

Kapitel 4

Schlussfolgerungen

4.1 Untersuchungen mit Kupferfolie

In Abschnitt 3.1 konnte gezeigt werden, dass die Ammoniakoxidation über Kupfer bzw. Kupferoxid unter den gewählten Bedingungen (Ammoniak-zu-Sauerstoff-Verhältnis = 1:12, $p_{abs} = 0.4$ mbar) bei Temperaturen von 300°C und mehr stattfindet. Dabei wurde sowohl der gewünschte Stickstoff (das Produkt der partiellen Oxidation) aber auch Stickstoffmonoxid (Totaloxidation) produziert. Außer Wasser konnten ansonsten keine weiteren Oxidationsprodukte (wie z.B. N_2O , NO_2) nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 400°C bewirkte gegenüber 300°C eine deutliche Steigerung der Aktivität (Umsatz) sowie eine noch höhere Selektivität zu N_2 ($S_{N_2} = 89.5\%$). Darüberhinaus ist eine rasche Reduzierung des anfangs vorhandenen Kupfer(II)oxids zu Kupfer(I)oxid zu beobachten. Allerdings findet unter diesen Reaktionsbedingungen innerhalb von weniger als einer Stunde eine Deaktivierung des Kupfers statt. Es konnte durch Vergleich mit Referenzspektren sowohl an der Kupfer L-Kante als auch an der Stickstoff K-Kante gezeigt werden, dass diese Deaktivierung durch die Bildung von Kupfernitrid (Cu_3N) verursacht wird. Diese Bildung von Kupfernitrid durch Reaktion von Kupfer mit Ammoniak und Sauerstoff findet sich auch in der aktuellen Literatur wieder. Insbesondere die Arbeitsgruppe von *Roberts* konnte durch Untersuchungen an Kupfer-Einkristallen im UHV zeigen, dass Ammoniak auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche bei 22°C leicht unter H-Abstraktion und Bildung von Imid- bzw. Amid-Gruppen adsorbiert [40, 41, 46]. Besonders reaktive Adsorptionsplätze sind dabei die Enden von Cu—O-Reihen, die sich bei der Adsorption von Sauerstoff auf dem Einkristall bilden. Im Gegensatz dazu ist Sauerstoff inmitten von O-Inseln wenig reaktiv [45]. Auch eine gleichzeitige Adsorption von Sauerstoff und Ammoniak (im Ggs. zur vorbelegten Oberfläche) führt zu diesem Ergebnis. Dagegen findet bei Zimmertemperatur keine Reaktion bzw. Adsorption des Ammoniaks auf einer sauberen, metallischen Kupferoberfläche statt [43, 99]. Auch eine komplett mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche verhindert eine Reaktion [43], was zeigt, dass freie Adsorptionsplätze zur Reaktion notwendig sind.

Wird die Reaktion im UHV bei höherer Temperatur durchgeführt (157°C) so wird der restliche Wasserstoff der Imid-Gruppen abstrahiert und eine N_{ad} -

Spezies entsteht, die auf der Oberfläche Kupfernitrid bildet [48,49]. Auch *Guo* und *Madix* haben zeigen können, dass bei Temperaturen oberhalb von 127°C $\text{NH}_{3,ad}$ - und $\text{NH}_{2,ad}$ -Spezies nicht mehr stabil sind, und statt dessen NH_{ad} sowie N_{ad} auf der Oberfläche existieren [50,51]. Zudem ist bekannt, dass die Tendenz zur Abstraktion von Wasserstoff vom Verhältnis $\text{NH}_3:\text{O}_2$ abhängt: Je höher der Sauerstoffanteil desto mehr Wasserstoff wird abstrahiert und mehr Imid- bzw. Amid-Gruppen werden zu N_{ad} oxidiert [42]. Es muss nun berücksichtigt werden, dass die erwähnten Untersuchungen im UHV mit einem deutlichen Ammoniaküberschuss im Bereich von $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 30:1$ bis $36:1$ durchgeführt wurden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Ammoniak-zu-Sauerstoff-Verhältnis von 1:12 und insbesondere wegen des im Ausgangssubstrat (CuO) enthaltenen oxidischen Sauerstoffs ist deshalb eine starke Tendenz zur Abstraktion des Wasserstoffs und damit zur Bildung von N_{ad} und folglich Cu_3N zu erwarten. Deshalb sind in den NEXAFS-Spektren dieser Arbeit keine Resonanzen von Amid- oder Imid-Gruppen nachzuweisen, da eine Bedeckung der Oberfläche des Kupferoxids mit Imiden oder Amiden während der Reaktion oberhalb des Detektionslimits von ca. 0.05 ML sehr unwahrscheinlich ist. Berechnungen zur Adsorption von Ammoniak und Sauerstoff auf Kupfer mittels Dichtefunktionaltheorie aus der Arbeitsgruppe von *van Santen* bestätigen diese Ergebnisse: Zum einen ist eine hohe Reaktivität nur mit prä-adsorbiertem Sauerstoff zu erwarten [53,54], und zum anderen ist aus thermodynamischer Sicht immer eine komplette Wasserstoffabstraktion bis hin zum N_{ad} zu erwarten [55].

