

# Verursacht Dynamik das komplexe Infrarotspektrum von NO an Kupfer(II)-Zentren in Zeolithen?\*\*

Florian Göltl,\* Philippe Sautet und Ive Hermans\*

**Abstract:** Kupfer-ausgetauschte SSZ-13-Zeolithe sind sehr effiziente Materialien für die selektive katalytische Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit Ammoniak (de $\text{NO}_x$ -SCR). Die Charakterisierung der Verteilung der Kupfer-Zentren in solchen Materialien ist von größter Bedeutung, um deren Aktivität zu verstehen. In dieser Studie haben wir Infrarotspektren von NO adsorbiert an Kupfer-Zentren mittels Ab-initio-Molekulardynamiksimulationen modelliert. Für die meisten Zentren haben wir komplexe Infrarotspektren mit mehreren Peaks gefunden, die durch thermische Bewegung der Kationen und der Adsorbate verursacht werden. Wir konstruierten ein Spektrum eines spezifischen Katalysators bei endlicher Temperatur, welches exzellent mit Literaturdaten übereinstimmt. Die Resultate ermöglichen eine Zuordnung der aktiven und inaktiven Zentren für die de $\text{NO}_x$ -SCR. Unseres Wissens ist dies die erste Arbeit, die über solch komplexe Spektren für einzelne adsorbierte Moleküle an einzelnen aktiven Zentren in heterogenen Katalysatoren berichtet. Wir gehen davon aus, dass ähnliche Effekte auch in einer Vielzahl anderer Systeme mit beweglichen aktiven Zentren zu finden sind.

Bei der aeroben Verbrennung von fossilen Brennstoffen entsteht  $\text{NO}_x$  als unerwünschtes Nebenprodukt, welches sauren Regen verursacht. Umweltschutzbemühungen haben in den letzten Jahren zu strenger gesetzlichen Emissions-

standards sowohl für industrielle Prozesse als auch für Fahrzeuge geführt. Meistens wird  $\text{NO}_x$  nach der Verbrennung katalytisch aus den Abgasen entfernt. Diese chemischen Prozesse sind aufgrund der extremen Bedingungen vor allem für Dieselmotoren anspruchsvoll. Die selektive katalytische Reduktion von  $\text{NO}_x$  mittels  $\text{NH}_3$  (de $\text{NO}_x$ -SCR) durch Übergangsmetall-ausgetauschte Zeolithe hat sich als eine vielversprechende Technologie erwiesen.<sup>[1-3]</sup> Innerhalb dieser Materialgruppe zeigt vor allem Kupfer-ausgetauschter SSZ-13 hohe Aktivität und gute Stabilität unter verschiedenen Bedingungen (z.B. Temperaturen und Wassergehalten).<sup>[4]</sup>

Diese außerordentlichen Eigenschaften haben zur Kommerzialisierung von Cu-SSZ-13 geführt<sup>[5]</sup> sowie auch ein erhebliches wissenschaftliches Interesse geweckt.<sup>[6,7]</sup> Aus der Literatur ist bekannt, dass Kupfer bei niedrigen Beladungen als isolierte ionische Spezies vorliegt und als reaktives Zentrum für solche Reaktionen agiert,<sup>[6,7]</sup> wobei der Reaktionspfad momentan noch kritisch diskutiert wird.<sup>[8,9]</sup> In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit wurde gezeigt, dass sich die Beschaffenheit des aktiven Zentrums ändert, wenn Wasser zugegen ist, was zu unterschiedlichen Reaktionsbarrieren für unterschiedliche experimentelle Bedingungen führt.<sup>[10]</sup> Es wurde außerdem nachgewiesen, dass die effektive Aktivität der einzelnen Zentren von der molekularen Umgebung der Zentren abhängt, welche wiederum stark von der Aluminiumverteilung im Zeolithgerüst beeinflusst wird.<sup>[11]</sup>

Deshalb ist die Charakterisierung der Aluminiumverteilung eine herausfordernde und wichtige Aufgabe, um Aktivität in der Zeolithkatalyse zu verstehen. Die Aluminiumverteilung wird vor allem durch die Si/Al-Rate beeinflusst. Bisher wurden SSZ-13 Zeolithe mit Si/Al-Verhältnissen zwischen 4.8<sup>[12]</sup> und 35<sup>[13]</sup> synthetisiert. Die Verhältnisse sind meistens keine ganzzahligen Vielfache der kristallographischen Elementarzelle, was auf ein Defekt-ähnliches Verhalten der Aluminiumatome und die Möglichkeit von mehreren Aluminiumatomen in einer primitiven Elementarzelle hinweist. Die exakte Charakterisierung wird weiter durch undefinierte Al-Spezies außerhalb des Zeolithgerüsts erschwert.<sup>[14]</sup> In einer früheren Arbeit haben einige von uns vier unterschiedliche Aluminiumverteilungen für ein Si/Al-Verhältnis von 6 vorgeschlagen.<sup>[11]</sup> Godiksen et al. haben kürzlich gezeigt, dass für ein Si/Al-Verhältnis von 14 bereits fünf verschiedene Zentren vorhanden sind.<sup>[15]</sup>

