

Modifizierte Zirconiumdioxidträger für Kupferkatalysatoren in der Methanoldampreformierung

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin (Angewandte Mineralogie)
Anne Dennstedt
aus Bad Salzungen

Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Michael Gradzielski

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Robert Schlögl

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Ressler

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Martin Lerch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. Juli 2010

Berlin 2010

D 83

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	IV
Abstract	V
Danksagung	VI
1 Einleitung	1
1.1 Stand der Literatur.....	2
1.2 Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit.....	3
2 Grundlagen	5
2.1 Methanoldampfreformierung.....	5
2.1.1 Katalyse.....	5
2.1.2 Methanol.....	6
2.1.3 Wasserstoff.....	8
2.1.4 Speicherung von Wasserstoff.....	9
2.1.5 Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen für die Methanoldampfreformierung	10
2.2 Strukturen.....	13
2.2.1 Kupfer (Cu) und seine Oxide.....	13
2.2.2 Zirconiumdioxid und Modifikationen im Anionen- und Kationengitter.....	16
2.2.2.1 Veränderungen im Kationen- und Anionengitter.....	18
2.2.2.1.1 CeO ₂ - ZrO ₂	18
2.2.2.1.2 Y ₂ O ₃ - ZrO ₂	20
2.2.2.1.3 Stickstoffeinbau in das Gitter von Zirconiumdioxid.....	20
2.3 Methoden.....	25
2.3.1 Strukturuntersuchungen.....	25
2.3.1.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	25
2.3.1.1 Röntgenbeugung (XRD).....	30
2.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	35
2.3.3 Gasphasenanalyse.....	37
2.3.4 Thermoanalytische Methoden.....	38
2.3.5 Weitere Charakterisierungsmethoden.....	39
3 Experimenteller Teil	41
3.1 Präparation.....	41

3.1.1 Herstellung der Cu/CeO ₂ /ZrO ₂ -Katalysatoren.....	42
3.1.2 Herstellung der Zirconiumoxidnitride.....	42
3.1.3 Imprägnierungen der Zirconiumoxidnitride.....	43
3.2 Ex-situ-Charakterisierungen.....	44
3.3 In-situ-Charakterisierungen.....	47
3.3.1 Charakterisierungen während der Kalzinierung.....	47
3.3.2 Charakterisierungen während der Reduktion und der Methanoldampfreformierung.....	48
3.3.3 Auswertung der GC-Daten.....	51
4 Versuchsergebnisse und Diskussion.....	52
4.1 Kupfer auf einem CeO ₂ -ZrO ₂ -Träger.....	52
4.1.1 Die Struktur der Präkursoren.....	53
4.1.2 Veränderungen während der Reduktion in wasserstoffhaltigem Inertgas.....	62
4.1.3 Diskussion.....	68
4.1.3.1 Die Struktur des Trägermaterials.....	69
4.1.3.2 Die Struktur der Cu-Phase.....	73
4.1.3.3 Struktur-Aktivitäts-Beziehungen.....	76
4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern.....	85
4.2.1 Vergleich zweier Präparationsmethoden.....	85
4.2.1.1 Voruntersuchungen: Einfluß des Stickstoffeinbaus auf das Kristallgitter im yttriumstabilisierten Zirconiumdioxid.....	86
4.2.1.2 Untersuchungen zur Präparation.....	87
4.2.1.3 Untersuchungen zur Reduktion.....	93
4.2.1.4 Untersuchungen zur Methanoldampfreformierung.....	94
4.2.1.5 Diskussion.....	97
4.2.2 Einfluß des Stickstoffeinbaus.....	103
4.2.2.1 Charakterisierung während und nach der Präparation.....	103
4.2.2.2 Charakterisierungen während der Reduktion und der Methanoldampfreformierung.....	107
4.2.2.3 Diskussion.....	110
4.2.2.3.1 Die Struktur des Trägermaterials.....	111
4.2.2.3.2 Die Struktur der Cu-Phase.....	112
4.2.2.3.3 Struktur-Aktivitäts-Beziehungen.....	113
4.2.3 Einfluß der Kalzinierungsatmosphäre.....	116
4.2.3.1 Charakterisierungen während und nach der Präparation der Katalysatorpräkursoren.....	116
4.2.3.2 Charakterisierungen während der Reduktion und der Methanoldampfreformierung.....	123
4.2.3.2.1 Reduktion.....	124
4.2.3.2.2 Methanoldampfreformierung.....	127
4.2.3.2.3 Sauerstoffbehandlung.....	130
4.2.3.3 Diskussion.....	134

4.2.3.3.1 Das Trägermaterial und dessen Veränderung.....	134
4.2.3.3.2 Strukturbetrachtungen zu den Cu-haltigen Spezies.....	137
4.2.3.3.3 Wechselwirkung zwischen Kupfer und Träger.....	139
4.2.3.3.4 Struktur-Aktivitäts-Beziehungen.....	140
4.2.4 Zusammenfassende Diskussion der Proben auf Zirconiumoxidnitridträgern.	143
4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau.....	148
4.3.1 Beobachtungen während der Reduktion.....	149
4.3.2 Beobachtungen während der Methanoldampfreformierung.....	152
4.3.3 Diskussion.....	156
5 Zusammenfassung.....	159
5.1 Kupfer auf einem CeO ₂ -ZrO ₂ -Träger.....	159
5.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern.....	160
5.3 Schlußfolgerungen.....	163
6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten.....	166
7 Literaturverzeichnis.....	170
8 Abbildungsverzeichnis.....	184
9 Tabellenverzeichnis.....	190
10 Anhang.....	193
10.1 Quelltext der Makros.....	193
10.1.1 Makro 1 (für Excel).....	193
10.1.2 Makro 2 (für WinXAS).....	195
10.1.3 Makro 3 (für Excel).....	196
10.1.4 Makro 4 (für WinXAS).....	198
10.2 Zuordnung der Probennummern.....	199
10.3 Poster.....	199

Kurzzusammenfassung

Zur Katalyse der Methanoldampfreformierung wurden im Rahmen dieser Arbeit Cu-Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien untersucht. Die Gemeinsamkeit dieser Trägermaterialien war das ZrO_2 , das entweder im Kationen- oder im Anionengitter modifiziert wurde. Die Reaktionen über bzw. in den Proben wurden in-situ mit Röntgenbeugung, Röntgenabsorptionsspektroskopie und thermoanalytischen Methoden untersucht. Während dieser Experimente wurde die Gasphase mittels Massenspektrometrie und zum Teil auch mittels Gaschromatographie charakterisiert. Zur weiteren ex-situ Charakterisierung der Proben wurden die Transmissionselektronenmikroskopie, die Infrarotspektroskopie, die BET-Methode und die Trägergasheißextraktion verwendet.

Die Cu-Katalysatoren mit dem CeO_2 - ZrO_2 -Träger, die durch Co-Fällung des entsprechenden Sols auf einem Templat hergestellt wurden, zeigten bei geringem Cu-Gehalt die höchsten Umsätze. Jedoch wurde bei dieser Probe keine stabile Reaktion erreicht. Die Strukturuntersuchungen ergaben für diese Probe eine feinverteilte, stärker an den Träger gebundene Cu-Phase. In den Proben mit höheren Cu-Gehalten konnte eine weitere Cu-Phase identifiziert werden, die nicht so stark an den Träger gebunden war. Diese zweite Phase führte nach einigen Tagen zu einer stabilen Reaktion. Geringere Umsätze in diesen Proben konnten kleineren Cu^0 -Oberflächen zugeschrieben werden. Zusätzlich konnte der Einfluß von Spannungen im Cu-Gitter auf den Umsatz erkannt werden.

Die Cu-Katalysatoren mit den Zirconiumoxidnitridträgern, die durch Imprägnierung des Trägermaterials hergestellt wurden, zeigten neben unterschiedlichen Umsätzen auch unterschiedliche Reaktionen in der Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre. Die Imprägnierung mit Cu-Citrat führte durch die stärkere Verteilung der Cu-Phase und die dadurch größere Cu^0 -Oberfläche zu einem höheren Umsatz als die Imprägnierung mit Cu-Nitrat. In einem Vergleich zwischen zwei Cu-Katalysatoren mit stickstofffreiem und stickstoffhaltigem Träger wurde gezeigt, daß auch der Träger die auftretenden Reaktionen beeinflusst. Durch die Kalzinierung in Sauerstoff oder ebenfalls durch eine spätere Sauerstoffbehandlung bei erhöhter Temperatur wurde die Zusammensetzung des Trägermaterials verändert, d.h. es bildete sich durch den Ausbau von Stickstoff neues tetragonales ZrO_2 . Dieses tetragonale ZrO_2 hat einen positiven Einfluß auf die stattfindende Reaktion und beeinflusst zusätzlich die Cu-Phase. Im Kupfer konnten dadurch erhöhte Spannungen und ein erhöhter Sauerstoffanteil bestimmt werden.

In der hier vorgelegten Arbeit konnte geschlossen werden, daß die durch den Stickstoffeinbau induzierten Sauerstoffleerstellen in der Struktur des Trägermaterials keinen vorteilhaften Einfluß haben. Als wichtige Charakteristika stellten sich eine große, stabile Cu^0 -Oberfläche und die passenden Oberflächeneigenschaften des Trägermaterials heraus.

Abstract

Copper catalysts with different ZrO₂-based supports for the steam reforming of methanol were investigated in this thesis. The ZrO₂-based supports varied in the modification of their cation and anion lattice. Reactions over and in the samples were investigated by in situ and ex situ methods. X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and thermo analytical methods for in situ characterizations were combined with gas phase analysis by mass spectrometry and gas chromatography. Ex situ characterizations were performed by transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, BET method and hot gas extraction.

Copper catalysts with the CeO₂-ZrO₂ support were prepared by co-precipitation of the corresponding sol on a template and showed the highest conversions at low Cu content. However no stable reaction was obtained for this sample. Structural investigations revealed a dispersed Cu phase strongly interacting with the support. In the other samples with higher Cu contents another Cu phase was identified which showed weaker interactions to the support. This second phase yields stable conversion after some days. Lower conversions could be attributed to smaller Cu⁰ surface areas. Additionally an influence of strain in Cu lattice on the conversion was identified.

Copper catalysts with zirconium oxynitride supports were prepared by impregnation and showed both different conversions and different reactions in an atmosphere of methanol and water. Impregnation by Cu citrate leads to a higher dispersion of Cu phase and therefore the larger Cu⁰ surface area causes a higher conversion compared to impregnation with Cu nitrate. By comparison of two copper catalysts with both nitrogen free and nitrogen containing support it was shown that the occurring reactions are also influenced by the support. Both calcination in O₂ containing atmosphere and (a later) treatment with O₂ containing gas at higher temperatures causes a change in the composition of the support. In both cases a removal of nitrogen was observed leading to formation of tetragonal ZrO₂ as new phase. This new tetragonal ZrO₂ makes a positive impact on the occurring reaction and influences the Cu phase by increasing the strain and the residual oxygen content.

In this thesis it can be concluded that there is no beneficial influence of the oxygen vacancies in the structure of support material which were caused by nitrogen incorporation. A large and stable Cu⁰ surface and appropriate surface properties of support material were identified as important characteristics of supported Cu catalysts.

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde in den Jahren 2005 bis 2010 in der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Institutes sowie in der Arbeitsgruppe Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. Robert Schlögl und Prof. Dr. Thorsten Ressler angefertigt.

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Im speziellen danke ich:

Prof. Dr. Robert Schlögl
Prof. Dr. Thorsten Ressler
Prof. Dr. Martin Lerch
Dr. Malte Behrens
Nancy Frenzel
Dr. Andreas Furche
Nicole Giliard
Dr. Frank Girgsdies
Brigitte Hahn
Alexander Hahn
Dr. Rolf Jentoft
Dr. Friederike Jentoft
Dr. Igor Kasatkin
Edith Kitzelmann
Dr. Benjamin Kniep
Jutta Kröhnert
Stefanie Kühl
Dr. Patrick Kurr
Gisela Lorenz
Dr. Jürgen Osswald
Dr. Christoph Rödel
Dr. Eva Rödel
Semiha Schwarz
Dr. Alexandra Szizybalski
Dr. Annette Trunschke
Anke Walter

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, besonders meinen Eltern Ute und Rudolf Dennstedt, die mir das Studium und damit auch diese Arbeit überhaupt erst ermöglichten.

Meinem Freund Daniel Gühne danke ich für seine Geduld und die manigfaltigen Tips.

1 Einleitung

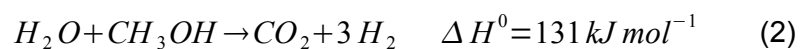
Angesichts der Verknappung der fossilen Brennstoffe gerät Wasserstoff immer mehr als Energieträger der Zukunft in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses. Wasserstoff kann in Brennstoffzellen als Energielieferant für verschiedene Anwendungen benutzt werden. Normalerweise ist der Ort der Produktion von Wasserstoff nicht der gleiche Ort, an dem der Wasserstoff genutzt werden soll. Dadurch ergibt sich die Notwendigkeit der Lagerung und des Transportes von Wasserstoff. Neben physikalischen Methoden können dafür chemische Verbindungen wie Metalhydride oder Kohlenwasserstoffe genutzt werden. Methanol, der einfachste aliphatische Alkohol, ist eine interessante Verbindung, da sie ein hohes Wasserstoff:Kohlenstoff-Verhältnis von 4:1 hat, keine C-C-Bindung aufweist, bereits bei niedrigen Temperaturen (520 - 620 K) reformiert werden kann und als technisches Produkt nur geringe Mengen an Schwefel enthält [1], [2].

Methoden für die Gewinnung von Wasserstoff aus Methanol sind die Dampfreformierung, die partielle Oxidation, die Methanolersetzung und die autotherme Reformierung:

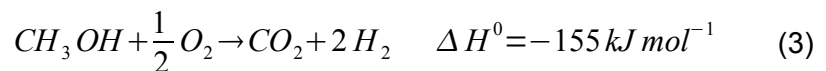
Methanolersetzung:



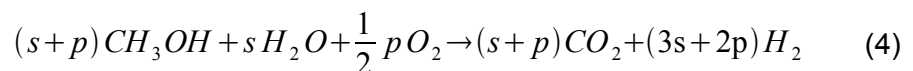
Methanoldampfreformierung:



Partielle Oxidation von Methanol:



Autotherme Reformierung:



1 Einleitung

1 Einleitung

Im Vergleich der Reaktionen ist ersichtlich, daß mit der Dampfreformierung der größte Wasserstofftrag gewonnen werden kann. Bei dieser Umsetzung werden auch die geringsten Mengen an CO über Nebenreaktionen gebildet. CO ist unerwünscht, da es bei einer späteren Verwendung des Wasserstoffes in Brennstoffzellen mit geringen Betriebstemperaturen als Brennstoffzellengift wirkt [3].

1.1 Stand der Literatur

Methanoldampfreformierung wird in der Literatur als Reaktion über zwei verschiedenen Gruppen von Katalysatoren beschrieben: entweder enthalten sie Kupfer oder Metalle der Gruppe VIII (Pt, Pd). Die kupferbasierten Katalysatoren werden besonders oft untersucht, besonders weil das System CuO/ZnO/Al₂O₃ schon lange für seine Aktivität in der Methanolsynthese – der inversen Reaktion der Dampfreformierung – bekannt ist.

Seit etwa 25 Jahren wurde für die Dampfreformierung auch Cu/ZrO₂ als Katalysator untersucht. Erste Untersuchungen zu diesem System wurden von Kobayashi et al. [4] und Takezawa et al. [5] durchgeführt. Sie berichteten über höhere Methanolumsätze an Cu/ZrO₂-Katalysatoren als an Cu/SiO₂-Katalysatoren, die beide durch Imprägnierungsmethoden dargestellt wurden. Die von Breen und Ross [6] mittels Co-Fällung hergestellten Cu/ZrO₂-Katalysatoren zeigten Umsatzfrequenzen, die mit denen eines Cu/ZnO-Katalysators vergleichbar waren. Die niedrigere Aktivität der Cu/ZrO₂-Katalysatoren wurde durch die kleine Kupferoberfläche in diesen Katalysatoren erklärt. Ritzkopf et al. [7] stellten ihre Katalysatoren mit einer Mikroemulsionstechnik her, bei der die Fällung der Metallsalze in den Wassertröpfchen einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion stattfindet. Dabei erhielten sie eng miteinander verknüpfte CuO/ZrO₂-Partikel mit einer Teilchengröße kleiner 10 nm. Diese Katalysatoren zeigten bei hohen Temperaturen Aktivitätsniveaus, die mit einem kommerziellen Katalysator vergleichbar waren. Allerdings war das Niveau der Kohlenmonoxidproduktion deutlich verringert. Takezawa et al. [5] beobachtete die höchste Aktivität für 1,47 gew % Cu. Im Gegensatz dazu wurde in dem Artikel von Oguchi et al. [8] die

1 Einleitung

1.1 Stand der Literatur

höchste Aktivität für einen aus Nitraten co-gefällten Katalysator mit 80 Gew % CuO berichtet. Anschließend wurden von Yao et al. [9] Katalysatoren mit dieser Zusammensetzung mittels vier verschiedener Methoden präpariert. Sie beobachteten an den Katalysatoren aus der Co-Fällung höhere Umsätze von Methanol als an den Katalysatoren aus der Imprägnierung. Die besten Ergebnisse erreichten sie mit einer Oxalat-Gel-Co-Fällungsmethode. In der Publikation von Wang et al. [10] wurde der Einfluß der Kalzinierungstemperatur während dieser Präparationsmethode untersucht. Die höchsten Methanolumsätze erhielten sie bei einer Kalzinierungstemperatur von 823 K. In diesem Katalysator beobachteten sie eine dünne Schicht von monoklinem ZrO_2 auf einem Bulk von tetragonalem ZrO_2 . Bei Steigerung der Kalzinierungstemperatur wurde eine Zunahme der monoklinen Phase von abnehmenden Umsätzen begleitet.

Purnama et al. [11] verglichen einen Cu/ ZrO_2 -Katalysator, der mit einer Templat-Methode hergestellt wurde, mit einem kommerziellen Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysator. Der Cu/ ZrO_2 -Katalysator zeigte eine höhere Aktivität, eine bessere Stabilität im Gasstrom und eine geringere Kohlenmonoxidproduktion. Die mit einer Fällungsmethode hergestellten Cu/ ZrO_2 -Katalysatoren von Szizybalski et al. [12] zeigten eine verringerte Reduzierbarkeit und einen geringen Grad an Mikrospannung in der aktivierten Cu-Phase. Sie schlugen einen Zusammenhang zwischen der Menge an verbleibendem Sauerstoff in den Kupferpartikeln und der katalytischen Aktivität vor. Daraus schlossen sie, daß eine andere Metall-Träger-Wechselwirkung in Cu/ ZrO_2 -Katalysatoren vorliegt als in Cu/ZnO-Katalysatoren.

1.2 Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurden Cu-Katalysatoren mit verschiedenen Trägermaterialien untersucht. Die Gemeinsamkeit dieser Trägermaterialien war das Zirconiumdioxid, das auf unterschiedliche Arten verändert vorlag. Durch diese Veränderungen sollte die Leitfähigkeit der Sauerstoffionen im Trägermaterial variiert werden. Damit läßt sich die Arbeit in zwei Bereiche unterteilen: in einem wurde das Kationengitter verändert, in dem anderen das Anionengitter.

1 Einleitung

1.2 Aufgabenstellung und Gliederung der Arbeit

Im ersten Bereich der Arbeit war das Trägermaterial im Kationengitter durch den Einbau von Cer modifiziert. Die Katalysatoren dieses Typs wurden bereits in einer Veröffentlichung von Mastalir et al. [13] vorgestellt. Sie hatten neben einigen ex-situ Charakterisierungen die katalytische Aktivität von vier Proben mit unterschiedlichem Cu-Gehalt untersucht, und konnten zeigen, daß sich die Umsätze über den Proben mit mehr als 5 mol% Cu nach einigen Tagen stabilisierte. Die Steigerung des Kupfergehaltes von 5 mol% auf 15 mol% führte neben der verbesserten Langzeitstabilität auch zu einer beträchtlich unterdrückten CO-Bildung. Als Teil dieser Arbeit wurden an diesen Katalysatoren weitere Strukturuntersuchungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Im zweiten Bereich der vorgelegten Arbeit wurde das Anionengitter des Zirconiumdioxids durch den Einbau von Stickstoff modifiziert. Zunächst wurde anhand eines yttriumstabilisierten Zirconiumoxidnitrides eine geeignete Imprägnierungsmethode zur Präparation von Katalysatoren mit homogener Verteilung der Cu-Phase auf dem Träger ermittelt. Anschließend wurden Cu-Katalysatoren mit stickstoffhaltigem und stickstofffreiem Trägermaterial untersucht. Dazu wurde in das kommerzielle, monokline Zirconiumdioxid mittels Ammonolyse Stickstoff eingebaut, und anschließend mit beiden Trägermaterialien die Imprägnierung durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluß der Kalzinierungsatmosphäre an Proben mit Zirconiumoxidnitridträger untersucht.

