

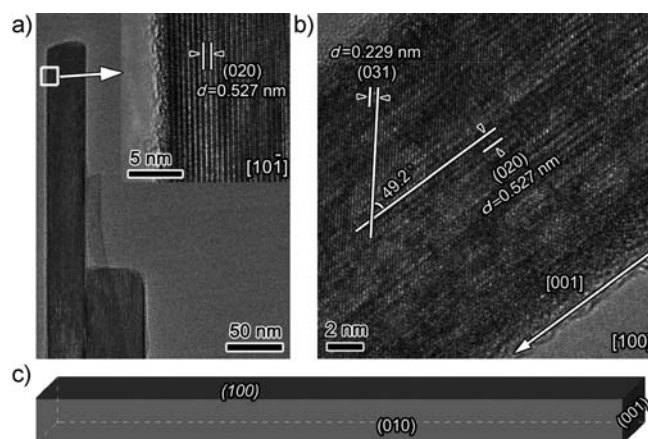
# Stäbchenförmiges $\text{Fe}_2\text{O}_3$ als effektiver Katalysator für die selektive katalytische Reduktion von NO mit $\text{NH}_3$ \*\*

Xiaoling Mou, Bingsen Zhang, Yong Li, Lide Yao, Xuejiao Wei, Dang Sheng Su\* und Wenjie Shen\*

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ) mit  $\text{NH}_3$  ist heutzutage die aussichtsreichste Technik zur Beseitigung derartiger Verbindungen, die bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen.<sup>[1]</sup> In stationären Anlagen wie Kohlekraftwerken oder bei energieintensiven Prozessen in der chemischen Industrie werden üblicherweise vanadiumbasierte Katalysatoren für diese Reaktion eingesetzt. Das ausgereifte System zeigt typischerweise bei 300–400 °C eine hinreichende Aktivität, ist aber wegen der Flüchtigkeit und Giftigkeit von  $\text{VO}_x$  und der raschen Desaktivierung nicht zufriedenstellend.<sup>[1–3]</sup> Begünstigt durch ihre Umweltverträglichkeit und ausgeprägte thermische Stabilität wurden Eisenoxide seit Langem für die SCR von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$  untersucht,<sup>[3–8]</sup> bislang konnte jedoch kein Durchbruch erzielt werden, da Eisenoxide bei niedrigen Temperaturen üblicherweise eine unzureichende Aktivität aufweisen und stark durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , die permanent und allgegenwärtig im Abgas vorhanden sind, deaktiviert werden. Allerdings sind Studien zu Kristallphasen und Formkontrolle von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanomaterialien in den letzten Jahren intensiv betrieben worden und auf großes Interesse gestoßen.<sup>[9–14]</sup> Die meisten Synthesestrategien setzen jedoch auf Hochtemperaturbehandlungen, die wegen zahlreicher Phasenübergänge zu einer unerwünschten Mischung polymorpher Eisenoxide führen.<sup>[9]</sup> So bleibt es bis heute ein anspruchsvolles Ziel, Form und Kristallphasen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Materialien auf Nanometerebene wirksam zu kontrollieren. Hier zeigen wir, dass  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen, die durch Kontrolle von Kristallphase und Morphologie in einem lösungsbasierten Ansatz vorwiegend eine

katalytisch aktive Oberflächenfacette aufweisen, die SCR von NO mit  $\text{NH}_3$  effizient katalysieren.

Der erste Schritt der Synthese ist die formkontrollierte Ausfällung von  $\beta\text{-FeOOH}$ -Nanostäbchen aus einer wässrigen, Polyethylenglycol-haltigen Eisenchloridlösung mit Natriumcarbonat bei 120 °C. Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (SEM und TEM) zeigen die stäbchenförmige Struktur des erhaltenen  $\beta\text{-FeOOH}$ , mit Stäbchendurchmessern und -längen von 30–50 nm bzw. 350–500 nm (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). In Richtung der [101]- (Abbildung 1 a) und [100]-Orientierung (Abbildung 1 b) erkennt man die bevorzugte Exposition der {010}-Ebenen zur äußeren Oberfläche hin. Berücksichtigt man deren quadratischen Querschnitt (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen), sind die  $\beta\text{-FeOOH}$ -Nanostäbchen quaderförmige Blöcke, die von jeweils zwei ausgedehnten {100}- und {010}-Seitenflächen und zwei kleinen {001}-Endflächen begrenzt sind (Abbildung 1 c).