Es besteht jedoch ein wichtiger Unterschied zwischen den Ergebnissen mit Kupfer-Einkristallen im UHV und denen dieser Arbeit mit Kupferfolie als Modellkatalysator. Während unter UHV-Bedingungen eine Reaktion schon mit adsorbiertem Sauerstoff stattfindet, zeigen die Ergebnisse aus Abschnitt 3.5, dass mit Kupferfolie eine Oxidation des Ammoniaks erst *nach* Bildung von Kupfer(I)oxid erfolgt. Damit eine Reaktion stattfindet, muss folglich oxidischer Sauerstoff vorhanden sein; adsorbierter Sauerstoff reagiert dagegen unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen nicht mit Ammoniak. Auch die Experimente mit erhöhtem Sauerstoffanteil (bis hin zu einem Verhältnis von $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:50$; s. Abschnitt 3.1.3) geben einen Hinweis darauf, dass die Reaktion vom Gasphasen-Sauerstoff nur in geringem Maß beeinflusst wird, da die Nitridbildung selbst bei sehr großem Sauerstoffüberschuss

stattfindet. Zwar wird die Deaktivierung verlangsamt, doch ist dies darauf zurückzuführen, dass hier wegen des geringen Ammoniakpartialdrucks (bei konstantem Absolutdruck von $p_{abs} = 0.4$ mbar) im zeitlichen Mittel weniger Ammoniakmoleküle auf die Oberfläche treffen und reagieren können.

Die bei $p_{abs} = 0.4$ mbar erhaltenen Ergebnisse lassen in Verbindung mit der Literatur die Schlussfolgerung zu, dass die bei diesem Absolutdruck auftretende Kupfernitridbildung über adsorbierten Stickstoff (N_{ad}) als Intermediat abläuft. N_{ad} entsteht, wenn NH_3 auf der Oberfläche der aus Kupfer(I)oxid bestehenden Folie adsorbiert wird und anschließend die Wasserstoffatome durch den oxidischen Sauerstoff – unter Bildung von OH-Gruppen oder H_2O – abstrahiert werden. Sobald alle Wasserstoffatome entfernt sind reagiert das entstandene N_{ad} -Atom mit dem Kupfer(oxid) unter Bildung von Kupfernitrid. Einmal gebildetes Kupfernitrid kann unter Reaktionsbedingungen nicht wieder zu Kupferoxid re-oxidiert werden, was zum einen daran zu erkennen ist, dass die Ammoniakoxidation nach Deaktivierung vollständig zum Erliegen kommt. Zum anderen bildet sich bei der Oxidation von durch die Reaktion gebildetem Kupfernitrid in 1.0 mbar Sauerstoff immer N_2O , das aber während der Ammoniakoxidation zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden konnte.

Um die Bildung des Kupfernitrids zu vermeiden, wurde der Reaktionsdruck auf $p_{abs} = 1.2$ mbar erhöht. Wie die Ergebnisse in den Abschnitten 3.2 und 3.3 jedoch zeigen, findet auch bei erhöhtem Absolutdruck eine Deaktivierung durch die Bildung von Kupfernitrid statt. Allerdings ist die Zeit, die zur Reduktion des CuO zu Cu_2O bzw. zur vollständigen Deaktivierung benötigt wird, wesentlich länger. Dieser zeitliche Unterschied erklärt sich durch die verschiedene Abhängigkeit der beiden Reaktionen vom Sauerstoffpartialdruck, insbesondere der Re-Oxidation des Kupfers. Die Oxidationsschritte nach



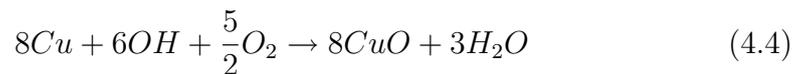
für die Totaloxidation und



für die partielle Oxidation weisen beide eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Quadrat des Ammoniakpartialdrucks

$$\frac{\delta x}{\delta t} \propto p(NH_3)^2 \quad \text{mit } x = N_2, NO \quad (4.3)$$

