

Kapitel 3

Ergebnisse

3.1 Ammoniakoxidation über CuO bei $p_{abs} = 0.4$ mbar

3.1.1 Deaktivierung

Die wie in Abschnitt 2.3 beschrieben präparierte Kupferfolie mit CuO-Oberfläche wurde bei $p_{abs} = 0.4$ mbar und einem Ammoniak-zu-Sauerstoff-Verhältnis von 1:12 in 100°C Schritten auf 400°C geheizt. Die dabei aufgenommenen Massenprofile von NH_3 , NO , H_2O und N_2 sind in Abb. 3.1 dargestellt.

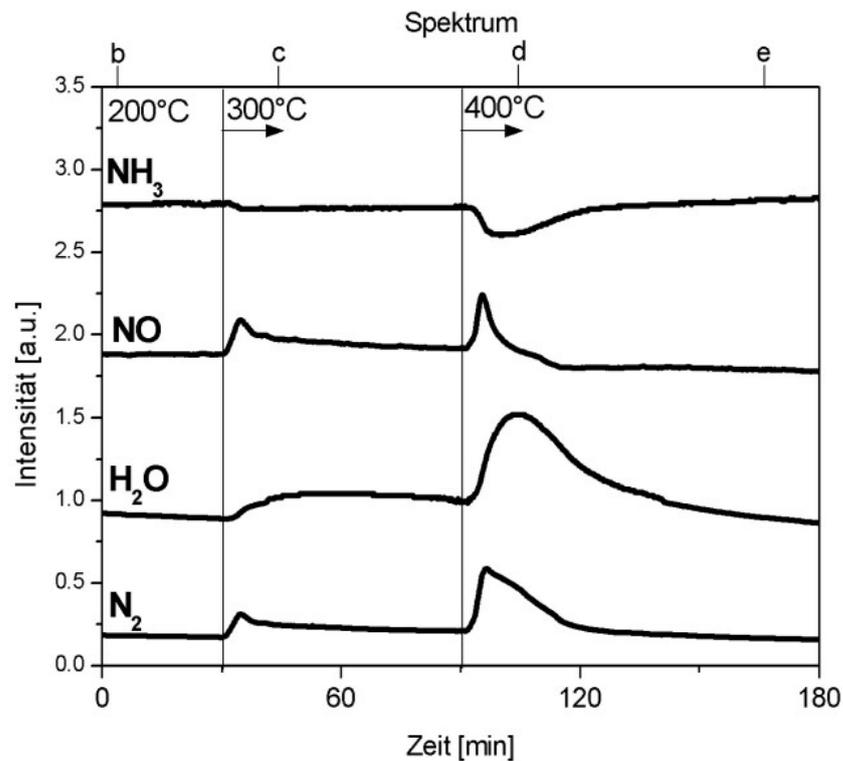


Abb. 3.1: Massenprofile von NH_3 , NO , H_2O und N_2 bei $p_{abs} = 0.4$ mbar, $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ und CuO als Ausgangssubstrat mit steigender Temperatur

Wie zu sehen, ist unterhalb einer Temperatur von 300°C keine Reaktion zu beobachten. Erst bei 300°C setzt eine Reaktion ein, was an dem leichten Abfall des Ammoniak-Partialdrucks und dem Ansteigen der Produktprofile

zu erkennen ist. Der Ammoniakumsatz beträgt hier $X_{NH_3} = 4.1\%$, die Selektivität zu Stickstoff $S_{N_2} = 80.5\%$ und zu Stickstoffmonoxid $S_{NO} = 19.5\%$. Andere Produkte (neben Wasser) konnten nicht festgestellt werden. Nach Erhitzen auf 400°C ist zuerst eine deutliche Umsatzsteigerung auf (maximal) $X_{NH_3} = 20.1\%$ festzustellen. Die Selektivität ändert sich leicht auf $S_{N_2} = 89.5\%$ bzw. $S_{NO} = 10.5\%$ im Bereich der Maxima. Allerdings fällt sofort auf, dass nach dem Durchschreiten dieses Maximums ein starker Rückgang des Umsatzes einsetzt und nach ungefähr einer Stunde bei 400°C das Kupfer als Katalysator völlig deaktiviert ist. Wodurch diese Deaktivierung verursacht wurde, kann mit Hilfe der in situ aufgenommenen NEXAFS Spektren beantwortet werden:

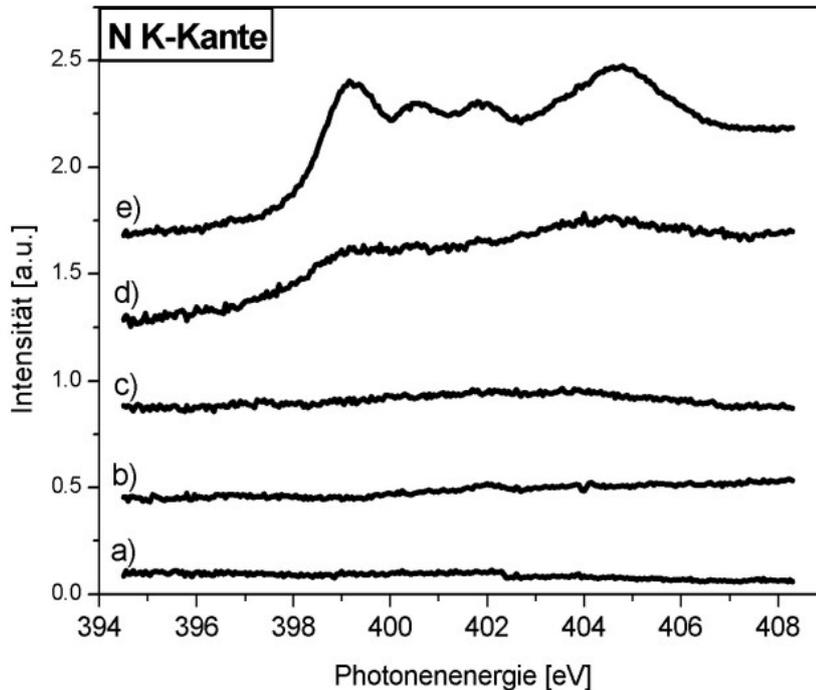


Abb. 3.2: NEXAFS Differenzspektren der N K-Kante der Reaktion bei $p_{abs} = 0.4$ mbar, $NH_3:O_2 = 1:12$ und CuO als Ausgangssubstrat bei a) RT, b) 200°C , c) 300°C , d) 5 min bei 400°C , e) 90 min bei 400°C

In Abb. 3.2, welche die Spektren der Stickstoff K-Kante zeigt, sind bis einschließlich 300°C (a-c) keine Resonanzen zu sehen. Aber sofort nach Heizen auf 400°C (d) sind deutliche Resonanzen zu erkennen, die nach 90 min (e) eine ausgeprägte Struktur annehmen. Zu diesem Zeitpunkt ist die Reaktion bereits vollständig zum Erliegen gekommen. Es kann daher geschlossen

werden, dass eine stickstoffhaltige Spezies an der Deaktivierung des Kupfers beteiligt ist.

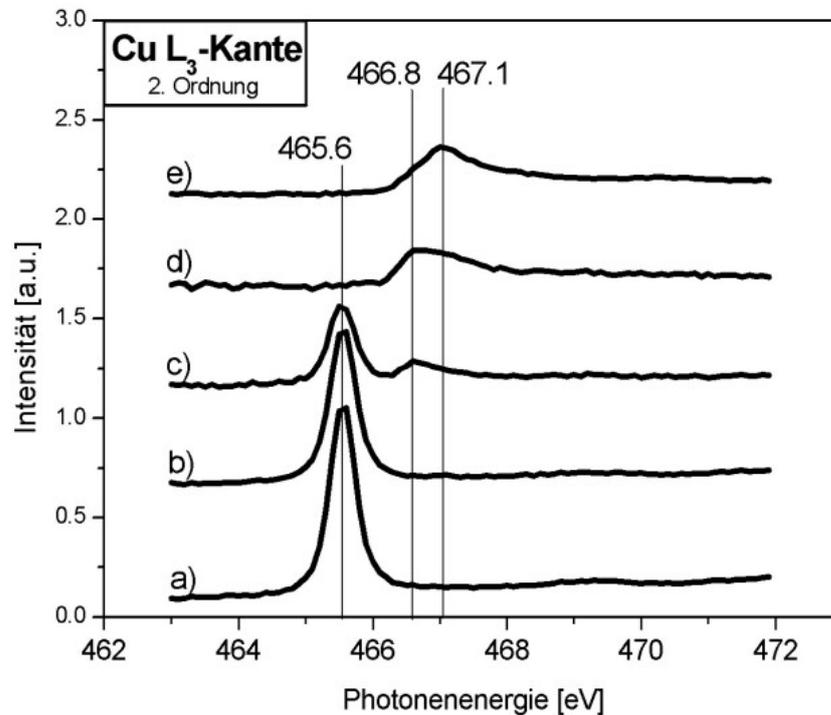


Abb. 3.3: NEXAFS Spektren der Cu L_3 -Kante (2. Ordnung) der Reaktion bei $p_{abs} = 0.4$ mbar, $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ und CuO als Ausgangssubstrat bei a) RT, b) 200°C , c) 300°C , d) 15 min bei 400°C , e) 70 min bei 400°C

Die in zweiter Ordnung aufgenommenen NEXAFS Spektren der Kupfer L_3 -Kante in Abb. 3.3 zeigen bei Zimmertemperatur und 200°C (a+b) das Spektrum von reinem CuO mit der typischen „white line“ bei 465.6 eV [87], wie für dieses Experiment präpariert. Bei 300°C (c) ist eine leichte Schwächung der „white line“ und eine zusätzliche Resonanz bei 466.8 eV zu erkennen. Diese weitere Resonanz kann Kupfer(I)oxid zugeordnet werden [87]. Nach 15 min bei 400°C (d) ist die CuO-Resonanz völlig verschwunden und nur die Cu_2O -Resonanz bei 466.8 eV ist zu sehen, sowie eine leichte Schulter bei 467.1 eV. Das Kupfer(II)oxid ist also vollständig zu Kupfer(I)oxid reduziert worden. Ein Vergleich mit den Massenprofilen (zur besseren Orientierung sind die ungefähren Zeitpunkte der Spektrenaufnahme in der oberen Achse eingezeichnet) zeigt, dass zu diesem Zeitpunkt nahezu ausschließlich Stickstoff, aber kein NO, produziert wird. Nach 70 min (e), wenn

in den Massenprofilen eine vollständige Deaktivierung erkennbar ist, zeigt das Cu L₃-Kanten-Spektrum eine neue Resonanz bei 467.1 eV, wohingegen die typische Cu₂O-Resonanz bei 466.8 eV fast verschwunden ist. Diese neue Resonanz kann keinem Kupferoxid zugeordnet werden. Unter Berücksichtigung der NEXAFS Spektren an der N K-Kante kann geschlossen werden, dass die Deaktivierung durch eine stickstoffhaltige Spezies verursacht wird, die die ursprünglich vorhandenen Kupferoxide ersetzt hat.