**Abbildung 1.** a) Niedrigauflösende TEM-Aufnahme eines  $\beta\text{-FeOOH}$ -Nanostäbchens in [101]-Blickrichtung. Die eingefügte hochauflösende Aufnahme zeigt die Exposition der {010}-Ebene. b) Hochauflösende TEM-Aufnahme in [100]-Blickrichtung, ebenfalls mit Exposition der {010}-Ebene. c) Form und Oberflächen der  $\beta\text{-FeOOH}$ -Nanostäbchen.

Beim Sieden unter Rückfluss in Polyethylenglycol (PEG) bei 200 °C werden aus der  $\beta\text{-FeOOH}$ -Vorstufe Nanostäbchen aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Im Röntgendiffraktogramm (XRD; Abbildung S2 der Hintergrundinformationen) sind die (400)- und (440)-Linien deutlich intensiver als im Standard-Pulverdiffraktogramm, während die (422)- und (511)-Linien merklich abgeschwächt sind. Dies verdeutlicht das anisotrope Wachs-

[\*] X. Mou, Dr. Y. Li, X. Wei, Dr. W. Shen  
State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences  
Dalian 116023 (China)  
E-Mail: shen98@dicp.ac.cn  
Dr. B. Zhang, Dr. D. S. Su  
Shenyang National Laboratory for Materials Science,  
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences  
Shenyang 110016 (China)  
Dr. L. Yao, Dr. D. S. Su  
Abteilung Anorganische Chemie,  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de

[\*\*] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bei der National Nature Science Foundation of China (20923001, 21025312).

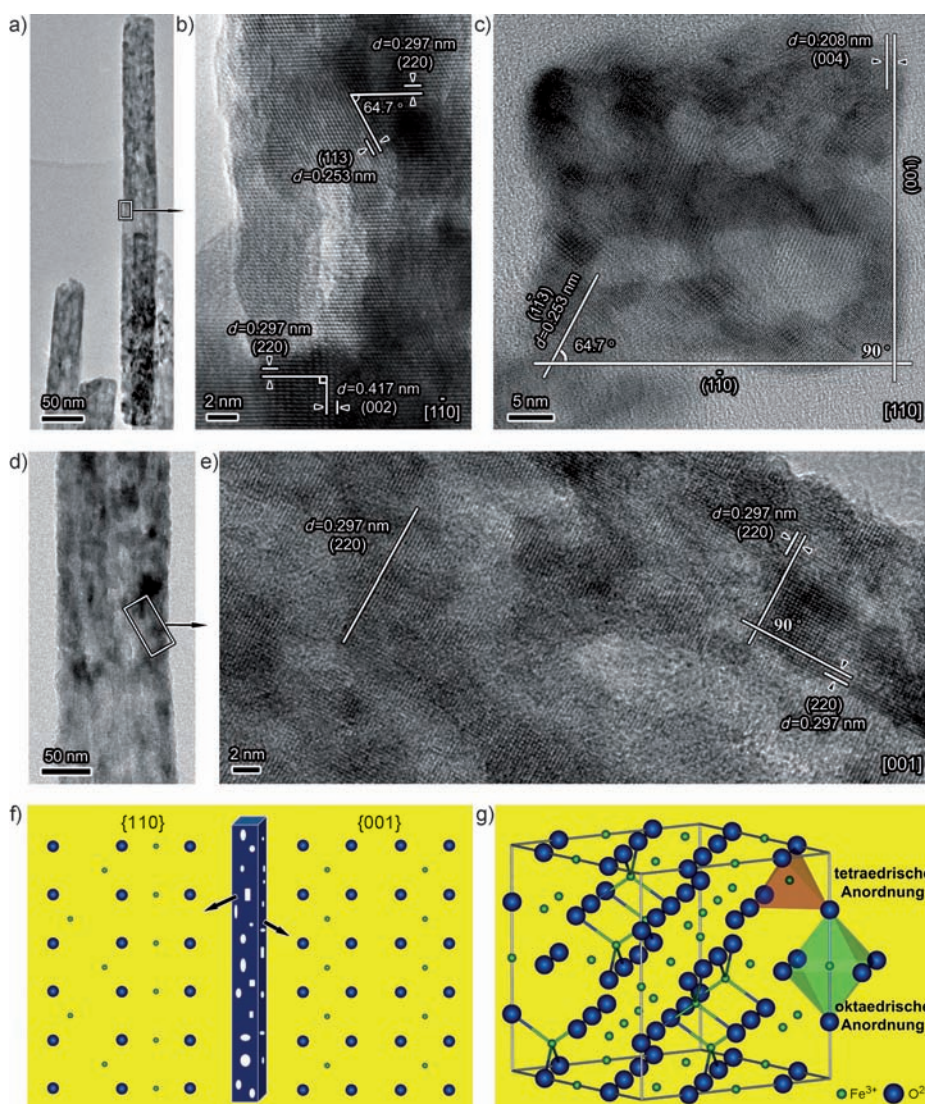
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107113> zu finden.