In einem abschließenden Kapitel der Arbeit wurden die katalytischen Eigenschaften ausgewählter Proben dieser Arbeit mit einer co-gefällten Referenzprobe [14] verglichen.

2 Grundlagen

2 Grundlagen

2 Grundlagen

2.1 Methanoldampfreformierung

2.1.1 Katalyse

Katalyse ist die Beschleunigung einer chemischen Reaktion durch die Anwesenheit eines Katalysators. Katalysatoren beschleunigen chemische Reaktionen durch Bindung der Reaktanden unter Bildung von reaktiven Oberflächenspezies. Nach deren Reaktion miteinander und der Desorption des Produktes ist ein Reaktionszyklus beendet und der Katalysator bleibt in seinem ursprünglichen Zustand zurück. Grundlage dafür ist, daß die potentielle Energie für die Bindung der Reaktanden an aktiven Zentren geringer ist als die potentielle Energie, die zur Bildung des Produktes direkt aus den Reaktanden notwendig ist. Ein Katalysator bietet damit einen alternativen Reaktionsweg, der zwar komplexer aber energetisch bevorzugt ist. Die Aktivierungsenergie einer katalysierten Reaktion ist deutlich kleiner als die einer unkatalysierten Reaktion (Abb. 1). Ein Katalysator beschleunigt die Reaktion in beide Richtungen, wobei er die Kinetik, nicht aber die Thermodynamik der Reaktion verändert.

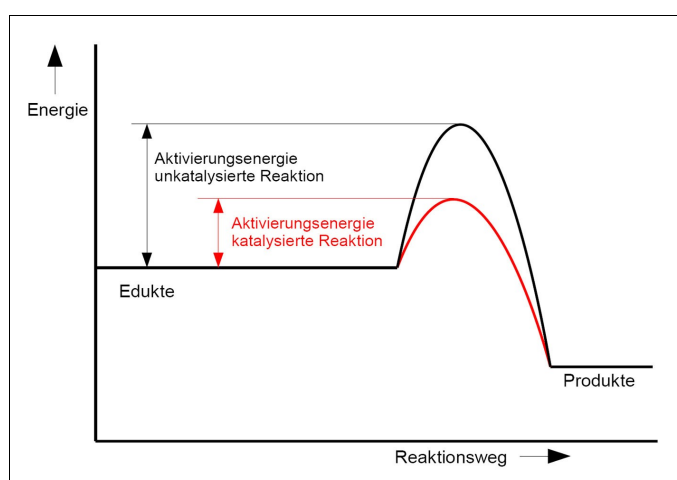


Abbildung 1: Energiediagramm einer unkatalysierten und einer katalysierten Reaktion

2 Grundlagen

2.1 Methanoldampfreformierung

Nach der Phasengleichheit oder Ungleichheit des Katalysators mit dem Reaktionsgemisch unterscheidet man homogene oder heterogene Katalyse. Bei der Methanoldampfreformierung – der in dieser Arbeit betrachteten Reaktion – handelt es sich um eine heterogen katalysierte Reaktion, da die Gasphasenreaktion durch einen Feststoff – den kupferhaltigen Katalysator – beschleunigt wird. 90 % aller chemischen Prozesse benutzen heterogene Katalysatoren [15]. Katalysatoren sind deshalb wichtige Stoffe der chemischen Industrie.

2.1.2 Methanol

Methanol - eine farblose, leicht bewegliche, brennbare, brennend schmeckende und giftige Flüssigkeit - hat die Summenformel CH_3OH . Der Schmelzpunkt liegt bei 175 K, der Siedepunkt bei 337,5 K. Da der Flammpunkt bei 284 K liegt, gehört Methanol zu den leichtentzündlichen Stoffen. In einem Bereich zwischen 6 und 31 vol% liegt ein zündfähiges Gemisch vor. Methanol verbrennt mit leicht bläulicher Flamme zu Kohlendioxid und Wasser. Es ist mit Wasser, Ethanol und Ether beliebig mischbar [16].

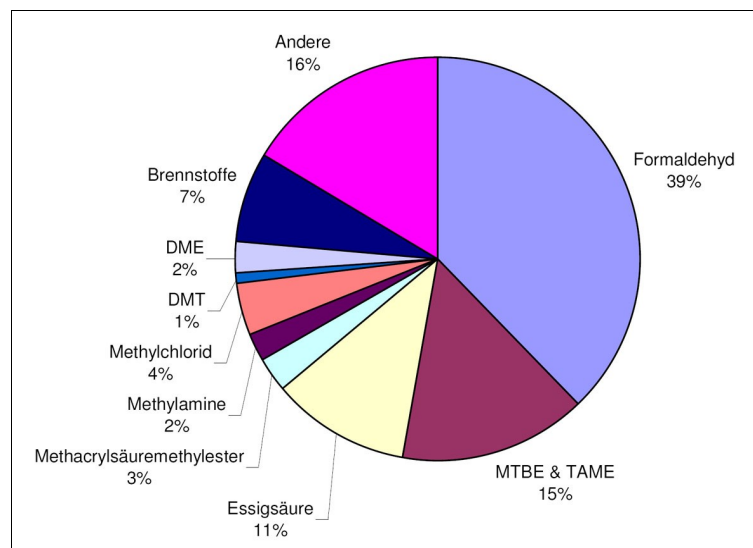


Abbildung 2: Verwendung von Methanol im Jahr 2007 [17]

2 Grundlagen

2.1 Methanoldampfreformierung

2005 wurden weltweit 32,1 Millionen Tonnen Methanol produziert. Das meiste davon wurde für die Produktion von Formaldehyd, Methyl-tertiär-butylether (MTBE) und Essigsäure eingesetzt [18], [19]. Abbildung 2 zeigt die globale Aufteilung der Methanolverwendung aus dem Jahr 2007 [17]. Nur zu einem geringen Teil wird es als Brennstoff eingesetzt. Formaldehyd - ein Oxidationsprodukt von Methanol - ist ein chemisches Zwischenprodukt, das über weitere Produkte in viele Bereiche unseres täglichen Lebens gelangt. Zum Beispiel ist es Ausgangsstoff für die Produktion von Türen, für die Isolierung von Kühlschränken etc. [20].

Methanol wurde erstmals 1661 von Robert Boyle isoliert. Er nannte es „spirit of the box“ (Geist aus dem Buchsbaum), weil er es durch die Destillation von Buchsbaumholz (boxwood) erhalten hatte [21]. Auf diese Weise gewonnenes Methanol wurde ab etwa 1830 für Beleuchtung, Kochen und Heizungen eingesetzt. Holz war bis etwa 1920 die einzige Quelle für Methanol.

Der Syntheseweg über die Reaktion von CO und H₂ wurde 1905 erstmals von Paul Sabatier vorgeschlagen. 1913 patentierte BASF einen Prozeß zur Methanolsynthese aus dieser Gasmischung – dem sogenannten Synthesegas, das aus Kohle produziert wurde. Der Prozeß fand über einem Zink-Chromoxid-Katalysator bei einer Temperatur von 573 - 673 K und einem Druck von 250 - 300 atm statt. 1923 wurde die erste Anlage zur Methanolsynthese nach diesem Verfahren in Betrieb genommen [18], [21].

Die Dampfreformierung von Methan eröffnete wegen der hohen Reinheit des erhaltenen Synthesegases den Weg zur technischen Umsetzung eines Niederdruckmethanolprozesses, der 1966 von Imperial Chemical Industries (ICI) kommerziell eingeführt wurde [22]. Dabei wird ein aktiverer Cu/ZnO-Katalysator verwendet, wodurch bei 473 - 573 K und 50 - 100 atm gearbeitet werden kann [23]. In den Jahren 1970 bis 1973 führte die Firma Lurgi einen eigenen Prozeß ein, bei dem ebenfalls mit verringerter Temperatur und Druck (523 - 533 K und 50 - 80 atm) gearbeitet wird [24], [25].

2 Grundlagen

2.1 Methanoldampfreformierung

2.1.3 Wasserstoff

Wasserstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, das ungiftig, aber aufgrund seiner leichten Entzündlichkeit durchaus nicht ungefährlich ist. Vor allem bei Kontakt mit Sauerstoff, einem Hauptbestandteil der Luft, entsteht (das gefährliche) Knallgas, das durch geeignete Zündquellen zur Explosion gebracht werden kann. Bei Gehalten zwischen 4 und 75 vol% in Luft liegt ein explosives Gemisch vor [26].

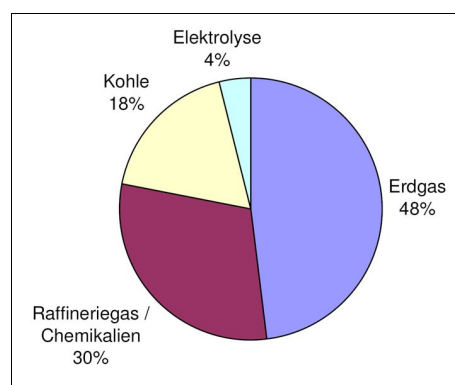


Abbildung 3: Aufteilung der Quellen, aus denen Wasserstoff gewonnen wird (nach [27])

Da sowohl der Schmelzpunkt (14 K) als auch der Siedepunkt (20 K) nahe dem absoluten Nullpunkt der Temperaturskala liegen, tritt Wasserstoff bei den meisten Temperaturen als Gas auf. Dieses Gas ist sehr leicht (Gasdichte bei 273 K: 0,0899 g/l) und steigt deshalb stets nach oben, wo es dann die Atmosphäre verläßt. Daher wird Wasserstoff auf der Erde nur in gebundener Form gefunden, wobei sich die größten Mengen in der Verbindung Wasser befinden. Durch die extrem hohen Permeationsraten des Wasserstoffs durch viele Stoffe ist der Transport, die Lagerung und die Verarbeitung von Wasserstoff und Wasserstoffgemischen problematisch.

2 Grundlagen

2.1 Methanoldampfreformierung

Wasserstoff kann entweder durch die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen oder, wenn hochreiner Wasserstoff benötigt wird oder billige Energie zur Verfügung steht, durch Elektrolyse von Wasser gewonnen werden [26], [28]. Abbildung 3 zeigt, in welchem Umfang die unterschiedlichen Quellen von Wasserstoff für dessen Gewinnung genutzt werden. Die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, durch die weltweit 96 % des Wasserstoffs produziert wird [27], kann thermodynamisch gesehen in zwei Gruppen (bezüglich der Reaktionswärme) unterteilt werden. Der endotherme Prozeß ist die Dampfreformierung, wobei in der Industrie natürliches Gas oder flüssige Kohlenwasserstoffe unter Wärmezufuhr mit Wasserdampf über Nickelkatalysatoren in ein wasserstoffreiches Gasgemisch umgesetzt werden [3]. Anschließend wird in nachgeschalteten Shiftreaktoren das Kohlenmonoxid in Kohlendioxid überführt, wodurch weiterer Wasserstoff gewonnen wird [27]. Für kleinere bzw. mobile Anlagen kann auch Methanol als Wasserstoffquelle dienen, wobei allerdings ein Kupferkatalysator verwendet wird. Der exotherme Prozeß ist die partielle Oxidation, bei der die Umwandlung durch die Reaktion der Ausgangsmaterialien mit Luft oder reinem Sauerstoff als Reaktionspartner stattfindet. Im autothermen Reformier wird die bei der partiellen Oxidation erzeugte Wärme für die Dampfreformierung genutzt, allerdings befinden sich solche Anlagen noch im vorkommerziellen Stadium [27].

2.1.4 Speicherung von Wasserstoff

Die zu Speicherung und Transport von Wasserstoff verwendeten Methoden können in physikalische und chemische Methoden unterteilt werden (Tab. 1).

Tabelle 1: Einteilung der Methoden zur Speicherung und zum Transport von Wasserstoff

Physikalische Methoden	Chemische Methoden
- Druckspeicherung - Kryospeicherung - Adsorptive Speicherung	- Wasserstoffreiche Verbindungen - Hydridspeicher

2 Grundlagen

2.1 Methanoldampfreformierung

Die Druckspeicherung, die hohe Drücke von 500 bis 700 bar erfordert, stellt erhebliche Anforderungen an den Druckbehälter. Zudem ist die Kompression des Wasserstoffes energieaufwendig. Bei der Kryospeicherung ist für die Verflüssigung auch ein hoher Bedarf an Energie notwendig. Zudem ist diese Art der Speicherung nicht langzeitstabil: da der Druck durch das Verdampfen zu hoch wird, muß Wasserstoff kontinuierlich abgegeben werden. Dabei ist mit einem Verlust von 1 % pro Tag zu rechnen. Die adsorptive Speicherung an Adsorbentien mit hohen spezifischen Oberflächen wurde und wird an Kohlenstoff-Nanotubes und MOFs – sogenannten metallorganischen Gerüstmaterialien – untersucht. Allerdings wurden noch keine befriedigenden Speicherdichten erreicht [29].

Wasserstoffreiche Verbindungen – wie zum Beispiel Methanol – können durch Reformieren den Wasserstoff wieder freigeben. Dies wird im folgenden Kapitel genauer beschrieben. Die Verwendung von Methanol als Wasserstoffspeicher in Kombination mit der on-board-Erzeugung des Wasserstoffes ist eine interessante Alternative, da an den Tankstellen nicht direkt Wasserstoff verteilt würde, sondern Methanol, das sich einfacher transportieren läßt und für das die bereits vorhandene Infrastruktur ebenfalls genutzt werden könnte. In Hydridspeichern wird der Wasserstoff an Metalle gebunden. Dabei werden aber durchweg noch zu geringe gravimetrische Speicherkapazitäten erreicht. Mit 5,5 gew% erreicht Mg_2FeH_6 momentan die höchste Speicherkapazität. Nachteil bei diesem Material sind allerdings das hohe Gewicht des Speichermaterials und die hohe Temperatur, die zur Wasserstofffreisetzung benötigt wird. Damit ist es zwar in z.B. U-Booten einsetzbar, nicht aber in Automobilen [29].

2.1.5 Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen für die Methanoldampfreformierung

Seit der ersten Beschreibung der Methanoldampfreformierung über feinverteiltem reduziertem Kupfer 1921 [30] wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um den genauen Mechanismus der Reaktion aufzuklären.

2 Grundlagen

2.1 Methanoldampfreformierung

Die Bildung von CO neben CO₂ und H₂ wurde bereits 1921 von Christiansen beobachtet. Die Addition der beiden Gleichungen von Methanolzersetzung (Gleichung (1), Seite 1) und Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (5)) führt zu der von Christiansen angegebenen Gleichung für die Methanoldampfreformierung (Gleichung (2), Seite 1).

Wassergas-Shift-Reaktion:



Santacesaria und Carrá [31] untersuchten die Reaktionskinetik der Methanoldampfreformierung an einem Cu/Zn/Al₂O₃-Katalysator, und beobachteten dabei neben den Produkten H₂ und CO₂ nur geringe Mengen an CO. Ihre Beobachtungen erklärten sie durch eine Aneinanderreihung von Methanolzersetzung (Gleichung (2), Seite 1) und Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (5)), wobei die Methanolzersetzung als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt beschrieben wurde.

Amphlett et al. [32] entwickelten ein semi-empirisches Kinetikmodell an einem CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysator, in dem sowohl Methanoldampfreformierung als auch Methanolzersetzung eingebunden wurden. Die Wassergas-Shift-Reaktion konnte dabei vernachlässigt werden.

Andere Autoren hingegen zogen die Bildung einer Methylformiatpezies in Betracht. Durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen von CO zum Eduktgasstrom versuchten Jiang et al. [33], [34], die Gleichgewichtslage der Wassergas-Shift-Reaktion zu beeinflussen, konnten aber keine Veränderungen beobachten und schlossen dadurch die Wassergas-Shift-Reaktion aus dem Reaktionsmechanismus aus. Der von ihnen vorgeschlagene Methylformiat-Reaktionsmechanismus beruht auf der Methanoldehydrierung (Gleichung (6)), gefolgt von der Methylformiathydrolyse (Gleichung (7)) und der anschließenden Ameisensäurezersetzung (Gleichung (8)), bei der das Kohlenstoffdioxid und der Wasserstoff entstehen. Dabei bestimmten sie die Abspaltung des Wasserstoffes aus der adsorbierten Methoxygruppe als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

2 Grundlagen

2.1 Methanoldampfreformierung

Die Entstehung von CO wurde hierbei durch die Zersetzung von Methylformiat erklärt.

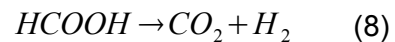
Methanoldehydrierung:



Methylformiathydrolyse:



Ameisensäurezersetzung:



Breen und Ross [6] beobachteten die Entwicklung von CO erst bei hohen Temperaturen. Deshalb vermuteten sie, daß das Kohlenstoffmonoxid durch eine inverse Wassergas-Shift-Reaktion gebildet wird, die der Methanoldampfreformierung (Gleichung (2), Seite 1) folgt. Die Bildung merklicher Mengen an CO wurde bei langen Verweilzeiten als auch bei hohem Methanolumsatz von Breen und Ross [6] aber auch von Agrell et al. [35] beobachtet, wodurch die Einführung der inversen Wassergas-Shift-Reaktion unterstützt wurde. Purnama et al. [36] konnten in ihrer Untersuchung, in der sie nach Möglichkeiten suchten, den CO-Gehalt im Produktstrom weiter zu verringern, die Bildung von CO als Folgeprodukt bestätigen. Die von ihnen durchgeführte Simulation stimmte sehr gut mit ihren experimentellen Daten im Bereich von 503 - 573 K überein.

Peppley et al. [37] stellten in ihrer Untersuchung an einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator ein Modell vor, in dem zur Erklärung des kompletten Umfanges der beobachteten Produktzusammensetzungen die Reaktionsausdrücke für alle drei Reaktionen (Gleichungen (1) und (2) auf Seite 1 und Gleichung (5) auf Seite 11) in der kinetischen Analyse beachtet werden mußten. Zudem postulierten sie das Auftreten von zwei unterschiedlichen aktiven Zentren, eines für die Methanolzersetzung und eines für Methanoldampfreformierung und Wassergas-Shift-Reaktion [38].

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

2.2 Strukturen

2.2.1 Kupfer (Cu) und seine Oxide

Kupfer ist eines der Metalle, welche die Menschheit als erstes kennenlernte. Der Name des Elements stammt von lat.: cuprum (entstanden durch Abwandlung von lateinisch: "aes cyprum" = "Erz aus Zypern", dem alten, und damals ergiebigsten Fundort der Römer).

In der Natur ist es nur gelegentlich als gediegenes Metall anzutreffen. Meist liegt es als Kupfer-Mineral, wie z.B. Kupferkies (CuFeS_2) oder Kupferglanz (Cu_2S) vor. Obwohl ~40 % der jährlichen Kupfer-Produktion für Kupfer-Legierungen verwendet werden, spielt Kupfer auch im reinen, nicht-legierten Zustand eine technisch wichtige Rolle. So wird es wegen seiner guten elektrischen Leitfähigkeit z.B. in vielen Anwendungen der Elektro-Industrie eingesetzt. Braukessel, LötKolben, Heiz- und Kühlschlangen usw. werden wegen der guten Wärmeleitfähigkeit aus reinem Kupfer oder aus Kupferlegierungen hergestellt.

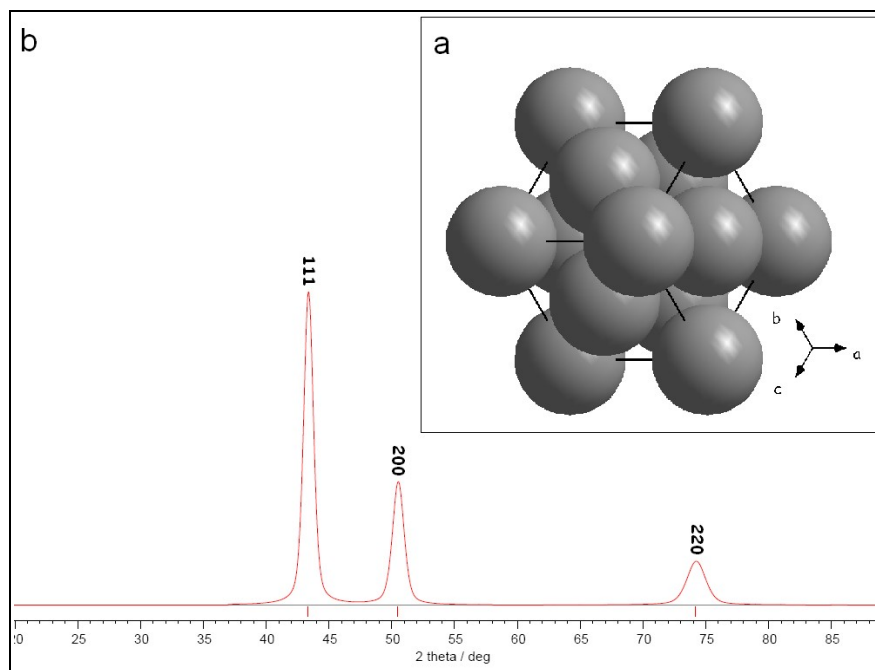


Abbildung 4: (a) Struktur von Cu entlang der Blickrichtung [111], (b) Diffraktogramm von Cu mit Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

Kupfer kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter (Abb. 4a). In dieser Struktur, die auch Kupfertyp genannt wird, werden hexagonale Atomschichten mit einer Schichtfolge von ABCABC senkrecht zu [111] gestapelt. Bei starren Kugeln wird so ein Raumfüllungsgrad von 74 % erreicht. Die Elementarzelle von Kupfer hat bei Raumtemperatur eine Kantenlänge von 3,613 Å (ICSD 53247; [39]), und gehört der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225; IT) an. Vier kristallographisch äquivalente Atome werden in jeder Elementarzelle gefunden. Aufgrund der hohen Symmetrie werden entsprechend wenige Peaklagen in einem Röntgendiffraktogramm (Abb. 4b) von Kupfer beobachtet.