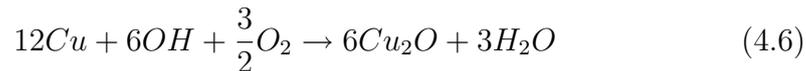
auf. (Über die Wertigkeit des Kupfers nach erfolgter Oxidation des Ammoniaks kann keine exakte Aussage getroffen werden, da dieser Zustand für die hier verwendete Untersuchungsmethode zu kurzlebig ist. Vermutlich stellt dieser intermediäre Zustand ein Gemisch von Kupfer mit Wertigkeiten zwischen 0 und +I dar. Aus diesem Grund soll dies hier nur als „Cu“ beschrieben werden. Darüberhinaus hat dies aber auf die kinetische Betrachtung keinen Einfluss.) Dagegen ist die Re-Oxidation für beide Reaktionen unterschiedlich. Für die Totaloxidation gilt:



und somit

$$\frac{\delta CuO}{\delta t} \propto p(O_2)^{\frac{5}{2}}. \quad (4.5)$$

Die Re-Oxidation der Partialoxidation ergibt nach



eine Druckabhängigkeit von

$$\frac{\delta Cu_2O}{\delta t} \propto p(O_2)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.7)$$

Durch die höhere Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff der Re-Oxidation zu CuO folgt, dass bei Druckerhöhung (und damit Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks) die Reaktionsgeschwindigkeit zu CuO stärker erhöht wird, als die zu Cu₂O, was sich in der Gesamtreaktion in einer langsameren Reduktion auswirkt. Die langsamere Deaktivierung kann hierdurch allerdings nicht erklärt werden, da dieser Prozess nicht katalytisch abläuft und einmal gebildetes Kupfernitrid nicht mehr re-oxidiert werden kann. Hierfür sind (wie weiter unten ausgeführt) vor allem mechanistische Effekte verantwortlich.

Wie bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt, ließ sich eine hohe Selektivität zu NO bei 400°C dann feststellen, wenn den NEXAFS-Spektren zufolge die Folienoberfläche aus Kupfer(II)oxid bestand. Bei dieser Reaktion trat eine langsame Reduktion des Kupfer(II)oxids zu Kupfer(I)oxid auf, währenddessen sich die Selektivität leicht zu Gunsten des N₂ verschob. Mit Kupfer(I)oxid als Ausgangssubstrat (Abschnitt 3.3) war dagegen eine hohe Selektivität zu N₂ festzustellen. Daher wurde vermutet, dass die verschiedenen Kupferoxide zu unterschiedlichen Produkten führen. Durch das Experiment

bei $p_{abs} = 0.8$ mbar (s. Abschnitt 3.4) konnte mittels der dort aufgestellten Korrelation bewiesen werden, dass ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Kupferoxid und Hauptprodukt der Oxidation besteht: CuO katalysiert die Totaloxidation zu NO, wohingegen Cu₂O als Katalysator für die partielle Oxidation zu Stickstoff wirkt. Die Bedeckung der Oberfläche mit oxidischem Sauerstoff hat folglich einen wesentlichen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion. Auch zeigt dies, dass der Sauerstoff aus der Gasphase nicht an der Oxidation des Ammoniaks teilnimmt: Wäre dies der Fall, etwa nach einem Eley–Rideal–Mechanismus, so müssten mit beiden Oxiden ähnliche Produkte entstehen. Da aber ein außerordentlicher Unterschied in der Selektivität der Kupferoxide besteht, kann davon ausgegangen werden, dass nur der oxidische Sauerstoff an der Oxidationsreaktion beteiligt ist. Darüberhinaus ist der Haftkoeffizient des Sauerstoffs auf der Kupferoxid–Oberfläche sehr klein, weshalb auch eine Beteiligung des Gasphasensauerstoffs in Form eines Langmuir–Hinshelwood–Mechanismus äußerst unwahrscheinlich ist. Im Gegensatz dazu ist auf dem reduzierten und vermutlich teilweise ungesättigten Kupfer nach Oxidation des Ammoniaks der Haftkoeffizient von Sauerstoff deutlich höher, weshalb die Re-Oxidation dann sehr schnell abläuft. Dass es sich hierbei tatsächlich um eine katalytische und nicht um eine stöchiometrische Reaktion der Oxide handelt, konnte in Abschnitt 3.6 durch Vergleich des anfänglich vorhandenen oxidischen Sauerstoffs mit dem Sauerstoffbedarf während der Reaktion eindeutig nachgewiesen werden. Auch andere Autoren können nachweisen, dass die beiden Kupferoxide CuO und Cu₂O an der Reaktion beteiligt sind [32, 33, 36]. *Ono et al.* finden darüberhinaus nach der Reaktion neben Cu²⁺ und Cu⁺ auch metallisches Kupfer, Cu⁰, auf der Oberfläche und gehen davon aus, dass die Bereiche unterschiedlicher Oxidationsstufen bzw. deren Grenzflächen für die Reaktion notwendig sind [30]. Die Autoren konnten jedoch keinen Zusammenhang zwischen Reaktionsprodukt und Kupferoxid aufzeigen, so wie es in dieser Arbeit – im Druckbereich von $p_{abs} = 0.4$ mbar bis $p_{abs} = 1.2$ mbar – möglich war. Grundsätzlich zeigen alle Untersuchungen (einschließlich dieser Arbeit), dass das Kupfer in der Gesamtreaktion einem Redox-Zyklus unterworfen sein muss. An welcher Stelle und zu welchem Zeitpunkt die Re-Oxidation des Kupfers erfolgt, kann mit den hier vorgestellten Experimenten jedoch nicht gesagt werden. Da die SEM-Bilder in Abschnitt 3.6 eine amorphe Oberfläche zeigen, die sich zudem