Obwohl es durchaus möglich ist, die koordinative Umgebung des Aluminiumzentrums direkt zu untersuchen, z.B. mittels Al-NMR-Spektroskopie, werden meistens indirekte Methoden zur Charakterisierung angewendet. Eine dieser indirekten Methoden, welche auf der Adsorption von NO an Cu<sup>II</sup>-Zentren in Zeolithen basiert, wurde kürzlich in einer detaillierten infrarotspektroskopischen Studie von Cu<sup>II</sup>-Zen-

[\*] Dr. F. Göltl, Prof. I. Hermans

University of Wisconsin-Madison, Department of Chemistry  
1101 University Avenue, 53706 Madison, WI (USA)  
E-Mail: fgoeltl@chem.wisc.edu  
hermans@chem.wisc.edu

Prof. P. Sautet

Université de Lyon, CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon  
Laboratoire de Chimie  
46 Allée d'Italie, F-69342 Lyon Cedex 07 (Frankreich)

Prof. I. Hermans

University of Wisconsin-Madison  
Department of Chemical and Biological Engineering  
1415 Engineering Drive, 53706 Madison, WI (USA)

[\*\*] F.G. und I.H. danken der University of Wisconsin-Madison und der Wisconsin Alumni Research Foundation (WARF) für finanzielle Unterstützung. F.G. dankt dem Pôle Scientifique de Modélisation Numérique (PMSN) und dem National Energy Research Scientific Computing Center (NERSC), eine DOE Office of Science User Facility unterstützt durch das Office of Science des U.S. Department of Energy unter Project No. m2070-Zeo-genome für Rechenzeit. Wir danken A. Love (UW-Madison) für Hilfe mit den Graphiken, R. E. Bulo (University of Utrecht) für das Bereitstellen einer angepassten Version des FlexMD-Codes für die Auswertung von MD-Trajektorien und Philipp Müller (UW-Madison) für die deutsche Übersetzung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501942> zu finden.

tren in SSZ-13 genutzt.<sup>[13]</sup> Um aus solchen experimentellen Spektren allerdings Schlüsse ziehen zu können, sind Elektronenstrukturrechnungen nötig.<sup>[16]</sup> Experimentelle Messungen werden üblicherweise bei Raumtemperatur durchgeführt, wogegen Elektronenstrukturrechnungen das System bei 0 K beschreiben.

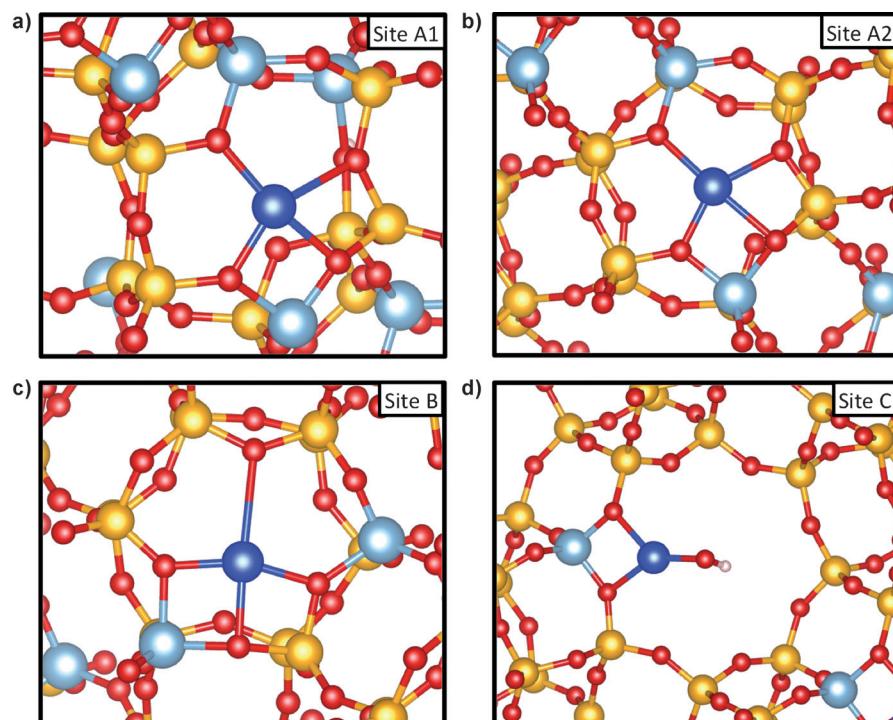
Hier beschreiben wir die Modellierung von Infrarot(IR)-Spektren von an Cu<sup>II</sup>-Zentren in SSZ-13 adsorbiertem NO bei niedrigen Si/Al-Verhältnissen und tiefen Cu-Austauschniveaus. Wir fanden für alle Zentren komplexe IR-Spektren mit mehreren Peaks. Ein Vergleich unserer Simulationen mit bereits publizierten experimentellen Spektren erlaubte eine Zuordnung der Verteilung der Kupfer-Zentren, welche zusammen mit Aktivitätsdaten eine Identifizierung der aktiven und inaktiven Zentren für die selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> mittels NH<sub>3</sub> ermöglichte.