3.1.2 Kupfernitridbildung

Eine mögliche Reaktion zwischen Kupferoxid und Ammoniak wurde bereits 1841 von *Schroetter* gefunden: Die Darstellung von „Stickstoffkupfer“ aus Kupfer(I)oxid und wasserfreiem Ammoniak bei 250°C. Abgesehen davon, dass sich die Nomenklatur geändert hat und heute von Kupfernitrid gesprochen wird, hat *Schroetter* schon damals die Zusammensetzung richtig zu Cu₃N berechnet. Die Darstellung wurde zwar um die (vorletzte) Jahrhundertwende noch untersucht [88,89], aber eine systematische Untersuchung des Kupfernitrids fand erst Ende der 30er bzw. Anfang der 40er Jahre des letzten Jahrhunderts durch *Juza* und *Hahn* statt [90–94]. Diese Untersuchungen galten insbesondere der Kristallstruktur des Kupfernitrids, die als anti-ReO₃-Gitter bestimmt werden konnte. Antiisomorph zum ReO₃-Gitter sitzen hier die Stickstoffatome auf den Ecken eines Würfels und die Kupferatome auf der Mitte jeder Kante. Kupfernitrid ist äußerst stabil und bei Zimmertemperatur sowohl an Luft als auch im Vakuum beständig. Zersetzung findet an Luft bei ca. 300°C durch Oxidation statt, im Vakuum erfolgt bei etwa 450°C explosionsartige Zersetzung zu Kupfer und Stickstoff [91]. In der neueren Literatur ist Kupfernitrid nur selten untersucht worden. So wurde durch Berechnungen der Bandstruktur bestätigt, dass Cu₃N ein Halbleiter ist und die Cu–N-Bindung nicht rein ionisch ist, sondern große kovalente Anteile besitzt und die Oxidationsstufen am ehesten Cu₃^{+0.5}N^{-1.5} entsprechen [95]. Allerdings konnten keine NEXAFS Untersuchungen von Kupfernitrid in der Literatur gefunden werden. Deshalb wurden eigene Referenzspektren erstellt, indem eine gepresste Pille von reinem Kupfernitrid (99.5%, Alfa) untersucht wurde. Nach dreistündigem Beschuss mit Argonionen (p = 2·10⁻⁴ mbar, 20 kV Beschleunigungsspannung und 20 mA Filamentstrom) konnten nahezu

reine Kupfernitrid-Spektren erhalten werden. Lediglich an der Kupferkante sind noch kleine Anteile an Kupferoxid zu sehen, welche eine Kalibrierung der Energieskala erlauben. In der folgenden Abbildung 3.4 ist das in situ Spektrum an der Cu L₃-Kante (grau) mit verschiedenen Referenzspektren (schwarz), darunter auch das der Kupfernitrid-Pille, abgebildet.

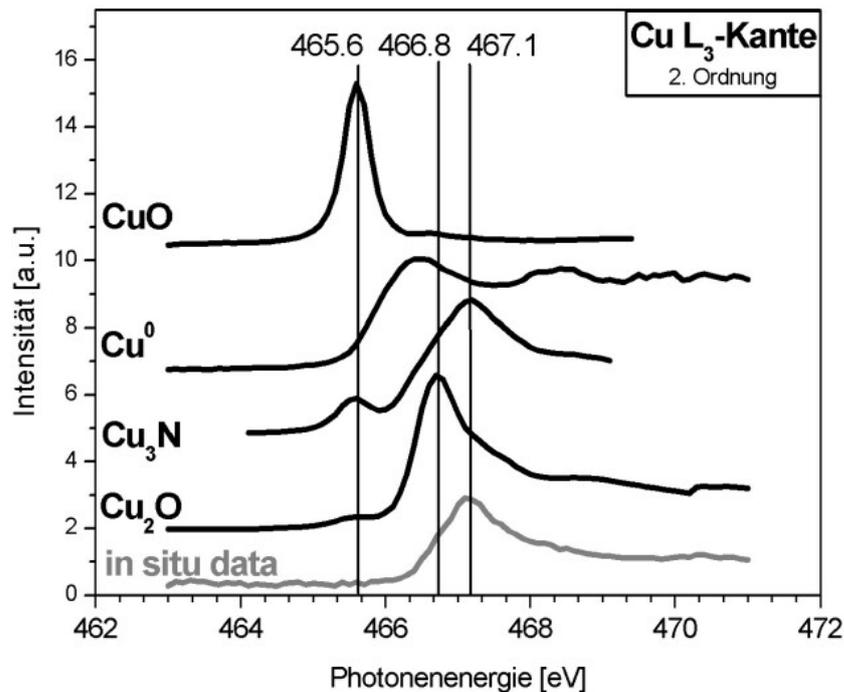


Abb. 3.4: NEXAFS Spektren der Cu L₃-Kante (2. Ordnung) verschiedener Referenzsubstanzen (schwarz) und nach Reaktion bei $p_{abs} = 0.4$ mbar (grau)

Eindeutig zu sehen ist, dass das aufgenommene in situ Spektrum mit keinem der Spektren der Kupferoxide – insbesondere des Kupfer(I)oxids – oder des metallischen Kupfers übereinstimmt. Dagegen zeigt das Spektrum der Kupfernitrid-Pille, genau wie das in situ Spektrum, eine Resonanz bei 467.1 eV. Somit ist bewiesen, dass es sich bei dem beobachteten Shift von 466.8 eV zu 467.1 eV nicht um einen Artefakt, sondern um eine tatsächliche Änderung der energetischen Lage der Resonanz handelt. Als weiterer Beweis kann auch die Form der Resonanz herangezogen werden, die bei Kupfernitrid langsam mit der Photonenergie ansteigt, wohingegen die niederenergetische Flanke der Resonanz des Kupfer(I)oxid sehr scharf ist.

Dies zeigt eindeutig, dass sich bei der Reaktion Kupfernitrid gebildet hat, welches für die Deaktivierung des Kupfers ursächlich ist. Fraglich bleibt aber, ob noch zusätzliche Spezies mit verantwortlich sind, insbesondere die breite Resonanz im Stickstoffspektrum bei 403–406 eV könnte auch Imid- oder Amid-Spezies zugeordnet werden [96]. In Abbildung 3.5 sind die N K-Kanten Spektren des Kupfernitrids (schwarz) und der in situ Messung (grau) gezeigt. Ohne Zweifel lässt sich daraus ersehen, dass alle im in situ Spektrum auftretenden Resonanzen auch im Referenzspektrum zu finden sind, inklusive der breiten Resonanz bei 405 eV.

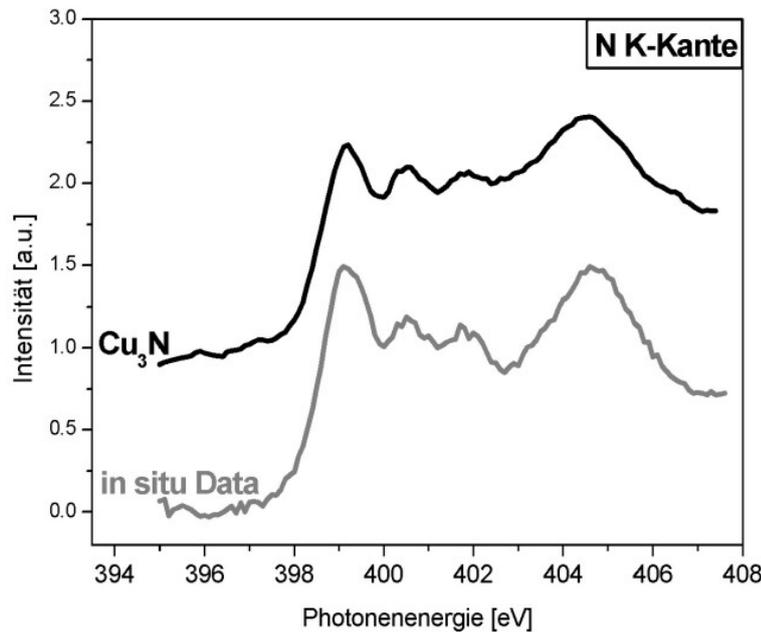


Abb. 3.5: NEXAFS Spektren der N K-Kante von Kupfernitrid (schwarz) und nach Reaktion bei $p_{abs} = 0.4$ mbar (grau)

Somit kann als Resultat der Ammoniakoxidation bei $p_{abs} = 0.4$ mbar und $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ mit CuO als Ausgangssubstrat festgehalten werden, dass zwar eine Reaktion zu NO und N_2 erfolgt, diese aber bei 400°C nicht lange anhält. Bei dieser Temperatur findet innerhalb von 45 min eine Deaktivierung der Kupferoberfläche statt, die zweifelsfrei durch die Bildung von Kupfernitrid (Cu_3N) verursacht wird. Untermuert wird dies auch durch Untersuchungen mit XPS im UHV, bei denen ein Kupfereinkristall als Modellkatalysator verwendet wurde. Nach Präadsorption von Sauerstoff oder gleichzeitiger Adsorption von Sauerstoff und Ammoniak wurde bei 200°C ebenfalls eine Nitridbildung beobachtet [48, 49].

3.1.3 Einfluss des Verhältnisses NH_3 zu O_2

Die Frage stellt sich nun, wie die Bildung des Kupfernitrids und damit die Deaktivierung vermieden werden kann. Als Lösungsansatz könnte ein Vergleich mit der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen weiterhelfen. Dort kann eine Verkokung der Katalysatoroberfläche u.a. durch Erhöhung des Sauerstoffanteils im Eduktgas vermieden werden. Dieser Vergleich ist zwar nicht ganz korrekt, da eine Verkokung eine „Ablagerung“ von Kohlenstoff auf der Oberfläche darstellt, aber keine Reaktion von Kohlenstoff mit dem Katalysator. Trotzdem sollte dies als Möglichkeit zur Vermeidung der Nitridbildung nicht außer Acht gelassen werden. In den Abbildungen 3.6 und 3.7 sind die Spektren der N K-Kante bzw. Cu L_3 -Kante nach längerer Zeit bei 350°C bzw. 400°C für verschiedene Verdünnungen bis hin zu einem 50fachen Sauerstoffüberschuss gezeigt.

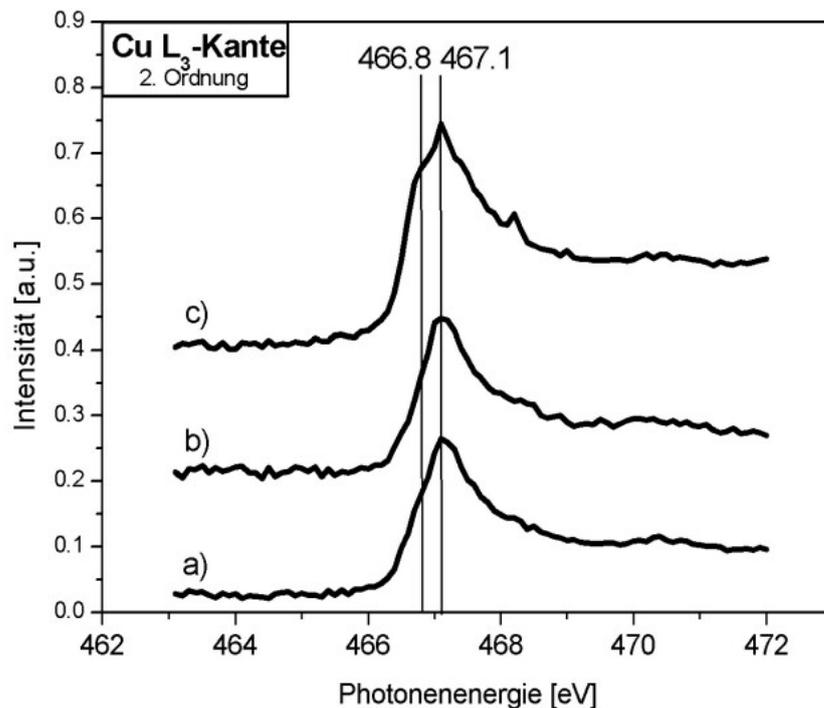


Abb. 3.6: NEXAFS Spektren der Cu L_3 -Kante (2. Ordnung) bei $p_{abs} = 0.4$ mbar, CuO als Ausgangssubstrat und verschiedenen $\text{NH}_3:\text{O}_2$ -Verhältnissen: a) 1:12, 70 min bei 400°C; b) 1:20, 110 min bei 350°C; c) 1:50, 130 min bei 400°C

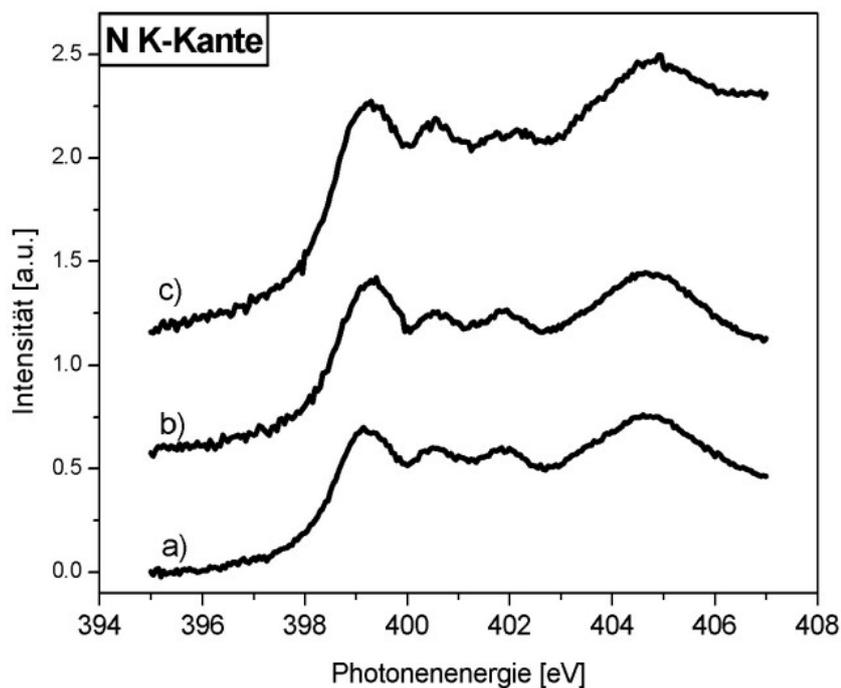


Abb. 3.7: NEXAFS Differenzspektren der N K-Kante bei $p_{abs} = 0.4$ mbar und verschiedenen $\text{NH}_3:\text{O}_2$ -Verhältnissen: a) 1:12, 90 min bei 400°C ; b) 1:20, 90 min bei 350°C ; c) 1:50, 150 min bei 400°C

Leicht ist an beiden Kanten zu erkennen, dass sich die Bildung des Kupfernitrids und die dadurch hervorgerufene Deaktivierung durch einen höheren Anteil an Sauerstoff im Eduktgas nicht verhindern lässt. Einzig die benötigte Zeit zur kompletten Deaktivierung wird länger.

