

Untersuchung der Ammoniakoxidation
über Kupfer mit in situ
NEXAFS-Spektroskopie im weichen
Röntgenbereich ($h\nu = 300\text{--}600\text{ eV}$)

von

Dipl.-Chem. Ralf Wilfried Mayer

aus Freiburg i. Brsg.

Dem Fachbereich Chemie, Biologie und Pharmazie
der Freien Universität Berlin vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Berlin, Oktober 2001

D188

Gutachter:

1. **Prof. Dr. R. Schlögl**, Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin
2. **Prof. Dr. K. Christmann**, Freie Universität Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 26.11.2001

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Ammoniakoxidation über Kupfer-Modellkatalysatoren mit Hilfe der in situ Nahkanten-Röntgenabsorptionsfeinstruktur („Near Edge X-ray Absorption Fine Structure“, NEXAFS)-Spektroskopie im weichen Röntgenbereich untersucht. Diese Technik erlaubt es, NEXAFS-Spektren aufzunehmen während die Reaktion im Bereich von einigen Millibar Druck und unter strömendem Gas in der Reaktionszelle abläuft und simultan durch Massenspektrometrie verfolgt werden kann. Durch die spektroskopierte elektronische Struktur der Katalysatoroberfläche lässt sich (mit Hilfe von Referenzspektren) der chemische Zustand erschließen. Damit ist es möglich, die Reaktionsprodukte mit spezifischen Oberflächenzuständen zu korrelieren, so dass der eigentlich katalytisch aktive Zustand des Katalysators bestimmt werden kann.

In dieser Dissertation wurde eine Kupferfolie als Modellkatalysator verwendet. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Oxide des Kupfers - CuO und Cu₂O - zur Oxidation des Ammoniaks zwingend notwendig sind. Mit metallischem Kupfer lässt sich keine Ammoniakoxidation feststellen, sondern das Kupfer wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen (NH₃:O₂ = 1:12, p = 0.4 mbar bis 1.2 mbar) zuerst zu Cu₂O oxidiert, bevor es anschließend mit dem Ammoniak reagieren kann. Die eigentliche Oxidation des Ammoniaks findet folglich mit oxidischem Sauerstoff statt. Sauerstoff aus der Gasphase wird nur zur Re-Oxidation des reduzierten Kupferoxids benötigt. Es konnte gezeigt werden, dass das Kupfer(II)oxid die Totaloxidation zu Stickstoffmonoxid katalysiert, wohingegen das Kupfer(I)oxid als Katalysator für die (erwünschte) Reaktion zu Stickstoff wirkt. Allerdings findet bei letzterer eine hinsichtlich der Geschwindigkeit druckabhängige Deaktivierung des Katalysators statt, die auf die Bildung von KupfERNITRID, Cu₃N, zurückgeführt werden konnte, welches unter Reaktionsbedingungen nicht re-oxidiert wird. Weiter konnte festgestellt werden, dass die Bildung von Stickstoff bzw. KupfERNITRID über einen prinzipiell gleichen Reaktionsweg verläuft: Nach Abstraktion eines Wasserstoffs von NH₃ hängt es davon ab, ob auf einem benachbarten Adsorptionsplatz eine zweite Amid-Gruppe vorhanden ist. Ist dies der Fall (insbesondere bei höherem Druck), so findet eine Dimerisierung zu Hydrazin mit anschließendem Zerfall zu Stickstoff statt. Ist keine zweite Amid-Gruppe in der Nähe (niedriger Druck), so findet eine sukzessive H-Abstraktion bis zu N_{ad} statt, welches umgehend mit Kupfer zu KupfERNITRID reagiert.