SSZ-13 ist ein Zeolith mit Chabasitstruktur, der aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern (T-Zentren) besteht, die durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Die einfachste Elementarzelle besteht aus 12 T-Zentren, die doppelte sechsgliedrige Sauerstoffringe bilden, welche durch viergliedrige Sauerstoffringe verbunden sind.<sup>[17]</sup> Durch das Ersetzen von Si-Atomen durch Al-Atome wird das ansonsten neutrale Zeolithgerüst aktiviert. Dadurch wird aber auch eine Gegenkation benötigt, um die lokale negative Ladung zu neutralisieren. Es gibt zahlreiche Hinweise, dass die Positionen der Aluminiumatome nicht gleichmäßig verteilt sind und deswegen, ähnlich zu Defekten in Metallen oder Metalloxiden, eine Verteilung von lokalen Aluminiumkonfigurationen in Betracht gezogen werden muss.<sup>[11]</sup> Da realistische Si/Al-Verhältnisse zwischen 5 und 36 liegen, untersuchten wir alle möglichen Aluminiumverteilungen in Elementarzellen mit einem, zwei oder drei Aluminiumatomen (alle Möglichkeiten sind in den Hintergrundinformationen zu finden). Um ein zweiwertiges  $\text{Cu}^{II}$ -Kation zu bilden, fügten wir eine OH-Gruppe zum Cu-Atom in der Ein-Aluminium-Elementarzelle und ein Proton in der stabilsten Position in den Drei-Aluminium-Elementarzellen hinzu. In unseren Modellen befinden sich fast alle Cu-Zentren im sechsgliedrigen Ring. Aufgrund jüngster Diskussionen untersuchten wir aber auch die Position von Cu-OH-Zentren in sechs- und achtgliedrigen Ringen.<sup>[18]</sup>

Typischerweise werden experimentelle Messungen an makroskopischen Systemen bei endlichen Temperaturen durchgeführt, weswegen das Modellieren thermischer Effekte eine zentrale Herausforderung dar-

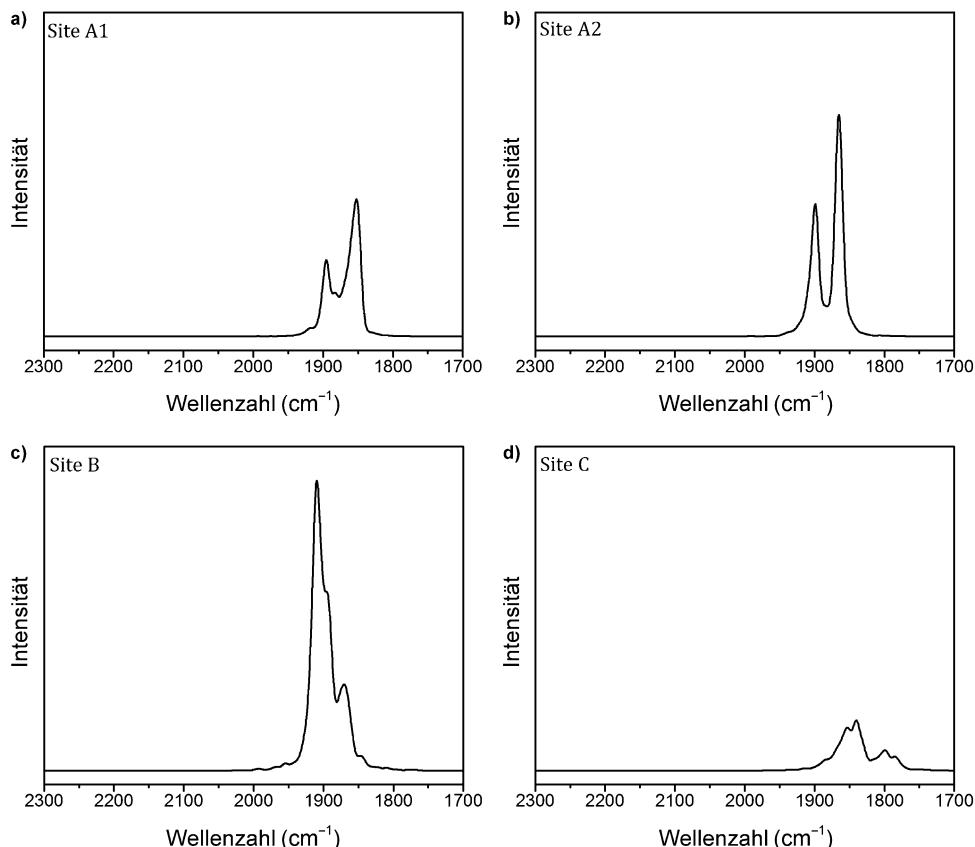
stellt. Der ergodischen Hypothese folgend, führten wir Ab-initio-Molekulardynamik(MD)-Simulationen mit dem Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) durch.<sup>[19,20]</sup> Wir wählten eine 75-ps-Trajektorie aus, was einen guten Kompromiss zwischen Ergodizität und Recheneffizienz darstellt. Dies wird in der Hintergrundinformation genauer erörtert. Die IR-Spektren bei endlicher Temperatur wurden durch Fourier-Transformation der Distanzautokorrelationsfunktion erstellt.<sup>[21]</sup> Um das gemessene kanonische Ensemble zu beschreiben und um fundamentale Prinzipien von Wärmetransport in Festkörpern zu befolgen, verwendeten wir sowohl die von Kantorovich und Rompotis vorgeschlagenen stochastischen Randbedingungen<sup>[22]</sup> als auch einen Langevin-Thermostat für O-Atome, welche die doppelten Sechserringeinheiten verknüpfen. Atome, die direkt neben Cu-Atomen oder dem NO-Molekül lagen, wurden für den Thermostat nicht berücksichtigt, um eine unphysikalische Beeinflussung der Spektren zu vermeiden. Des Weiteren wurde eine Gaußsche Glättung mit einer Linienbreite von  $4 \text{ cm}^{-1}$  angewendet, welche der Auflösung in typischen experimentellen Messungen entspricht.