3.2 Ammoniakoxidation über CuO bei $p_{abs} = 1.2$ mbar

Nachdem eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Eduktgas die Deaktivierung nicht vermeiden konnte, wurde untersucht, ob der Absolutdruck, und damit der Partialdruck der Gase, einen Einfluss auf die Reaktion hat. Abb. 3.8 zeigt die Massenprofile der Ammoniakoxidation bei $p_{abs} = 1.2$ mbar und einem Ammoniak-zu-Sauerstoff-Verhältnis von $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ mit steigender Temperatur.

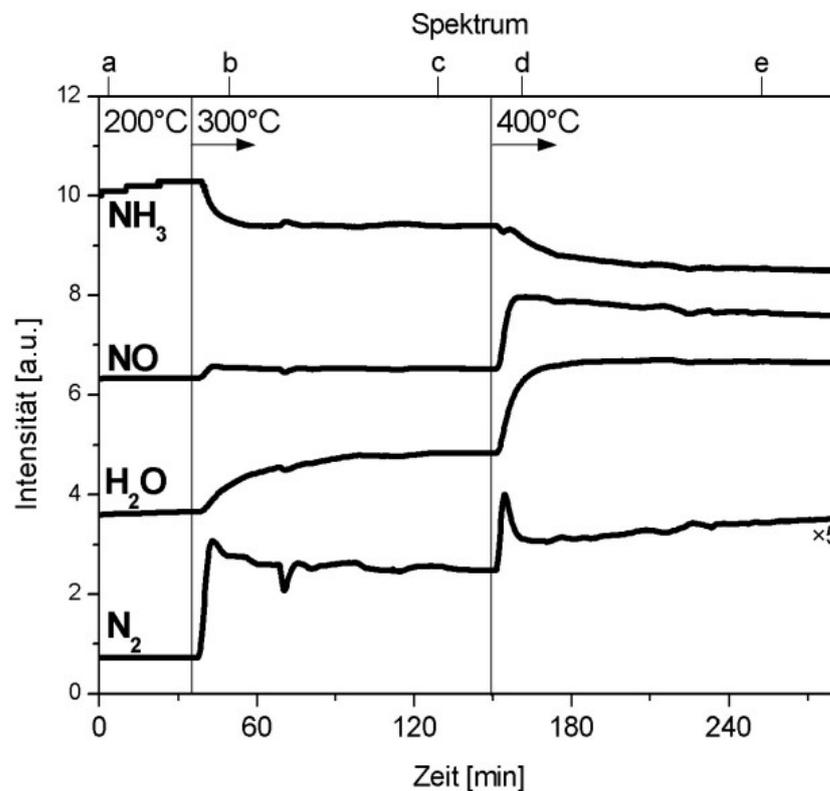


Abb. 3.8: Massenprofile von NH_3 , NO , H_2O und N_2 bei $p_{abs} = 1.2$ mbar, $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ und CuO als Ausgangssubstrat mit steigender Temperatur

Der Unterschied zur Reaktion bei $p_{abs} = 0.4$ mbar fällt sofort auf: Zwar ist auch hier erst ab 300°C eine Reaktion zu beobachten, doch ist dann die Aktivität mit einem Ammoniakumsatz von $X_{\text{NH}_3} = 24.7\%$ wesentlich höher als bei $p_{abs} = 0.4$ mbar und 300°C. Allerdings ist die Selektivität zu Stickstoff mit $S_{\text{N}_2} = 52.5\%$ wesentlich geringer, die zu NO mit $S_{\text{NO}} = 47.5\%$

entsprechend größer. Bei 400°C ist nochmals eine Steigerung des Umsatzes auf $X_{NH_3} = 49.3\%$ festzustellen, jedoch verschlechtert sich die Selektivität zu Stickstoff weiter auf $S_{N_2} = 29.2\%$, während vermehrt NO produziert wird ($S_{NO} = 70.8\%$). Andere Produkte konnten auch bei diesen Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Der erstaunlichste Unterschied ist aber, dass keine Deaktivierung zu erkennen ist. Über den Beobachtungszeitraum von ca. zwei Stunden bei 400°C verläuft die Reaktion stabil und ohne wesentliche Änderungen hinsichtlich des Umsatzes. Bei genauer Betrachtung lässt sich aber eine leichte Änderung der Selektivitäten sehen: wie an den Massenprofilen ersichtlich ist, wird mit der Zeit etwas weniger NO und dafür mehr N₂ produziert.

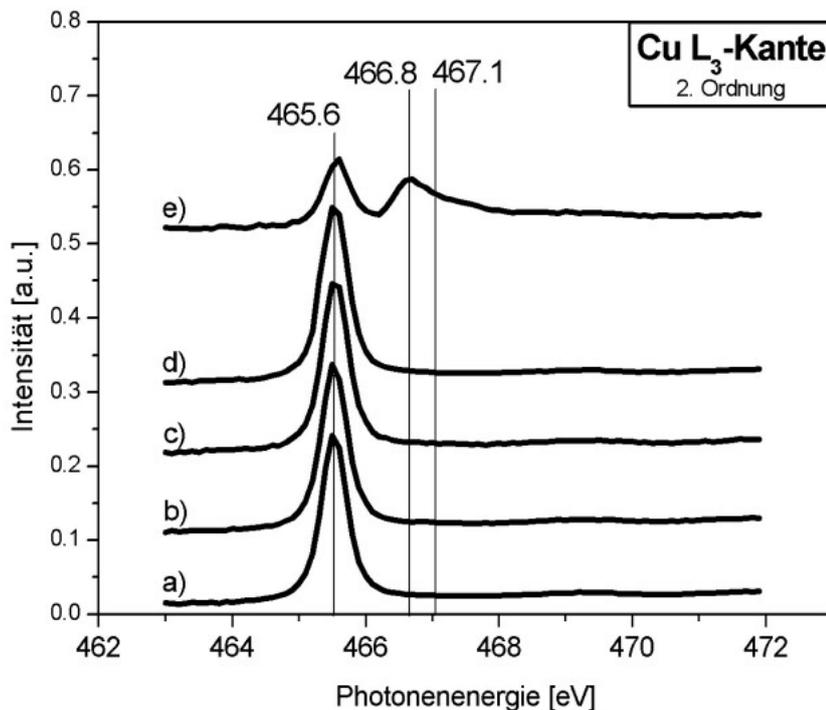


Abb. 3.9: NEXAFS Spektren der Cu L₃-Kante (2. Ordnung) der Reaktion bei $p_{abs} = 1.2$ mbar, $NH_3:O_2 = 1:12$ und CuO als Ausgangssubstrat bei a) 200°C, b) 5 min bei 300°C, c) 100 min bei 300°C, d) 5 min bei 400°C, e) 120 min bei 400°C

Die NEXAFS Spektren dieser Reaktion zeigen an der Kupferkante ein ebenfalls deutlich anderes Bild als bei $p_{abs} = 0.4$ mbar. In Abb. 3.9 ist zu sehen, dass bis zu einer Temperatur von 400°C nur die „white line“ des Kupfer(II)oxids bei 465.6 eV vorhanden ist. Erst am Ende des hier betrachteten

Zeitraums der Reaktion von zwei Stunden bei 400°C ist eine teilweise Reduktion des CuO zu Cu_2O anhand der Resonanz bei 466.8 eV zu sehen. Um sicher zu gehen, dass tatsächlich nur die beiden Oxide und weder Nitrid noch metallisches Kupfer vorliegen, wurde das in situ NEXAFS Spektrum mit den Referenzspektren gefittet.

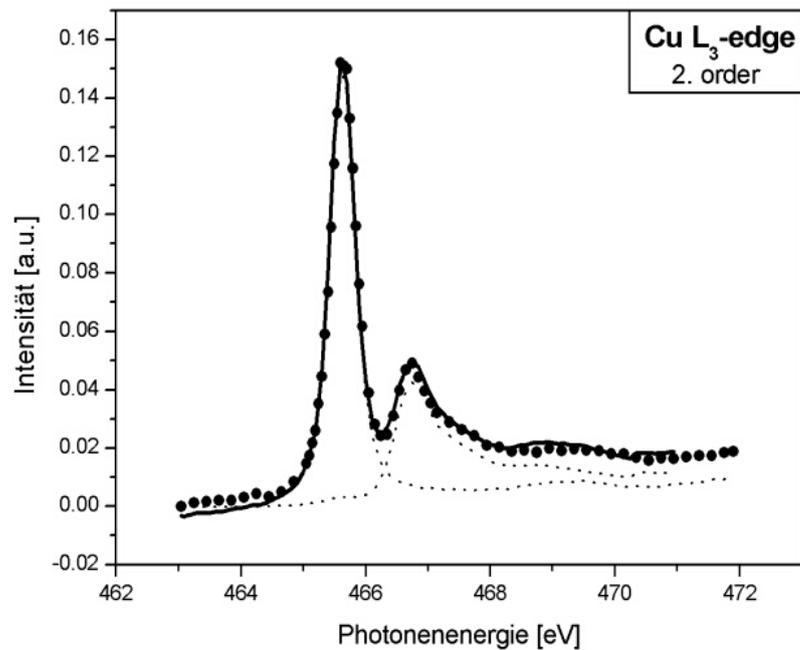


Abb. 3.10: In situ NEXAFS Spektrum der Cu L_3 -Kante (2. Ordnung) der Reaktion bei $p_{abs} = 1.2$ mbar (●) gefittet mit den Referenzspektren von CuO und Cu_2O (···). Das Ergebnis des Fits (—) zeigt, dass nur diese beiden Oxide vorhanden sind.

Wie in Abb. 3.10 zu erkennen, sind ausschließlich die beiden Kupferoxide notwendig, um das in situ Spektrum korrekt zu fitten. Somit kann eine Bedeckung der Oberfläche insbesondere mit metallischem Kupfer oberhalb des Detektionslimits von ca. 0.05 ML, und damit eine wesentliche Beteiligung am Oxidationsprozess, ausgeschlossen werden.