Da in den meisten realen Katalysatoren die Aktivkomponente in Form kleiner Partikel vorliegt, wurde im zweiten Teil dieser Arbeit untersucht, ob die mittels Kupferfolie erhaltenen Ergebnisse auf Kupfercluster oder -partikel übertragbar sind. Zur Klärung dieser Frage wurden auf kohlenstoffbeschichteten Goldnetzen (TEM-Netze) abgeschiedene Kupfercluster ($\varnothing \approx 4.5\text{nm}$, „inert gas aggregation“ Verfahren) den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Dabei zeigte sich, dass die Kupfercluster qualitativ die gleichen Ergebnisse zeigen wie die Kupferfolie, dies aber bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Abstract

In this thesis, the ammonia oxidation over copper model catalysts was investigated by means of in situ near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy in the soft X-ray range. This technique allows one to record the NEXAFS spectra while the reaction occurs in the mbar pressure range in a flowing gas reactor. With an additional mass spectrometer, the conversion of the feed gas as well as the products can be traced and detected simultaneously. An assignment of the obtained NEXAFS spectra of the surface to its chemical state is provided by comparison with reference spectra. Therefore, a correlation of conversion and products with specific surface states is possible, and the catalytically active species can be determined.

In the present thesis, a polycrystalline copper foil was used as model catalyst. It could be concluded, that the oxides of copper – CuO and Cu₂O – are absolutely necessary for the oxidation of ammonia. No oxidation of ammonia occurred with metallic copper. Under the reaction conditions used in this investigation (NH₃:O₂ = 1:12, p_{abs} = 0.4 mbar to 1.2 mbar), an oxidation of the metallic copper to copper(I)oxide took place before a reaction with the ammonia could be determined. Therefore it can be pointed out, that ammonia is oxidized by the oxidic oxygen. Gas phase oxygen is needed only to re-oxidize the reduced copper oxide. Interestingly, the copper(II)oxide catalyzes the total oxidation to NO, whereas copper(I)oxide is the catalyst for the (desired) partial oxidation to nitrogen. But, in the latter case, a, in terms of velocity, pressure dependent deactivation takes place, caused by the formation of copper(I)nitride (Cu₃N), which can not be re-oxidized under reaction conditions. It is shown, that the formation of nitrogen and Cu₃N, respectively, in principle follows the same reaction path: After hydrogen abstraction from NH₃, the further reaction depends on whether a second amide-group is adsorbed on a next neighbour adsorption site. In this case (in particular at higher pressure), a dimerization to hydrazine occurs, which decomposes to nitrogen and OH-groups by reaction with oxidic oxygen. If no second amide-group is adsorbed next to the first (low pressure), a complete abstraction of hydrogen leads to an adsorbed nitrogen atom, N_{ad}, which at once reacts with copper to copper(I)nitride.

Since the active component of real catalysts is usually in shape of small particles, it was investigated, if the results obtained with copper foil can be transferred to small particles or clusters. To answer this question, copper clusters (∅ 4.5 nm) were deposited on a carbon covered Au-grid by „inert gas aggregation“, and exposed to similar reaction conditions. It was found, that the results in both cases are qualitatively the same, but the clusters react at very much lower temperatures.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Ammoniakoxidation	3
1.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	8
1.3	In situ Spektroskopie	14
2	Experimentelles	17
2.1	Reaktor und Detektorsystem	19
2.2	Aufnahme und Auswertung der Daten	24
2.3	Probenpräparation	27
2.3.1	Kupferfolie	27
2.3.2	Kupfercluster	27
2.4	Reaktionsparameter	29
3	Ergebnisse	31
3.1	Ammoniakoxidation über CuO bei $p_{abs} = 0.4$ mbar	33
3.1.1	Deaktivierung	33
3.1.2	Kupfernitridbildung	36
3.1.3	Einfluss des Verhältnisses NH_3 zu O_2	39
3.2	Ammoniakoxidation über CuO bei $p_{abs} = 1.2$ mbar	41
3.3	Ammoniakoxidation über Cu_2O bei $p_{abs} = 1.2$ mbar	46
3.4	Ammoniakoxidation über CuO bei $p_{abs} = 0.8$ mbar	49
3.5	Ammoniakoxidation über Cu^0 bei $p_{abs} = 1.2$ mbar	53
3.6	Katalytische oder stöchiometrische Reaktion	56
3.7	Ammoniakoxidation über Kupferclustern	61

4	Schlussfolgerungen	65
4.1	Untersuchungen mit Kupferfolie	67
4.2	Untersuchung mit Kupferclustern	78
5	Zusammenfassung und Ausblick	81
	Anhang	87
A	Literaturverzeichnis	89
B	Abbildungsverzeichnis	95
C	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	97
D	Kristallstrukturen	98
E	Lebenslauf	99
	Danksagung	101