Da es nur eine kristallographische Position gibt, weist jedes Kupferatom die gleiche lokale Umgebung auf. Dementsprechend gibt es die in Tabelle 2 aufgeführten Abstände zu nächsten Nachbarn. Für eine gute Anpassung eines Cu-Strukturmodells an die mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie ermittelte pseudoradiale Verteilungsfunktion müssen auch Mehrfachstreupfade berücksichtigt werden [40]. Die verwendeten Pfade sind in Tabelle 3 aufgelistet.

*Tabelle 2:
Einfachstreupfade im
Kupfer*

Abstand (Å)	Zähligkeit
2,5548	12
3,6130	6
4,4250	24
5,1096	12
5,7127	24

*Tabelle 3: Mehrfachstreupfade im
Kupfer*

Anzahl Streuer	R_{eff} (Å)	Zähligkeit
3	3,8322	48
3	4,3613	48
3	4,7673	48
3	4,7673	96
3	5,1096	12
3	5,1096	24
4	5,1096	12

Kupferoxide werden als Pigmente zum Färben von Glas, Keramik und Porzellan, als Katalysatoren und als fäulnishemmende Anstriche verwendet. Die Oxide von Kupfer werden in den Oxidationszonen von Kupfererzlagerstätten gefunden. Die wichtigsten Oxide sind CuO und Cu₂O.

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

Im CuO liegt Cu in der Wertigkeit +2 vor. Der mineralogische Name dieser Verbindung ist Tenorit, zu Ehren des italienischen Botanikers Michele Tenore (1781-1861). Im Cu₂O liegt Cu in der Wertigkeit +1 vor. Der mineralogische Name dieser Verbindung ist Cuprit.

Tenorit kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Elementarzelle gehört der Raumgruppe C 2/c (Nr. 15; IT) an, die Gitterparameter sind $a = 4,6837 \text{ \AA}$, $b = 3,4226 \text{ \AA}$, $c = 5,1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$ (ICSD 16025; [41]). Cuprit kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pn\bar{3}m$ (Nr. 224; IT). Die Kantenlänge der Elementarzelle ist $4,2685 \text{ \AA}$ (ICSD 52043; [42]).

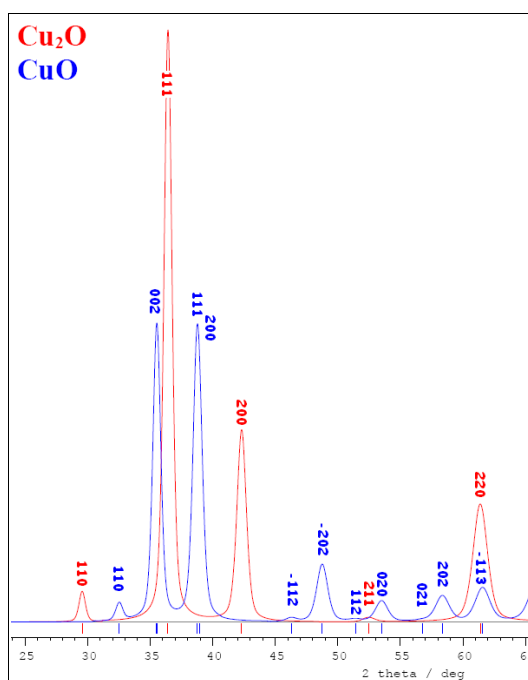


Abbildung 5:
Röntgendiffraktogramme von CuO
und Cu₂O im Vergleich

Durch die monokline Symmetrie der Struktur werden im Röntgendiffraktogramm von CuO deutlich mehr Peaks gefunden als in jenem von Cu₂O (siehe Abbildung 5). Die Lage der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen ermöglicht eine gute Unterscheidbarkeit zwischen den beiden Kupferoxiden, und ebenfalls von Kupfer. Zusätzlich führt die Symmetrierniedrigung zu einer Erhöhung der Anzahl unterschiedlicher Streupfade, wie man bereits an den Einfachstreupfaden

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

der beiden Verbindungen in den Tabellen 4 und 5 erkennen kann. Das nächste Nachbaratom in beiden Oxiden befindet sich bei deutlich geringeren Entfernungen als im Kupfer.

Tabelle 4: Die Einfachstreupfade im Kupfer(II)-oxid bis 4 Å

Abstand (Å)	Zähligkeit	Atom
1,9508	2	O
1,9609	2	O
2,7840	2	O
2,9005	4	Cu
3,0830	4	Cu
3,1733	2	Cu
3,4079	2	O
3,4226	2	Cu
3,5809	2	O
3,7485	2	Cu
3,8738	2	O

Tabelle 5: Die Einfachstreupfade im Kupfer(I)-oxid bis 4 Å

Abstand (Å)	Zähligkeit	Atom
1,8483	2	O
3,0183	12	Cu
3,5393	6	O

Weitere Kupferoxide, wie z.B. Cu_4O , Cu_8O und Cu_{64}O , sind als Intermediate beim Beginn der Oxidation von Kupfer beschrieben ([43], [44] und [45]). In den Verbindungen Cu_8O und Cu_{64}O werden mit 1,7981 Å und 1,5835 Å noch kürzere Abstände zwischen Kupfer und dem nächsten Sauerstoff gefunden als in den bereits beschriebenen Kupferoxiden. Allerdings sind die Anteile dieser Abstände am Gesamtbild der radialen Verteilungsfunktion aufgrund der geringen Sauerstoffmenge in der Gesamtverbindung nur gering.

2.2.2 Zirconiumdioxid und Modifikationen im Anionen- und Kationengitter

Das natürlich vorkommende Zirconiumdioxid wurde erstmals 1892 beschrieben [46]. Zu Ehren des Entdeckers Joseph Baddeley wurde es Baddeleyit genannt. Es ist neben Zirkon (ZrSiO_4) eine wichtige Quelle für Zirconium. Zirconiumdioxid ist eine chemisch, thermisch und mechanisch stabile Verbindung, wodurch es als keramischer Werkstoff in vielen Gebieten verwendet wird.

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

Zirconiumdioxid wurde in vier verschiedenen Kristallsystemen beobachtet [47]. Neben dem orthorhombischen ZrO_2 , das bei erhöhten Drücken (> 30000 bar) stabil ist, treten bei Normaldruck (1 bar) mit steigender Temperatur die monokline, die tetragonale und die kubische Phase auf. Die Phasenübergänge finden bei 1440 K und 2640 K statt. Die tetragonale und die kubische Phase können durch Zugabe passender Oxide, wie z.B. MgO oder CaO, bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Der Übergang von der monoklinen zur tetragonalen Phase ist mit einer Volumenabnahme (von $\sim 5\%$) verbunden. In den Röntgendiffraktogrammen der unterschiedlichen ZrO_2 -Phasen nimmt aufgrund der Symmetrierniedrigung von der kubischen über die tetragonale zur monoklinen Phase die Zahl der Reflexe zu. Die drei ZrO_2 -Phasen, die bei Normaldruck auftreten können, sollen im folgenden kurz mit ihren Gitterparametern und den jeweiligen Koordinationspolyedern um die Zirconiumionen vorgestellt werden.

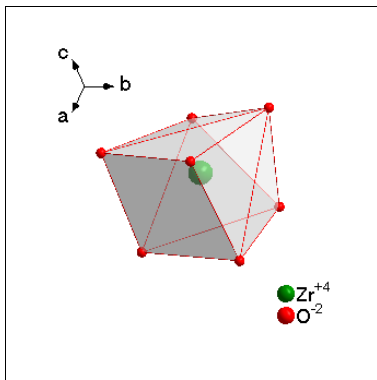


Abbildung 6:
Koordinationspolyeder um Zr^{4+} im monoklinen ZrO_2 (in Blickrichtung $[111]$ dargestellt)

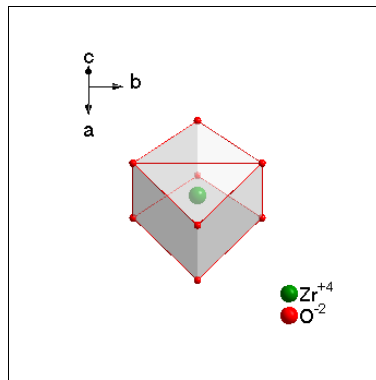


Abbildung 7:
Koordinationspolyeder um Zr^{4+} im tetragonalen ZrO_2 (Blick auf die Ebene (102) dargestellt)

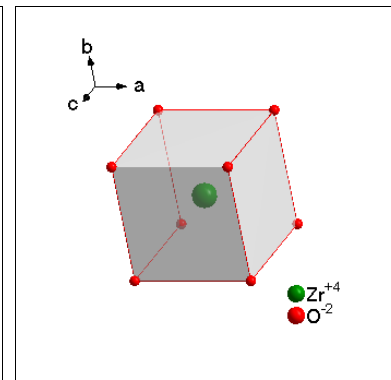


Abbildung 8:
Koordinationspolyeder um Zr^{4+} im kubischen ZrO_2 (in Blickrichtung $[112]$ dargestellt)

Das monokline Zirconiumdioxid kristallisiert in der Raumgruppe $P 1 2_1/c 1$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 5,1482 \text{ \AA}$, $b = 5,2076 \text{ \AA}$, $c = 5,3149 \text{ \AA}$ und $\beta = 99,232^\circ$ (ICSD80042, [48]). Dabei ist jedes Zirconiumion von 7 Sauerstoffionen umgeben, die unterschiedliche Abstände aufweisen (siehe Abb. 6).

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

Tetragonales Zirconiumdioxid ist in der ICSD-Datei 51051 [49] mit den Gitterparametern $a = 3,64 \text{ \AA}$ und $c = 5,27 \text{ \AA}$ in der Raumgruppe $P 4_2/n m c$ (Nr. 137) beschrieben. Betrachtet man die Koordination um die Zirconiumionen in dieser Struktur, so findet man in zwei verschiedenen Entfernungen je 4 Sauerstoffionen. So erhält man einen verzerrten Quader, der aus zwei ineinander geschobenen Tetraedern zusammengesetzt ist (Abb. 7).

Das kubische Zirconiumdioxid, das in der ICSD-Datei 92096 mit der Raumgruppe $F m \bar{3} m$ [50] beschrieben wird, hat eine Gitterkonstante $a = 4,916 \text{ \AA}$. Die Zirconiumionen sind von 8 Sauerstoffionen in einem Abstand von $2,1287 \text{ \AA}$ umgeben, wodurch ein Würfel als Polyeder entsteht (Abb. 8).

2.2.2.1 Veränderungen im Kationen- und Anionengitter

Veränderungen im Kationengitter wurden in dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Elementen durchgeführt: mit Ce und mit Y. Das Anionengitter wurde durch den Einbau von Stickstoff verändert. Deshalb werden im folgenden nur entsprechende Strukturen behandelt. Sowohl der Einbau von Kationen mit anderer Wertigkeit als auch der Einbau von Anionen mit anderer Wertigkeit führt zur Bildung von Sauerstoffleerstellen. Diese Vorgänge können mittels Gleichungen in der Kröger-Vink-Notation beschrieben werden, und lauten für die Fälle von Yttrium und Stickstoff wie folgt:



2.2.2.1.1 CeO₂ - ZrO₂

Cer kann sowohl dreiwertig als auch vierwertig auftreten, so daß unter oxidierenden Bedingungen Ce^{4+} , unter reduzierenden Bedingungen hingegen Ce^{3+} gefunden wird. Dadurch wird in den Oxiden unter reduzierenden Bedingungen mobiler Sauerstoff erzeugt. Sowohl die stark unterschiedlichen Radien von Ce^{4+} (0,097 nm) und Zr^{4+} (0,084 nm) [51] als auch die unterschiedlichen Phasen von Cerdioxid (kubisch) und Zirconiumdioxid (monoklin) verhindern, daß eine einfache Mischkristallbildung auftritt, da dadurch nicht bei allen

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

Zusammensetzungen eine thermodynamisch stabile Mischkristallphase bevorzugt wird [52]. Durch diese Schwierigkeiten sind das Phasendiagramm und die auftretenden Strukturen noch immer Forschungsthema [52], [53], [54], [55], [56].

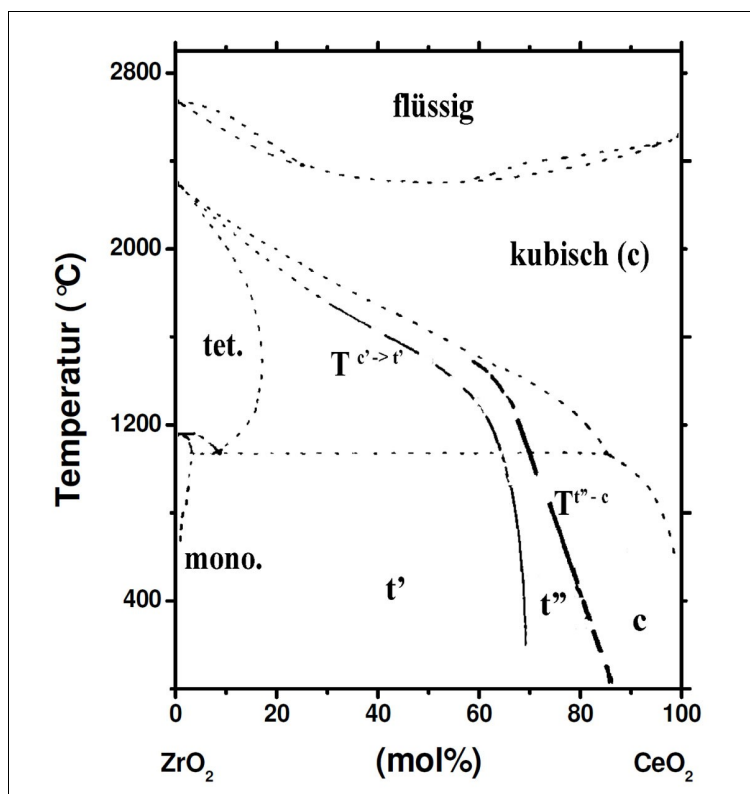


Abbildung 9: Phasendiagramm des Systems CeO₂-ZrO₂, angelehnt an [57]

Das von Yashima et al. [57] vorgeschlagene Phasendiagramm für das System CeO₂-ZrO₂ ist in Abbildung 9 gezeigt. Demnach gibt es bei Raumtemperatur je nach Zusammensetzung drei Phasen: bei niedrigem CeO₂-Gehalt entsteht die monokline Phase, bei hohem CeO₂-Gehalt die kubische Phase, und dazwischen die tetragonale Phase. Die tetragonale Phase kann nach diesem Phasendiagramm entsprechend dem Achsenverhältnis c/a (Tetragonalität [58]) in drei Phasen unterschieden werden: t , t' und t'' , wobei die beiden letzteren bei Raumtemperatur metastabil sind. Welche Phase sich bildet, hängt nicht nur von der Zusammensetzung ab, sondern wird auch von der Partikelgröße beeinflusst [59]. Die t'' -Phase ist ein Zwischenprodukt zwischen der t' -Phase und der kubischen Phase bei höheren CeO₂-Gehalten. Die Gitterparameter in dieser Zwischenstruktur weisen keine Tetragonalität auf, d.h. $c/a = 1$. Die Struktur dieser

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

Zwischenphase ist dennoch tetragonal, da eine Sauerstoffverschiebung von den Anionenplätzen der idealen Fluoritstruktur vorliegt. Bei der t'-Struktur beobachtet man eine Tetragonalität ($c/a = 1,001 - 1,02$), die aber geringer ist als die in der t-Struktur ($c/a = 1,02$) [52].

Im Jahr 2005 publizierten Lamas et al. [53] eine Synchrotron-Röntgenbeugungsuntersuchung an homogenen nanokristallinen ZrO_2 - CeO_2 -Mischkristallen. Dabei konnten kleine Peaks der tetragonalen Phase detektiert werden, die im Fall einer perfekten kubischen Fluoritstruktur ausgelöscht sind. Die t'-t''-Phasengrenze sowie die t''-c-Phasengrenze wurden anhand der Tetragonalität bzw. dem Auftreten des (112)-Reflexes zu 68 mol% CeO_2 bzw. 85 mol% CeO_2 bestimmt. Die in der Arbeit von Lamas et al. [53] bestimmten Gitterparameter für die Zusammensetzung von 50 mol% CeO_2 und 50 mol% ZrO_2 ($a = 3,7226 \text{ \AA}$, $c = 5,2894 \text{ \AA}$; RG: $P 4_2/n m c$ (Nr. 137); ICSD 152473) wurden im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit als Ausgangspunkt für Strukturuntersuchungen verwendet.

2.2.2.1.2 $Y_2O_3 - ZrO_2$

Lamas und Walsö de Reza [60] untersuchten die Kristallstruktur von homogen zusammengesetztem, nanokristallinem ZrO_2 mit unterschiedlichem Gehalt an Y_2O_3 (2,8 bis 12 mol%). Alle Verbindungen wurden in der tetragonalen Struktur gefunden, wobei die Tetragonalität mit steigendem Y-Gehalt abnahm und bei 9 mol% Y_2O_3 den Wert 1 erreichte. In dieser Arbeit wurde ein Zirconiumdioxid mit 6 mol% Y_2O_3 verwendet. Diese Struktur ist in der ICSD-Datei 90887 ($(ZrO_2)_{0,94}(Y_2O_3)_{0,06})_{0,943}$) wie folgt beschrieben: Raumgruppe $P 4_2/n m c$ (Nr. 137) mit den Gitterparametern $a = 3.6180 \text{ \AA}$ und $c = 5.1438 \text{ \AA}$.

2.2.2.1.3 *Stickstoffeinbau in das Gitter von Zirconiumdioxid*

Es soll zunächst die Struktur für den Fall beschrieben werden, daß der Stickstoff in ein Zirconiumdioxid eingebaut wird, das bereits im Kationengitter modifiziert ist.

Cheng und Thompson [61] untersuchten das System Zr-Y-O-N, in dem die Zusammensetzung der Verbindungen mit der allgemeinen Formel $Y_m Zr_{1-m} N_{2n/3} O_{2-(m/2)-n}$ beschrieben wird. Sie verwendeten Zirconiumdioxid mit

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

unterschiedlichem Y_2O_3 -Gehalt (3 bzw. 8 mol%) und fügten durch Sintern in Stickstoffatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedene Stickstoffmengen in die Verbindungen ein. Es konnten dabei keine wesentlichen Strukturunterschiede zwischen kationen- und anionenverbundenen Leerstellen beobachtet werden. Beide Effekte führen zur Stabilisierung vom Zirconiumdioxid in der tetragonalen oder - bei höherer Leerstellenkonzentration - auch in der kubischen Struktur. Die Struktur tolerierte eine totale Leerstellenkonzentration bis zu 6 %, bevor bei höheren Stickstoffgehalten die Bildung von ZrN beobachtet wurde. Die tetragonale Phase, die beim Einbau von Stickstoff in Y-stabilisiertes ZrO_2 gebildet wird, zeigt im Gegensatz zur stickstofffreien tetragonalen Phase nicht den Effekt der martensitischen Umwandlung unter dem Einfluß von Druck. Da beim Einbau des Stickstoffs im Anionengitter bereits Leerstellen existieren (durch Y^{3+}), verhindern diese eine geordnete Verteilung der neu entstehenden Leerstellen, so daß in den untersuchten Verbindungen eine statistische Verteilung der Leerstellen vorgefunden wurde. Solche statistisch verteilten Leerstellen sind wichtig für die Mobilität von Ladungsträgern in anionenleitenden Fluorittyp-Materialien, so daß im Zr-Y-O-N-System nicht die Art der Leerstellenentstehung sondern nur die Summe aller Leerstellen die hohe Ionenleitfähigkeit hervorruft [62].