vom nicht (prä-)oxidierten Kupfer ablöst, kann vermutet werden, dass die Re-Oxidation nicht augenblicklich nach Reduktion unter Beibehaltung der Gitterstruktur erfolgt, sondern unter Gitterumordnung und Neustrukturierung zu einem späteren Zeitpunkt.

Somit kann festgestellt werden, dass die eigentlich katalytisch aktive Spezies die jeweiligen Kupferoxide, im Sinne eines Volumen-Oxids (im Gegensatz zu metallisch geträgertem („supported“) Oxid), sind. Eine Beteiligung von metallischem Kupfer (auch als Träger) kann aus mehreren Gründen ausgeschlossen werden: In den in situ Spektren der Kupfer L-Kante sind keine Resonanzen zu finden, die mit Cu^0 assoziiert werden können. Dies folgt auch aus dem Fit des in situ Spektrums in Abb. 3.10, in dem eindeutig gezeigt wird, dass das in situ Spektrum vollständig durch die Oxid-Referenzspektren reproduziert werden kann. Damit ist eine Oberflächenbedeckung mit metallischem Kupfer oberhalb des Detektionslimits auszuschließen. Die in den SEM-Bildern (Abschnitt 3.6) zu sehende Fläche im Vordergrund, welche nicht von der Nitridschicht bedeckt ist, stellt hierzu keinen Widerspruch dar, da die Schicht an dieser Stelle vermutlich durch die mechanische Präparation der Probe (Abschleifen der seitlichen Fläche der Probe) entfernt wurde. Dagegen zeigen diese Bilder aber, dass die Nitrid- und daher die initiale Oxidschicht eine Dicke von mehreren Mikrometern aufweist, womit von Volumen („bulk“) Oxid als Katalysator ausgegangen, und trotz des sich darunter befindlichen metallischen Kupfers nicht von „geträgertem“ Oxid gesprochen werden kann. Sicherlich ist (wie oben erwähnt) nicht auszuschließen, dass während bzw. augenblicklich nach der Oxidation des Ammoniaks auch Cu^0 vorhanden ist. Dieses wird aber den Ergebnissen zufolge sehr schnell wieder re-oxidiert, so dass sich keine hohe Oberflächenbedeckung ausbilden kann. Darüberhinaus ist dieses metallische Kupfer ein *Produkt* der Ammoniakoxidation, und nicht ein Substrat, auf dem die Oxidation des Ammoniaks stattfindet, wie dies durch das Experiment mit metallischem Kupfer als Ausgangssubstrat gezeigt werden konnte (s. Abschnitt 3.5).

Daher kann die Wirkungsweise des Katalysators so beschrieben werden, dass durch das Kupferoxid die Oxidation des Ammoniaks zu NO (CuO) bzw. N_2 (Cu_2O) erfolgt, wodurch das Oxid reduziert wird. Anschließend wird das reduzierte Oxid durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder re-oxidiert. Der Katalysator sorgt folglich für eine räumliche und zeitliche Trennung die-

ser beiden Reaktionsschritte, was die eigentliche Aufgabe des Katalysators und augenscheinlich einen Weg der geringsten Energie durch die Energie-Hyperfläche darstellt.