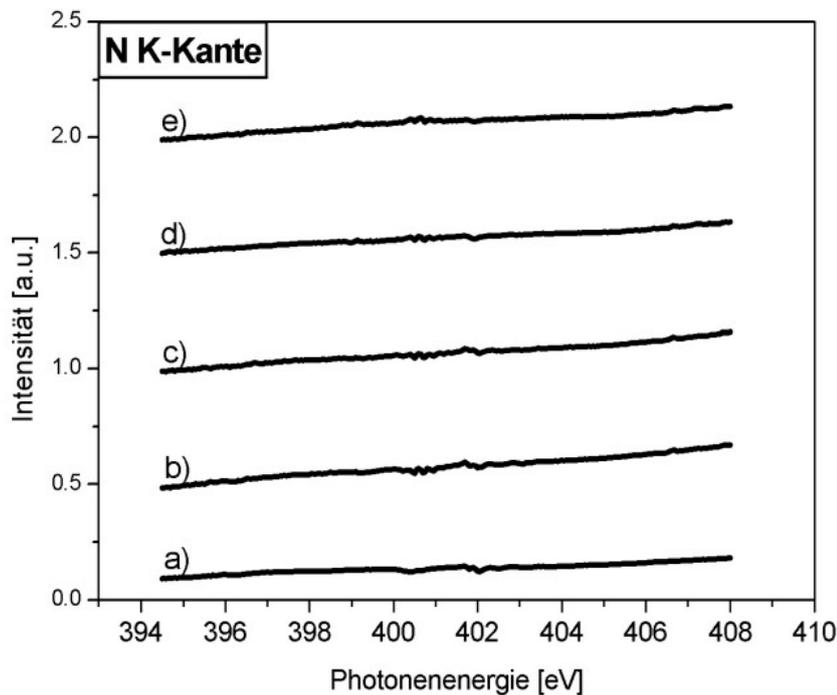


Abb. 3.11: NEXAFS Differenzspektren der N K-Kante der Reaktion bei $p_{abs} = 1.2$ mbar, $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ und CuO als Ausgangssubstrat bei a) 200°C, b) 15 min bei 300°C, c) 75 min bei 300°C, d) 15 min bei 400°C, e) 105 min bei 400°C

An der Stickstoff K-Kante (Abb. 3.11) sind keine Resonanzen erkennbar, woraus folgt, dass sich auf der Oberfläche keine stickstoffhaltigen Spezies befinden – zumindest nicht mit einer Bedeckung oberhalb des Detektionslimits. Dies zeigt zusätzlich, dass die Reaktion sehr schnell ablaufen muss, da ansonsten Ammoniak oder Intermediate (wie z.B. $\text{NH}_{2,ad}$ oder NH_{ad}) in größerer Zahl vorhanden sein müssten. Das Ammoniak scheint zu adsorbieren und dann sehr schnell die Wasserstoffatome abzugeben (möglicherweise in einem einzigen Schritt mit einem Übergangszustand, in dem die Bindungen zu allen Wasserstoffen bereits gelockert sind), um anschließend als Stickstoff oder NO von der Oberfläche zu desorbieren.

Zusammenfassend zeigt diese Messung den gewünschten Erfolg in dem Sinne, dass hier stabile Reaktionsbedingungen gefunden wurden. Allerdings ist die eigentlich gewünschte partielle Oxidation zu Stickstoff unterdrückt, wohingegen die Totaloxidation zu Stickstoffmonoxid stark bevorzugt abläuft. Wie schon oben erwähnt, ist aber eine leichte Änderung der Selektivität zu mehr Stickstoff und weniger NO zu erkennen, gleichzeitig mit einer Reduktion

des CuO zu Cu₂O. Auch bei $p_{abs} = 0.4$ mbar ist im NEXAFS Spektrum der Cu L₃-Kante bei 400°C nur Kupfer(I)oxid zu erkennen, während die Stickstoffselektivität mit fast 90% sehr hoch war. Die Vermutung lag nun nahe, dass Stickstoff bevorzugt an Kupfer(I)oxid gebildet wird. Aus diesem Grund wurde die Oberfläche der Folie als Kupfer(I)oxid präpariert und unter gleichen Bedingungen untersucht, wie im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.3 Ammoniakoxidation über Cu_2O bei $p_{abs} = 1.2 \text{ mbar}$

Die als Kupfer(I)oxid präparierte Kupferfolie wurde nach Einbau in die Kammer und Einstellen der Flüsse bei Zimmertemperatur spektroskopiert. Anschließend wurde ohne Zwischenschritte direkt auf 400°C hochgeheizt, um keine Veränderung der Oberfläche durch Reaktion bei 300°C hervorzurufen.

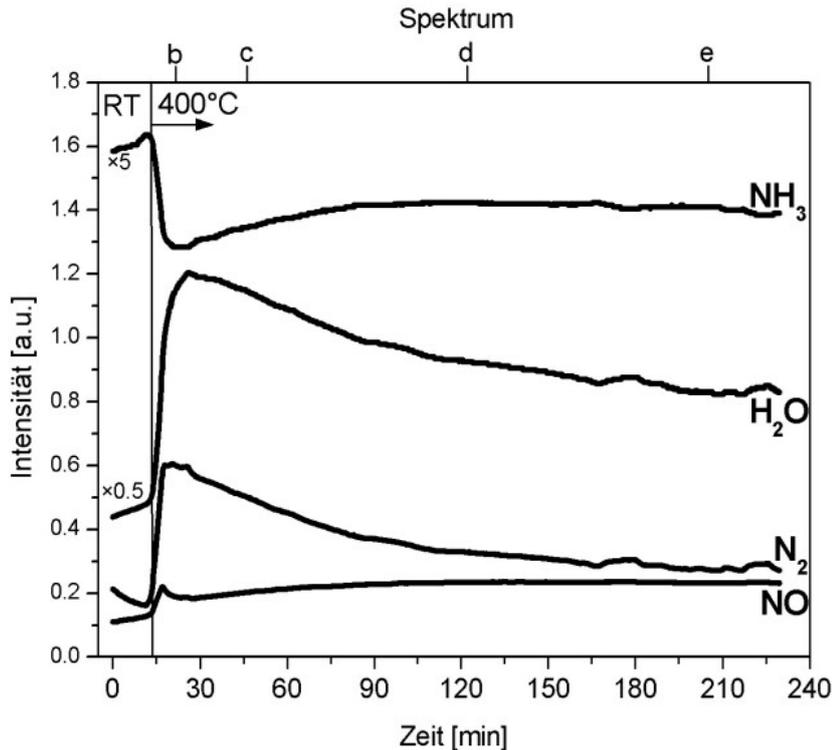


Abb. 3.12: Massenprofile von NH_3 , NO , H_2O und N_2 bei $p_{abs} = 1.2 \text{ mbar}$, $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ und Cu_2O als Ausgangssubstrat mit steigender Temperatur

Wie die Massenprofile in Abbildung 3.12 zeigen, ist der Umsatz nach Erreichen der 400°C wie erwartet sehr hoch, und liegt mit $X_{\text{NH}_3} = 41.9\%$ (nach 5 min am Maximum) im Bereich des mit CuO gefundenen Wertes. Die Selektivität zu Stickstoff ist mit $S_{\text{N}_2} = 76.9\%$ (am Maximum) wesentlich größer, die NO -Selektivität mit $S_{\text{NO}} = 23.1\%$ entsprechend klein. Die Vermutung, dass die Partialoxidation des Ammoniaks zu Stickstoff mit dem Vorhandensein von Kupfer(I)oxid als Katalysator zusammenhängt, ist dadurch bestätigt.

Im Gegensatz dazu wird die Totaloxidation zu NO durch Kupfer(I)oxid unterdrückt, durch Kupfer(II)oxid hingegen katalysiert. Abb. 3.12 zeigt auch, dass, wie bei $p_{abs} = 0.4$ mbar, in diesem Druckbereich eine Deaktivierung des Katalysators innerhalb von ungefähr zwei Stunden einsetzt.

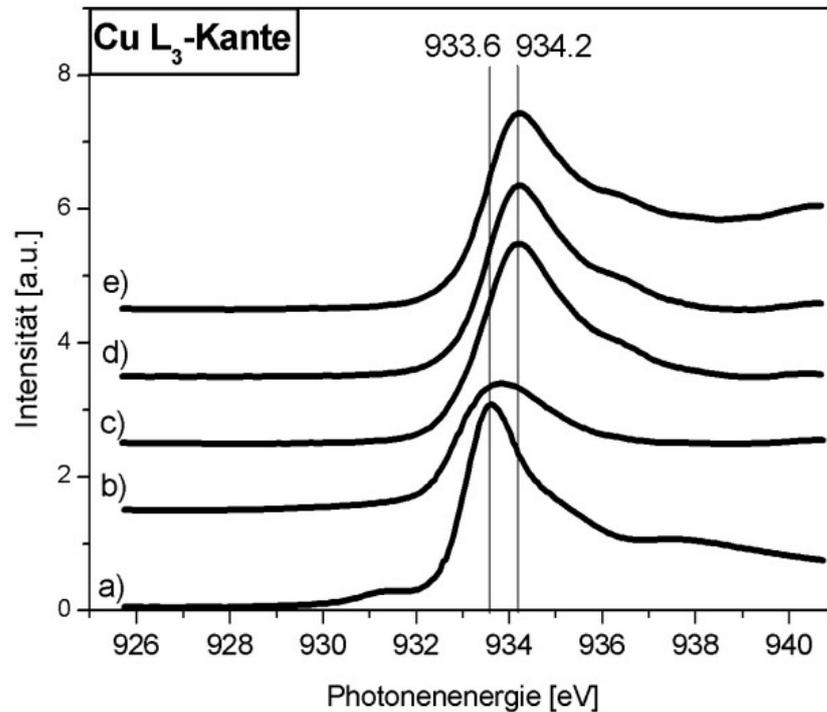


Abb. 3.13: NEXAFS Spektren der Cu L₃-Kante der Reaktion bei $p_{abs} = 1.2$ mbar, $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ und Cu_2O als Ausgangssubstrat bei a) RT, b) 5 min bei 400°C, c) 30 min bei 400°C, d) 110 min bei 400°C, e) 190 min bei 400°C

Durch die NEXAFS Spektren an der Kupfer L₃-Kante (Abb. 3.13) wird bestätigt, dass dafür die Bildung von Kupfernitrid verantwortlich ist, wie an dem Shift der Resonanz von 933.6 eV (Kupfer(I)oxid in erster Ordnung) auf 934.2 eV (Kupfernitrid) zu erkennen. Im Gegensatz zur Reaktion bei $p_{abs} = 0.4$ mbar ist in diesem Fall aber kein Rückgang des Umsatzes auf Null zu erkennen. Nach drei Stunden, wenn im Spektrum nur noch Cu_3N zu sehen ist, beträgt der Ammoniakumsatz immer noch $X_{\text{NH}_3} = 18.6\%$, die Selektivität zu Stickstoff und NO liegt bei je ca. 50%. Dieser Umsatz ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die thermische Zersetzung des Ammoniaks an der heißen Kupfer(nitrid)folie einerseits, und andererseits auf das Vorhandensein von Kupferoxiden auf der Oberfläche mit einer Bedeckung unterhalb des Detektionslimits zurückzuführen.

Es bleibt somit festzuhalten, dass der wesentliche Unterschied zwischen $p_{abs} = 0.4$ mbar und $p_{abs} = 1.2$ mbar der Zeitfaktor ist: Zum einen dauert die Reduktion des Kupfer(II)oxids zu Kupfer(I)oxid bei $p_{abs} = 1.2$ mbar länger als zwei Stunden, wohingegen bei $p_{abs} = 0.4$ mbar die Reduktion bei 400°C schon komplett abgeschlossen ist bis das erste Spektrum aufgenommen werden konnte. Zum anderen ist der Katalysator bei $p_{abs} = 0.4$ mbar nach ca. 45 min deaktiviert, dagegen dauert dieser Vorgang bei $p_{abs} = 1.2$ mbar mehr als doppelt so lange. Da sich das Mischungsverhältnis NH_3 -zu- O_2 und somit das Verhältnis der Partialdrücke nicht unterscheidet, stellt sich die Frage wodurch diese Unterschiede hervorgerufen werden. Zu vermuten ist hier, dass die Reaktionsordnung bzgl. Sauerstoff und Ammoniak derart differiert, dass durch Verdreifachung des Sauerstoff-Partialdrucks die Rückreaktion, nämlich die Oxidation des reduzierten Cu_2O zu CuO , stärker beschleunigt wird als die Reduktionsreaktion durch Verdreifachung des Ammoniak-Partialdrucks. Dadurch würde in der Gesamtreaktion die Reduktion des CuO langsamer vonstatten gehen. Diese Betrachtungsweise scheint v.a. auf die Reduktion des CuO zu Cu_2O zuzutreffen. Hinsichtlich der Nitridbildung ist zwar ein ähnlicher Einfluss der Partialdrücke zu vermuten, doch ist die Bildung des Nitrids nicht reversibel. Die Druckerhöhung beschleunigt nur die Oxidation des reduzierten Kupfers, während einmal gebildetes Kupfernitrid unter diesen Reaktionsbedingungen nicht zu Kupfer(I)oxid oxidiert werden kann. Dies konnte durch Heizen einer so gebildeten Cu_3N -Schicht in 1.0 mbar O_2 gezeigt werden. Dabei wurde N_2O produziert, das bei der Ammoniakoxidation aber zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden konnte. Somit kommen zur Erklärung nicht nur kinetische, sondern auch mechanistische Ursachen in Betracht, welche in Kapitel 4 ausführlich besprochen werden.

