (1993)
- [225] J. Marangozis, Ind. Eng. Chem. Res. **31**, 987 (1992)
- [226] C.U.I. Odenbrand, P.L.T. Gabrielsson, J.G.M. Brandin, L.A.H. Andersson, Appl. Catal. **78**, 109 (1991)
- [227] N.-Y. Topsøe, T. Slabiak, B.S. Clausen, T.Z. Srnak, J.A. Dumesic, J. Catal. **134**, 742 (1992)
- [228] J.A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, Y. Chen, T. Slabiak, J. Catal. **163**, 409 (1996)

- [229] R. Willey, H. Lai, J.B. Peri, *J. Catal.* **130**, 319 (1991)
- [230] F. Kapteijn, L. Singoredjo, N.J.J. Dekker, J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 445 (1993)
- [231] M.W. Kumthekar, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. A* **151**, 289 (1997)
- [232] A.M. Efstathiou, X.E. Verikios, *Appl. Catal. A* **151**, 1098 (1997)
- [233] V.A. Matyshak, O.V. Krylov, *Catal. Today* **25**, 1 (1995)
- [234] G. Bagnasco, G. Peluso, G. Russo, M. Turco, G. Busca, G. Ramis in R.K. Grasselli, T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons (Eds.), *Oxidation Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1997
- [235] M. Farber, S.P. Harris, *J. Phys. Chem.* **88**, 680 (1984)
- [236] Y. Song, X.M. Qian, K.C. Lau, C.Y. Ng, J.B. Liu, W.W. Chen, *J. Chem. Phys.* **115**, 2582 (2001)
- [237] J.P. Chen, R.T. Yang, *J. Catal.* **125**, 411 (1990)
- [238] T. Komatsu, M. Nunokawa, S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima, *J. Catal.* **148**, 427 (1994)
- [239] J.P. Chen, R.T. Yang, *Appl. Catal.* **80**, 1356 (1992)
- [240] G. Ramis, Y. Li, G. Busca, M. Turco, E. Kotur, R.J. Willey, *J. Catal.* **157**, 523 (1995)
- [241] J.M. Gallardo Amores, V. Sanchez Escribano, G. Ramis, G. Busca, *Appl. Catal. B* **13**, 45 (1997)
- [242] L. Lietti, P. Forzatti, F. Berti, *Catal. Lett.* **41**, 35 (1996)
- [243] F. Gilardoni, J. Weber, A. Baiker, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6069 (1997)
- [244] M. Anstrom, J.A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, *Catal. Lett.* **78**, 281 (2002)

- [245] M. Anstrom, N.-Y. Topsøe, J.A. Dumesic, *J. Catal.* **213**, 115 (2003)
- [246] D.R. Salahub, R. Fournier, P. Mlynarski, I. Papai, A. St-Amant, J. Ushio in *Density Functional Methods in Chemistry*, p. 77, Ed.: K. Labanowski, J. Andzelm, Springer, New York, 1991
- [247] <http://www.schrodinger.com/Products/jaguar.html>
- [248] J.C. Védrine, *Catal. Today* **56**, 455 (2000)
- [249] K. Jug, C. Kölle, F. Neumann, *J. Comput. Chem.* **20**, 301 (1999)
- [250] R. Schwartz, G.E. Davico, J.B. Kim, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **112**, 4966 (2000)
- [251] T. Bredow, unveröffentlichte Ergebnisse

# Lebenslauf

## Thorsten Homann

- 27.05.1969 geboren in Leverkusen  
Eltern: Günter und Ursel Homann geb. Rabe
- 1976-1980 Grundschule Am Hellteich in Walsrode
- 1980-1982 Orientierungsstufe Walsrode
- 1982-1987 Realschule Walsrode
- 1987-1991 Ausbildung zum Chemielaborjungwerker und Chemielaboranten bei der Wolff Walsrode AG
- 1991-1992 Fachoberschule -Technik- Walsrode
- Jun. 1992 Fachhochschulreife
- 1992-1995 Chemiestudium an der Universität Gesamthochschule Paderborn
- Apr. 1995 Vordiplom und fachgebundene Hochschulreife
- 1995-1997 Chemiestudium an der Universität Hannover
- Apr. 1997 Diplomprüfung
- Mai - Nov.. 1997 Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Jug am Lehrgebiet für Theoretische Chemie, Universität Hannover, Thema: *Wechselwirkungen von Molekülen auf glatten Magnesiumoxidoberflächen*
- Apr. 1998 - Aug. 2002 Leitung der Übungen zu den Vorlesungen Mathematik I und II für Chemiker, Mathematische Techniken für Chemiker, Molekülorbitaltheorie und Physikalische Chemie Va -Chemische Bindung- als wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrgebiet für Theoretische Chemie
- Apr. 1999 - Jun. 2003 Dissertation bei Prof. Dr. K. Jug am Lehrgebiet für Theoretische Chemie, Universität Hannover, Thema: *Quantenchemische Untersuchung der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit NH<sub>3</sub>*
- Seit Sep. 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrgebiet für Theoretische Chemie

## Publikationen

- B. Ahlswede, T. Homann, K. Jug;  
MSINDO Study of the Adsorption of Water Molecules at Defective MgO(100) Surfaces,  
Surf. Sci. **445**, 49 (2000)
- K. Jug, G. Geudtner, T. Homann;  
MSINDO Parameterization for Third-Row Main Group Elements,  
J. Comput. Chem. **21**, 974 (2000)
- A. Kumar, T. Homann, K. Jug;  
Reaktion Mechanism of Chlorosiloxane Ring Formation from SiCl<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>,  
J. Phys. Chem. A **106**, 6802 (2002)
- T. Homann, T. Bredow, K. Jug;  
Adsorption of Small Molecules on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001) Surface,  
Surf. Sci. **515**, 205 (2002)
- T. Bredow, T. Homann, K. Jug;  
Adsorption of NO, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O at V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts,  
angenommen bei Res. Chem. Intermediates
- T. Homann, T. Bredow, K. Jug;  
Adsorption of Small Molecules on the Anatase (100) Surface,  
eingereicht bei Surf. Sci.
- K. Jug, T. Homann, T. Bredow;  
Reaction Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> and  
O<sub>2</sub> to N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O,  
eingereicht bei J. Phys. Chem. A