Bei $p_{abs} = 1.2$ mbar findet die Deaktivierung durch Bildung von Kupfernitrid statt, sobald das Kupfer(II)oxid zu Kupfer(I)oxid reduziert ist. Eine direkte Nitridierung des CuO ist nicht zu erkennen, was den Ergebnissen bei $p_{abs} = 0.4$ mbar gleicht. Deutlich unterschiedlich ist jedoch, dass die Zeit, die zur Deaktivierung – bei gleichem Verhältnis NH_3 -zu- O_2 von 1:12 – benötigt wird, signifikant länger ist, trotz eines wesentlich höheren Ammoniakumsatzes. Dies stellt zunächst einen Widerspruch zu den bei $p_{abs} = 0.4$ mbar gefundenen Ergebnissen dar, da bei höherem Umsatz auch vermehrt N_{ad} gebildet werden sollte, welches (s.o.) sofort mit Kupfer(oxid) zu Kupfernitrid reagiert. Es muss somit noch einen anderen Reaktionsweg geben, der zu NO und insbesondere zu N_2 führt, dabei aber die Bildung von N_{ad} vermeidet. *Busca* und *Ramis* konnten durch Untersuchung der Ammoniakoxidation bei Atmosphärendruck über CuO mittels FT-IR-Spektroskopie einen Reaktionsmechanismus vorschlagen, der über die Bildung von Hydrazin (N_2H_4) als Intermediat abläuft und die Bildung von N_{ad} umgeht [32, 33]. Dabei bildet sich aus Cu—O und NH_3 ein $\text{NH}_{2,ad}$ —Cu—OH-Komplex [29]. Zwei $\text{NH}_{2,ad}$ -Gruppen dimerisieren dann zu $\text{N}_2\text{H}_{4,ad}$, welches sich anschließend zu N_2 und 4H_{ad} zersetzt [32, 33]. Die entstandenen H_{ad} reagieren mit Sauerstoff weiter zu OH bzw. H_2O . Das Kupferoxid wird durch Reaktion mit Ammoniak reduziert und anschließend durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder re-oxidiert. Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus über NH_2 -Intermediate wird auch von *Williamson* et al. vorgeschlagen [36].

Damit eine Dimerisierung der Amid-Gruppen stattfinden kann, müssen sich diese jedoch in räumlicher Nähe, d.h. auf benachbarten Adsorptionsplätzen befinden. Ist dagegen nach Bildung von $\text{NH}_{2,ad}$ keine weitere Amid-Gruppe in nächster Nachbarschaft, es also nicht zu einer Dimerisierung kommen kann, werden auch die verbleibenden Wasserstoffatome entfernt. Dadurch entsteht ein adsorbiertes Stickstoffatom, N_{ad} , das mit dem Kupfer zu Kupfernitrid reagiert. Da das Kupfernitrid unter Reaktionsbedingungen nicht zu Kupfer(I)oxid re-oxidiert werden kann, ist dieses Kupferatom als reaktives Zentrum aus dem Reaktionskreislauf entfernt und der Katalysator deaktiviert langsam. Dadurch wird erklärt, warum die Nitridbildung im Vergleich

zu $p_{abs} = 0.4$ mbar bei $p_{abs} = 1.2$ mbar (also mit steigendem Druck) länger dauert: Bei höherem Druck ist die Wahrscheinlichkeit wesentlich höher, dass Ammoniak auf zwei benachbarten Adsorptionsplätzen adsorbiert. Die Dimerisierung und der anschließende Zerfall zu Stickstoff treten deshalb bei hohem Druck häufiger auf, als die Bildung von N_{ad} mit nachfolgender Nitridbildung. Bei niedrigerem Druck ist dagegen – mangels $NH_{2,ad}$ auf einem benachbarten Adsorptionsplatz – die Bildung von N_{ad} aus $NH_{2,ad}$ -Gruppen bevorzugt, weshalb die Nitridbildung und die daraus resultierende Deaktivierung schneller erfolgt. Es zeigt sich also, dass der Bedeckungsgrad hinsichtlich des Ammoniaks (und daraus resultierenden Amid-Gruppen) einen bedeutenden Einfluss auf den Reaktionsablauf hat.