Von den 11 untersuchten Zentren werden die vier in Abbildung 1 dargestellten detailliert im Text diskutiert (alle Zentren und Spektren sind in den Hintergrundinformationen abgebildet). Für zwei dieser Zentren sind die Al-Atome auf



**Abbildung 1.** Die vier Zentren („Sites“), die für die Erstellung des IR-Spektrums von SSZ-13 bei endlicher Temperatur, bei niedrigen Cu-Beladungen und mit einem Si/Al-Verhältnis von 6 verwendet wurden. Die Zentren unterscheiden sich in der Position der Al-Atome. Für die Zentren A1 (a), A2 (b) und B (c) sind jeweils zwei Al-Atome im selben Sechsring positioniert, wogegen sich für Zentrum C (d) nur ein Al-Atom in der Nähe des Cu befindet. Für Zentrum A1 wurde ein Proton zu einem O-Atom in nächster Nähe von einem Al-Atom hinzugefügt, um ein zweiwertiges Kation zu erhalten (in (a) versteckt hinter einem O-Atom). Eine OH-Gruppe ist an das Cu-Atom in Zentrum C gebunden. O rot, Al blau-grau, Cu blau, Si gelb, H weiß. (Die übrigen der insgesamt 11 berechneten Zentren sind in den Hintergrundinformationen angegeben.)

der gegenüberliegenden Seite der Sechsringe positioniert. Im einen Fall (Zentrum A1, Abbildung 1a) sind zwei Al-Atome in der Elementarzelle zu finden, während im anderen Fall (Zentrum A2, Abbildung 1b) drei Al-Atome zu finden sind. Für Zentrum B (Abbildung 1c) sind zwei Al-Atome asymmetrisch im Sechsring angeordnet, während Zentrum C (Abbildung 1d) ein Al-Atom in der Elementarzelle und eine an Cu koordinierte OH-Gruppe im Achterring besitzt.



**Abbildung 2.** Bei 300 K zeigen alle vier Zentren unterschiedliche komplexe IR-Spektren. Gezeigt sind die Spektren für a) A1, b) A2, c) B und d) C.

Die Zentren A1 und A2 (Abbildung 2a,b) zeigen zwei deutliche Peaks, einen bei  $1900\text{ cm}^{-1}$  und einen zweiten bei  $1855\text{ cm}^{-1}$  (Zentrum A1) und  $1860\text{ cm}^{-1}$  (Zentrum A2).<sup>[23]</sup> Da die beiden Spektren sehr ähnlich sind, werden die Zentren ab jetzt (falls nicht anderweitig erwähnt) als Zentrum A zusammengefasst. Zentrum B zeigt ein komplexes Spektrum (Abbildung 2c) mit einem Hauptpeak bei  $1910\text{ cm}^{-1}$ , einer Schulter bei  $1895\text{ cm}^{-1}$  und einem kleineren Peak bei  $1860\text{ cm}^{-1}$ . Die Peaks für Zentrum C (Abbildung 1d) sind deutlich rotverschoben mit einem Hauptpeak bei  $1840\text{ cm}^{-1}$  und einem weiteren bei  $1780\text{ cm}^{-1}$ . Unsere MD-Simulationen zeigten, dass das NO-Molekül fast ausschließlich an das O-Atom der OH-Gruppe bindet, weswegen diese Rotverschiebung nicht überraschend ist.