Hinsichtlich der entstehenden Produkte zeigt sich insbesondere durch die Experimente bei $p_{abs} = 1.2$ mbar, dass Kupfer(II)oxid die Totaloxidation zu NO fördert, Kupfer(I)oxid dagegen die partielle Oxidation des Ammoniaks katalysiert. Zur Untermauerung dieser Vermutung wäre ein Experiment, bei dem die vollständige Reduktion des Kupfer(II)oxids zu Kupfer(I)oxid bzw. Kupfernitrid in einem messbaren zeitlichen Rahmen – d.h. langsamer als bei $p_{abs} = 0.4$ mbar, aber schneller als bei $p_{abs} = 1.2$ mbar – beobachtet werden könnte und gleichzeitig der Wechsel von NO zu N_2 als Hauptprodukt im MS zu verfolgen wäre, hilfreich. Dies sollte bei $p_{abs} = 0.8$ mbar möglich sein, wie der folgende Abschnitt zeigt.

3.4 Ammoniakoxidation über CuO bei $p_{abs} = 0.8$ mbar

Wie bereits im vorigen Abschnitt angesprochen, muss ein Druckbereich gefunden werden, in dem die Reduktion des Kupfer(II)oxids langsamer verläuft als bei $p_{abs} = 0.4$ mbar, aber schneller als bei $p_{abs} = 1.2$ mbar. Hierzu wurde die Reaktion zu den üblichen Bedingungen bei einem mittleren Druck zwischen diesen beiden, nämlich $p_{abs} = 0.8$ mbar, durchgeführt. Die Spektren der Kupfer L_3 -Kante sind in Abb. 3.14 gezeigt. (Die Spektren wurden am Dipolstrahlrohr PM1 aufgenommen, weshalb die spektrale Auflösung hier schlechter ist – siehe Abschnitt 2.2.)

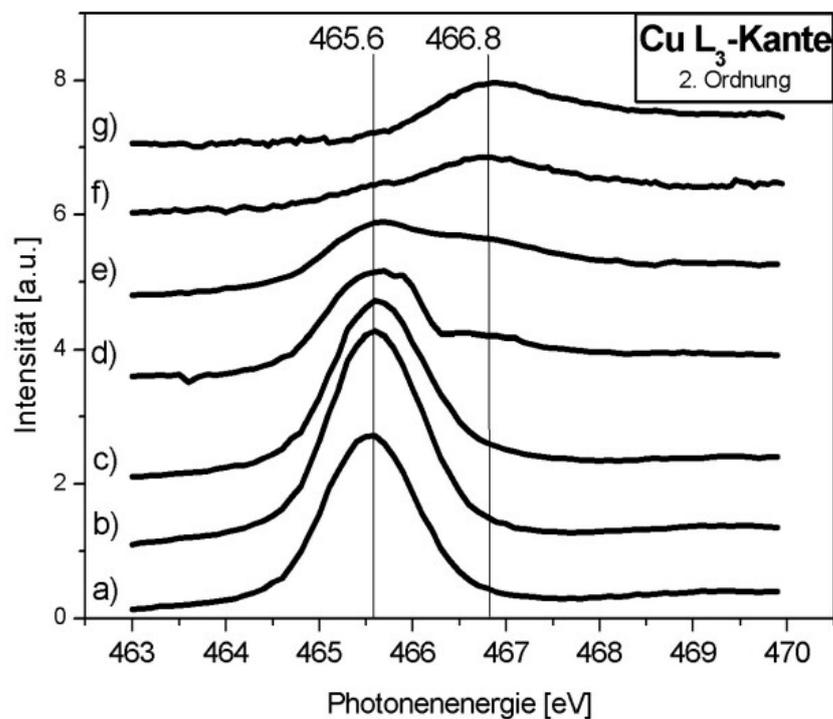


Abb. 3.14: NEXAFS Spektren der Cu L_3 -Kante (2. Ordnung) der Reaktion bei $p_{abs} = 0.8$ mbar, $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ und CuO als Ausgangssubstrat bei a) RT, b) 200°C , c) 300°C , d) 15 min bei 400°C , e) 30 min bei 400°C , f) 50 min bei 400°C , g) 90 min bei 400°C

Wie zu sehen, tritt bis einschließlich 300°C keine Veränderung auf, und es ist nur die CuO-„white line“ bei 465.6 eV zu sehen. Doch bereits nach 15 min bei 400°C (Spektrum d) ist eine leichte Reduktion am Auftauchen der Resonanz bei 466.8 eV festzustellen. Während der dann folgenden 75 min

tritt eine langsame aber stetige Reduktion auf und nach insgesamt 90 min bei 400°C ist die Resonanz von CuO verschwunden. Dafür ist die Kupfer(I)oxid-Resonanz deutlich ausgeprägt. Wie vermutet, ist hier also die gewünschte langsame Reduktion der Katalysatoroberfläche eingetreten. Die Abb. 3.15 zeigt die Massenprofile bei dieser Reaktion. Wie üblich sind zur besseren Orientierung hinsichtlich des Zeitpunktes, an dem ein Spektrum aufgenommen wurde, an der oberen Achse die entsprechenden Bezeichnungen der Spektren eingezeichnet.

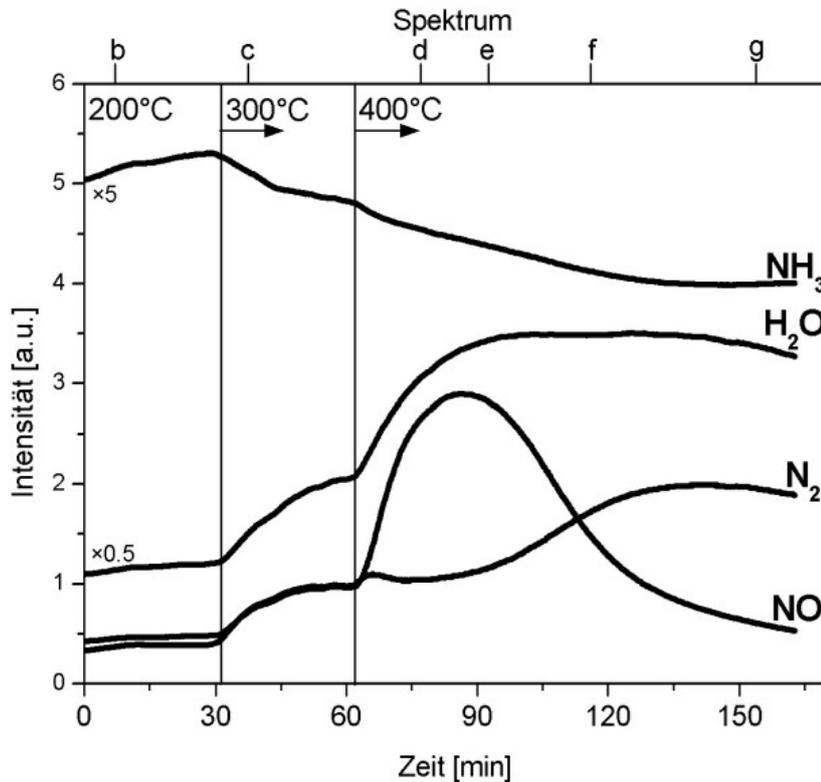


Abb. 3.15: Massenprofile von NH₃, NO, H₂O und N₂ bei $p_{abs} = 0.8$ mbar, NH₃:O₂ = 1:12 und CuO als Ausgangssubstrat mit steigender Temperatur

Sehr gut zu erkennen ist der Wechsel im Hauptprodukt bei 400°C, der gleichzeitig mit der Reduktion erfolgt: In der Zeit, in der noch CuO die dominierende Oberfläche (Spektren d und e) ist, wird hauptsächlich NO produziert. Nachdem in den Kupferspektren der Cu₂O-Anteil überwiegt (Spektren f und g), ist in den Massenprofilen ein Rückgang der NO-Produktion auf nahezu Null zu erkennen, wohingegen die Stickstoffproduktion deutlich ansteigt.

Dies deckt sich genau mit den bisherigen Beobachtungen: Kupfer(II)oxid katalysiert die Totaloxidation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid, während zur Partialoxidation zu N_2 Kupfer(I)oxid notwendig ist. Bei dieser Messung war es möglich, die relativen Intensitäten von Stickstoff und Stickstoffmonoxid mit der Intensität der „white line“ des Kupfer(II)oxids bei 400°C zu korrelieren. Diese Korrelation ist in Abb. 3.16 dargestellt.

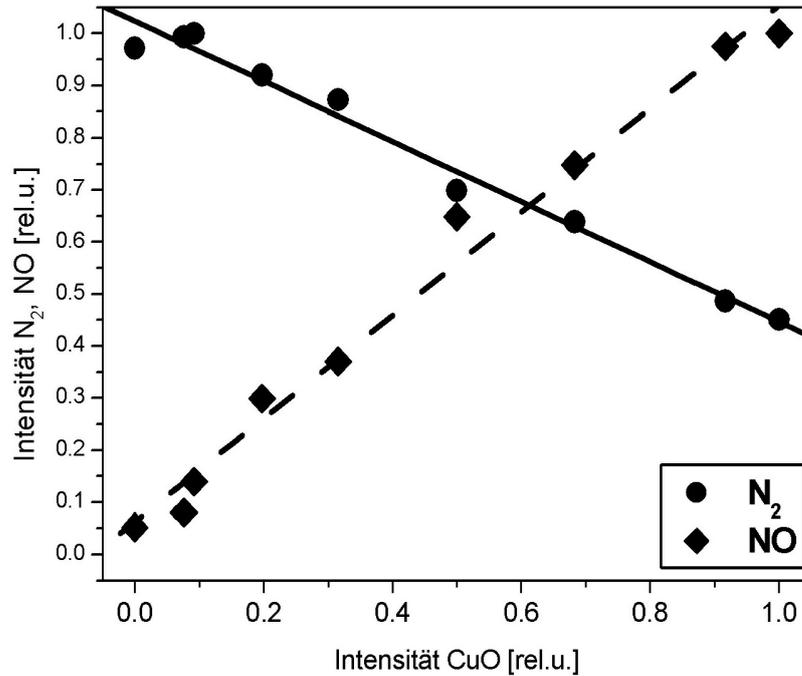


Abb. 3.16: Korrelation der relativen Intensitäten von N_2 (\bullet ,—) und NO (\blacklozenge , - - -) mit der Intensität von CuO bei 400°C

Die berechneten Regressionsgeraden von Stickstoff (durchgezogene Linie, $r^2 = 0.983$) und NO (gestrichelte Linie, $r^2 = 0.985$) zeigen nochmals sehr deutlich die Abhängigkeit des jeweiligen Produkts von der Intensität des Kupfer(II)oxids. Während die Produktion von NO mit der Intensität von CuO auf der Oberfläche ansteigt, wird gleichzeitig die Produktion von Stickstoff unterdrückt. Die Korrelation lässt sich auch mit Kupfer(I)oxid und einer dann inversen Abhängigkeit der Produkte aufstellen. Doch ist die relative Intensität des Cu_2O nicht einfach zu bestimmen, da auf der einen Seite die 100%–Marke nicht so gut definiert ist wie bei CuO, und andererseits durch bereits leichte Bildung von Kupfernitrid die Flächenbestimmung erschwert wird. Daraus resultiert dann eine Korrelation mit – im Vergleich zu CuO – deutlich schlechterem Korrelationskoeffizienten r^2 .