Stickstoff kann auch in Zirconiumdioxid eingebaut werden, das keine modifizierte Zusammensetzung des Kationengitters aufweist. Die für ein solches System beobachteten Phasen mit der allgemeinen Zusammensetzung $ZrO_{2-2x}N_{4x/3}$ sind in Abb. 10 gezeigt und sollen im Rahmen dieser Arbeit bei allgemeiner Nennung mit ZrON abgekürzt werden. Sie weisen eine geordnete Verteilung der Leerstellen auf, so daß keine gute Ionenleitfähigkeit beobachtet werden kann [62]. Je nach Zusammensetzung, aber auch in Abhängigkeit von der Entstehungsgeschichte der Phase, treten unterschiedliche Strukturen auf, die alle von der Struktur der kubischen Phase des ZrO_2 abgeleitet werden können.

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

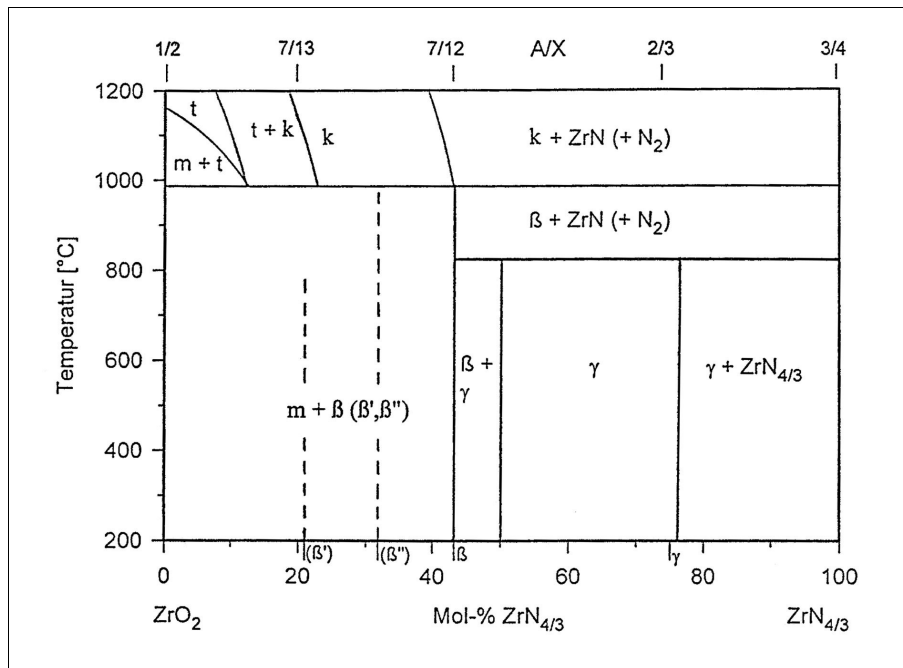


Abbildung 10: bekannte Phasen im System ZrO_2 - $ZrN_{4/3}$ [63]

Bei einer stickstoffreichen Zusammensetzung (rechter Teil des Diagramms) wird die sogenannte γ -Phase beobachtet: Zr_2ON_2 , welche in der kubischen Bixbyitstruktur [64] kristallisiert (Raumgruppe $Ia\bar{3}$ (Nr.206), $a = 10,1332 \text{ \AA}$, ICSD 50197 [65]). Diese Struktur leitet sich vom Fluorittyp ab. Allerdings fehlen im Bixbyit $\frac{1}{4}$ der Anionen, wodurch sich die Anionenleerstellen entlang einer Raumdiagonalen in der Elementarzelle anordnen. Gleichzeitig ergibt sich für alle Zirconiumatome eine Koordination mit 6 nächsten Anionen (O/N), allerdings bilden sich für $\frac{3}{4}$ der Zirconiumatome verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder heraus. In dieser Struktur gibt es also zwei verschiedene Zr-Positionen mit unterschiedlichen radialen Verteilungsfunktionen, wodurch eine Auswertung der EXAFS-Daten der Zr K-Kante kompliziert wird.

Bei geringeren Stickstoffgehalten (linker Teil des Diagrammes in Abb. 10) werden die sogenannten β -Phasen beobachtet. Entsprechend der unterschiedlichen Anionenleerstellenkonzentration bilden sich unterschiedliche Strukturtypen aus. So weist die leerstellenreiche β -Phase den A_7X_{12} -Typ, die leerstellenarme β' -Phase hingegen den A_7X_{13} -Typ auf. Die unterschiedlichen Strukturen können mit Hilfe der Bevancluster beschrieben werden. Ein solches Cluster

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

besteht aus einem zentralen Oktaeder, der über seine sechs Ecken mit den benachbarten ZrO_7 -Polyedern verknüpft ist (vgl. mit Abb. 11). Wenn die zwei Leerstellen, die den zentralen Oktaeder zum Würfel machen, ebenfalls mit Sauerstoffatomen besetzt sind, wird aus dem Bevancluster der leerstellenlose Zr_7O_{14} -Cluster, in dem sieben Würfel über die Kanten miteinander verknüpft sind [66]. Jeweils drei Ketten solcher Cluster sind in den Elementarzellen der β -Phasen entlang der Richtung [001] gestapelt (vgl. Abb. 11). Die Stapelfolge von Bevanclustern und Zr_7O_{14} -Clustern führt zu den unterschiedlichen β -Phasen. In der β -Phase werden nur Bevancluster gestapelt. In der β' -Phase ($Zr_7N_2O_{11}$; Raumgruppe $R\bar{3}$) werden abwechselnd Bevancluster und Zr_7O_{14} -Cluster gestapelt, so daß sich ein 1:1-Verhältnis ergibt. In der β'' -Phase ($\sim Zr_7N_{3,0}O_{9,5}$) wird eine unregelmäßige Stapelfolge angetroffen, in der erst nach vier oder mehr Bevanclustern ein Zr_7O_{14} -Cluster folgt. Somit wird in allen β -Phasen wie auch in der γ -Phase eine geordnete Leerstellenverteilung angetroffen.

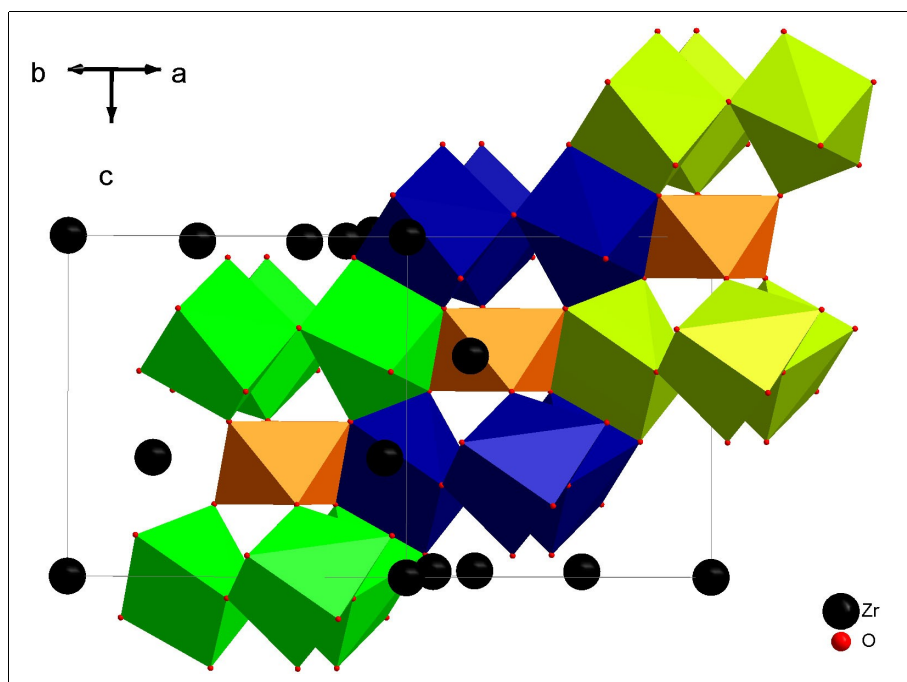


Abbildung 11: Struktur von $Zr_7O_8N_4$ - die Polyedergruppen gleicher Farbe sind durch einen Oktaeder (orange) miteinander verknüpft. Solch eine Gruppe aus 7 Polyedern wird als Bevancluster bezeichnet. Das Bild zeigt, wie sich Ketten dieser Bevancluster in der Elementarzelle des $Zr_7O_8N_4$ anordnen.

2 Grundlagen

2.2 Strukturen

Die β -Phase hat die chemische Formel $Zr_7O_8N_4$ und kristallisiert im trigonalen Kristallsystem (Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a = 9,5380 \text{ \AA}$, $c = 8,8498 \text{ \AA}$ [63]; siehe auch ICSD 245751[67]). Da diese Struktur, wie bereits zuvor geschildert, nur aus Bevanclustern besteht, gibt es zwei verschiedene Positionen für die Zirconiumatome, die auch unterschiedlich von Sauerstoffatomen umgeben sind. In einem Fall sind 6 nächste Sauerstoffatome in gleichem Abstand vom Zirconiumatom zu finden, im anderen Fall gibt es 7 Sauerstoffatome, wobei jedes eine andere Entfernung zum zentralen Zirconiumatom hat. Diese vielen unterschiedlichen Entfernungen machen eine EXAFS-Analyse kompliziert.

Die Röntgendiffraktogramme der β - und der γ -Phase zeigen ihre intensivsten Reflexe aufgrund der strukturellen Verwandtschaft miteinander und zur kubischen Fluoritstruktur bei sehr ähnlichen Beugungswinkeln in der Nähe von $30^\circ 2\theta$, $35^\circ 2\theta$, $51^\circ 2\theta$ und $60^\circ 2\theta$. Aufgrund der Überlagerung dieser Reflexe ist man zur sicheren Unterscheidung der Phasen auf die Überstrukturreflexe angewiesen. Im Röntgendiffraktogramm der β -Phase werden diese bei $18,591^\circ 2\theta$ (hkl-Tripel: $1\ 1\ 0$, $-2\ 1\ 0$, $-1\ 2\ 0$), $22,780^\circ 2\theta$ ($-1\ 0\ 2$, $0\ -1\ 2$, $0\ 1\ 2$) und $23,755^\circ 2\theta$ ($0\ 2\ 1$, $-2\ 0\ 1$, $2\ -2\ 1$) erwartet, in der γ -Phase hingegen bei $21,463^\circ 2\theta$ ($1\ 1\ 2$).

2 Grundlagen

2.3 Methoden

2.3 Methoden

2.3.1 Strukturuntersuchungen

Die Volumenstruktur von Proben kann mit verschiedenen Methoden untersucht werden. In dieser Arbeit wurden die komplementären Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und der Röntgenbeugung (XRD) verwendet, wodurch sowohl die Nahordnung als auch die Fernordnung in den Proben charakterisiert werden kann. Da diese beiden Methoden über alle in der Probe auftretenden Eigenschaften mitteln, wurde als weitere Methode die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt, mit der allerdings nur kleine Ausschnitte der jeweiligen Proben untersucht werden.

2.3.1.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS von engl. X-ray absorption spectroscopy) untersucht die lokale Struktur um alle Atome eines ausgewählten Elements, die sich im durchstrahlten Bereich der Probe befinden. Dabei werden Nachbaratome der angeregten Atome bis zu einer Entfernung von $\sim 6 \text{ \AA}$ erfaßt, so daß Informationen über kristalline als auch über amorphe Phasen gewonnen werden können.

Die durch die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der Probe entstehenden Oszillationen im Absorptionskoeffizienten oberhalb der Absorptionskante wurden 1920 erstmals von Fricke beobachtet. 1931 wurde von Kronig eine erste EXAFS-Theorie veröffentlicht. In den Arbeiten von Stern, Sayers und Lytle aus den Jahren 1968 bis 1971 wurden die moderne EXAFS-Theorie sowie die Fouriertransformation der EXAFS-Funktion eingeführt [68]. Durch die Entwicklung und Verbreitung von Synchrotronstrahlungsquellen sowie deren Verfügbarkeit für Röntgenabsorptionsexperimente seit den 70er Jahren und die Entwicklung der modernen EXAFS-Theorie zu Beginn der 70er Jahre wurde die Röntgenabsorptionsspektroskopie eine in vielen Gebieten einsetzbare Methode zur Charakterisierung von Strukturen.

2 Grundlagen

2.3 Methoden

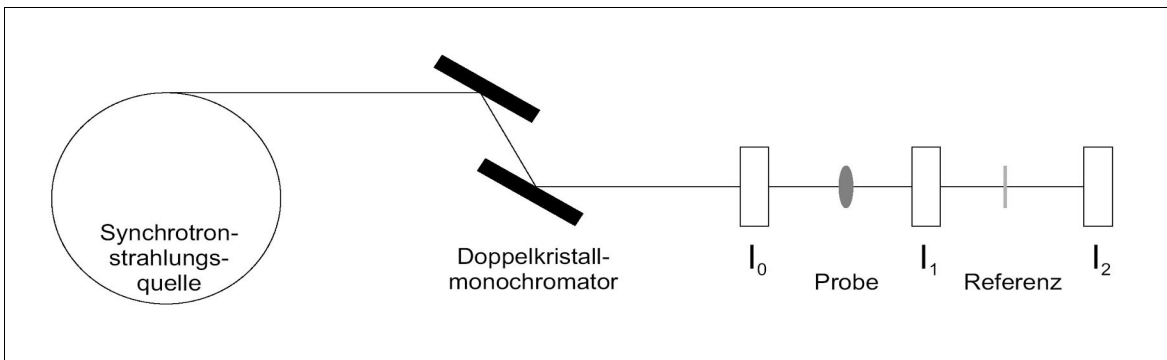


Abbildung 12: Schema des Aufbaus eines Meßplatzes für die Röntgenabsorptionsspektroskopie, wobei I_0 , I_1 und I_2 die Ionisationskammer vor und nach der Probe sowie jene nach der Referenz darstellen

Für ein Experiment der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird aus der polychromatischen Röntgenstrahlung einer Synchrotronstrahlungsquelle an einem Doppelkristallmonochromator monochromatische Röntgenstrahlung ausgewählt, die in der Folge mit der Probe wechselwirkt. Die Energie der ausgewählten Strahlung wird während eines Experiments durch die definierte Bewegung des Doppelkristallmonochromators im gewünschten Energiebereich verändert. Die Intensität der Röntgenstrahlung wird in Ionisationskammern vor und nach der Probe sowie nach der Referenz bestimmt (Abb. 12). Beim Durchtritt der Strahlung durch die Probe wird etwa 50 - 90 % der Strahlung absorbiert. Die gemessenen Intensitäten werden in Form von Röntgenabsorptionsspektren dargestellt, in denen der Röntgenabsorptionskoeffizient μ als Funktion der Photonenenergie E aufgetragen wird. Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ berechnet sich wie folgt:

$$\mu(E) \cdot d = \ln \frac{I_0(E)}{I(E)} \quad (11)$$

wobei I_0 die Intensität der Strahlung vor der Probe, I deren Intensität nach der Probe und d die Dicke der Probe ist. Ein typisches Röntgenabsorptionsspektrum einer Cu-Folie ist in Abbildung 13 dargestellt. Mit steigender Photonenenergie verkleinert sich der Absorptionskoeffizient zunächst in geringem Maße, bis die Photonenenergie einen bestimmten, für jedes Element spezifischen Wert erreicht, bei dem der Absorptionskoeffizient rapide ansteigt. Dieser Anstieg ist die Absorptionskante und spiegelt die Energie wider, die notwendig ist, um ein

2 Grundlagen

2.3 Methoden

Elektron aus einer inneren Schale des Atoms herauszulösen. Entsprechend des Energieniveaus dieses herausgelösten Elektrons ($1s$, $2s$, $2p_{1/2}$ oder $2p_{3/2}$) unterscheidet man K -, L_1 -, L_2 - und L_3 -Kanten.

In einem Röntgenabsorptionsspektrum können entsprechend der Photonenenergie zwei Bereiche unterschieden werden (siehe Abb. 13): der Bereich mit der Absorptionskante wird als XANES (X-ray absorption near-edge structures), der Bereich von etwa 40 bis 1000 eV nach der Absorptionskante als EXAFS (extended X-ray absorption fine structures) bezeichnet [69]. Im Bereich der XANES spiegeln sich die durchschnittliche Oxidationszahl, die lokale Koordination sowie die elektronische Struktur des Elements wider. Die Oszillationen des Absorptionskoeffizienten im Bereich der EXAFS sind durch die Abstände zu benachbarten Atomen (R_j), die Koordinationszahl und den Typ der Nachbaratome (N_j) sowie die mittlere quadratische Verschiebung (σ_j^2) bestimmt.

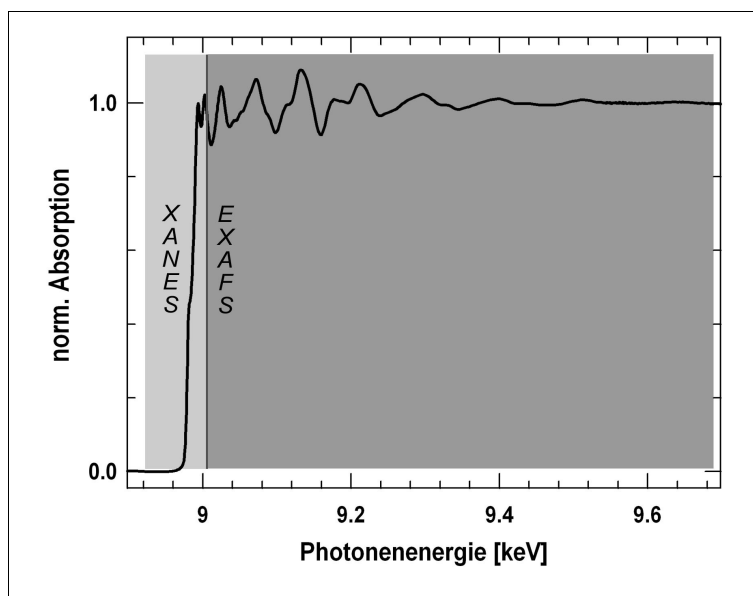


Abbildung 13: typisches Röntgenabsorptionsspektrum, am Beispiel der K -Kante einer Cu -Folie; der Kantenhub wurde nach der Untergundkorrektur bereits auf 1 normiert

2 Grundlagen

2.3 Methoden

Um die Oszillationen im Bereich der EXAFS untersuchen zu können, müssen diese Absorptionsanteile zunächst von den Anteilen getrennt werden, die durch ein einzelnes Atom (d.h. inneratomare Prozesse) verursacht werden. Dazu werden aus den in den Ionisationskammern gemessenen Strömen zunächst die Absorptionskoeffizienten bei der jeweiligen Photonenenergie berechnet, bevor die Energiekalibrierung am gleichzeitig aufgenommenen Spektrum der Referenzfolie durchgeführt wird. Im energiekalibrierten Spektrum ist noch ein Untergrund enthalten, der durch die kontinuierliche Abnahme der Absorption mit steigender Photonenenergie bedingt ist. Dieser wird im nächsten Schritt bestimmt und von den Absorptionskoeffizienten abgezogen, und anschließend der Kantenhub auf 1 normiert. Das Resultat einer solchen Datenbehandlung für das Beispiel einer Cu-Folie ist in Abbildung 13 gezeigt. Die Umrechnung dieses Spektrums in den k -Raum erfolgt entsprechend folgender Gleichung:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (12)$$

mit dem Wellenvektor k , der Masse eines Elektrons m_e , der Energie der Absorptionskante E_0 und dem reduzierten Plancksche Wirkungsquantum \hbar , wobei E_0 zum Beispiel durch einen Fit an der 2. Ableitung des untergrundkorrigierten Spektrums bestimmt werden kann. Im nächsten Schritt der Datenextraktion wird der Anteil atomarer Absorption $\mu_0(k)$ durch einen Fit (cubic spline) bestimmt und abgezogen. Die EXAFS-Funktion $\chi(k)$ läßt sich also entsprechend Formel 13 berechnen:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (13)$$

wobei $\mu(k)$ die gemessene Absorption ist. In Abbildung 14a ist die gewichtete Funktion $\chi(k)$ einer Cu-Folie gezeigt, in der die Wichtung mit k^3 benutzt wurde, um die Oszillationen bei höheren k -Werten besser sichtbar zu machen. Um den Informationsinhalt einer EXAFS-Funktion $\chi(k)$ besser zu veranschaulichen, wird die Funktion Fourier transformiert, wodurch sich die pseudoradiale

2 Grundlagen

2.3 Methoden

Verteilungsfunktion ergibt (Abb. 14b). Diese Fouriertransformierte spiegelt nicht die reale Verteilungsfunktion wider, weil einerseits der scheinbare Abstand durch die Phasenverschiebung $\delta_j(k)$ um etwa $-0,5 \text{ \AA}$ verschoben ist [70], und andererseits in der pseudoradialen Verteilungsfunktion auch Mehrfachstreuungspfade enthalten sind, deren Abstand nur bedingt mit real vorliegenden Abständen übereinstimmt.