In Abbildung 4.1 ist zur Verdeutlichung der Reaktionsverlauf für Cu_2O mit den einzelnen Reaktionsschritten, sowie den Vorstufen („Precursor“) zu den jeweiligen Reaktionswegen dargestellt:

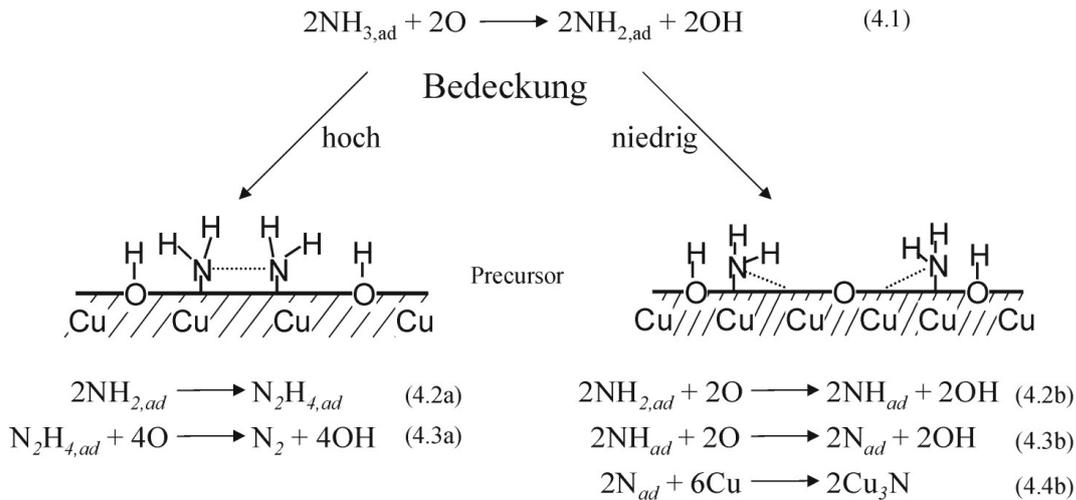


Abb. 4.1: Darstellung der einzelnen Reaktionsschritte sowie der Precursor für die Reaktion mit Cu_2O bei unterschiedlicher Bedeckung mit Ammoniak: A) hohe Bedeckung und Adsorption auf benachbarten Adsorptionsplätzen, B) niedrige Bedeckung und Adsorption auf entfernten Adsorptionsplätzen

Der erste Schritt (Gl. 4.1) ist für beide Reaktionswege gleich: Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms unter Bildung von Amid-Gruppen und OH-Gruppen. Danach teilt sich der Reaktionsablauf je nach Bedeckung: Bei hoher Ammoniakbedeckung, d.h. bei hohem Partialdruck (A), ist eine Adsorption

auf benachbarten Plätzen möglich, wodurch es zur Dimerisierung kommen kann, wie dies in der Abbildung des Precursors angedeutet ist. Danach erfolgt die Bildung von Hydrazin (Gl. 4.2a), welches anschließend durch Reaktion mit vier oxidischen Sauerstoffen zu Stickstoff und OH-Gruppen zerfällt (Gl. 4.3a). Anschließend kann das Kupfer durch Gasphasen-Sauerstoff wieder re-oxidiert werden. Bei niedriger Bedeckung mit Ammoniak (B) ist durch die räumlich getrennte Adsorption (siehe Precursor) keine Dimerisierung möglich. Deswegen kommt es zur sukzessiven Abspaltung der Wasserstoffatome unter Bildung von OH-Gruppen (Gl. 4.2b und 4.3b), wobei adsorbierter Stickstoff (N_{ad}) entsteht. Dieser wiederum reagiert mit dem Kupfer und bildet Kupfernitrid (Gl. 4.4b), welches eine weitere Ammoniakoxidation, sowie eine Re-Oxidation des Kupfers verhindert.

Da bei $p_{abs} = 0.4$ mbar auch Stickstoff und bei $p_{abs} = 1.2$ mbar (nach Reduktion des CuO zu Cu₂O) auch eine Deaktivierung stattfindet, muss davon ausgegangen werden, dass immer beide Reaktionswege ablaufen. Nur wird bei $p_{abs} = 0.4$ mbar die Nitridierung bevorzugt, da seltener benachbarte Adsorptionsplätze besetzt werden. Bei $p_{abs} = 1.2$ mbar verschiebt sich das Verhältnis der beiden möglichen Reaktionsabläufe zu einem höheren Anteil benachbarter Adsorption, weswegen mehr Stickstoff produziert wird und die Deaktivierung verlangsamt wird. Da in den NEXAFS-Spektren weder Imid- oder Amid-Gruppen noch Hydrazin nachzuweisen waren, kann davon ausgegangen werden, dass sich deren Konzentration bzw. Oberflächenbedeckung unterhalb des Detektionslimits (ca. 0.05 ML) befindet. Dies lässt wiederum den Schluss zu, dass die eigentliche Oxidation des Ammoniaks sehr schnell ablaufen muss.