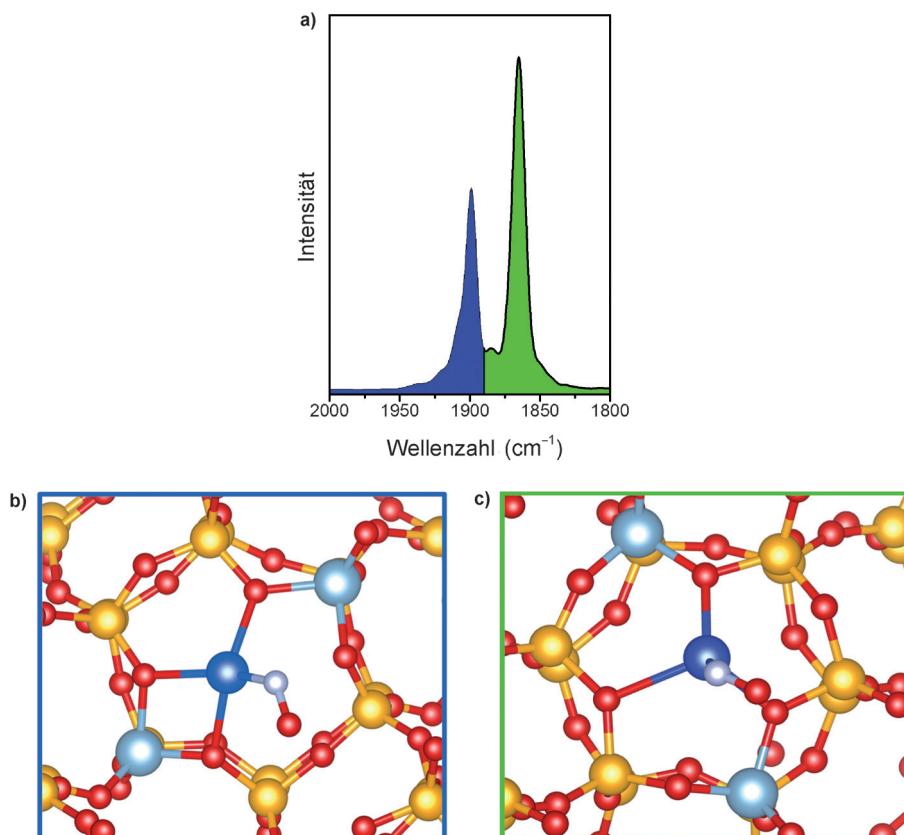
Diese Resultate zeigen eindeutig, dass ein einzelnes aktives Zentrum in einem Zeolithen mit einem einzelnen adsorbierten Molekül zu einem höchst komplexen Schwing-

gungsspektrum führen kann. Um die Gründe für dieses Verhalten zu verstehen, werden wir nun Zentren A2, B und C genauer analysieren. Wie in Abbildung 3 gezeigt wird, führt endliche Temperatur für Zentrum A2<sup>[25]</sup> zu einer Bewegung des Cu-Atoms zwischen zwei unterschiedlichen Konfigurationen. Das Cu-Atom befindet sich in der einen Konfiguration in der Mitte des Sechsringes und ist an zwei aktivierte O-Atome gebunden (Konfiguration I, Abbildung 3c), während

Cu in der anderen an drei aktivierte O-Atome gebunden ist (Konfiguration II, Abbildung 3b). Beide Konfigurationen sind lokale Minima in statischen Berechnungen mit NO-Schwingungen bei  $1866\text{ cm}^{-1}$  für Konfiguration I und  $1912\text{ cm}^{-1}$  für Konfiguration II. Da die Peakpositionen in statischen und dynamischen Berechnungen sehr ähnlich sind, ist eine klare Zuordnung für das Spektrum von Zentrum A2 möglich. Ein Vergleich zwischen der integrierten Fläche bis zu  $1890\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 3a) und darüber hinaus liefert ein Verhältnis von 62 % Konfiguration I zu 38 % Konfiguration II. Gleichzeitig liefert eine Analyse der MD-Trajektorien ein Verhältnis von 69 % Konfiguration I und 31 % Konfiguration II. Diese gute Übereinstimmung bestätigt die Zuordnung der Peaks.

Für Zentrum B erweist sich die Analyse als noch komplizierter, da sich, zusätzlich zur Bewegung des Kations, auch noch das NO-Molekül relativ zum aktiven

Zentrum bewegt, was zu vier lokalen Konfigurationen führt. In der einen bindet das NO-Molekül flach von oben an das Cu-Zentrum und liegt parallel in der Ebene des Sechsringes (abgebildet in den Hintergrundinformationen), während es in zwei anderen senkrecht an ein Cu- und ein O-Atom auf der gegenüberliegenden Seite des Sechsringes bindet (Hintergrundinformationen). In einer vierten Konfiguration ähnelt die NO-Adsorptionsgeometrie Konfiguration II von Zentrum A2. Auch für diesen Fall ist es möglich, eine Trajektorienanalyse durchzuführen und statische Wellenzahlen zu berechnen (eine Verteilung von 47 %, 18 %, 13 % und 22 % und Wellenzahlen bei  $1906\text{ cm}^{-1}$ ,  $1895\text{ cm}^{-1}$ ,  $1867\text{ cm}^{-1}$  und  $1831\text{ cm}^{-1}$  resultieren). Allerdings variiert die lokale Umgebung des NO-Moleküls stark für die verschiedenen Konfigurationen, was zu einer Änderung in der Anharmonizität und möglicherweise zu einer unterschiedlichen Intensität der NO-Schwingungen führen kann. Die vielen kleinen Peaks im



**Abbildung 3.** Endliche Temperaturen führen zu komplexen Spektren. a) IR-Spektrum für Zentrum A. Das Cu-Atom bewegt sich zwischen zwei unterschiedlichen Koordinationskonfigurationen (gezeigt in b) und (c)). Die Integration der Flächen unterhalb und überhalb von  $1890 \text{ cm}^{-1}$  (grüne bzw. blaue Flächen) ergibt das Verhältnis der zwei Konfigurationen, das exzellent mit der Analyse der MD-Trajektorien übereinstimmt. N-Atome sind grau dargestellt, die Farben der anderen Atome sind in Abbildung 1 definiert.