tum der  $\{110\}$ - und  $\{1\bar{1}0\}$ -Ebenen. SEM- und TEM-Aufnahmen zeigen, dass die  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen einen Durchmesser von 40 nm und eine Länge von etwa 400 nm haben (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen).

Zudem weist das Material offene und isolierte Mesoporen von etwa 22 nm auf, was zu einer großen Oberfläche von  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  führt. Eisenoxyhydrat kann durch Dehydratisierung einfach in das Oxid überführt werden, jedoch ohne Kontrolle der Kristallphase, die durch die Anordnung von  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen bestimmt wird.<sup>[15]</sup>  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  hat die geringste Dichte aller Polymorphe und dehydratisiert beim Erhitzen normalerweise zu  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>[16]</sup> Erwartungsgemäß werden Nanostäbchen aus  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erhalten, wenn man die  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ -Vorstufe bei  $500^\circ\text{C}$  an der Luft kalziniert (Abbildung S4 der Hintergrundinformationen). Durch die langsame Freisetzung von Wasser in PEG unter Rückfluss, was die Kristallisation von Maghemit begünstigt, wird hier jedoch überraschenderweise  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erhalten. Eisenoxid hat vier Polymorphe, deren Phasenübergänge stark von der Partikelgröße abhängen, insbesondere bei nanoskaligen Abmessungen.<sup>[9,17,18]</sup> Daher haben wir die Phasenstabilität der  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen mithilfe von In-situ-XRD untersucht (Abbildung S5 der Hintergrundinformationen). Die charakteristischen (311)- und (400)-Linien von  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind stabil bis  $600^\circ\text{C}$  und zeigen nur einen sehr geringen

Intensitätsverlust. Zudem bleibt die Stäbchenform erhalten, auch wenn die  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen fünf Stunden bei  $550^\circ\text{C}$  an der Luft kalziniert werden. Diese Befunde belegen die außerordentlich hohe Stabilität der Kristallphase und der Form der  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen, die auf ihre einzigartigen morphologischen Eigenheiten zurückzuführen ist.

Die kristallographischen Eigenheiten der  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen wurden zudem mit hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie (HR-TEM) untersucht. Abbildung 2a zeigt ein  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen, das sich in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung erstreckt. Die Ebenenabstände von 0,253, 0,297 und 0,417 nm in der Vergrößerung (Abbildung 2b) entsprechen den Gitterabständen der  $\{113\}$ -,  $\{110\}$ - und  $\{001\}$ -Ebenen. Der quadratisch geformte Querschnitt nahe der  $[110]$ -Orientie-



**Abbildung 2.** a) Niedrig- und b) hochauflöste TEM-Aufnahmen eines  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchens mit der bevorzugten Exposition der  $\{110\}$ - und  $\{001\}$ -Ebenen. c) Quadratischer Querschnitt eines Stäbchens nahe der  $[110]$ -Orientierung, der durch jeweils zwei  $\{1\bar{1}0\}$ - und  $\{001\}$ -Seitenebenen mit einem Gitterwinkel von  $90^\circ$  konstruiert ist. d) Niedrig- und e) hochauflöste TEM-Aufnahme eines anderen  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchens in  $[001]$ -Blickrichtung mit bevorzugter Exposition der  $\{220\}$ -Ebenen. f) Form und Oberflächen der  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen sowie die Anordnung der Oberflächenatome der bevorzugt exponierten  $\{110\}$ - und  $\{001\}$ -Ebenen. g) Atomare Illustration der kubischen Symmetrie (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ) und der Anordnung tetraedrisch und oktaedrisch koordinierter  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen.