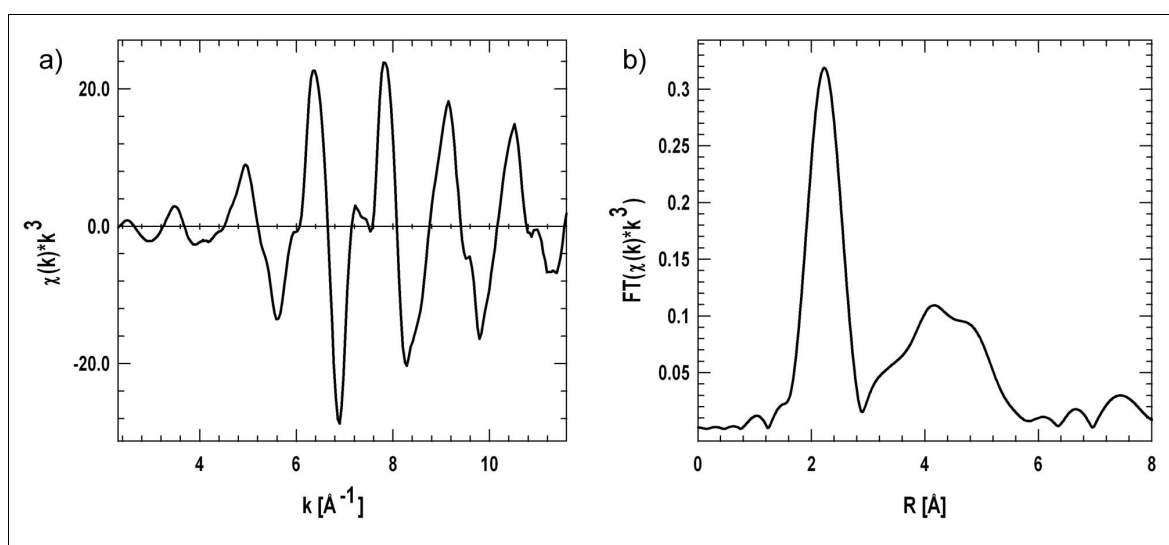


Abbildung 14: a) gewichtete $\chi(k)$ einer Cu-Folie sowie b) deren Fouriertransformierte

Da die Funktion $\chi(k)$ als eine Summe mehrerer Streueignisse aufzufassen ist, die jeweils durch eine eigene Sinusfunktion beschrieben werden kann, kann sie theoretisch wie folgt beschrieben werden:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(k)}{k R_j^2} \cdot e^{(-2k^2 \sigma_j^2)} \cdot e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right)} \cdot e^{\left(\frac{2}{3} \sigma_j'' k^4\right)} \cdot \sin\left[2kR_j + \delta_j(k) - \frac{4}{3} \sigma_j' k^3\right] \quad (14)$$

Dabei sind die Streuamplitude $F_j(k)$, die Phasenverschiebung $\delta_j(k)$ und die mittlere freie Weglänge $\lambda(k)$ theoretisch zu berechnen, wohingegen die Streulänge (d.h. der Atomabstand) R_j , die Pfadmultiplicität (d.h. die Koordinationszahl) N_j , die mittlere quadratische Verschiebung σ_j^2 und der Amplitudenverringerngsfaktor S_0^2 durch eine Anpassung der Funktion an die Meßdaten ermittelt wird. Der 3. und 4. Kumulant σ' und σ'' sind optionale Faktoren in einer Anpassung.

2 Grundlagen

2.3 Methoden

σ^2 wird auch als Debye-Waller-Faktor bezeichnet und spiegelt sowohl die thermische als auch die statische Unordnung im Kristallgitter wider. In einigen Fällen, z.B. wenn atomare Schwingungen senkrecht zur Bindungsrichtung auftreten und dadurch in der EXAFS eine größere thermische Unordnung zeigen als kristallographisch vorhanden ist [71], können die Paarverteilungsfunktionen nicht allein mit symmetrischen Gaußfunktionen beschrieben werden. Dann benötigt man zur Anpassung von $\chi(k)$ weitere Kumulanten (σ' und σ''), durch die asymmetrische Funktionen dargestellt werden können. Es gibt zwei Ansätze, die Anteile der thermischen Unordnung zu berechnen: das Einstein-Modell und das Debye-Modell, wobei letzteres im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, und so zum Teil Debye-Temperaturen angegeben sind, die im Debye-Modell zur Berechnung der Debye-Waller-Faktoren σ_j^2 verwendet wurden.

Zur Beurteilung einer durchgeführten Anpassung bietet die Software WinXAS [72] den R-Wert an, der möglichst klein werden sollte und sich wie folgt berechnet:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N |y_{io}(i) - y_{ic}(i)|}{\sum_{i=1}^N |y_{io}(i)|} \cdot 100 \quad (15)$$

Mit N = Zahl der Datenpunkte, y_{io} und y_{ic} = beobachtete und berechnete Datenpunkte.

2.3.1.1 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung (XRD von engl. X-ray diffraction) untersucht die Fernordnung in Kristalliten, so daß man im Idealfall neben den Maßen der Elementarzelle die Lage der Atome in der Elementarzelle bestimmen kann. Dabei werden gleichzeitig Informationen zu allen in der Probe befindlichen Atomen gesammelt, wobei leichte Atome neben schweren Atomen ungenauer detektiert werden. Die Kristallite müssen eine gewisse Größe haben, damit die Beugung am Kristallgitter zu detektierbaren konstruktiven Interferenzen (also Reflexen) führt.

2 Grundlagen

2.3 Methoden

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegt in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstanten von Kristallen. Deshalb können diese Strahlen an Kristallgittern gebeugt werden. Diese Beugung lässt sich als Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen des Kristallgitters beschreiben. Unter bestimmten geometrischen Bedingungen entstehen konstruktive Interferenzen. Diese Bedingungen können mit Hilfe der Braggschen Gleichung beschrieben werden:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (16)$$

mit n = Ordnung der Interferenz, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d = Netzebenenabstand und θ = Einfallswinkel der Röntgenstrahlung (siehe auch Abb. 15).

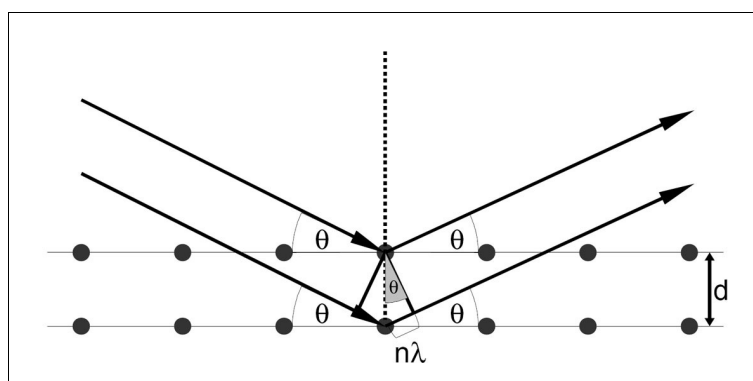


Abbildung 15: Reflexion von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar (Symbolerklärungen: siehe Text)

Um Röntgenbeugungsdiffraktogramme von Pulvern aufnehmen zu können, benötigt man monochromatisierte Röntgenstrahlung. Da der Röntgenstrahl in einem Pulver durch die große Anzahl an Kristalliten auf viele verschiedene Orientierungen der Netzebenen gleichzeitig trifft, entstehen Interferenzkegel. Diese Kegele haben entsprechend Abbildung 15 und der Braggschen Gleichung einen halben Öffnungswinkel von 2θ . Die Lage dieser Interferenzkegel kann mit verschiedenen Detektoren aufgezeichnet werden, um anschließend durch die Auswertung der aufgezeichneten Röntgenbeugungsdiffraktogramme die Substanzen oder Substanzgemische zu identifizieren, den Gittertyp und den Kristallisationszustand der untersuchten Proben zu charakterisieren.

2 Grundlagen

2.3 Methoden

Da im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Röntgendiffraktometer benutzt wurden, sollen hier kurz diese beiden Geometrien vorgestellt werden. Routinemessungen wurden mit einem Transmissionsdiffraktometer durchgeführt, in dem die Röntgenstrahlung zunächst an einem Kristall monochromatisiert wird. Diese monochromatisierte Röntgenstrahlung wird an der Probe gebeugt und anschließend mit einem ortsempfindlichen Detektor registriert, wodurch aufgrund der verkürzten Meßzeiten eine schnelle Untersuchung der Proben möglich ist. Die in-situ Experimente wurden in einem Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie und einem Theta-Theta-Goniometer durchgeführt. Dabei werden Röntgenröhre und Detektor auf einem definierten Meßkreis (Goniometerkreis) um die feststehende Probe bewegt. Nach dem Passieren der Röntgenstrahlung am Sekundärmonochromator entstehen Zählimpulse, die mit einem Szintillationszähler für jeden Meßpunkt einzeln erfaßt werden, wodurch längere Meßzeiten bei gleicher Anzahl an Zählimpulsen resultieren.

Die übliche Darstellung der Meßdaten dieser Methode ist ein Röntgendiffraktogramm, in dem die beobachtete Intensität (d.h. die Zahl der Zählimpulse) über dem halben Öffnungswinkel 2θ aufgetragen wird. Die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen ist von Kristallstruktur-, Proben- und Geräteparametern abhängig. So wird die Reflexlage durch die Gitterparameter (a , b , c , α , β , γ) sowie durch die Wellenlänge der im Experiment verwendeten Röntgenstrahlung beeinflusst. Fehler in der Instrumenten- und Probenjustage machen sich ebenfalls in der Lage der Reflexe bemerkbar [73]. Die Intensität der Reflexe wird neben den Atomparametern in den Kristallen von Vorzugsorientierung, Absorption und Porosität der Probe sowie von Geometrie und Gestaltung des Experiments und den Eigenschaften der Strahlung beeinflusst. Die relative Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen kann mittels folgender Gleichung [74] berechnet werden:

$$I_{hkl} = K^2 F_{c(hkl)}^2 H \cdot LP \cdot A \quad (17)$$

mit K^2 = Angleichskonstante relativer F_o -Werte an Absolutgrößen,
 H = Flächenhäufigkeitsfaktor,

2 Grundlagen

2.3 Methoden

LP = Zusammenfassung aus Lorentz- und Polarisationsfaktor,

A = Absorptionsfaktor und

$F_{c(hkl)}^2$ = Quadrat des berechneten Strukturfaktors, in dem der Temperaturfaktor bereits enthalten ist. (F_o = beobachteter Strukturfaktor) [74]

Bei N Atomen in der Elementarzelle erhält man für den Strukturfaktor folgenden Ausdruck:

$$F_{hkl} = \sum_N f_N \cdot e^{(-B_N \sin^2 \theta / \lambda^2)} \cdot e^{[2\pi i (hx_N + ky_N + lz_N)]} \quad (18)$$

mit B_N = isotroper Temperaturfaktor des Atoms N ,

f_N = Atomformfaktor des Atoms N ,

x_N, y_N, z_N = Koordinaten des Atoms N ,

h, k, l = Millersche Indizes der beugenden Netzebenenschar.

Des Weiteren kann die Form der Reflexe durch die Kristallinität, die Fehlordnung und Defekte der Kristalle sowie durch die Kristallitgröße und die Gitterverspannungen in der Probe verändert werden. Aber auch das Gerät beeinflusst durch die Monochromasie der Strahlung, die Geometrie und die Strahleinstellungen die Form der Reflexe [73]. Beim Fundamentalparameteransatz, der zum Beispiel in der Software Topas [75] implementiert ist, wird durch die Faltung von Fundamentalfunktionen eine Funktion zur Beschreibung der Reflexform erzeugt. Durch diese Funktion (Gleichung (19)) können durch die Kenntnis des Emissionsprofils W und der geometrischen Strahlengangeinflüsse G die physikalischen Parameter S (d.h. Kristallitgröße und Gitterverspannungen) einer Probe erhalten werden:

$$Y(2\theta) = (W \times G) \times S \quad (19)$$

Der Einfluß der Teilchengröße auf die Reflexbreite wurde erstmals 1918 von Scherrer untersucht. Die nach ihm als Scherrer-Formel benannte Gleichung

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (20)$$

2 Grundlagen

2.3 Methoden

beschreibt den Zusammenhang zwischen der Ausdehnung des beugenden Kristallits D_{hkl} und der Reflexbreite B [76]. λ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und θ der einfache Beugungswinkel der Röntgenstrahlen (vgl. Abb. 15, Seite 31). Die Reflexbreite kann entweder als Halbwertsbreite des Reflexes (FWHM) oder als integrale Breite des Reflexes definiert werden. K ist ein Formfaktor, der im Fall der integralen Breite gleich 1 gesetzt wird [77]. Gemeinsam mit der Anpassung einer Voigtfunktion an die Reflexe wurde der letztere Ansatz im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung von Kristallitgrößen verwendet. Gitterverspannungen ϵ führen ebenfalls zur Verformung der Reflexe, die mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$\epsilon = \frac{B}{4 \cdot \tan \theta} \quad (21)$$

wobei in diesem Fall die Software Topas [75],[77] für die Reflexbreite B die Halbwertsbreite FWHM verwendet.

Ziel der Auswertung ist die bestmögliche Anpassung der berechneten Daten y_{ic} an die experimentell beobachteten Daten y_{io} . Die Beurteilung der Anpassung erfolgt anhand von Kennwerten, den sogenannten R-Werten. Zwei wichtige R-Werte sind der Profilübereinstimmungsindex R_{wp} und der Erwartungswert R_{exp} :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2}} \quad (22)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2}} \quad (23)$$

mit w_i = Wichtungsfaktor, N = Anzahl der Meßpunkte und P = Anzahl der verfeinerten Parameter.

Aus diesen Werten errechnet sich der Übereinstimmungsfaktor GOF (von engl. „goodness of fit“), dessen Wert sollte für ein befriedigendes Fitergebnis unter 1,3 liegen [78]:

2 Grundlagen

2.3 Methoden

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (24)$$

Ein weiteres Kriterium ist der Durbin-Watson-Test, mit dem auf Autokorrelation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Differenzwerten getestet wird. Bei dem idealen und angestrebten Wert 2,00 für DW liegt keine Autokorrelation vor.

$$DW = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})}{\sum_{i=1}^N (\Delta y_i)^2}; \quad \Delta y_i = y_{io} - y_{ic} \quad (25)$$

2.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ziel einer jeden Mikroskopie ist es, von Objekten vergrößerte Bilder mit einem möglichst guten Auflösungsvermögen herzustellen [79]. In der Transmissionselektronenmikroskopie können dabei sowohl die Morphologie als auch die Kristallstruktur der Proben untersucht werden.

Die maximal erreichbare Auflösung zwischen zwei Bildpunkten ist durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung bestimmt. Bei Elektronenstrahlen, die aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus auch eine Wellenlänge besitzen, hängt die Wellenlänge von der Geschwindigkeit der Elektronen ab. Diese Geschwindigkeit wird wiederum durch die im Gerät verwendete Beschleunigungsspannung bestimmt, so daß die Wellenlänge λ der verwendeten Elektronenstrahlen allein in Abhängigkeit von der verwendeten Beschleunigungsspannung U beschrieben werden kann [80]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e Ue}} \quad \text{oder} \quad \lambda = \sqrt{\frac{150}{U(\text{Volt})}} [\text{Å}] \quad (26)$$

2 Grundlagen

2.3 Methoden

wobei h die Plancksche Konstante, m_e die Masse des Elektrons und e die Elektronenladung ist. Mit Beschleunigungsspannungen zwischen 80 und 400 kV können somit Wellenlängen erreicht werden, die etwa fünf Zehnerpotenzen kleiner sind als die von sichtbarem Licht.

Um Abbildungen aufzeichnen zu können, müssen die Elektronenstrahlen durch z.B. elektromagnetische Linsen abgelenkt und fokussiert werden. In der Transmissionselektronenmikroskopie müssen die Proben so dünn sein, daß sie von Elektronen durchdrungen werden können. Man kann zwischen Abbildungs- und Beugungsmodus unterscheiden, wobei im ersteren Fall das nach dem Objektiv erhaltene Zwischenbild durch das Projektiv vergrößert auf einen Leuchtschirm abgebildet wird. Die stärkere Streuung im Fall von schwereren Atomen führt dabei zu einer geringeren Anzahl an Elektronen und somit dunkleren Flächen auf dem Leuchtschirm. Die Fouriertransformation von hochaufgelösten Aufnahmen des Abbildungsmodus (HRTEM) führt zu sogenannten Powerspektren, in denen die erhaltenen Punkte das reziproke Gitter des Kristalls darstellen. Da die Punkte des reziproken Gitters jeweils eine Schar von parallelen Netzebenen darstellen, können durch die Vermessung der Vektorlänge sowie des Winkels zwischen den Vektoren auch die Gitterparameter der realen Elementarzelle berechnet werden.

Im Fall des Beugungsmodus wird die Brennweite des Projektivs so verändert, daß auf dem Leuchtschirm das Beugungsbild der Probe abgebildet wird. Dieses Bild entsteht durch den Phasenunterschied der an der gleichmäßigen Anordnung von Atomen gebeugten Elektronenstrahlen (vgl. Braggsche Gleichung, Gleichung 16, Seite 31). Aus den Beugungsbildern können Kristallstrukturdaten ohne weitere Umrechnungen des Bildes ermittelt werden.

2 Grundlagen

2.3 Methoden

2.3.3 Gasphasenanalyse

Die Gasphase kann während in-situ Experimenten mit zwei sich ergänzenden Methoden untersucht werden. In der Massenspektrometrie werden aus den Verbindungen in der Gasphase Ionen erzeugt, die dann aufgrund unterschiedlicher Masse-zu-Ladung-Verhältnisse getrennt werden können. Kommen z.B. CO und CO₂ gemeinsam in der Gasphase vor, können die beiden Verbindungen nicht eindeutig unterschieden werden, da einige Fragmente in beiden Verbindungen vorkommen. In der Gaschromatographie werden hingegen die unterschiedlichen Verbindungen der Gasphase aufgrund der unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten getrennt.

In der *Massenspektrometrie* können die Ionen z.B. mit Hilfe eines Quadrupols aufgetrennt werden. Zwischen den vier zylindrischen Metallstäben des Quadrupols werden die von der Ionenquelle erzeugten Ionen so gelenkt, daß bei den jeweiligen Einstellungen nur Ionen in einem engen Bereich von m/e-Verhältnissen zum Detektor am Ende des Quadrupols gelangen können. Die anderen Ionen werden neutralisiert und entfernt. Durch die schrittweise Änderung der Einstellungen des Quadrupols ist eine Abtastung des Massenspektrums möglich. Aus den dabei aufgezeichneten Daten können Verbindungen identifiziert werden (qualitativ), aber auch quantitative Aussagen sind bis zu einem gewissen Maße möglich.

In der *Gaschromatographie* wird die bei der Einspritzung verdampfte Probe mit Hilfe des Trägergases (mobile Phase) durch eine Trennsäule transportiert. Bei diesem Transport kommt es zu einer kontinuierlichen, sich vielfach wiederholenden Verteilung der Probenkomponenten zwischen der mobilen Phase und der stationären Phase. Bei der stationären Phase handelt es sich um ein Adsorbens, das fest in der Säule eingebracht ist. Wenn sich die Verteilungskoeffizienten der Probenbestandteile zwischen den beide Phasen unterscheiden, kommt es beim Transport der Probe durch die Trennsäule zur Auftrennung der einzelnen Komponenten. Danach verlassen die unterschiedlichen Verbindungen der Probe die Trennsäule zu verschiedenen Zeiten. Die Detektion am Ende der Trennsäule erzeugt somit ein Chromatogramm, in dem das erzeugte

2 Grundlagen

2.3 Methoden

Signal in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist. Die Lage der erhaltenen Peaks gibt Auskunft über die in der Probe enthaltenen Verbindungen. Daneben kann nach einer Kalibrierung aus den Peakflächen auch die Menge der Verbindung bestimmt werden (quantitativ).

2.3.4 Thermoanalytische Methoden

Während einer thermischen Analyse wird eine physikalische Eigenschaft einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen, während die Substanz einem gesteuerten Temperaturprogramm unterworfen ist [81].

In der *Thermogravimetrie (TG)* wird dabei die Masse einer Probe in kontrollierter Atmosphäre kontinuierlich in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Aus den dabei erhaltenen Thermogrammen gewinnt man Informationen über Zersetzungs- und Oxidationsreaktionen sowie über physikalische Prozesse wie Verdampfung, Sublimation oder Desorption. Zusätzlich kann man auch Bereiche erkennen, in denen die Probe als stabile Verbindung vorliegt.