Als Fazit dieses Experiments kann festgehalten werden, dass die Vermutung aus den Ergebnissen in Abschnitt 3.1 bis 3.3 bestätigt werden konnte. Für die Totaloxidation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid ist zwingend Kupfer(II)oxid als Katalysator erforderlich, während die partielle Oxidation von NH_3 zu Stickstoff durch Kupfer(I)oxid – allerdings unter Deaktivierung auf Grund der Bildung von Kupfernitrid – katalysiert wird.

3.5 Ammoniakoxidation über Cu^0 bei $p_{abs} = 1.2$ mbar

Wie die bisher vorgestellten Ergebnisse gezeigt haben, sind die Kupferoxide CuO und Cu_2O die eigentlich katalytisch aktiven Oberflächen in der Ammoniakoxidation. Dies ist im Vergleich mit den Ergebnissen der Methanoloxidation [56–59, 75] bemerkenswert. Dort wurde gefunden, dass die katalytisch aktive Komponente in der partiellen Methanoloxidation eine spezielle in situ Sauerstoffspezies (sog. „Suboxid“) ist, die sich auf einer metallischen Kupferoberfläche befindet. Um hierzu einen Vergleich zu haben, wurde eine metallische Kupferoberfläche durch Reduktion in Wasserstoff bei 400°C hergestellt, und anschließend der Reaktion bei $p_{abs} = 1.2$ mbar ausgesetzt.

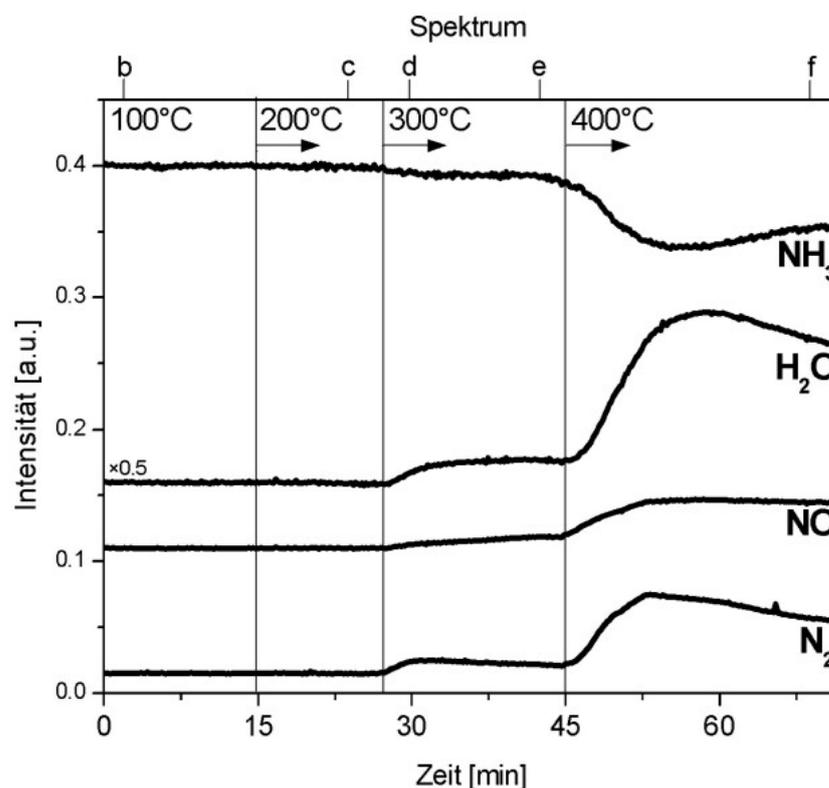


Abb. 3.17: Massenprofile von NH_3 , NO , H_2O und N_2 bei $p_{abs} = 1.2$ mbar, $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:12$ und metallischem Kupfer als Ausgangssubstrat mit steigender Temperatur

Wie in den Massenprofilen in Abb. 3.17 zu sehen, ist selbst bei 300°C kaum eine Aktivität festzustellen. Erst nach Erhitzen auf 400°C ist eine ge-

ringe Aktivität mit einem Umsatz von $X_{NH_3} = 19.7\%$ am Maximum (bei ca. 55 min) zu verzeichnen. Die Selektivitäten sind hier bei $S_{N_2} = 66.7\%$ und $S_{NO} = 33.3\%$. Am Ende des Beobachtungszeitraums ist der Umsatz auf $X_{NH_3} = 18.1\%$ zurückgegangen, die Selektivität hat sich mit $S_{N_2} = 62.5\%$ und $S_{NO} = 37.5\%$ nur leicht zu Gunsten des NO verändert. Auffällig sind die Ähnlichkeiten hinsichtlich Umsatz und Selektivität zur Messung mit Cu_2O als Ausgangssubstrat (siehe Abschnitt 3.3). Die Spektren an der Cu L_3 -Kante (Abb. 3.18) geben dafür eine Erklärung:

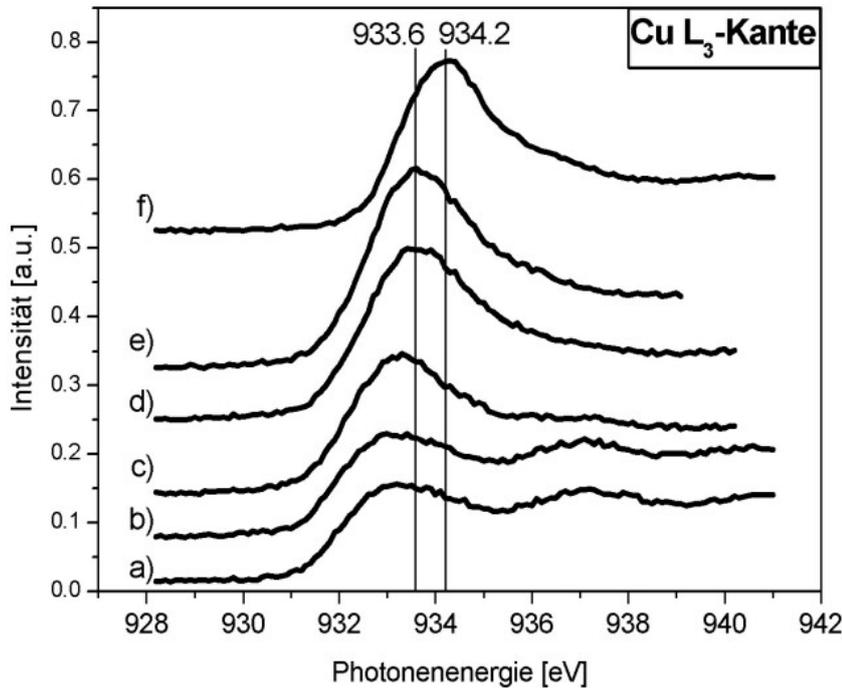


Abb. 3.18: NEXAFS Spektren der Cu L_3 -Kante der Reaktion bei $p_{abs} = 1.2$ mbar, $NH_3:O_2 = 1:12$ und metallischem Kupfer als Ausgangssubstrat bei a) RT, b) $100^\circ C$, c) 15 min bei $200^\circ C$, d) 5 min bei $300^\circ C$, e) 30 min bei $300^\circ C$, f) 30 min bei $400^\circ C$

Gut zu sehen ist das „Herauswachsen“ der Kupfer(I)oxid Resonanz bei 933.6 eV bereits nach 15 min bei $200^\circ C$ (Spektrum c), also bei einer Temperatur, bei der noch keine Ammoniakoxidation erfolgt. Durch Erhitzen auf $300^\circ C$ wird die ursprünglich metallische Kupferfolie weiter vollständig zu Cu_2O oxidiert (zumindest innerhalb der Informationstiefe), wobei zu diesem Zeitpunkt kaum Aktivität festzustellen ist (s. Abb. 3.17). Nach nur 30 min bei $400^\circ C$ besteht die Kupferoberfläche zu einem Großteil aus Kupfernitrid. Zwar ist im Spektrum (f) noch eine deutliche Schulter bei 933.6 eV zu sehen,

doch ist die Resonanz bei 934.2 eV (Cu_3N) bereits die hauptsächlich sichtbare. Somit verwundert es nicht, wenn hinsichtlich Ammoniakumsatz und Selektivität zu N_2 und NO sehr ähnliche Werte wie bei der Untersuchung der mit Cu_2O präparierten Folie festzustellen sind. Dort war nach vollständiger Nitridierung (sofern im Spektrum zu sehen) ein sehr ähnlicher Umsatz von $X_{\text{NH}_3} = 18.6\%$ bei einer Selektivität zu N_2 und NO von je etwa 50% gemessen worden.

Durch diese Messung ist nun für die Ammoniakoxidation ein Reaktionsmechanismus wie bei der Methanoloxidation (über in situ Sauerstoffspezies auf metallischem Kupfer) auszuschließen. Wegen der Tatsache, dass die Kupferfolie bereits bei 200°C , also unterhalb der Reaktionstemperatur des Ammoniaks, oxidiert wird, kann davon ausgegangen werden, dass zu Beginn jeder Reaktion bei 300°C oder 400°C eine oxidierte Oberfläche vorliegt. Daraus aber folgt auch, dass die hier vorgestellten Messungen mit CuO oder Cu_2O als Ausgangssubstrat tatsächlich mit dem Ausgangszustand eines Real-Katalysators in dieser Reaktion erfolgen. Es kann somit festgehalten werden, dass die bisher gewonnenen Erkenntnisse, die eindeutig auf die Kupferoxide als eigentlich katalytisch aktive Spezies hinweisen, auch relevante Erkenntnisse für die reale Katalyse liefern.

3.6 Katalytische oder stöchiometrische Reaktion

Von anderen Oxidationsreaktionen, die scheinbar von Kupferoxiden katalysiert werden und nach einiger Zeit eine „Deaktivierung“ zeigen, ist bekannt, dass es sich hierbei nicht um eine katalytische, sondern um eine stöchiometrische Reaktion unter Nutzung des oxidischen Sauerstoffs handelt. Ist dieser jedoch aufgebraucht, kommt es zur scheinbaren Deaktivierung, da das reduzierte Kupfer nicht durch Sauerstoff aus der Gasphase re-oxidiert wird. Bei Betrachtung der Gesamtreaktion liegt folglich keine katalytische Reaktion vor, sondern ein stöchiometrischer Verbrauch des oxidischen Sauerstoffs [97]. Um dies für die hier untersuchte Reaktion zu bestätigen bzw. auszuschließen, kann der Bedarf an Sauerstoff bei der Reaktion in Relation zum ursprünglich im Oxid vorhandenen gesetzt werden. Zur Berechnung der Menge des oxidischen Sauerstoffs wurden von einer gebrauchten Kupferfolie nach Reaktion Raster-Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen gemacht. In Abb. 3.19 (Sekundärelektronen-Modus, „SE-Modus“) ist die Oberfläche im Winkel von nahezu 90° mit 1000facher Vergrößerung dargestellt.

Deutlich zu sehen ist im unteren Bereich (dunkler) die metallische Kupferfolie, welche oberflächlich oxidiert bzw. nitridiert ist und auf der zusätzlich eine Schicht aufliegt. Dies deckt sich mit dem makroskopischen Befund, wo eine sich abblätternde Schicht auf der Kupferfolie mit bloßem Auge zu sehen ist. Im Rückstreuungs-Modus („RE-Modus“) des REM (Abb. 3.20) ist der Unterschied zwischen Metall und oxidischer Schicht noch deutlicher zu sehen, da hier das Metall sehr hell erscheint.