rung ist durch  $\{1\bar{1}0\}$ - und  $\{001\}$ -Seitenebenen begrenzt (Abbildung 2c). In  $[001]$ -Blickrichtung exponiert das Nanostäbchen vorwiegend die  $\{110\}$ -Ebenen zur äußeren Oberfläche (Abbildung 2d,e). Unter Berücksichtigung dieser Daten kann das Nanostäbchen mit zwei kleinen  $\{110\}$ -Endflächen und jeweils zwei ausgedehnten  $\{110\}$ - und  $\{001\}$ -Seitenflächen konstruiert werden (Abbildung 2f). Es ist erwähnenswert, dass diese Oberflächen simultan mit  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen abschließen.<sup>[19–21]</sup> Es gibt die gleiche Menge an oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der  $\{110\}$ -Ebene (4,05 Atome pro  $\text{nm}^2$ ), aber nur oktaedrisch koordinierte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der  $\{001\}$ -Ebene (5,72 Atome pro  $\text{nm}^2$ , Abbildung 2g und Abbildung S3 der Hintergrundinformationen). Dementsprechend ist die Oberfläche der  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäb-



chen relativ reich an oktaedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Und was noch wichtiger ist: Bei der oktaedrischen Koordination ist die Fe-O-Bindung mit 0.2091 nm länger als bei der tetraedrischen (0.1837 nm),<sup>[20]</sup> wodurch  $\text{Fe}^{3+}$  leichter zu reduzieren und somit reaktiver ist.

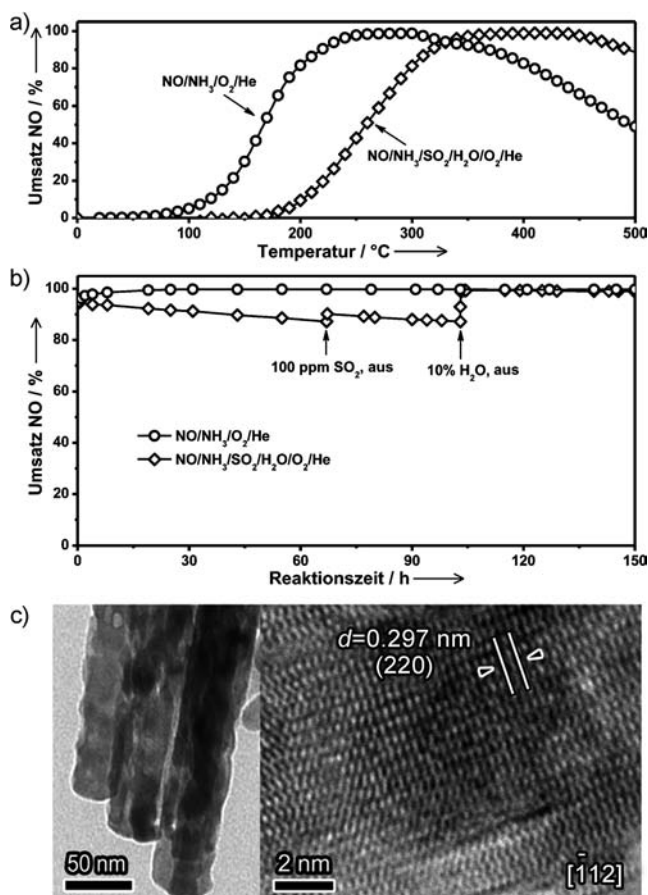
Abbildung 3a zeigt die katalytische Leistung der  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen in der SCR von NO mit  $\text{NH}_3$ . Der Umsatz von NO erreicht 50 % bereits bei 170 °C und 100 % bei 220 °C. Mindestens 80 % Umsatz von NO werden zwischen 200 und 400 °C erreicht, wobei die Selektivität zu  $\text{N}_2$  stets bei etwa 98 % liegt (Abbildung S6 der Hintergrundinformationen). Diese hervorragende Leistung ist von höchster Wichtigkeit für die Beseitigung von  $\text{NO}_x$  bei niedrigen Temperaturen. Im Vergleich zu industriell verwendeten  $\text{VO}_x$ -basierten Katalysatoren<sup>[22,23]</sup> bieten die kostengünstigeren und ungiftigen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen eine ähnliche oder leicht erhöhte Effektivität unter den gleichen Reaktionsbedingungen (Abbildung S7 der Hintergrundinformationen). Da das Abgas üblicherweise eine große Menge an  $\text{H}_2\text{O}$  (2–15 Vol.-%) und einen kleineren Anteil an  $\text{SO}_2$  ( $\delta = 30\text{--}2000$  ppm) enthält,<sup>[2,24]</sup> haben wir die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen zudem in einem Reaktantenstrom mit 10 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\delta = 100$  ppm  $\text{SO}_2$  getes-