Spektrum deuten zusätzlich auf eine sehr flache Potentialoberfläche mit vielen lokalen Minima für einige der Konfigurationen hin. All diese Punkte, zusammen mit der höchstkomplexen Struktur des Spektrums, erlauben keine einfache Analyse für Zentrum A2.

Für Zentrum C ändert sich die Koordination des Cu-Atoms nicht signifikant, wobei das NO-Molekül in diesem Fall an das O-Atom der OH-Gruppe bindet.<sup>[24]</sup> Die Orientierung der OH-Gruppe beeinflusst die IR-Wellenzahl stark, und da die OH-Gruppe ziemlich beweglich ist, resultieren daraus höchst komplexe Spektren, die keine klare, quantitative Zuordnung ermöglichen.

Zhang et al. haben kürzlich eine detaillierte experimentelle Studie der IR-Spektren von an Cu-Zentren in SSZ-13 adsorbiertem NO publiziert, in welcher sie drei breite Banden fanden.<sup>[13]</sup> Das Signal zwischen  $2050 \text{ cm}^{-1}$  und  $2300 \text{ cm}^{-1}$  wurde einer  $\text{NO}^+$ -Spezies zugeordnet, die Bande zwischen  $1750 \text{ cm}^{-1}$  und  $1850 \text{ cm}^{-1}$  wurde NO adsorbiert an  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren zugeordnet,<sup>[26]</sup> und die Bande zwischen  $1850 \text{ cm}^{-1}$  und  $2000 \text{ cm}^{-1}$  wurde NO adsorbiert an  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren zugeordnet. In experimentellen Messungen werden jeweils nacheinander kleine Dosen von NO in die Zelle eingebracht, was dazu führt, dass zuerst die thermodynamisch stabilsten Adsorptionspositionen besetzt werden. Sobald diese besetzt sind,

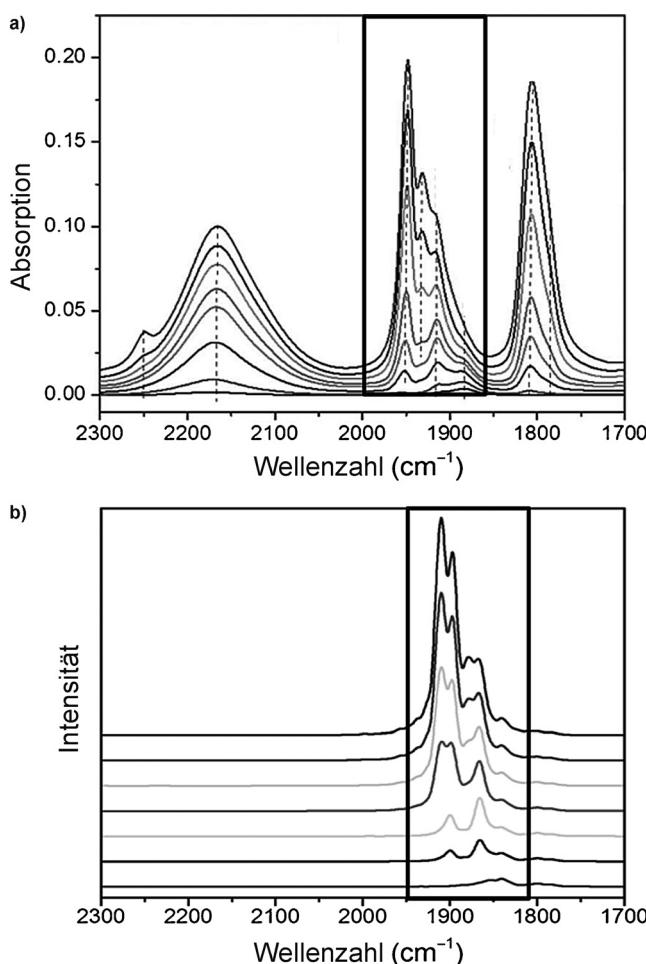
werden die nächststabileren besetzt usw. Im gezeigten Fall (Abbildung 4 a)<sup>[13]</sup> wurden alle drei Signale mit jeder Dosis größer, aber die Intensität der drei Bereiche, die  $\text{NO}^+$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NO}$  und  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NO}$  entsprechen, wachsen nicht proportional. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass sich die Adsorptionspräferenz zwischen den einzelnen Banden verschiebt.

In dieser Arbeit konzentrierten wir uns auf die  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NO}$ -Peaks (zwischen  $1850 \text{ cm}^{-1}$  und  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Möglichkeit von vielen unterschiedlichen lokalen Al-Verteilungen kann zu äußerst komplexen Spektren führen. Deshalb beschränkten wir uns auf ein System mit  $\text{Si}/\text{Al}=6$  und einem sehr tiefen Ionenaustauschniveau ( $\text{Cu}/\text{Al}=0.03$ ) (das experimentelle Spektrum ist in Abbildung 4 a abgebildet<sup>[13]</sup>), in welchem nur die stabilsten Cu-Zentren besetzt sind. Wir machten folgende Annahmen (welche später gerechtfertigt werden), um das experimentelle Spektrum zu reproduzieren: 1) Die Adsorption an Zentrum C ist thermodynamisch am günstigsten, gefolgt von Zentrum A und B. 2) Ein Sechstel der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren liegen als Typ A und C vor, während die restlichen zwei Drittel als Typ B vorliegen. 3) Die Ad-

sorption an die  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren ist weniger günstig für Zentrum A im Vergleich zu den anderen Signalen ( $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NO}$  und  $\text{NO}^+$ ), und im Vergleich zu Zentren B und C adsorbiert nur halb soviel NO. Außerdem nehmen wir an, dass mögliche, naheliegende  $\text{NO}^+$ -Zentren das Spektrum nicht beeinflussen. Mit diesen Annahmen ist es möglich, das Spektrum in Abbildung 4 b zu konstruieren.