Für die Bildung des NO durch Kupfer(II)oxid geben *Ramis* et al. einen Reaktionsmechanismus an, bei dem sich aus $NH_{2,ad}$ durch weitere Wasserstoffabstraktion NH_{ad} -Gruppen bilden. Diese reagieren mit oxidischem Sauerstoff weiter zu HNO_{ad} , welche dann in NO und H_{ad} zerfallen [32, 33]. Dadurch wird die Bildung von N_{ad} ebenfalls umgangen und nach den Ergebnissen dieser Arbeit die Bildung von Kupfernitrid vermieden. Allerdings ergeben sich durch den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus im Vergleich zum oben gezeigten mit Cu₂O einige Widersprüche: So stellt sich z.B. das Problem, warum – trotz $p_{abs} = 1.2$ mbar und damit hoher Bedeckung – mit CuO keine Dimerisierung stattfindet. Eine mögliche Erklärung wäre, dass

der im Vergleich zum Cu_2O zusätzliche oxidische Sauerstoff eine Dimerisierung unterbindet. Um dies zu beweisen, müsste jedoch die genaue Oberflächenstruktur, d.h. Oberflächenorientierung, Facettierung, Rekonstruktion und Terminierung, unter den hier gegebenen Reaktionsbedingungen bekannt sein. Diese kann aber weder mit der hier verwendeten Methode herausgefunden werden, noch sind entsprechende Veröffentlichungen dem Autor bekannt. Weiter fraglich ist, warum mit NH_{ad} auf CuO die Bildung von ONH stattfindet, mit Cu_2O dagegen N_{ad} und OH gebildet wird. Auch dies kann mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen nicht geklärt werden. Denkbar wäre auch, dass, entgegen der Annahme eines ONH als Intermediat, eine N_{ad} -Bildung stattfindet, welches dann aber – wegen des hohen Gehalts an oxidischem Sauerstoff – nicht mit Kupfer sondern mit weiterem oxidischem Sauerstoff zu NO reagiert. Auch zum Beweis dieser These ist eine genaue Kenntnis der Oberflächenstruktur notwendig, welche aber nicht bekannt ist. Aus diesem Grund ist eine eindeutige Bestimmung der Reaktionsschritte der Ammoniakoxidation über CuO nicht möglich.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse lassen – unter Berücksichtigung der Resultate aus der Literatur – für die Ammoniakoxidation über Kupfer folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die Oxidation des Ammoniaks über Kupfer findet nicht an metallischem Kupfer statt, sondern an den Kupferoxiden.
- Die Oxidation des Ammoniaks erfolgt durch den oxidischen Sauerstoff der Kupferoxide. Eine direkte Beteiligung von (molekular oder atomar) adsorbiertem Sauerstoff am Reaktionsablauf kann als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Darüberhinaus wurden keine Hinweise für eine spezielle in situ Sauerstoffspezies, wie sie bei der Methanoloxidation gefunden wurde, erhalten.
- Das durch die Reaktion mit Ammoniak reduzierte Kupfer wird durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder re-oxidiert. Dieser Vorgang findet jedoch unabhängig von der Oxidation des Ammoniaks statt. Diese räumliche und zeitliche Trennung des Oxidations- und Re-Oxidationsprozesses stellt vermutlich die eigentliche Wirkungsweise des Katalysators dar.

- Es findet eine Deaktivierung des Kupfers durch Bildung von Kupfernitrid statt, welches eine weitere Oxidation des Ammoniaks verhindert. Die Nitridbildung erfolgt nur mit Cu_2O über adsorbierten Stickstoff, N_{ad} , als Intermediat, der durch sukzessive Abstraktion aller drei Wasserstoffatome entsteht. Eine direkte Nitridierung des CuO konnte nicht nachgewiesen werden.
- Die Kupferoxide zeigen unterschiedliche Selektivitäten zu N_2 und NO : Mit CuO wird hauptsächlich NO produziert, mit Cu_2O erfolgt vor allem die partielle Oxidation zu N_2 . Daraus lässt sich schließen, dass die Bedeckung der Oberfläche mit oxidischem Sauerstoff einen wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsablauf hat. Dagegen beeinflusst der Sauerstoff der Gasphase die eigentliche Ammoniakoxidation nicht signifikant.
- Die Bildung von Stickstoff auf der einen und Kupfernitrid auf der anderen Seite erfolgt über einen prinzipiell gleichen Reaktionsablauf. Entscheidend für die Stickstoffbildung ist die räumliche Nähe von zwei $\text{NH}_{2,ad}$ -Gruppen die dann zu Hydrazin dimerisieren können, welches anschließend zu N_2 zerfällt. Ist keine Amid-Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft, findet die Bildung von N_{ad} statt, woraus mit Kupfer Cu_3N gebildet wird. Daraus folgt, dass auch der Bedeckungsgrad des Ammoniaks – und damit dessen Partialdruck – einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. Im Zusammenhang mit dem geringen Einfluss des Gasphasensauerstoffs erklärt dies die starke Druckabhängigkeit der Reaktion.
- Die einzelnen Reaktionsschritte der Ammoniakoxidation mit CuO konnten nicht ermittelt werden, da hierzu eine genaue Kenntnis der Oberflächenstruktur des CuO unter Reaktionsbedingungen notwendig wäre.

