

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick



---

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. Dabei lag das hauptsächliche Interesse darauf, ob unterschiedliche katalytisch aktive Spezies für die Totaloxidation zu NO bzw. die partielle Oxidation zu Stickstoff nachgewiesen werden können. Mit der hier verwendeten Technik war es möglich, NEXAFS–Spektren der Katalysatoroberfläche (Detektionstiefe ca. 100 Å) aufzunehmen, während die Reaktion im Druckbereich von  $p_{abs} = 0.4$  mbar bis  $p_{abs} = 1.2$  mbar unter strömendem Gas ablief. Umsatz und Produkte konnten dabei mittels Massenspektrometrie verfolgt bzw. nachgewiesen werden. Durch Vergleich mit Referenzspektren konnten die Spektren bzw. Resonanzen eindeutig chemischen Spezies zugeordnet werden. Dadurch war es möglich, den Umsatz sowie einzelne Produkte mit der chemischen Struktur der Oberfläche zu korrelieren.

Untersucht wurde die Ammoniakoxidation mit einer polykristallinen Kupferfolie als Modellkatalysator, welche zu CuO, Cu<sub>2</sub>O oder metallischem Kupfer als Ausgangssubstrat präpariert wurde. Bei  $p_{abs} = 0.4$  mbar, NH<sub>3</sub>:O<sub>2</sub> = 1:12 und CuO als Ausgangssubstrat fand bei Temperaturen von 300°C und mehr eine Reaktion statt, die aber nach einer Stunde bei 400°C durch die Bildung von Kupfernitrid (was durch Vergleich mit Referenzspektren bewiesen werden konnte) vollständig zum Erliegen kam. Eine Oxidation des Kupfernitrids zu Kupferoxid kann unter Reaktionsbedingungen nicht stattfinden. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Reaktionsgemisch auf bis zu NH<sub>3</sub>:O<sub>2</sub> = 1:50 konnte die Deaktivierung nicht verhindern.

Bei einem Absolutdruck von  $p_{abs} = 1.2$  mbar war zunächst eine anhaltende Reaktion zu beobachten, bei der mit CuO als Ausgangssubstrat hauptsächlich NO produziert wurde. Während zwei Stunden Reaktion bei 400°C änderte sich die Selektivität hin zu etwas mehr Stickstoff, wobei simultan dazu das Kupfer(II)oxid teilweise zu Kupfer(I)oxid reduziert wurde. Mit Cu<sub>2</sub>O als Ausgangssubstrat zeigte sich dagegen kaum NO–Produktion, dafür aber eine hohe Selektivität zu Stickstoff. Eine Beteiligung von metallischem Kupfer am Oxidationsprozess konnte ausgeschlossen werden, da eine metallische Kupferfolie erst nach Oxidation zu Kupfer(I)oxid Aktivität zeigte. Bei einem Druck von  $p_{abs} = 0.8$  mbar belegte die Korrelation der Intensitäten

von NO bzw. N<sub>2</sub> mit der CuO-Intensität, dass Kupfer(II)oxid die Totaloxidation zu Stickstoffmonoxid katalysiert, wohingegen die (gewünschte) partielle Oxidation nur mit Kupfer(I)oxid stattfindet. Folglich nimmt der oxidische Sauerstoff der Kupferoxide direkt an der Reaktion teil, und ist für den Reaktionsverlauf bestimmend. Für eine Beteiligung anderer Sauerstoffspezies an der Ammoniakoxidation fanden sich keine Hinweise, und sie erscheint daher als unwahrscheinlich. Der Gasphasensauerstoff re-oxidiert nach der Reaktion des Ammoniaks das reduzierte Kupferoxid. Durch Berechnung des anfangs im CuO vorhandenen Sauerstoffs und Vergleich mit der während der Reaktion benötigten Menge konnte eine katalytische Reaktion eindeutig nachgewiesen werden.