tet. Bedingt durch die Adsorption von Wasser auf der Katalysatoroberfläche werden 50 % Umsatz erst bei 260 °C erreicht, und die Region mit über 80 % Umsatz von NO verschiebt sich zu 300–500 °C (Abbildung 3a). Dennoch erfüllen die ausgeprägte Aktivität sowie der verfügbare Temperaturbereich die Kriterien für eine praktische Anwendung zur stationären Beseitigung von  $\text{NO}_x$ .<sup>[2]</sup>

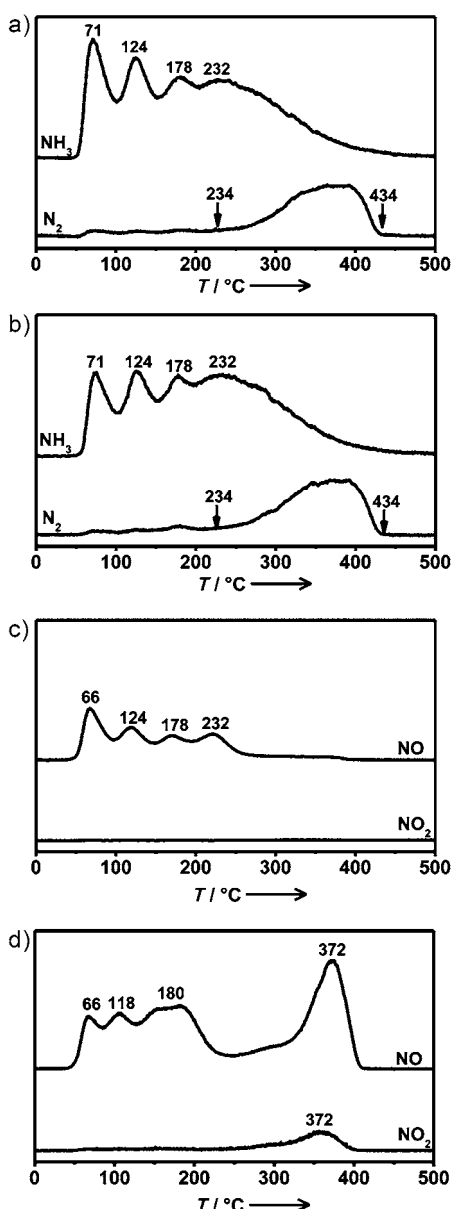
Zudem sind die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen sehr widerstandsfähig, was eine wechselnde Belastung und Temperatur angeht, ebenso wie in der Langzeitanwendung bei konstanter Temperatur. Bei periodischem Wechsel der Reaktionstemperatur im Bereich von 150 bis 450 °C sind der Umsatz von NO und die Selektivität zu  $\text{N}_2$  gut reproduzierbar; der Temperaturbereich für > 80 % Umsatz bleibt bei 200–400 °C, und weder Größe noch Form des Katalysators verändern sich (Abbildung S8 der Hintergrundinformationen). Im Langzeitversuch bei 350 °C, einer typischen Temperatur in der praktischen Anwendung, wird für 150 Stunden ein voller Umsatz von NO erzielt (Abbildung 3b). Die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  senkt den Umsatz geringfügig auf 90 %. Ohne  $\text{SO}_2$  steigt der Umsatz von NO wieder auf 93 % und erreicht 100 %, wenn auch  $\text{H}_2\text{O}$  wieder aus dem Reaktantenstrom entfernt wird. Die Katalysatorleistung bleibt auch in diesem Versuch für den Rest der Laufzeit auf diesem Wert.