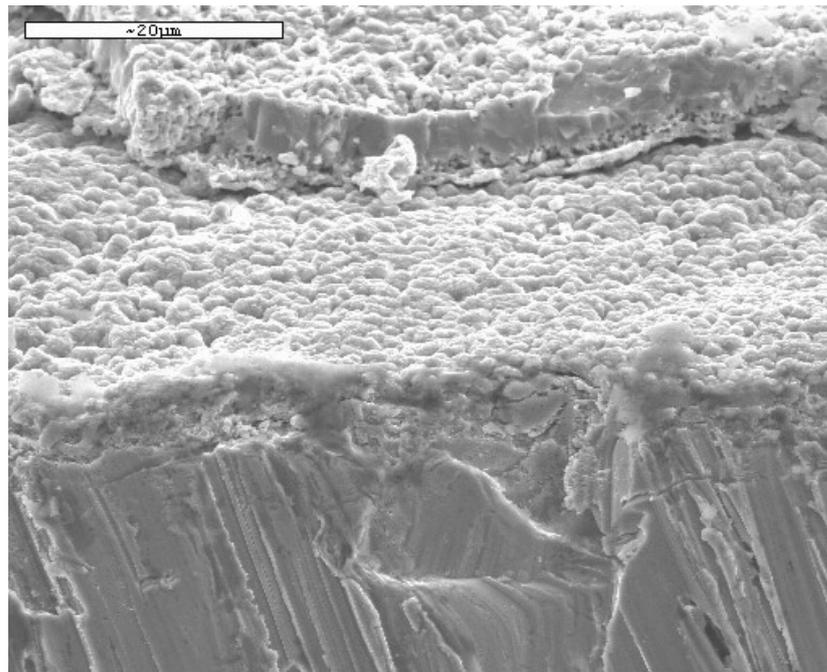


Abb. 3.19: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme im SE-Modus der Oberfläche der Kupferfolie nach Reaktion (Winkel: 90° , Vergrößerung: 1000x, Beschleunigungsspannung: 15 kV)

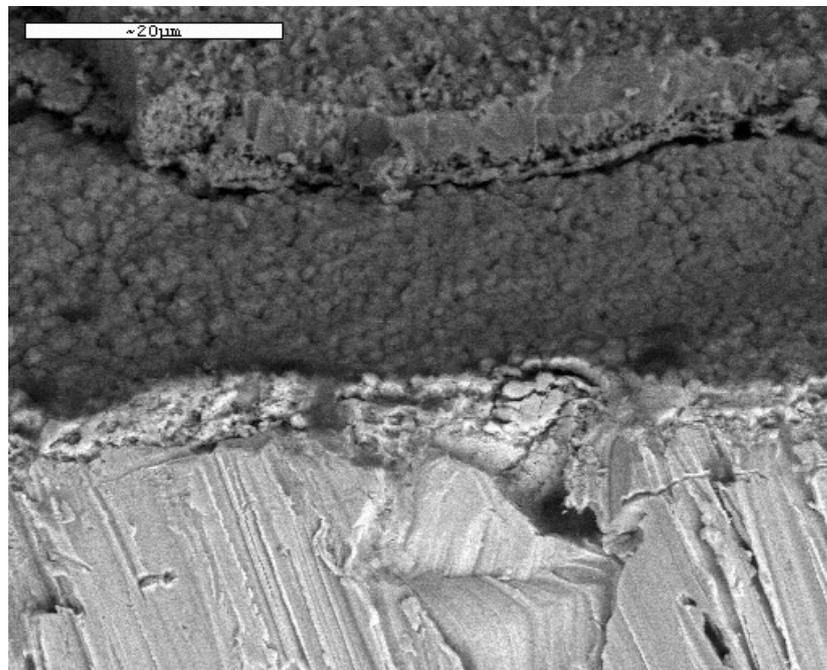


Abb. 3.20: Abb. 3.19 im Rückstreuungs-Modus (Winkel: 90° , Vergrößerung: 1000x, Beschleunigungsspannung: 15 kV)

Abb. 3.21 zeigt nochmals die aufliegende Schicht an einer anderen Stelle der Folie mit 3000facher Vergrößerung.

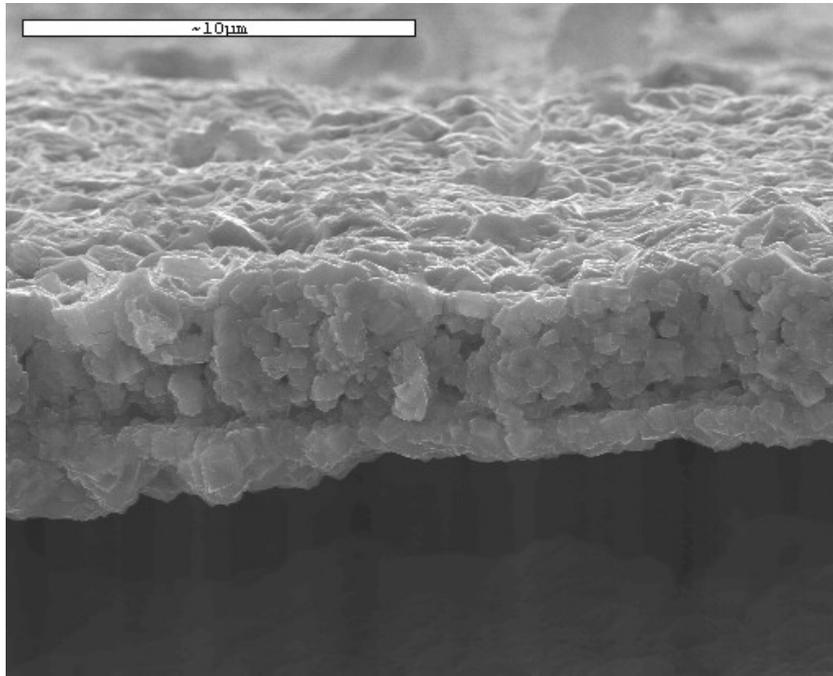


Abb. 3.21: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme im SE-Modus der Oberfläche der Kupferfolie nach Reaktion (Winkel: 90°, Vergrößerung: 3000x, Beschleunigungsspannung: 20 kV)

Die Abb. 3.19 bis 3.21 zeigen, dass das metallische Kupfer an der Oberfläche oxidiert ist, auf der dicke Schichten liegen, bei denen es sich in erster Linie um Kupfernitrid handelt. Da die Probe jedoch nach Reaktion an Luft transportiert wurde, sind geringe Anteile an Oxid und Hydroxid nicht auszuschließen. Dies ist aber für die Abschätzung der Sauerstoffmenge nicht relevant, da – wie die Rechnung zeigen wird (s.u.) – der Sauerstoffverbrauch erheblich größer ist und sich darüberhinaus die Gitterkonstanten der Oxide und des Nitrids sehr ähnlich sind. Die gesamte Dicke der Nitridschicht beträgt den Abbildungen zufolge ca. $8 \mu\text{m} = 0.008 \text{ mm}$. Mit der Probenfläche von $25 \times 13 \text{ mm}$ ergibt sich ein Volumen dieser Schicht von $V = 2.6 \text{ mm}^3$. Aus der Dichte des Cu_3N von $\rho = 5.84 \text{ g/cm}^3$ und dem molaren Gewicht von $M = 204.6 \text{ g/mol}$ [98] folgt eine molare Dichte von

$$\rho_{\text{mol}} = 0.0285 \frac{\text{mol}(\text{Cu}_3\text{N})}{\text{cm}^3}. \quad (3.1)$$

Und für die Anzahl an Kupferatomen daraus

$$\rho_{\text{mol}(\text{Cu})} = 0.086 \frac{\text{mol}(\text{Cu})}{\text{cm}^3}. \quad (3.2)$$

Daraus resultiert, dass sich im Volumen der Schicht auf der Kupferfolie $V \times \rho_{\text{mol}(\text{Cu})} = 224 \mu\text{mol}$ Kupferatome befinden. Da eine Reduktion zu metallischem Kupfer während der Reaktion nach den o.g. Ergebnissen ausgeschlossen ist, bedeutet dies, dass diese Anzahl an Kupferatomen vor der Reaktion als Kupferoxid vorlag. Somit waren im präparierten Kupfer(II)oxid vor der Reaktion $224 \mu\text{mol}$ Sauerstoff(atome) enthalten.

Für die Ammoniakoxidation bei $p_{\text{abs}} = 1.2 \text{ mbar}$ mit CuO als Ausgangssubstrat (siehe Abschnitt 3.2) lässt sich mittels des Umsatzes und den Selektivitäten der Verbrauch an Sauerstoff ermitteln. Für 300°C ist dies mit $X_{\text{NH}_3} = 25\%$ bei $0.38 \text{ Nml/min NH}_3$ -Fluss und 115 min Reaktionsdauer ein Verbrauch von $10.925 \text{ Nml Ammoniak}$ oder 0.48 mmol . Pro mol NH_3 werden bei der Produktion von Stickstoff (und Wasser) je 0.75 mol O_2 verbraucht; bei der Produktion von NO sogar 1.25 mol . Mit einer Selektivität von je 50% errechnet sich damit ein Sauerstoffbedarf für die Reaktion bei 300°C von $960 \mu\text{mol}$ Sauerstoffatomen. Nach Erhitzen auf 400°C gilt die analoge Rechnung für die in Abschnitt 3.2 angegebenen Werte von Umsatz und Selektivität und einer Reaktionsdauer von 130 min . Dabei errechnet sich ein Sauerstoffbedarf für den Reaktionsteil bei 400°C von $2430 \mu\text{mol}$.

Daraus folgt ein gesamter Sauerstoffbedarf dieser Reaktion von 3.4 mmol Sauerstoffatomen. Es zeigt sich also, dass der Verbrauch an Sauerstoff über 15 Mal größer ist, als die Menge an Sauerstoff, die zu Beginn der Reaktion in Form des Kupfer(II)oxids zur Verfügung stand. Es muss sich hier folglich um einen katalytischen Reaktionsverlauf handeln, d.h., dass das entstehende Kupfer(I)oxid während der Reaktion durch Gasphasen-Sauerstoff wieder zu CuO re-oxidiert wird. Berücksichtigt werden muss darüberhinaus, dass bei dieser Reaktion nach zwei Stunden bei 400°C noch Kupfer(II)oxid vorhanden war, somit eine Reaktion noch einige Zeit erfolgt wäre.

Für die Reaktion mit Cu_2O als Ausgangssubstrat (Abschnitt 3.3) ergibt sich für den Sauerstoffverbrauch ein Wert von $855 \mu\text{mol}$, wenn der Einfachheit halber ein linear abnehmender Umsatz von $X_{\text{NH}_3} = 42\%$ auf 18% innerhalb von 90 min , und eine durchschnittliche Selektivität von $S_{\text{N}_2} = 60\%$ und

$S_{NO} = 40\%$ angenommen wird. Unter Berücksichtigung, dass im gleichen Volumen Cu_2O ungefähr halb so viele Sauerstoffatome wie in CuO enthalten sind, somit nach Präparation des Kupfer(I)oxids nur ca. $110 \mu\text{mol}$ oxidischer Sauerstoff zur Verfügung standen, kann auch hier von einer katalytischen Reaktion gesprochen werden. Auch die Tatsache, dass die Reaktion trotz Bildung von Kupfernitrid noch einen Umsatz von $X_{\text{NH}_3} = 18.1\%$ aufweist, wovon ein Teil der Reaktion Cu_2O auf der Oberfläche mit einer Bedeckung unterhalb der Detektionsgrenze zugesprochen wird, deutet eher auf eine katalytische als auf eine stöchiometrische Reaktion hin. Allerdings ist die Bildung von Kupfernitrid unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen irreversibel, d.h. Kupfernitrid kann nicht während der Reaktion wieder zu Kupfer(I)oxid oxidiert werden. Eine Erklärung, die beide Fakten berücksichtigt ist die, dass ein gerade durch die Reaktion mit NH_3 reduziertes Kupferatom entweder mit O_2 zu Kupfer(I)oxid re-oxidiert werden kann – was eine katalytische Reaktion darstellt –, oder aber durch weitere Reaktion mit NH_3 zum Nitrid reagiert und damit als Reaktionszentrum aus dem katalytischen „Kreislauf“ entfernt wird (siehe dazu auch Kapitel 4 „Schlussfolgerungen“).

3.7 Ammoniakoxidation über Kupferclustern

Wie bereits in der Einleitung angesprochen, ist eine der Fragen dieser Arbeit, ob die Ergebnisse, welche mit Kupferfolie als Modellkatalysator gefunden wurden, übertragbar sind auf reale Katalysatoren, in denen die Aktivkomponente in Form kleiner Partikel oder Cluster vorliegt. Eine Antwort darauf soll das im folgenden beschriebene Experiment liefern, für das Kupfercluster auf einem Goldnetz mit amorpher Kohlenstoffschicht (TEM-Netz) als Probe hergestellt wurde. In der TEM-Aufnahme in Abb. 3.22 ist die Probe vor der Reaktion zu sehen.