In der *dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)* (von engl.: differential scanning calorimetry) wird der Unterschied im Wärmestrom zur Probensubstanz und zur Referenzsubstanz als Funktion der Proben- und Referenztemperatur gemessen, während beide Substanzen einem Temperaturprogramm unterworfen sind. Es gibt zwei grundlegende Prinzipien für diese Messungen: die Leistungskompensations-DSC, bei der Probe und Referenz in verschiedenen Öfen erhitzt werden, und die Wärmestrom-Differentialkalorimetrie, bei der Probe und Referenz auf einem Proben-Träger in einem Ofen untersucht werden. In diesen Diagrammen können exotherme physikalische und chemische Prozesse wie z.B. Kristallisations-, Absorptions- und Adsorptionsvorgänge aber auch endotherme Prozesse wie z.B. Schmelz-, Verdampfungs-, Sublimations- und Desorptionsvorgänge beobachtet werden.

2 Grundlagen

2.3 Methoden

2.3.5 Weitere Charakterisierungsmethoden

Die Infrarotstrahlung ($\lambda^{-1} = 10 - 14300 \text{ cm}^{-1}$) kann in der *Infrarotspektroskopie* (*IR-Spektroskopie*) genutzt werden, um durch die Wechselwirkung mit dem Untersuchungsmaterial interne Vibrationen in der Probe anzuregen. Damit die Schwingungen und Rotationen im Material auftreten, muß die angeregte Atomgruppe ein permanentes Dipolmoment besitzen, und es werden Photonen definierter Energie für die gequantelte Anregung in einen höheren Energiezustand benötigt. Durch die Energieaufnahme der Probe ist das detektierte Signal nach dem Probendurchgang verändert. Je nach Art der Auftragung kann diese Änderung in Form von Transmission (meist verwendet) oder Absorption als Funktion der Wellenzahl (λ^{-1} in cm^{-1}) dargestellt werden. Die Identifizierung der Banden erfolgt mittels Literaturvergleichen, wodurch funktionelle Gruppen und Substanzen erkannt werden können. Allgemein läßt sich jedoch sagen, daß im Bereich des fernen IR (FIR, $10 - 200 \text{ cm}^{-1}$) reine Rotationsübergänge, im Bereich des mittleren IR (MIR, $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) Übergänge zu Grundschrwingungen und im nahen IR (NIR, $4000 - 14300 \text{ cm}^{-1}$) Übergänge zu Ober- und Kombinationsschwingungen beobachtet werden [82].

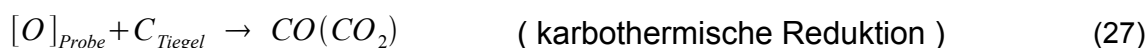
Bei der *BET-Methode* wird ein Inertgas an der Oberfläche einer Probe adsorbiert, wobei die adsorbierte Gasmenge als Funktion des Gasdruckes gemessen wird. Aufgrund der Adsorption des Inertgases bei Temperaturen nahe des Kondensationspunktes bildet sich zunächst eine Monolage von Atomen / Molekülen aus, bevor sich weitere Atome / Moleküle anlagern können.

Wird die theoretische Funktion $\frac{p/p_0}{1-p/p_0} \cdot \frac{1}{v}$ gegen den Koeffizienten p/p_0 aufgetragen, so entsteht im Bereich von $\sim 0,02 p/p_0$ und $\sim 0,25 p/p_0$ eine Gerade [83]. Brunauer, Emmett und Teller [84] zeigten, daß aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate und dem Anstieg der Geraden sich das für die Bildung einer Monolage benötigte Gasvolumen berechnen läßt. Ist zusätzlich der Flächenbedarf eines adsorbierten Atoms / Moleküls des verwendeten Inertgases bekannt, kann die spezifische Oberfläche der Probe berechnet werden.

2 Grundlagen

2.3 Methoden

Während der *Trägergas-Heißextraktion (TGHE)* kommt es bei hohen Temperaturen zur Reaktion der anorganischen Feststoffe, wobei gasförmige Reaktionsprodukte entstehen, die man analytisch erfaßt [85]. Unter inerter Gasatmosphäre (Helium) wird die Probe in einem elektrisch beheizten Graphittiegel-Ofen bis maximal 2973 K erhitzt.



Die durch die karbothermische Reduktion entstehenden Kohlenstoffoxide werden mit IR-Detektoren bestimmt, und die Menge des durch die thermische Zersetzung entstandenen Stickstoffes wird in Wärmeleitfähigkeitsdetektoren ermittelt. Mit dieser Methode werden nach der Messung passender Referenzproben sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffgehalte bestimmt.

Bei der *temperaturprogrammierten Reduktion (TPR)* wird Wasserstoff als reduzierendes Gas über eine definierte Menge an Probenmaterial geleitet, während die Temperatur des Systems mit einer konstanten Rate erhöht wird. Am Ende der Reaktionsrohres wird der Gasstrom durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert, um den Verbrauch an Wasserstoff zu bestimmen. Dadurch erhält man ein Diagramm, in dem der Verbrauch an Wasserstoff als Funktion der Zeit (oder Temperatur) aufgetragen ist. Die Analyse dieser Funktionen ermöglicht - neben Aussagen zum Einfluß des Trägermaterials auf die Reduktion der untersuchten oxidierten Phase - die Bestimmung der Menge an reduzierter Phase, oder bei bekannter Zusammensetzung der Probe kann der Grad der Reduzierbarkeit ermittelt werden [86].

3 Experimenteller Teil

3 Experimenteller Teil

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparation

Die in der Arbeit untersuchten Proben sind in der folgenden Tabelle (Tab. 6) dargestellt. Falls notwendig wird in den Abbildungen und Tabellen die Unterscheidung zwischen imprägnierter und kalzinierter Probe durch die Indizes i und c verdeutlicht. Die verschiedenen Präparationsmethoden werden in folgenden Abschnitten dieses Kapitels vorgestellt.

Tabelle 6: Auflistung der verschiedenen Proben, die in dieser Arbeit untersucht werden:

Probename	Präparationsmethode	Zusammensetzung
CZC5	Co-Fällung und Templat	$(\text{CuO})_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,475}(\text{ZrO}_2)_{0,475}$
CZC15	Co-Fällung und Templat	$(\text{CuO})_{0,15}(\text{CeO}_2)_{0,425}(\text{ZrO}_2)_{0,425}$
CZC25	Co-Fällung und Templat	$(\text{CuO})_{0,25}(\text{CeO}_2)_{0,375}(\text{ZrO}_2)_{0,375}$
CZC35	Co-Fällung und Templat	$(\text{CuO})_{0,35}(\text{CeO}_2)_{0,325}(\text{ZrO}_2)_{0,325}$
YSZ	Fällung	$(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,06}$
NYSZ1	Ammonolyse	$\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,50}\text{N}_{0,30}$ (~3,5 gew% N)
NYSZ2	Ammonolyse	$\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,66}\text{N}_{0,19}$ (~2,2 gew% N)
C	Citrat-Methode	$(\text{CuO})_{0,1}(\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,66}\text{N}_{0,19})_{0,9}$
N	Nitrat-Methode	$(\text{CuO})_{0,1}(\text{Zr}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{O}_{1,66}\text{N}_{0,19})_{0,9}$
Z	k.A. (kommerziell)	ZrO_2
NZ	Ammonolyse	$\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4 + \text{Zr}_2\text{ON}_2 + \text{ZrO}_2$
NZO	Citrat-Methode; O ₂ -Kalzinierung	$(\text{CuO})_{0,1}(\text{„NZ“})_{0,9}$
NZC	Citrat-Methode; CO ₂ -Kalzinierung	$(\text{CuO})_{0,1}(\text{„NZ“})_{0,9}$
ZO	Citrat-Methode; O ₂ -Kalzinierung	$(\text{CuO})_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,9}$
ZC	Citrat-Methode; CO ₂ -Kalzinierung	$(\text{CuO})_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,9}$

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparation

3.1.1 Herstellung der Cu/CeO₂/ZrO₂-Katalysatoren

Die Präparation dieser Katalysatoren wurde am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam von Dr. Markus Niederberger durchgeführt. Das Vorgehen bei der Präparation wird im folgenden kurz beschrieben, für Details sei auf die Veröffentlichungen von Deshpande et al. [87] und Mastalir et al. [13] verwiesen.

Die Präkursoren für die Kalzinierung wurden mit einer zweiteiligen Präparationsmethode hergestellt. Im ersten Schritt wurde mittels Hydroxid-Co-Fällung aus den Ausgangsmaterialien (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, ZrO(NO₃)₂·H₂O und Cu(NO₃)₂·2,5 H₂O, die in destilliertem Wasser gelöst wurden, über mehrere Stufen ein transparentes Sol gewonnen. Dieses wurde im zweiten Schritt der Präparation mit den Polystyrol-Kügelchen mit einer spezifischen Oberfläche von 800 m²/g und einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 10 nm (XAD-16, Sigma) vermischt und 2 Tage bei 333 K getrocknet. Nach einem Waschvorgang mit anschließender Trocknung bei 373 K wurden die Proben bei 773 K zunächst für 2,5 h im Stickstoff- und anschließend für 8 h im Luftfluß kalziniert, wobei das Polystyrol-Templat gezielt zerstört wurde.

Vier verschiedene Proben mit Kupfergehalten von 5 mol% , 15 mol% , 25 mol% und 35 mol% wurden nach diesem Vorgehen hergestellt. Das Verhältnis CeO₂/ZrO₂ wurde konstant bei 1/1 gehalten. In dieser Arbeit werden die Proben entsprechend ihres Kupfergehaltes als CZC5, CZC15, CZC25 und CZC35 benannt.

3.1.2 Herstellung der Zirconiumoxidnitride

Der Einbau von Stickstoff in das Anionengitter von Zirconiumdioxid wurde durch das Überleiten von Ammoniak realisiert. Entsprechend der unterschiedlich hoch gewählten Temperaturen wurde der Ammoniak unterschiedlich stark in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt, so daß ein unterschiedlicher Stickstoffgehalt in den Oxidnitriden erzielt wurde.

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparation

Im ersten Teil der Präparationen wurde yttriumstabilisiertes ZrO_2 (6 mol% Y_2O_3) als Ausgangsmaterial für die Ammonolyse verwendet. Im Experiment, das die Probe NYSZ2 (~2,2 gew% N) ergab, wurde bei 1073 K 14 Stunden lang ein Gasfluß von 15 l NH_3 /h über die Probe geleitet. In dem anderen Experiment, das die Probe NYSZ1 (~3,5 gew% N) ergab, wurde die Temperatur auf 1123 K erhöht. Im zweiten Teil der Präparationen wurden mehrere Experimente mit monoklinem ZrO_2 durchgeführt, um das yttriumfreie Zirconiumoxidnitrid zu synthetisieren. Dazu wurden je 1 g ZrO_2 zwischen 16 und 71 Stunden bei 1373 K einem Ammoniakfluß von 50 l/h ausgesetzt, und vor Beginn der Imprägnierungen wurden 27 verschiedene Chargen zu der Probe NZ gemischt.

3.1.3 Imprägnierungen der Zirconiumoxidnitride

Während aller Imprägnierungen wurde die Einwaage der jeweiligen Kupferverbindungen so berechnet, daß 10 mol% der Kationen Kupferionen sind. Es sollten dementsprechend ~6,8 gew% CuO in den kalzinierten Proben bzw. ~5,5 gew% Cu in den reduzierten Proben vorhanden sein.

Für die Imprägnierungen im ersten Teil der Präparation wurden zwei verschiedene Kupferverbindungen als Quelle für die später gewünschte Cu-Phase eingesetzt. Entsprechend den eingesetzten Verbindungen Cu-Citrat und Cu-Nitrat werden in dieser Arbeit die Citrat- und die Nitrat-Methode unterschieden. In beiden Methoden wurden 2 g des Zr-Y-O-N-Trägers NYSZ2 in der zuvor hergestellten Cu-haltigen Lösung suspendiert. Für die bei der Citrat-Methode eingesetzte Lösung wurden 0,332 g Cu-Citrat ($\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) in 2 ml ammoniakalischer Lösung (NH_4OH (25 %)) und 2 ml bi-destilliertem Wasser aufgelöst. Diese Imprägnierung wurde bei 333 K durchgeführt. Die Lösung für die Nitrat-Methode wurde aus 0,446 g Cu-Nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und 4 ml bi-distilliertem Wasser hergestellt, und diese Imprägnierung wurde bei Umgebungstemperatur durchgeführt. Nach einer Einwirkungsdauer von etwa 25 Minuten wurde die imprägnierte Probe für 24 Stunden bei 393 K getrocknet. Für die Kalzinierung wurden die Proben in Luft mit 2 K/min bis auf 523 K erhitzt und anschließend noch 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparation

Für die Imprägnierungen vom Zirconiumdioxid Z und vom Zirconiumoxidnitrid NZ wurde nur noch die Citrat-Methode verwendet, und es wurden größere Mengen an Trägermaterial eingesetzt. Entsprechend wurde für 10 g Zirconiumdioxid Z 1,624 g Cu-Citrat in 9,8 ml ammoniakalischer Lösung und 9,8 ml bi-destilliertem Wasser aufgelöst. Für 15 g Zirconiumoxidnitrid NZ (7,03 gew% N) wurden 2,551 g Cu-Citrat in 15,4 ml ammoniakalischer Lösung und 15,4 ml bi-destilliertes Wasser gegeben. In beiden Fällen wurden die Proben wie zuvor beschrieben getrocknet, aber die Kalzinierungen wurden in einem Drehrohrföfen und unter einem Gasfluß von 100 ml/min durchgeführt. Gaszusammensetzungen von 20 % O₂/He bzw. 20 % CO₂/He wurden verwendet, um jeweils 3 g Probe zu kalzinieren.

3.2 Ex-situ-Charakterisierungen

Die ex-situ Pulverröntgenbeugungsuntersuchungen wurden in Transmission an einem Stoe Stadi P Diffraktometer durchgeführt. Die Cu K α -Strahlung wurde nach dem Passieren des gebogenen Ge(111)-Monochromators an der Probe gebeugt und anschließend in einem Winkelbereich von 5 - 100° 2 θ mit einem ortsempfindlichen Detektor registriert. Die Anpassung der Röntgendiffraktogramme wurde mit der Rietveldmethode in der Topas-Software [75] durchgeführt.

An den Beamlines E4 und X1 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors, HASYLAB, wurden die Röntgenabsorptionsexperimente durchgeführt. Dabei wurde die Intensität der monochromatischen Synchrotronstrahlung in drei Ionisationskammern gemessen, zwischen denen sich die zu untersuchende Probe bzw. eine Referenzfolie befanden. Die XAS-Spektren berechneten sich aus den Intensitäten vor bzw. nach der Probe in Abhängigkeit der Energie der Strahlung (Gleichung 11, Seite 26), die über einen durchstimmbaren Doppelkristallmonochromator eingestellt wurde. Die genauen Scanbereiche sind in Tabelle 7 aufgelistet. Es wurden ex-situ Spektren an vier verschiedenen Kanten aufgenommen: Cu K, Zr K, Ce L₃ und Y K.

3 Experimenteller Teil

3.2 Ex-situ-Charakterisierungen

Tabelle 7: Energiebereiche der EXAFS-Scans an den verschiedenen Absorptionskanten

Kante	Energie (eV)	Start des Scanbereiches (eV)	Ende des Scanbereiches (eV)	Kantenhub (berechnet)	Beamline
Ce L ₃	5724	5600	6200	4	E4
Cu K	8979	8900	9700	0,7 - 0,8	X1 + E4
Y K	17038	16940	18100	1,3 - 1,6	X1
Zr K	17998	17900	19000	2	X1

Metallfolien (Cr für Ce L₃-Kante, Cu, Y, Zr für die jeweiligen Kanten), die sich während der Spektrensammlung zwischen der zweiten und der dritten Ionisationskammer befanden, wurden benutzt, um an ihren XAS-Spektren die Energiekalibrierung der Probenspektren durchzuführen. Für die Messungen an der Ce L₃-Kante wurden die Proben mit PE gemischt und in 13-mm-Pillen mit einer Masse von 200 mg gepreßt. Die 5-mm-Pillen für die Messung der Y K-Kante bestanden nur aus Probe, um den maximal möglichen Kantenhub für 40 mg zu nutzen. An den beiden anderen Kanten wurden die Proben mit BN verdünnt, so daß die Gesamtmasse jeder 5-mm-Pille 40 mg betrug. Alle Pillen wurden mit einer Kraft von 1 Tonne gepreßt.

Die Auswertung der EXAFS-Spektren wurde mit der Software WinXAS (Version 3.1 und 3.2) [72] durchgeführt. Die Energieskala der Meßdaten wurde an den gleichzeitig gemessenen Spektren der Referenzfolien kalibriert. Zur Untergrundkorrektur der Meßdaten wurde ein Fit mit zwei Polynomen verwendet. Der Wert von E₀ für die Umwandlung der Energieskala in den k-Bereich wurde durch einen Fit an der 2. Ableitung der Meßdaten bestimmt. Der Absorptionsanteil eines freien Absorberatoms wurde durch einen Fit mit kubischen Splines bestimmt und anschließend von den Meßdaten subtrahiert, wodurch man die EXAFS-Funktion $\chi(k)$ erhielt. Die radiale Verteilungsfunktion wurde durch die Fouriertransformation der k³-gewichteten $\chi(k)$ -Funktion berechnet. Soweit es nicht anders angegeben ist, wurden dabei die Daten von der Cu K-Kante in einem Bereich von 2,08 - 10,43 Å⁻¹, die der Zr K-Kante im Bereich von 2,05 - 12,35 Å⁻¹,

3 Experimenteller Teil

3.2 Ex-situ-Charakterisierungen

die Y K-Kante im Bereich von 2,2 - 12,1 Å⁻¹ und die der Ce L₃-Kante im Bereich von 2,3 - 8,9 Å⁻¹ zur Transformation verwendet.

IR-spektroskopische Untersuchungen an KBr-Presslingen ausgewählter Proben wurden mit dem FTIR Spektrometer PE2000 von PerkinElmer mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ und 32 Scans durchgeführt. Als Background wurde der leere Probenraum gemessen. Zur Herstellung der KBr-Presslinge wurden 300 mg KBr (Merck) und 1 mg Probe in einer Schwingmühle jeweils dreimal eine Minute vermahlen und anschließend in einem 3-mm-Presswerkzeug bei einem Druck von 8 Torr unter Vakuum gepresst.

Die TEM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am Mikroskop Philips CM200 FEG durchgeführt. Die Feldemissions-Elektronenkanone wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben, und der Gatan Image Filter wurde benutzt. Der Koeffizient der sphärischen Aberration war $C_s = 1,35$ mm, wodurch eine Punktauflösung besser als 0,18 nm erreicht wurde. Hocho aufgelöste Bilder mit einer Pixelgröße von 0,016 nm wurden mit einer Vergrößerung von 1083000 X mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Ausgewählte Bereiche dieser Bilder wurden verwendet, um Powerspektren (Quadrat der Fouriertransformierten des Bildes) zu berechnen, an denen anschließend interatomare Abstände (0,5 %) und Winkel (0,5°) für die Phasenidentifikation bestimmt wurden.

Die Trägergas-Heißextraktion zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes in einigen Proben wurde mit einer Gerätekombination der Firma LECO (Elektrodenofen EF-300, Analysator TC-300) durchgeführt, wobei 3 - 5 mg Probe verwendet wurden. Zur Kalibrierung der Parameter wurden Stahl (0,5 gew% N) und Ta₂O₅ (18 gew% O) eingesetzt.

Die spezifischen Oberflächen von einigen Proben wurde mittels Stickstoffadsorption in einem Autosorb-Instrument der Firma Quantachrome gemessen. Dazu wurden die Proben bei einer Temperatur von 423 K für 4 Stunden evakuiert. Die Analysen wurden bei einer Temperatur von 77 K in flüssigem Stickstoff als Kühlmedium durchgeführt. Für die Ermittlung der Oberfläche nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller [84] wurden 11 Punkte verwendet.

3 Experimenteller Teil

3.3 In-situ-Charakterisierungen

3.3 In-situ-Charakterisierungen

3.3.1 Charakterisierungen während der Kalzinierung

Die Kalzinierung der Proben Z_i und NZ_i aus dem zweiten Teil dieser Arbeit wurde in einem Drehrohrofen der Firma Xerion durchgeführt. Die Proben C_i und N_i wurden in einem Laborofen CWF1100 der Firma Carbolite kalziniert. Zusätzlich wurden die Kalzinierungen mit kleineren Mengen ausgewählter Proben in-situ mit thermoanalytischen Methoden und Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht.