Dieses Reaktionsverhalten zeigt, dass die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen hoch resistent gegen Schwefel sind und dass die Desaktivierung durch Wasser reversibel ist. Dies steht im Gegensatz zu traditionellen Eisenoxid-Katalysatoren, die stark und irreversibel durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  beschädigt werden.<sup>[5,6]</sup> TEM-Analysen des Katalysators nach den Stabilitätstests bestätigen, dass sowohl die Form als auch die exponierten Flächen annähernd unverändert sind (Abbildung 3c). Auch die Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) bestätigt die stabile Umgebung der Oberflächenatome, da sowohl der Oxidationszustand von Eisen als auch seine Koordination durch Sauerstoff vor und nach der Reaktion unverändert sind (Tabelle S1 der Hintergrundinformationen).

Es wird gemeinhin angenommen, dass die Aktivierung von  $\text{NH}_3$  auf der Katalysatoroberfläche der erste Schritt der SCR von NO ist, da dies experimentell für  $\text{VO}_x$ -basierte Katalysatoren ermittelt wurde.<sup>[25–27]</sup> Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von  $\text{NH}_3$  von den  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen zeigt ein starkes  $\text{N}_2$ -Signal bei 250–430 °C (Abbildung 4a). Da kein Sauerstoff im Gasstrom vorhanden ist, muss die Bildung von Stickstoff aus der Oxidation von Ammoniak mit Gittersauerstoff von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  resultieren. Dies wird bestätigt durch TPD nach Coadsorption von  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$ , die zeigt, dass adsorbierter Sauerstoff praktisch keinen Einfluss auf das Desorptionsprofil von  $\text{N}_2$  hat (Abbildung 4b). In der Tat katalysieren die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen die Oxidation von  $\text{NH}_3$  sehr effizient, und sowohl Umsatz von  $\text{NH}_3$  als auch Selektivität zu  $\text{N}_2$  liegen sogar bei 350 °C bei jeweils 90 % (Abbildung S9 der Hintergrundinformationen), was die gute Aktivierung von  $\text{NH}_3$  belegt. Im Unterschied dazu ist die Adsorption von NO sehr stark von der Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst. NO adsorbiert nur schwach auf den  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen und desorbiert schnell bei unter 250 °C (Abbildung 4c). Das Vorhandensein von molekularem



**Abbildung 3.** a) Umsatz von NO in Abhängigkeit von der Temperatur ohne (○) und mit Zusatz (◇) von  $\text{H}_2\text{O}$  (10 Vol.-%) und  $\text{SO}_2$  ( $\delta = 100$  ppm) im Reaktantenstrom ( $\delta = 1000$  ppm NO/ $\delta = 1000$  ppm  $\text{NH}_3$ /3.0 Vol.-%  $\text{O}_2$ /He;  $72000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). b) Stabilitätstests über 150 h bei 350 °C. c) TEM-Aufnahmen der verwendeten Katalysatoren.



**Abbildung 4.** TPD-Profil von a)  $\text{NH}_3$ , b)  $\text{NH}_3/\text{O}_2$ , c)  $\text{NO}$  und d)  $\text{NO}/\text{O}_2$  an den  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen.

Sauerstoff verstärkt die Adsorption von  $\text{NO}$ . Nach der Co-adsorption erscheint ein deutlich ausgeprägtes  $\text{NO}_2$ -Signal bei  $372^\circ\text{C}$  (Abbildung 4d). Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit einem Vergleichstest der Oxidation von  $\text{NO}$  an den  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen, wo der Umsatz von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  bei  $370^\circ\text{C}$  den Wert von 26% aufweist (Abbildung S9 der Hintergrundinformationen). Dies verdeutlicht, dass die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen auch die Oxidation von  $\text{NO}$  katalysieren.