Bei niedrigen NO-Drücken führt die Besetzung von Zentrum C zu einem vergleichbar breiten Peak mit einem Maximum bei ca.  $1840 \text{ cm}^{-1}$ . Bei einer Erhöhung des Drucks wird auch Zentrum A besetzt, und zwei klar definierte zusätzliche Peaks erscheinen. Die Besetzung von Zentrum B führt zu einem viel komplexeren Spektrum. Der Peak bei höchster Wellenzahl ist leicht verschoben, und das Spektrum wird schon bei tiefen Drücken von Zentrum A dominiert. Das ganze Spektrum ist um  $40 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben, ein bekannter Effekt, der durch systematische Fehler des verwendeten Dichtefunktional erklärbar ist.<sup>[16]</sup> Obwohl wir einige zusätzliche kleine Peaks in den simulierten Spektren fanden, stimmen die Hauptpeaks ausgezeichnet mit den experimentellen Spektren überein und rechtfertigen die Wahl unserer Annahmen.

Aufgrund der möglichen Autoreduktion von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren<sup>[27]</sup> ist es schwierig, endgültige Schlüsse über die Vertei-



**Abbildung 4.** a) Experimentelles und b) simuliertes IR-Spektrum für unterschiedliche NO-Beladungen. Die untersuchten Cu<sup>II</sup>-Peaks sind eingerahmt. Das modellierte Spektrum basiert auf der Annahme, dass 16.66 % aller Zentren von Typ C sind, 16.66 % von Typ A und 66.66 % von Typ B. Dieses Spektrum stimmt exzellent mit experimentellen Messungen von Cu-SSZ-13 mit einer Si/Al-Rate von 6 und einer Cu/Al-Rate von 0.03 überein. Abdruck von (a) mit Genehmigung aus Lit. [13]. Copyright 2014 American Chemical Society.

lung der Al-Zentren zu ziehen. Eine Betrachtung der Cu<sup>II</sup>-NO-Peaks deutet darauf hin, dass mindestens 1 % aller Zentren von Typ A sind und mindestens 4 % von Typ B. Zentrum A2 wurde in einer früheren Arbeit als stabilste Position bestimmt, gleich gefolgt von Zentrum B.<sup>[11]</sup> Es kann angenommen werden, dass Zentrum C durch Spaltung von Wasser über Cu-Zentren gebildet wird. Unter der Annahme, dass dieser Effekt und die Autoreduktion für beide Zentren ähnlich sind, ist die Anzahl an Zentren von Typ A eine gute Abschätzung für die Anzahl möglicher Austauschzentren. Es ist allerdings nicht möglich, Schlüsse über die Anzahl an Zentren von Typ B zu ziehen, da dieses das instabilste Zentrum ist und seine Anzahl mit steigendem Austauschgrad zunehmen wird.

Interessanterweise kann eine signifikante katalytische Aktivität im relevanten Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C erst ab einem Cu/Al-Verhältnis von 0.016 beobachtet werden.<sup>[10]</sup> Dies deutet zusammen mit den hier präsentierten

Daten, stark auf katalytisch inaktive Zentren A und C hin. Andererseits scheint Zentrum B im untersuchten Katalysator aktiv zu sein. Diese Erkenntnisse verfeinern frühere Diskussionen, welche darauf hinwiesen, dass Zentren A und B katalytisch aktiv sind.<sup>[11,12]</sup>

Zusammengefasst haben wir die Adsorption von NO an Cu<sup>II</sup>-Zentren in einem SSZ-13-Zeolithen mittels MD-Simulationen modelliert. Viele der untersuchten Zentren führten zu komplexen Spektren für ein an ein aktives Zentrum adsorbiertes NO-Molekül, was aufgrund von statischen Berechnungen nicht zu erwarten war. Zwei Effekte verursachen dieses Verhalten: die thermische Bewegung des Cu-Kations und eine Änderung der Bindungsart des NO an das Zentrum. Ein Vergleich der modellierten Spektren mit einer experimentellen Messung an einem SSZ-13-Zeolithen mit niedrigem Ionenaustauschgrad erlaubt es, eine Verteilung der Cu-Zentren und daraus folgend die Verteilung der Al-Atome im Zeolithgerüst anzugeben. Die Bestimmung dieser Verteilung ist ein wichtiger Schritt, um Struktur-Aktivitäts-Zusammenhänge für den untersuchten Katalysator zu erschließen. Diese Arbeit bestätigt, wie wichtig dynamische Berechnungen sind, um experimentelle Spektren zu verstehen, da, zumindest für dieses System, statische Berechnungen nicht ausreichen, um die Experimente zu reproduzieren. Wir gehen davon aus, dass ähnliche Effekte auch in einer Vielzahl anderer Systeme, in denen das charakterisierte aktive Zentrum in einem flachen Minimum der Potentialoberfläche liegt und sich die Koordination ändern kann, zu finden sind.