Die thermoanalytischen Untersuchungen ausgewählter Proben wurde in der Thermowaage STA 449C Jupiter® der Firma Netzsch mit einem Gesamtgasfluß von 100 ml/min, einer Heizrate von 2 K/min sowie einer Probeneinwaage von ca. 20 mg durchgeführt, wobei sowohl die Änderung der Masse als auch das DSC-Signal aufgezeichnet wurde. Die dabei entwickelten Gase wurden mit einem angeschlossenen Massenspektrometer (Omnistar, QMS Pfeiffer) detektiert. Die Proben NYSZ, C_i und N_i wurden in 20 % O_2/Ar , die Proben NZ und NZ_i in 20 % O_2 in verschiedenen Inertgasen bis zu 1273 K erhitzt. Die Probe NZ_i wurde in zwei weiteren Experimenten jeweils bis 523 K erhitzt und dann 4 h bei dieser Temperatur gehalten, wobei einmal mit 20 % O_2 und das andere mal mit 20 % CO_2 im Inertgas gearbeitet wurde.

In der XAS-Zelle wurde die Kalzinierung der Proben C_i und N_i in einem Gasfluß von 20 ml/min simuliert. Dabei wurde mit einer Heizrate von 2 K/min bis zu 523 K geheizt. Daran schloß sich eine Haltezeit von 4 h bei dieser Temperatur an. Während der Heizrampe und zu Beginn der isothermen Phase wurden schnellere EXAFS-Spektren aufgenommen, deren Aufnahme nach etwa 7 - 8 min beendet war, so daß während der Rampe eine Temperaturspanne von ca. 15 K absolviert wurde. Vor Beginn der Heizrampe, vor Beginn des Abkühlens sowie nach dem Abkühlen wurden (lange) EXAFS-Spektren mit den sonst verwendeten Einstellungen aufgenommen. Die Probeneinwaage wurde entsprechend dem in Tabelle 7 (Seite 45) angegebenem Kantenhub durchgeführt.

3 Experimenteller Teil

3.3 In-situ-Charakterisierungen

3.3.2 Charakterisierungen während der Reduktion und der Methanoldampfreformierung

Mit dem Gerät STA 449 C Jupiter® der Firma Netzsch wurden die simultanen TG-DSC-Untersuchungen zur Reduktion der CZC-Proben durchgeführt. In einem Gasfluß von 100 ml/min (2 % H₂/He) wurden die Proben mit 6 K/min auf 773 K erhitzt, und anschließend für weitere 40 Minuten bei dieser Temperatur gehalten.

Die beiden Proben C_c und N_c sowie das Referenzmaterial CuO wurden im TPR-Gerät TPDRO 1100 der Firma CE Instruments untersucht. Dabei wurde die jeweilige Probe mit SiC400 gemischt, um genügend Volumen im Reaktorröhrchen füllen zu können und eine gleichmäßige Verteilung der Probe zu erreichen. Jede dieser Mischungen wurde zunächst im Argonfluß bei 423 K für 15 min getrocknet, bevor anschließend die Reduktion in einem Temperaturbereich von 323 - 923 K mit einem Gasfluß von 50 ml/min (5 % H₂ in Ar) untersucht wurde.

Die in-situ XRD-Untersuchungen wurden an einem Röntgendiffraktometer Theta/theta der Firma STOE durchgeführt, das eine Bragg-Brentano-Geometrie aufwies, und mit einer Reaktorkammer XRK 900 der Firma Anton Paar ausgestattet war. Die installierte Gasversorgung wurde mit Massenflußreglern der Firma Bronkhorst betrieben. Die Gasphase in der Reaktionszelle wurde mit einem Massenspektrometer (Omnistar, QMS Pfeiffer) analysiert. Mit den stickstoffhaltigen Proben wurden zwei Experimente durchgeführt. Die beiden imprägnierten Proben Z_i und NZ_i wurden in verschiedenen Atmosphären kalziniert, wobei die Temperatur mit einer Heizrampe von 2 K/min bis zu 523 K erhöht (~4 h bei 523 K gehalten) und ein Gasfluß von 100 ml/min aus 20 % O₂ bzw. 20 % CO₂ in Helium verwendet wurde. Nach den Kalzinierungen wurden die Proben reduziert und anschließend die Methanoldampfreformierung untersucht. Mit je ~160 mg der kalzinierten Proben C_c, N_c, ZO_c, NZO_c und NZC_c wurde die Reduktion und anschließend die Methanoldampfreformierung einschließlich einer Sauerstoffbehandlung untersucht. Sowohl in 2 % H₂/He (100 ml/min) als auch in 1,5 % H₂O + 1,5 % CH₃OH/He (150 ml/min) wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 6 K/min auf 523 K erhöht. Während der Sauerstoffbehandlung wurde zum Reaktionsgasgemisch ein Sauerstofffluß von 15 ml/min dazugegeben. Bei der

3 Experimenteller Teil

3.3 In-situ-Charakterisierungen

niedrigen Temperatur (323 K) wurden Diffraktogramme von $10 - 90^\circ 2\theta$ mit einer Schrittbreite von $0,04^\circ 2\theta$ und einer Meßzeit von 2 sec pro Schritt aufgezeichnet. Bei der hohen Temperatur (523 K) wurde der Bereich bei sonst gleichen Parametern auf einen Bereich von $15 - 65^\circ 2\theta$ beschränkt, wobei vor und nach der Sauerstoffbehandlung jeweils zwei Diffraktogramme, in wasserstoffhaltiger Atmosphäre und während der Sauerstoffbehandlung jeweils ein Diffraktogramm aufgezeichnet wurden. Die Auswertung der Diffraktogramme wurde mit der Software Topas [75] durchgeführt.

Die XAS-Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen wurden im Transmissionsmodus mit einem Durchflußreaktor (konstruiert von M. Hagelstein, T. Neisius et al., ESRF in Zusammenarbeit mit dem Fritz-Haber-Institut, Berlin [88]) durchgeführt. Zusätzlich zur Zelle wurden Rohrverbindungen sowie Schalthähne entsprechend der Abbildung 16 montiert, so daß ein Umschalten zwischen den verschiedenen Gasatmosphären möglich wurde. Der Gasfluß und die Temperatur im Reaktor wurden mit Bronkhorst Massenflußreglern bzw. mit einem Eurotherm PID-Temperaturregler kontrolliert. Die Gasphase und deren Änderung während des Experiments wurde mit einem Massenspektrometer (Omnistar, QMS Pfeiffer) analysiert. Die Proben wurden in gleicher Art und Weise wie für die ex-situ Untersuchungen präpariert.

Bei den Proben CZC5, CZC15, CZC25 und CZC35 wurde die Reduktion an der Cu K-Kante untersucht. Dazu wurde eine reduzierende Gasatmosphäre (2 % H_2/He) mit 40 ml/min durch die Zelle geleitet und die Temperatur von Umgebungstemperatur bis auf 523 K erhöht. EXAFS-Spektren wurden in Phasen konstanter Temperatur aufgenommen. Während der Heizrampe, die mit 6 K/min bis zu 523 K durchgeführt wurde, wurden XANES-Spektren (8940 - 9200 eV) aufgenommen, um die Phasenumwandlung zu detektieren.

Mit den Proben C_c , N_c , ZO_c , NZO_c und NZC_c wurde folgendes Experiment durchgeführt: zunächst wurde die Probe - wie für die Proben der CZC-Reihe bereits beschrieben wurde - in 2 % H_2/He (40 ml/min) reduziert, nach dem Spülen mit He und dem Einlassen der Reaktionsgasmischung (~ 29 ml/min He, $\sim 1,2$ vol% H_2O , $\sim 1,0$ vol% CH_3OH , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = \sim 1,15$) wurde erneut

3 Experimenteller Teil

3.3 In-situ-Charakterisierungen

hochgeheizt und die Reaktion gestartet. XANES-Spektren wurden während der Heizrampen mit 6 K/min bis zu 523 K sowohl unter H_2 -haltiger Atmosphäre als auch unter Reaktionsgasgemisch aufgezeichnet, wohingegen während der isothermen Phasen EXAFS-Spektren aufgezeichnet wurden. Etwa eine Stunde nach Erreichen der 523 K unter Reaktionsgas wurde zu dem Gasgemisch noch ein zusätzlicher Gasfluß von 4 ml/min Sauerstoff dazugeschaltet, der nach etwa ein bis zweieinhalb weiteren Stunden wieder abgeschaltet wurde. Während des Umschaltens wurden XANES-Spektren aufgenommen, bis sich deren Form nicht mehr änderte, um anschließend sowohl während der Sauerstoffbehandlung als auch danach je ein EXAFS-Spektrum aufzunehmen.

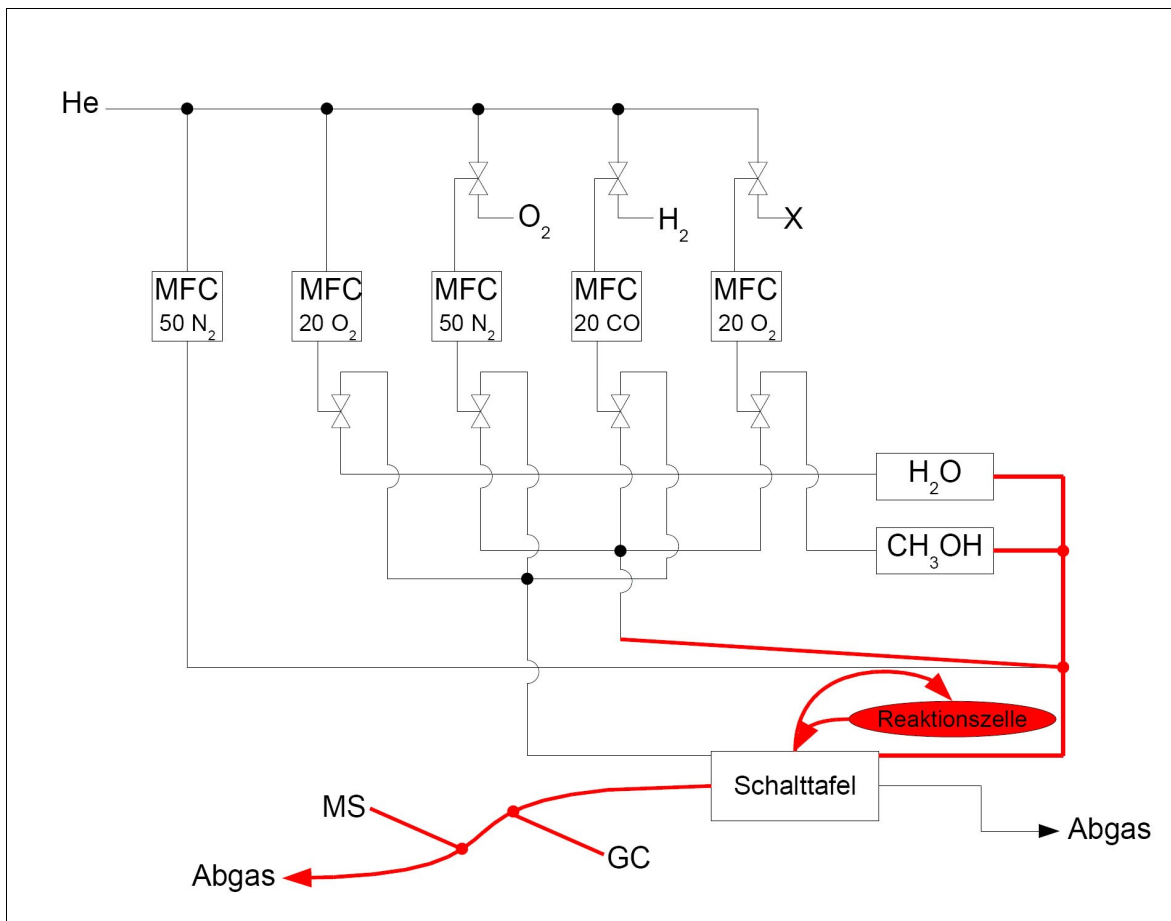


Abbildung 16: Schema des XAS-Aufbaus; der Gaschromatograph (GC) war nur im Labor der TU Berlin angeschlossen, Massenspektrometer: MS, Massenflußregler: MFC ("50 N_2 " bedeutet, daß der Massenflußregler einen Maximalgasfluß von 50 ml/min Stickstoff hat), die roten / dickeren Linien zeigen die beheizten Teile des Aufbaus

3 Experimenteller Teil

3.3 In-situ-Charakterisierungen

3.3.3 Auswertung der GC-Daten

Zur Auswertung der GC-Daten wurden verschiedene Programme genutzt. Alle Chromatogramme wurden zunächst mit dem Programm CP-Maitre Elite analysiert. Dabei wurden Peakflächen und Konzentrationen ermittelt, und eine ASCII-Datei mit dem Meßsignal erzeugt. Zu jedem Experiment und jedem Säulenmodul wurde eine Datei erzeugt, in der die aus jedem Chromatogramm ermittelten Peakflächen oder die ermittelten Konzentrationen gespeichert waren.

Während der Auswertung dieser Dateien stellte sich der sehr kleine CO₂-Peak als Problem heraus: die Fläche wurde von der Software nicht bestimmt, obwohl beim Betrachten der Chromatogramme ein Peak erkennbar war. Deshalb wurde die Auswertung als zweites mit einer Kombination aus mehreren Makros (aufgelistet im Anhang, Kap. 10.1, auf den Seiten 193-198) in den Programmen Excel 2000 und WinXAS 3.1 durchgeführt. Mit dem ersten Makro (Seite 193) wurde der Bereich des CO₂-Peaks aus den Rohdaten herauskopiert und in einer ASCII-Datei gespeichert, die dann im Programm WinXAS 3.1 eingelesen werden konnte. Dort wurde dann der Untergrund der Funktion bestimmt (Makro 2, Seite 195), und anschließend wurde mit dem 3. Makro (Seite 196) dieser Untergrund von der Funktion subtrahiert, so daß nur der CO₂-Peak zurückblieb. Dessen Fläche wurde letztendlich mit dem 4. Makro (Seite 198) bestimmt. Über die aus der Kalibrierung bekannte Fläche (2447041 Einheiten) für 1,5 vol% CO₂ konnte der jeweilige Gehalt an CO₂ berechnet werden.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die vier Katalysatoren CZC5, CZC15, CZC25 und CZC35 untersucht, deren Aktivität bereits in der Veröffentlichung von Agnes Mastalir et al. [13] beschrieben wurde. Neben einigen ex-situ Charakterisierungen führten sie katalytische Untersuchungen in einem Festbettreaktor bei einem Druck von 10^5 Pa und einem Methanol-zu-Wasser-Verhältnis von 1:1 durch, deren Umsätze hier in Abbildung 17 gezeigt werden. In den 16 Tage dauernden Experimenten wurden dabei für die Proben mit mehr als 5 mol% Cu gute Langzeitstabilitäten und niedrige CO-Level beobachtet. Die experimentellen Daten konnten mit einem kinetischen Modell aus Methanolzersetzung, inverser Wassergas-Shift-Reaktion und Methanol-dampfreformierung angepaßt werden. Die damit ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen waren vom Cu-Gehalt des Katalysators abhängig. Sie konnten somit feststellen, daß die Cu-Konzentration im Präkursormaterial die Mikrostruktur der Cu-Teilchen und folglich auch die aktive Cu-Oberfläche beeinflusst und zu deutlich unterschiedlichen Katalysatoren führt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die noch ausstehenden Strukturuntersuchungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt und nach entsprechenden Struktur-Aktivitäts-Beziehungen gesucht werden.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

4.1.1 Die Struktur der Präkursoren

Die Präkursoren wurden in einer zweiteiligen Präparation hergestellt, bei der Polystyrol-Kügelchen mit dem zuvor hergestellten Sol imprägniert und anschließend kalziniert wurden (Details siehe Kap. 3.1.1; Seite 42). Die Struktur der Präkursoren wurde mit Röntgenbeugung und mit Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Cu K-, Zr K- und Ce L₃-Kante untersucht. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Charakterisierungen aus der Publikation von Agnes Mastalir et al. [13] wiedergegeben.

Tabelle 8: Eigenschaften der Proben CZC5, CZC15, CZC25 und CZC35; übernommen aus [13]; die Gehalte an Cu, Zr und Ce wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt; d_p ist der durchschnittliche Porendurchmesser, der aus den Desorptionsisothermen bestimmt wurde; die spezifischen Cu⁰-Oberflächen wurden durch N₂O-Zersetzung bestimmt

Probe	Cu (%)	Zr (%)	Ce (%)	BET-Oberfläche (m ² g ⁻¹)	d_p (nm)	Cu ⁰ -Oberfläche (m ² g _{cat} ⁻¹)	Cu ⁰ -Oberfläche (m ² g _{Cu} ⁻¹)
CZC5	4,4	44,6	51,0	96	9,4	0,9	51,4
CZC15	12,1	44,3	43,6	102	9,9	1,8	25,8
CZC25	23,9	37,6	38,5	94	9,8	1,8	12,2
CZC35	31,0	32,7	36,3	83	10,0	1,5	7,6

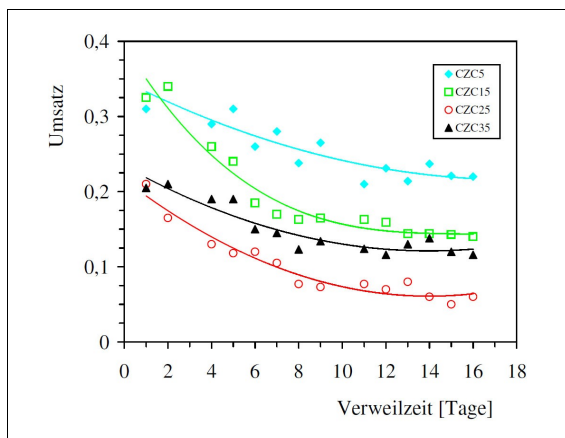


Abbildung 17: Umsätze der CZC-Proben, die von A. Mastalir et al. beobachtet wurden; Abbildung angelehnt an [13]

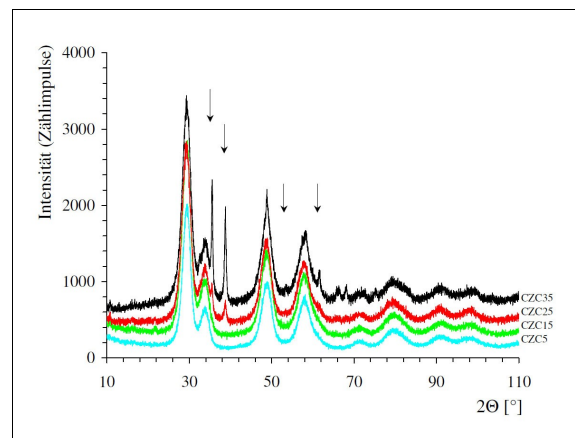


Abbildung 18: Röntgendiffraktogramme der CZC-Proben, Abbildung angelehnt an [13]

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Die Röntgendiffraktogramme (Abb. 18) zeigen sehr breite und überlappende Reflexe, was auf sehr kleine Kristallite hindeutet. Deshalb konnte an diesen Diffraktogrammen eine Unterscheidung zwischen einer Mischkristallphase oder zwei nebeneinander vorliegenden Phasen CeO₂ und ZrO₂ nicht vorgenommen werden. Die CuO-Kristallite konnten nur in den Diffraktogrammen der beiden Proben mit den höchsten Kupfergehalten detektiert werden (Pfeile in Abb. 18). Die Kristallitgröße von CuO konnte dabei zu 12,4 nm (CZC25) bzw. 15,3 nm (CZC35) bestimmt werden [13].