Die herausragende katalytische Leistung der  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen in der SCR ist eng mit der Exposition der  $\{100\}$ - und  $\{001\}$ -Ebenen verbunden. Ammoniak adsorbiert gut an den Lewis-sauren  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentren,  $\text{NO}$  hingegen nur schwach.<sup>[28–30]</sup> Die schwächere Leistung der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen in einem Vergleichstest bestätigt, dass die hier exponierten  $\{210\}$ - und  $\{001\}$ -Ebenen weniger aktiv sind (Ab-

bildung S4d,e der Hintergrundinformationen). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass diese Fe-terminierten Oberflächen in der  $\alpha$ -Phase (Raumgruppe  $R\bar{3}ch$  (Nr. 167)) nur Eisenzentren für die Adsorption von  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  be-reithalten, benachbarte Sauerstoffionen für deren Aktivierung jedoch fehlen. Im Unterschied dazu weisen die  $\{110\}$ - und  $\{001\}$ -Terminierungen gleichzeitig Eisen und Sauerstoff auf. Das acide Eisenzentrum und das benachbarte basische Sauerstoffzentrum ermöglichen gemeinsam die reaktive Adsorption von  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  sowie die darauffolgende Reaktion zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , vermutlich über Nitrate.<sup>[27]</sup> Die effektiven Aktivierungsenergien liegen bei  $49\text{ kJ mol}^{-1}$  im Bereich von  $120\text{--}160^\circ\text{C}$  und bei  $56\text{ kJ mol}^{-1}$  im Bereich von  $340\text{--}360^\circ\text{C}$ . Die Wechselzahlen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentren betragen bei 150 und  $350^\circ\text{C}$   $1.39 \times 10^{-3}$  bzw.  $6.01 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$  (Tabelle S2 der Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend wurde die Synthese von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanomaterialien unter Kontrolle der Kristallphase und der Morphologie vorgestellt. Besonders die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen, die überwiegend von der  $\{110\}$ - und der  $\{100\}$ -Oberfläche begrenzt werden, sind sehr aktiv und stabil bei der SCR von  $\text{NO}$  mit  $\text{NH}_3$ . Dieser Befund eröffnet einen Zugang zu hochaktiven SCR-Katalysatoren auf der Basis von kostengünstigen und ungiftigen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanomaterialien und zeigt eine generelle Strategie auf, die katalytischen Eigenschaften von Metalloxiden durch die Kontrolle über Kristallphasen und Form auf der Nanometerebene zu steigern.

## Experimentelles

**Präparation:**  $\beta\text{-FeOOH}$ -Nanostäbchen wurden durch wässrige Präzipitation hergestellt. Eine wässrige Lösung aus 5.38 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 11.60 g  $\text{NaCl}$ , 10 mL PEG und 190 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wurde langsam auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. 200 mL einer wässrigen 0.2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung wurden anschließend über eine Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von  $5.5\text{ mL min}^{-1}$  zugegeben. Die Mischung alterte 1 h bei  $120^\circ\text{C}$ . Das Präzipitat wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol gewaschen und schließlich 6 h bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet. Die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen wurden aus der  $\beta\text{-FeOOH}$ -Vorstufe durch Sieden unter Rückfluss in PEG hergestellt. Eine Mischung aus 5.0 g  $\beta\text{-FeOOH}$ -Nanostäbchen und 500 mL PEG wurde langsam auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt und 24 h in einem  $\text{N}_2$ -Strom unter Rückfluss gehalten. Der erhaltene Feststoff wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  und mit Ethanol gewaschen und 12 h bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

**Strukturanalyse:** TEM-Aufnahmen wurden an einem Philips-FEI-Tecnaï-G<sup>2</sup>-Mikroskop bei 120 kV erstellt. HR-TEM-Aufnahmen wurden an einem FEI-Cs-corrected-Titan-80-300-Mikroskop bei 300 kV mit einem Gatan-Filter gemacht. Die EELS-Analyse erfolgte mit einer Energiedispersion von 0.1 eV. TPD-Profile von  $\text{NO}$  und  $\text{NH}_3$  wurden in Quarz-Rohrreaktoren gemessen, die an ein Massenspektrometer angeschlossen waren. 100-mg-Proben wurden in 3.0 Vol.-%  $\text{O}_2/\text{He}$  0.5 h bei  $400^\circ\text{C}$  vorbehandelt, gefolgt von der Adsorption von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NO}$  bei Raumtemperatur.