4.2 Untersuchung mit Kupferclustern

In Abschnitt 3.7 sind die Ergebnisse mit Kupferclustern auf einem mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Goldnetz (TEM-Netz) als Probe dargestellt. Die hohe Reaktivität dieser Cluster zeigt sich daran, dass diese nach Transport an Luft durch Luft-Sauerstoff teilweise zu CuO oxidiert waren. Im Gegensatz dazu konnte auf der Kupferfolie nach Luftkontakt nur Cu₂O nachgewiesen werden. Während der Ammoniakoxidation bei $p_{abs} = 1.2$ mbar und $NH_3:O_2 = 1:12$, die bei deutlich tieferen Temperaturen um 150°C bis 200°C durchgeführt wurde, werden die Cluster vollständig zu Kupfer(I)oxid reduziert. Nach kurzer Zeit bei 150°C bildet sich eine weitere Resonanz aus, die jedoch nur als Schulter neben der bekannten Kupfer(I)oxid-Resonanz bei 933.6 eV zu erkennen ist. Nach deren energetischer Lage bei 934.2 eV handelt es sich hierbei um die typische Kupfernitrid-Resonanz. Dies zeigt, dass die Cluster tatsächlich bereits bei 150°C mit Ammoniak reagieren, und zwar auf die gleiche Art und Weise wie die Kupferfolie. Leider konnte eine Reaktion mit dem Massenspektrometer nicht nachgewiesen werden, was auf die geringe Kupfermenge von ca. 100 μ mol und dem damit verbundenen minimalen Umsatz zurückzuführen ist. Da aber die Kupfercluster Kupfernitrid gebildet haben, erscheint es – auch mangels anderer Reaktionsmöglichkeiten in einer Sauerstoff-Ammoniak-Atmosphäre – als sehr sicher, dass auch die gleichen Produkte wie bei der Reaktion der Kupferfolie gebildet wurden. Die TEM-Aufnahmen vor und nach dem Experiment zeigen, dass die Cluster teilweise gesintert sind, da eine große Anzahl der Cluster von 2.8 nm auf 4.45 nm gewachsen ist und sich die Anzahl der Cluster halbiert hat. Allerdings belegt das TEM-Bild nach der Reaktion auch, dass sich kein Film durch ein Spreiten der Cluster gebildet hat, somit tatsächlich die Cluster reagiert haben. Zudem sind die Cluster nach Reaktion deutlich diffuser, d.h. die Ränder der Cluster sind nicht so scharf wie vor der Reaktion, was als weiterer Hinweis auf ein Reagieren der Cluster interpretiert werden kann. Allerdings ist es auch möglich, dass dies durch die Oxidation an Luftsauerstoff vor der Reaktion verursacht wurde.

Zusammenfassend kann hinsichtlich der Reaktion der Kupfercluster gefolgert werden, dass

- a) die Cluster mit Ammoniak und Sauerstoff unter Bildung von Kupfernitrid reagiert haben,
- b) die Cluster zwar durch die Reaktion gesintert sind, aber nach wie vor als Cluster und nicht als Film vorliegen, somit tatsächlich die Kupfercluster reagiert haben,
- c) Cluster und Folie die gleichen Ergebnisse liefern, abgesehen von der Temperatur, welche bei den Clustern erwartungsgemäß deutlich niedriger liegt,
- d) die Ergebnisse der Experimente mit Kupferfolie als Modellkatalysator auf Cluster und kleine Partikel übertragbar sind.

Einschränkend muss aber angemerkt werden, dass zwar – wie gezeigt – die Ergebnisse, die mittels Kupferfolie erhalten wurden, auf Cluster und kleine Partikel übertragbar sind, jedoch nicht zwangsläufig auf Cluster in Trägerkatalysatoren. Hier kann das Trägermaterial, insbesondere die die Cluster umgebenden Sauerstoffatome in Zeolithen oder oxidischen Trägern, einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der Partikel haben. Um dies zu untersuchen, wären Modellkatalysatoren notwendig, die die Trägerstruktur mit „modellieren“.