Auch bei  $p_{abs} = 1.2$  mbar findet eine Deaktivierung durch Bildung von Kupfernitrid statt, sobald Kupfer(I)oxid vorliegt. Eine direkte Nitridbildung mit CuO konnte nicht festgestellt werden. Ein Vergleich der Nitridbildung bei  $p_{abs} = 1.2$  mbar und  $p_{abs} = 0.4$  mbar zeigt, dass der Partialdruck des Ammoniaks einen direkten Einfluss auf die Bildung von Cu<sub>3</sub>N hat. Durch Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur ist es möglich, folgenden Reaktionsablauf für die Bildung von N<sub>2</sub> bzw. Cu<sub>3</sub>N auf Cu<sub>2</sub>O als Substrat vorzuschlagen: Nach Bildung von NH<sub>2,ad</sub> (durch H-Abstraktion von NH<sub>3</sub>) findet mit einer zweiten Amid-Gruppe auf einem benachbarten Adsorptionsplatz eine Dimerisierung zu Hydrazin statt, welches anschließend zu Stickstoff (und OH) zerfällt. Ist dagegen keine benachbarte Amid-Gruppe vorhanden, so findet eine sukzessive H-Abspaltung statt. Ein so entstandenes adsorbiertes Stickstoffatom, N<sub>ad</sub>, reagiert anschließend mit Kupfer zu Kupfernitrid, wodurch der Katalysator deaktiviert. Diese beiden Reaktionswege finden sowohl bei  $p_{abs} = 0.4$  mbar als auch bei  $p_{abs} = 1.2$  mbar statt. Doch ist bei höherem Druck die benachbarte Adsorption zweier Ammoniakmoleküle wesentlich wahrscheinlicher als bei niedrigerem Druck. Daher verläuft die Deaktivierung bei  $p_{abs} = 1.2$  mbar deutlich langsamer, und es wird vermehrt Stickstoff gebildet. Bei  $p_{abs} = 0.4$  mbar sind die Verhältnisse dagegen umgekehrt.

Für die Ammoniakoxidation über CuO, bei der hauptsächlich NO gebildet wird, kann kein solch genauer Reaktionsverlauf angegeben werden, da hierzu notwendige Informationen über die genaue Struktur der Oberfläche fehlen. Hier könnte eine weitere Untersuchung mit in situ NEXAFS bei  $p_{abs} = 1.2$  mbar mit einer Variation des Ammoniak-zu-Sauerstoff-

---

Verhältnisses hin zu mehr Ammoniak sinnvoll sein. Möglich wäre in diesem Zusammenhang auch die Untersuchung mit Temperaturprogrammierter-Desorptions-Spektroskopie (TDS) oder auch Temperaturprogrammierter-Reaktions-Spektroskopie (TPRS), womit festgestellt werden könnte, in wie weit sich die oxidischen Sauerstoffe von CuO und Cu<sub>2</sub>O hinsichtlich der Adsorption von und Reaktion mit Ammoniak unterscheiden. Grundsätzlich muss ein weiteres Ziel auch sein, dass NEXAFS-Spektren an der Sauerstoff K-Kante bei Drücken von 1.0 mbar und mehr ausgewertet werden können, d.h., eine Möglichkeit zu finden, wie die Transmissionsfunktion der Gasphase in situ bestimmt werden kann.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob die Ergebnisse, welche mit der Kupferfolie als Modellkatalysator erhalten wurden, auf kleine Partikel bzw. Cluster übertragbar sind. Dazu wurde eine Probe mit Kupferclustern ( $\varnothing$  2.8 nm) präpariert und unter gleichen Reaktionsbedingungen mit in situ NEXAFS-Spektroskopie untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Cluster ebenfalls unter Reduktion von Kupfer(II)oxid zu Kupfer(I)oxid sowie anschließender Bildung von Kupfernitrid reagieren, allerdings schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (ca. 175°C statt 300–400°C). Es kann daraus geschlossen werden, dass das Verhalten der Kupferfolie in der Ammoniakoxidation dem von Clustern entspricht. Jedoch sind diese Ergebnisse nicht zwangsläufig auch auf geträgerte Kupfer-Katalysatoren, wie Cu-ZSM5 oder Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, übertragbar, da hier das Trägermaterial einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion der Cluster haben kann. Um dies zu klären, wären Experimente mit Modellkatalysatoren notwendig, die auch die Trägerstruktur wiedergeben. Da die Cluster während der Reaktion teilweise gesintert sind, sollte dieses Verhalten noch weiter untersucht werden, um zu klären, ob dies nur durch die Temperatur, oder auch durch die Reaktion mit Ammoniak verursacht wird. Grundsätzlich muss dieser Bereich der Experimente in Zukunft noch eingehender untersucht werden, da es sich bei den in dieser Arbeit vorgestellten in situ NEXAFS-Untersuchungen von Clustern um die ersten dieser Art handelt.