**Katalytische Messungen:** Die SCR von  $\text{NO}$  mit  $\text{NH}_3$  wurde in einem Durchfluss-Quarz-Rohrreaktor bei Normaldruck durchgeführt. Vor den Tests wurden 100 mg  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostäbchen (40–60 mesh) in 3.0 Vol.-%  $\text{O}_2/\text{He}$  ( $60\text{ mL min}^{-1}$ ) 0.5 h bei  $400^\circ\text{C}$  vorbehandelt. Typischerweise bestand das Reaktantengas aus  $\delta = 1000\text{ ppm NO}$ ,  $\delta = 1000\text{ ppm NH}_3$  und 3 Vol.-%  $\text{O}_2$  in  $\text{He}$  ( $120\text{ mL min}^{-1}$ ). In einigen Testreihen wurden dem Gasstrom 10.0 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und/oder  $\delta = 100\text{ ppm SO}_2$  zugegeben. Die Konzentrationen an  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2$  im Eingangs- und Ausgangsgasstrom

wurden kontinuierlich mit einem NO/NO<sub>x</sub>-Gasanalysator und einem Massenspektrometer verfolgt.

Eingegangen am 7. Oktober 2011,  
veränderte Fassung am 6. Dezember 2011  
Online veröffentlicht am 6. Februar 2012

**Stichwörter:** Eisen · Heterogene Katalyse ·  
Morphologiekontrolle · Nanopartikel · Stickstoffoxide

- 
- [1] S. Roy, M. S. Hegde, G. Madras, *Appl. Energy* **2009**, *86*, 2283–2297.
- [2] E. Hums, *Catal. Today* **1998**, *42*, 25–35.
- [3] R. M. Heck, *Catal. Today* **1999**, *53*, 519–523.
- [4] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B* **1998**, *18*, 1–36.
- [5] N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler, *Appl. Catal. B* **2006**, *62*, 104–114.
- [6] Z. Liu, P. J. Millington, J. E. Bailie, R. R. Rajaram, J. A. Anderson, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *104*, 159–170.
- [7] F. Liu, H. He, C. Zhang, *Chem. Commun.* **2008**, 2043–2045.
- [8] G. H. Yao, K. T. Gui, F. Wang, *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*, 1093–1098.
- [9] L. Machala, J. Tuček, R. Zborřil, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3255–3272.
- [10] Y. Piao, J. Kim, H. B. Na, D. Kim, J. S. Baek, M. K. Ko, J. H. Lee, M. Shokouhimehr, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 242–247.
- [11] A. Shavel, L. M. Liz-Marzan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3762–3766.
- [12] H. G. Cha, S. J. Kim, K. J. Lee, M. H. Jung, Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19129–19135.
- [13] S. Li, H. Zhang, J. Wu, X. Ma, D. Yang, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 351–353.
- [14] F. Meng, S. A. Morin, S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8408–8411.
- [15] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 14, S. 365–405.
- [16] N. K. Chaudhari, J. S. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19957–19962.
- [17] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18299–18303.
- [18] A. Navrotsky, L. Mazeina, J. Majzlan, *Science* **2008**, *319*, 1635–1638.
- [19] R. J. Armstrong, A. H. Morrish, G. A. Sawatzky, *Phys. Lett.* **1966**, *23*, 414–416.
- [20] J. E. Jørgensen, L. Mosegaard, L. E. Thomsen, T. R. Jensen, J. C. Hanson, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 180–185.
- [21] V. Petkov, P. D. Cozzoli, R. Buonsanti, R. Cingolani, Y. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14264–14266.
- [22] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.* **1999**, *188*, 332–339.
- [23] H. S. Yang, S. L. Song, H. C. Choi, I. S. Nam, H. J. Chae, US patent 6475944 B1, **2002**.
- [24] K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 3976–3989.
- [25] N. Y. Topsøe, *Science* **1994**, *265*, 1217–1219.
- [26] I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, S. Boghosian, *J. Catal.* **2006**, *239*, 1–12.
- [27] A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, *J. Catal.* **2008**, *256*, 312–322.
- [28] C. H. Rochester, S. A. Topham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1979**, *75*, 1259–1267.
- [29] Y. Wang, Z. Lei, B. Chen, Q. Guo, N. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 4042–4047.
- [30] K. Otto, M. Shelef, *J. Catal.* **1970**, *18*, 184–192.
-