### Methoden

Die Ab-initio-MD-Simulationen wurden mit dem Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) durchgeführt,<sup>[19,20]</sup> einem Code, der ebene Wellen als Basisfunktionen mit periodischen Randbedingungen und PAW-Pseudopotentiale benutzt. Der Energie-Cutoff wurde auf 417 eV gesetzt, und nur der  $\Gamma$ -Punkt wurde verwendet. Wie im Text beschrieben, wurden 11 unterschiedliche Zentren mit einer Simulationszeit von 75 ps und Zeitintervallen von 0.5 fs unter stochastischen Randbedingungen<sup>[22]</sup> und unter Verwendung eines Langevin-Thermostats untersucht. Um Probleme im Zusammenhang mit der Berechnung von Dipolmomenten in rhomboedrischen Elementarzellen zu umgehen, wurden die Spektren als Fourier-Transformationen der Distanzautokorrelationsfunktion erhalten.<sup>[29]</sup> Eine Gaußsche Glättung mit einer Linienbreite von 4 cm<sup>-1</sup> wurde angewendet, um die Spektren mit experimentellen Messungen vergleichbar zu machen.

**Stichwörter:** Cu-Zeolithe · Heterogene Katalyse · IR-Spektroskopie · MD-Simulationen · SSZ-13

**How to cite:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7799–7804  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7910–7915

- [1] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, S. Kagawa, *Chem. Lett.* **1989**, 213–216.
- [2] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3727–3730.
- [3] U. Deka, I. Lezcano-Gonzalez, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 413–427.

- [4] J.-H. Kwak, R. G. Tonkyn, D.-H. Kim, J. Szanyi, H. F. Peden, *J. Catal.* **2010**, *275*, 187–190.
- [5] I. Bull, W. M. Xue, P. Burk, R. S. Boorse, W. M. Jaglowski, G. S. Kroemer, A. Moini, J. A. Patchett, J. C. Dettling, M. T. Caudle, U.S. Patent 7 601 662 B2, **2009** to BASF.
- [6] D. W. Fickel, R. Lobo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1633–1640.
- [7] U. Deka, A. Juhin, E. A. Eilertsen, H. Emerich, M. A. Green, S. T. Korhonen, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4809–4818.
- [8] J. H. Kwak, J. H. Lee, S. D. Burton, A. S. Lipton, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9985–9989; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10169–10173.
- [9] C. Paolucci, A. A. Verma, S. A. Bates, V. F. Kispersky, J. T. Miller, R. Gounder, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11828–11833; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12022–12027.
- [10] F. Gao, E. D. Walter, M. Kollar, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Catal.* **2014**, *319*, 1–14.
- [11] F. Görtl, R. E. Bulo, J. Hafner, P. Sautet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2244–2249.
- [12] S. A. Bates, A. A. Verma, C. Paolucci, A. A. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W. F. Schneider, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *J. Catal.* **2014**, *312*, 87–97.
- [13] R. Zhang, J.-S. McEwen, M. Kollar, F. Gao, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4093–4105.
- [14] S. A. Bates, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, J. T. Miller, R. Gounder, *J. Catal.* **2014**, *312*, 26–36.
- [15] A. Godiksen, F. N. Stappen, P. N. R. Vennestrøm, F. Giordanino, S. B. Rasmussen, L. F. Lundsgaard, S. Mossin, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23126–23138.
- [16] F. Görtl, J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 064503.
- [17] F. Görtl, J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 064501.
- [18] C. W. Andersen, M. Bremholm, P. N. R. Vennestrøm, A. B. Blichfeld, L. F. Lundsgaard, B. B. Iversen, *IUCrJ* **2014**, *1*, 382–386.
- [19] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13115.
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- [21] M.-P. Gaigeot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3336–3359.
- [22] L. Kantorovich, N. Rompotis, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 094305.
- [23] Der Einfachheit halber werden nur die Hauptbanden im Text diskutiert. Für Details verweisen wir auf die Hintergrundinformationen.
- [24] T. Janssens, H. Falsig, L. Lundsgaard, P. Vennestrøm, S. Rasmussen, P. Moses, F. Giordanino, E. Borfecchia, K. Lomachenko, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Godiksen, S. Mossin, P. Beato, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2832–2845.
- [25] Zentrum A1 zeigt ähnliche Resultate mit Werten von 0.63/0.37 für die spektrale Analyse und 0.56/0.44 für die Trajektorienanalyse.
- [26] Für diese Studie ist diese Zuordnung nicht vollständig klar, da NO, das an ein Cu-OH-Zentrum im Sechsring gebunden ist, zu einem ähnlichen IR-Signal führt.
- [27] E. Borfecchia, L. A. Lomachenko, F. Giordanino, H. Falsig, P. Beato, A. V. Aldatov, S. Bordiga, C. Lamberti, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 548–563.
- [28] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [29] P. Fleurat-Lassard, C. Michel, R. E. Bulo, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 074111.

Eingegangen am 1. März 2015

Online veröffentlicht am 12. Mai 2015