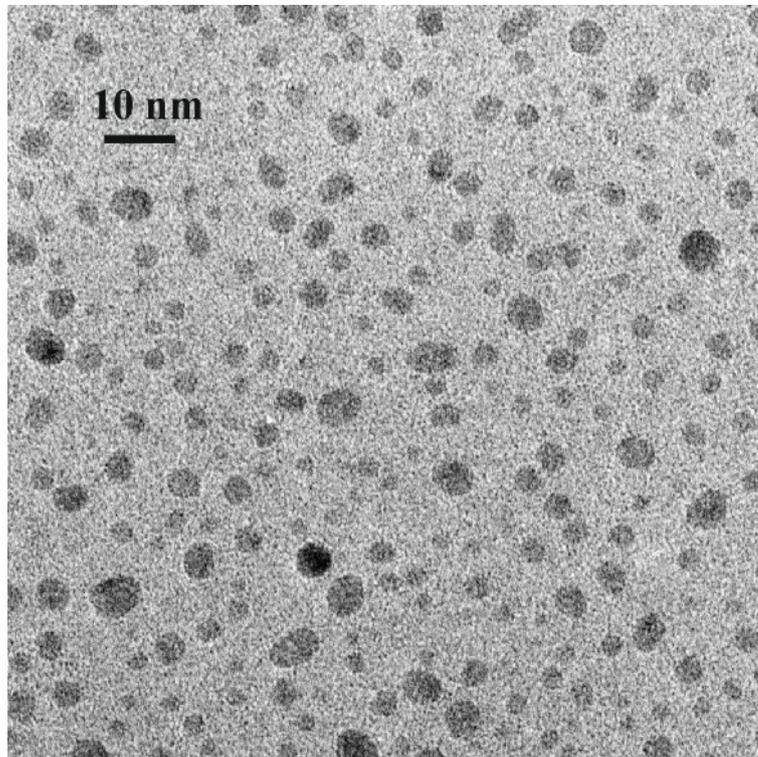


Abb. 3.22: TEM-Aufnahme der Cluster auf Au-Netz mit amorpher Kohlenstoffschicht (TEM-Netz) vor der Reaktion. (Größe: ca. $110 \times 110 \text{ nm}^2$)

Die durchschnittliche Größe der Cluster beträgt 2.8 nm bei einer Dispersion von 9.6%. Die Spektren der Cu L_3 -Kante dieser Clusterprobe sind in Abb. 3.23 dargestellt.

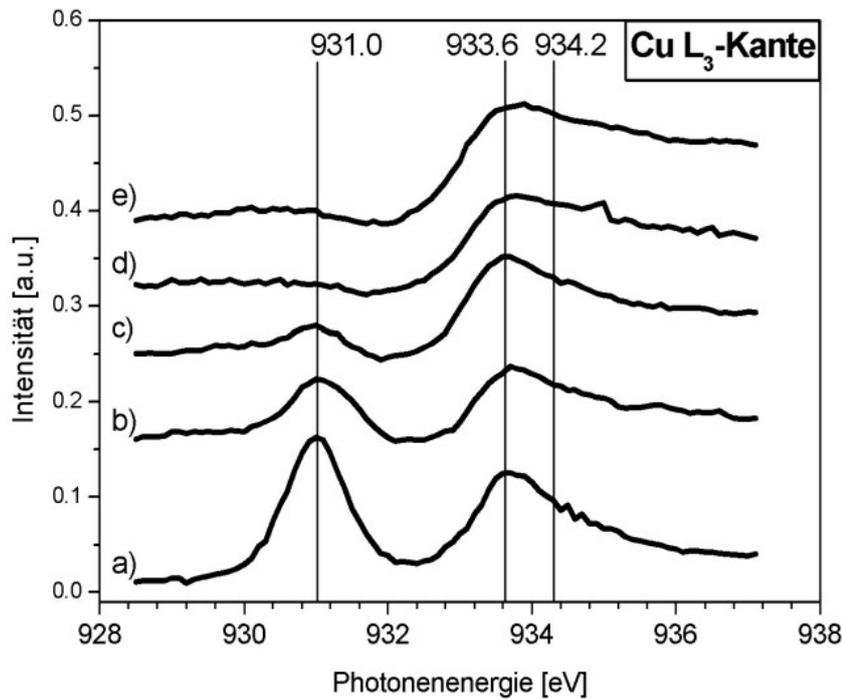


Abb. 3.23: NEXAFS Spektren der Cu L_3 -Kante der Reaktion der Cu-Clusterprobe bei $p_{abs} = 1.2$ mbar und $NH_3:O_2 = 1:12$ bei a) RT, b) 5 min bei $100^\circ C$, c) 5 min bei $150^\circ C$, d) 30 min bei $150^\circ C$, e) 5 min bei $200^\circ C$

Erstaunlich ist hier das Spektrum bei Zimmertemperatur (a): Während eine frisch präparierte Kupferfolie nach Einbau in die Kammer immer eine zu Kupfer(I)oxid oxidierte Oberfläche zeigte, ist hier ein deutlicher Anteil Kupfer(II)oxid bei 931.0 eV zu sehen. Dies zeigt eindrucksvoll die hohe Reaktivität der Cluster, die bereits durch Luftsauerstoff bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur zu CuO oxidiert werden. Durch Heizen auf $100^\circ C$ ist die Reduktion des Kupfer(II)oxids anhand der wachsenden Resonanz bei 933.6 eV (Cu_2O) zu erkennen (Spektrum b). Während des weiteren Erwärmens ist – neben der Reduktion zu Kupfer(I)oxid – nach 30 min bei $150^\circ C$ (d) und 5 min bei $200^\circ C$ (e) auch zu sehen, dass sich die Cu_2O -Resonanz bei 933.6 eV der Form nach verändert. Und zwar wird der Bereich nach dem Maximum deutlich erhöht, d.h. bei $E_{phot} > 933$ eV tritt eine zusätzliche Resonanz auf. Besonders augenscheinlich ist dies im Vergleich von Spektrum c und d. Diese zusätzliche Resonanz ist auf die bekannte Bildung von Kupfernitrid, mit einem Maximum der Resonanz bei 934.2 eV, zurückzuführen. Wie erwartet findet diese Reaktion schon bei $150^\circ C$ bis $200^\circ C$, also bei wesentlich niedri-

gerer Temperatur als bei der Folie statt. Leider ist auf Grund der geringen Kupfermenge (ca. $100 \mu\text{mol}$) und den dadurch notwendigen Veränderungen am Strahlrohr zur Steigerung der Strahlintensität eine Auflösung beider Resonanzen nicht möglich. Darüberhinaus wurde die Gefahr gesehen, dass die Cluster durch zu langes Heizen und/oder Heizen auf eine zu hohe Temperatur sintern, weshalb nicht gewartet wurde bis im Spektrum nur noch die Kupfernitrid-Resonanz zu sehen ist.

Die Massenprofile dieser Reaktion zeigen wegen der geringen Menge an Kupfer leider keinen Ammoniakumsatz, so dass die Reaktion mittels Massenspektrometer nicht nachgewiesen werden konnte. Aus der Tatsache, dass sich Kupfernitrid gebildet hat, kann aber geschlossen werden, dass die Cluster mit der Gasphase reagiert haben, da eine andere Ursache nicht möglich erscheint.

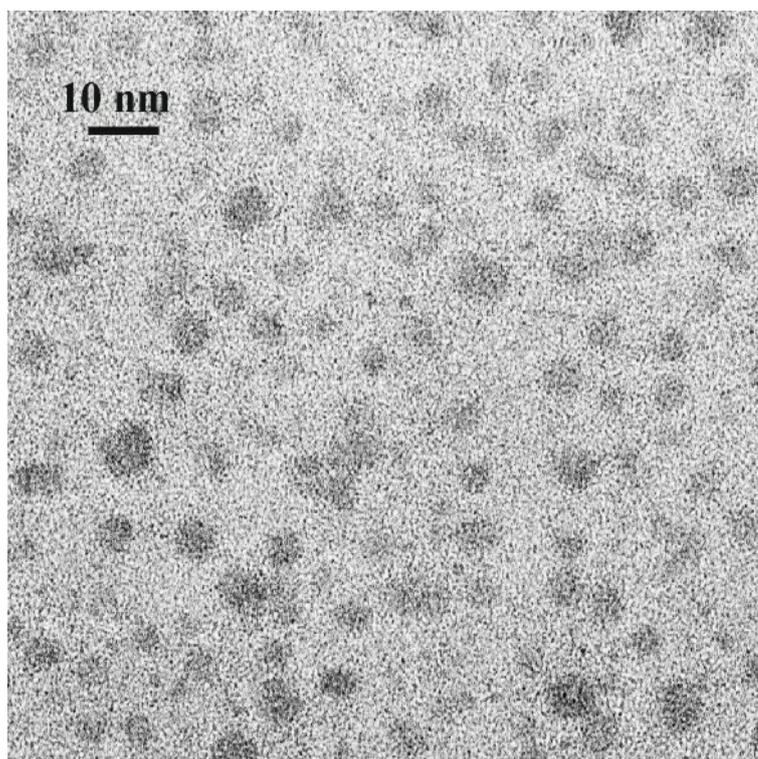


Abb. 3.24: TEM-Aufnahme der Cluster auf Au-Netz mit amorpher Kohlenstoffschicht (TEM-Netz) nach Reaktion und Luftkontakt. (Größe: ca. $110 \times 110 \text{ nm}^2$)

In Abb. 3.24 ist eine weitere TEM–Aufnahme der Clusterprobe dargestellt, die nach der Reaktion und Luftkontakt aufgenommen wurde. Ein Vergleich mit Abb. 3.22 zeigt, dass die Cluster deutlich größer, gleichzeitig aber auch diffuser geworden sind, d.h. die Ränder der Cluster sind nicht mehr so deutlich abgegrenzt. In Abb. 3.25 ist die Größenverteilung vor und nach der Reaktion gezeigt:

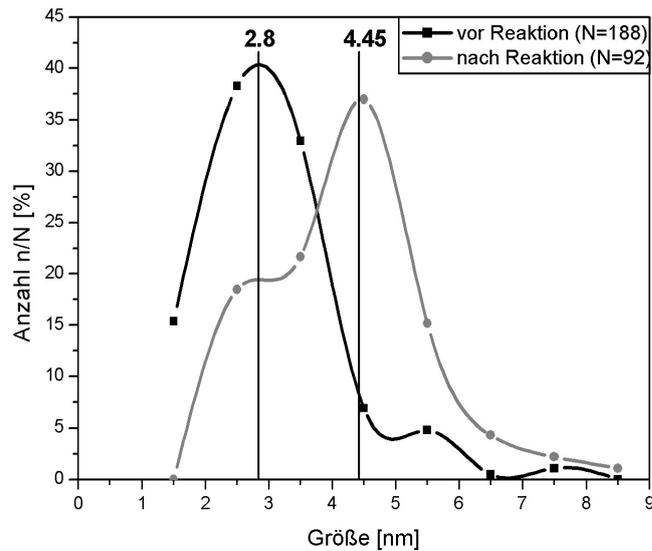


Abb. 3.25: Größenverteilung der Cluster vor (■ schwarz) und nach (● grau) der Reaktion.

Während vor der Reaktion eine monomodale Verteilung mit einem Maximum der Clustergröße bei 2.8 nm vorliegt, ist nach der Reaktion eine bimodale Größenverteilung zu erkennen. Ein kleinerer Anteil der Cluster besitzt nach wie vor einen Durchmesser von ca. 2.8 nm, aber die meisten Cluster sind auf eine durchschnittliche Größe von ca. 4.45 nm angewachsen. Da gleichzeitig die absolute Anzahl der Cluster (in diesem Bildausschnitt von ca. $110 \times 110 \text{ nm}^2$) von 188 vor auf 92 nach der Reaktion abgenommen hat, muss von einem teilweisen Sintern der Cluster ausgegangen werden. Zwar sind die Cluster gesintert, doch ist damit auch gezeigt, dass die Cluster keinen Film durch ein Spreiten gebildet haben, sondern tatsächlich als Cluster an der Reaktion teilgenommen haben.