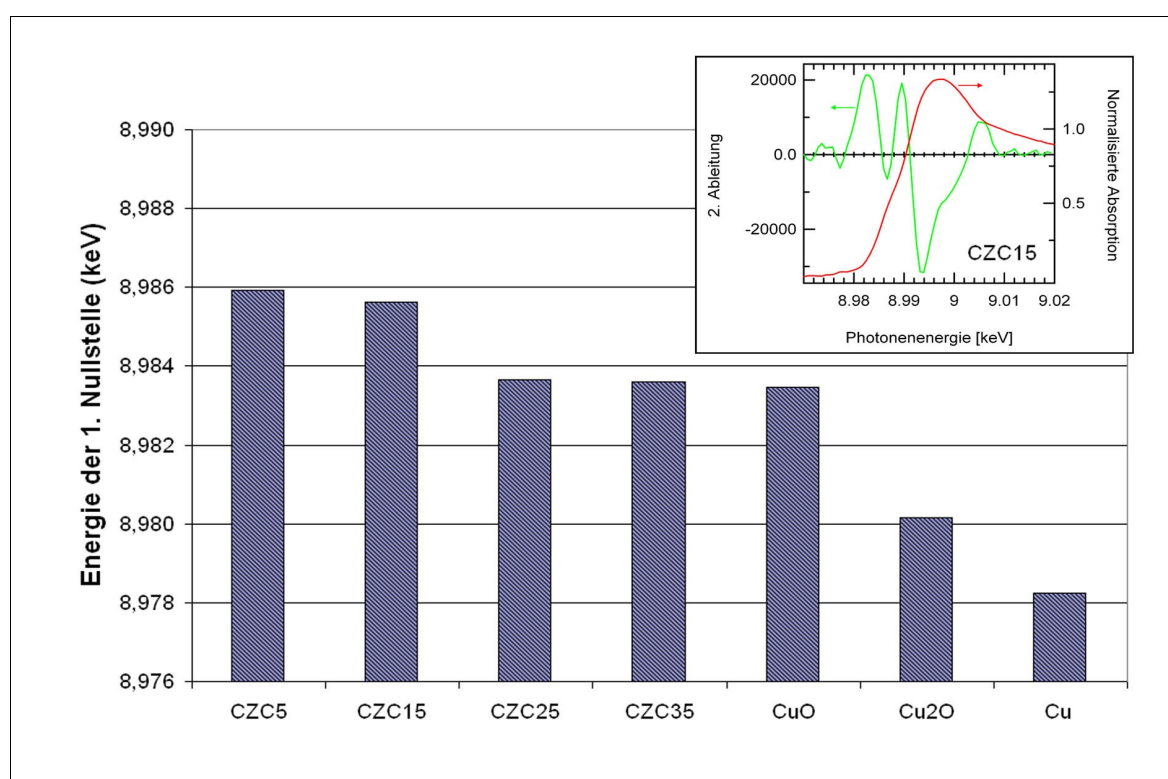


Abbildung 19: Position der ersten Nullstelle (während des Absorptionsanstiegs) in der 2. Ableitung der XANES-Spektren an der Cu K-Kante; zum Vergleich sind Referenzmaterialien angegeben, bei denen die Nullstelle auf gleiche Art und Weise bestimmt wurde. In der kleinen Abbildung ist am Beispiel der Probe CZC15 sowohl das normalisierte XANES-Spektrum (rot) als auch dessen Ableitung (grün) gezeigt.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -Träger

Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen wurden an der Cu K-, der Zr K- und der Ce L_3 -Kante durchgeführt. Deutliche Unterschiede zwischen den Proben wurden an der Cu K- und der Ce L_3 -Kante beobachtet. Von den untergrundkorrigierten XANES-Spektren der Cu K-Kante wurden mit WINXAS [72] im Bereich von 8,97 keV - 9,02 keV die 2. Ableitung berechnet (Splines, interpolation modus 10000) und in den erhaltenen Funktionen die Nullstellen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt. Ein Vergleich der ersten Nullstellen während des Absorptionsanstiegs zeigte, daß in den Proben CZC25 und CZC35 mit der CuO-Referenz vergleichbare Werte erhalten wurden. In den Proben CZC5 und CZC15 wurden die Nullstellen hingegen bei höheren Energien beobachtet. In Abbildung 19 sind neben den Nullstellen der Proben auch die von Referenzmaterialien gezeigt. Man kann daraus vermuten, daß in den Proben CZC5 und CZC15 mit geringem Kupfergehalt die Kupferionen in einem höheren Oxidationszustand vorliegen [89].

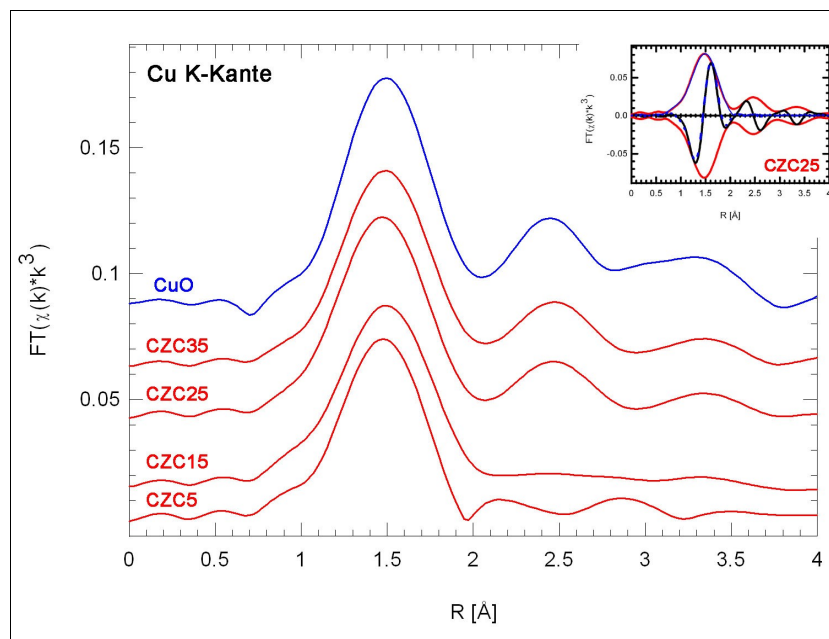


Abbildung 20: FT-XAS-Spektren der CZC-Proben und der CuO-Referenz, die an der Cu K-Kante aufgenommen wurden; als kleine Abbildung ist die Anpassung für die Probe CZC25 gezeigt

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

An der Cu K-Kante konnte bei allen vier Proben die erste Schale in der Fouriertransformierten der Funktion $\chi(k) \cdot k^3$ mit zwei Cu-O-Abständen angepaßt werden (Tab. 9, verwendeter Bereich für die Fouriertransformation: 2 - 10,65 Å⁻¹). In den Proben mit mehr als 5 mol% Kupfer wurden zusätzlich in der Fouriertransformierten bei höheren Abständen eine ähnliche Form wie die CuO-Referenz detektiert (Abb. 20).

*Tabelle 9: Ergebnisse der Anpassungen an der Cu K-Kante für die Präkursorproben; der Bereich zwischen 1,1 und 1,9 Å wurde mit den ersten beiden Cu-O-Pfaden aus der ICSD-Datei 16025 angepaßt, wobei die Änderung der beiden Abstände (ΔR) gleich gesetzt wurde, * E_0 wurde auf den Wert -1 festgelegt*

Probe	ΔR (Å)	Debye Temperatur (K)	E_0 (eV)*	R-Wert
CuO	-0,004	863	-1	2,4
CZC35	-0,005	662	-1	3,8
CZC25	-0,008	675	-1	4,7
CZC15	0,002	621	-1	2,7
CZC5	0,005	595	-1	8,7

Die XANES-Spektren der Ce L₃-Kante wurden mit Referenzen verglichen und zeigten, daß die Cer-Ionen in den Proben im wesentlichen mit einer Wertigkeit von +4 vorliegen [90]. Von den untergrundkorrigierten XANES-Spektren der Ce L₃-Kante wurde mit WINXAS [72] im Bereich von 5,7 keV - 5,75 keV die 2. Ableitung berechnet (Splines, interpolation modus 5000). An die dabei erhaltenen Funktionen wurden die 2. Ableitungen von vier Lorentzfunktionen angepaßt (vgl. Abb. 21). In Abbildung 22 wird gezeigt, daß durch die Analyse der dabei erhaltenen Werte für die Proben mit mehr als 5 mol% Cu ein Zusammenhang zwischen dem Zr/Ce-Verhältnis und dem ermittelten Abstand zwischen den Positionen der 3. und der 4. Lorentzfunktion (in Abb. 21 als „Merkmal“ C und D bezeichnet) beobachtet werden konnte. Je mehr Zirkonium enthalten war, desto kleiner war der Abstand zwischen den Funktionen, d.h. er verringerte sich von ~7,5 auf ~7,3 eV.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

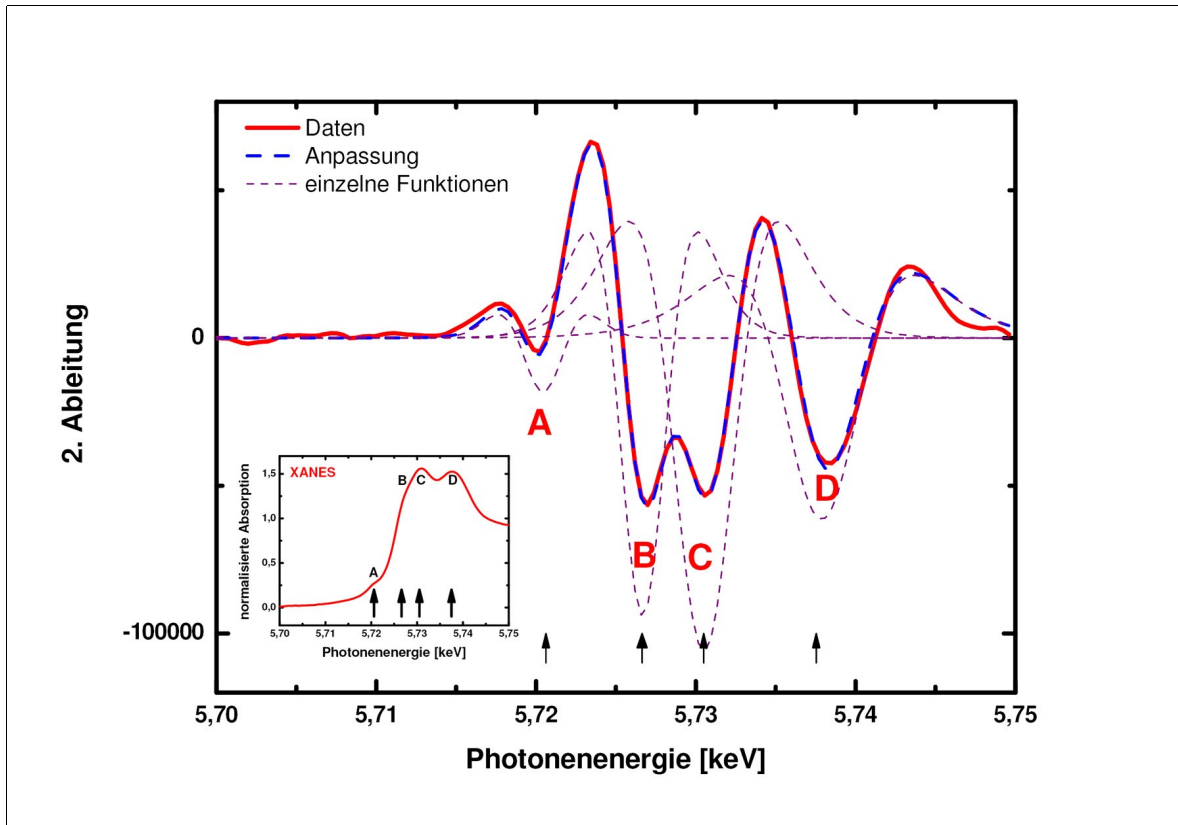


Abbildung 21: 2. Ableitung des normalisierten Ce L₃ XANES-Spektrums der Probe CZC25 zusammen mit den 4 angepaßten Lorentzfunktionen. Die kleine Abbildung zeigt das normalisierte XANES-Spektrum.

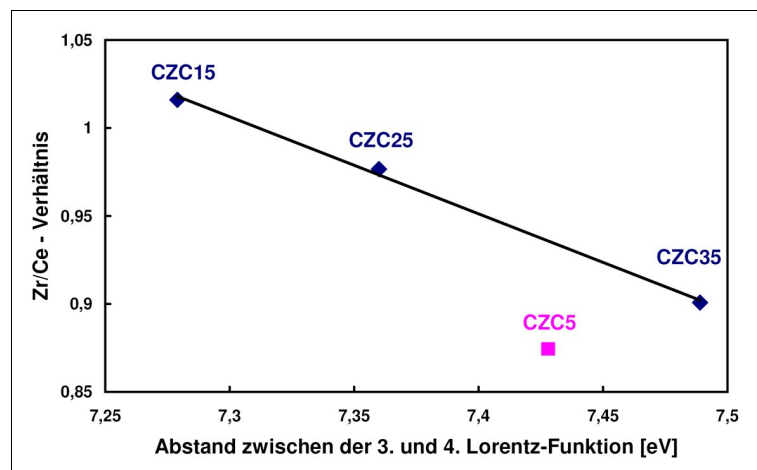


Abbildung 22: Graphische Darstellung der Fitergebnisse an den Ce L₃-XANES-Spektren; die Verhältnisse Zr/Ce sind aus den RFA-Daten berechnet (vgl. Tab. 8, Seite 53)

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

An der Ce L₃-Kante zeigen die Fouriertransformierten der Funktion $\chi(k) \cdot k^3$ der CZC-Proben besonders bei den größeren Abständen eine andere Form als in der CeO₂-Referenz (vgl. Abb. 23). Zur Anpassung der ersten Schale wurden 8 nächste Sauerstoffatome in einem Abstand angenommen, so wie sie in der Struktur von CeO₂ vorliegen (ICSD 28753). Dabei wurde für die Proben ein Abstand von 2,29 Å gefunden, für die CeO₂-Referenz hingegen ein Abstand von 2,31 Å.

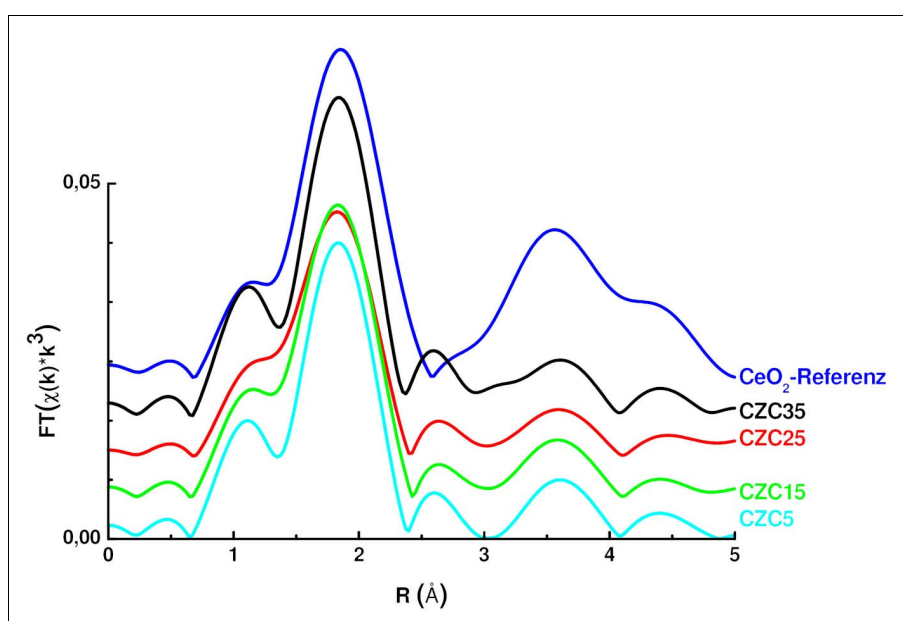


Abbildung 23: FT-XAS-Spektren der CZC-Proben sowie einer CeO₂-Referenz (Ce L₃-Kante)

Zwischen den XANES-Spektren an der Zr K-Kante wurden keine Unterschiede detektiert. Im oberen Teil der Abbildung 24 ist das XANES-Spektrum der Probe CZC25 gezeigt. Der Pfeil deutet auf das Vorkantenmerkmal, das durch den im Zirconium eigentlich verbotenen 1s → 4d-Übergang verursacht wird [47]. Dieser Übergang kann nur stattfinden, wenn eine Überlappung von d-Orbital des Absorberatoms Zirconium (4d) und p-Orbital des Ligandenatoms Sauerstoff (2p) auftritt. Diese Veränderung kann durch die umgebenden Sauerstoffatome induziert werden, besonders gut wenn sie in einer tetraedrischen Koordination vorliegen. So wurde von Li et al. [47] dieses Vorkantenmerkmal für die tetragonale ZrO₂-Phase beobachtet, in der das Zirconium von 2 Gruppen aus je 4 Sauerstoffatomen umgeben ist. In der ersten Ableitung des XANES-Spektrums ist dieses Merkmal,

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -Träger

das im unteren Teil der Abbildung 24 durch eine Schraffur gekennzeichnet ist, besser sichtbar. Desweiteren ist im zweiten Teil der XANES eine leichte Aufspaltung zu erkennen, die auf den Einbau von Cer in das Zirkoniumdioxidgitter hindeutet [91] (im oberen Teil der Abb. 24 ist der Bereich durch ein B gekennzeichnet).

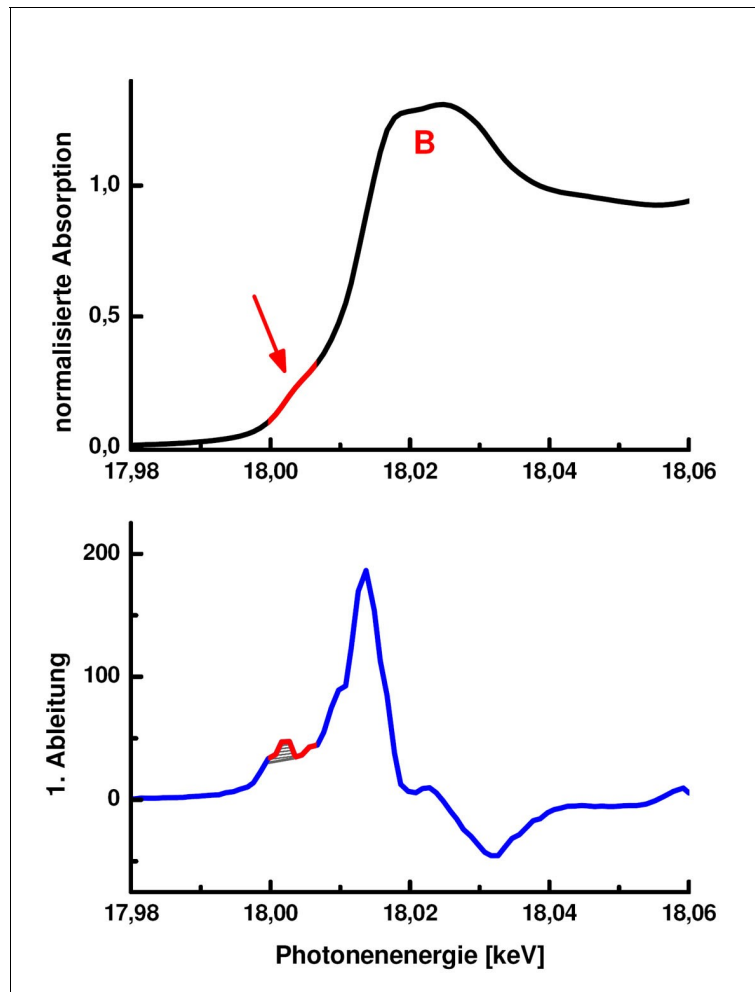


Abbildung 24: XANES der Zr K-Kante, am Beispiel der Probe CZC25 gezeigt

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

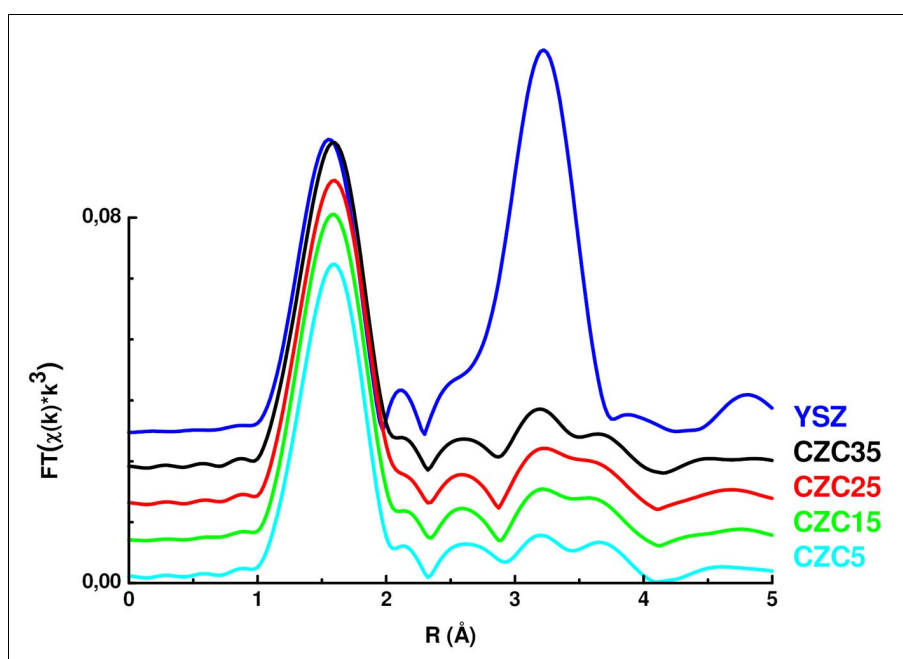


Abbildung 25: FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante, die Probe YSZ ist hier als tetragonale ZrO₂-Referenz gezeigt

An der Zr K-Kante zeigen die Fouriertransformierten der Funktion $\chi(k) \cdot k^3$ nur kleine Unterschiede bei größeren Abständen (Abb. 25). Im Vergleich zu einer tetragonalen ZrO₂-Referenz zeigte sich in den FT-XAS-Spektren der Proben bei größeren Abständen eine stark verringerte Amplitude. Die FT-XAS-Spektren aller Proben wurden im Bereich von 1 - 4,2 Å mit 5 Streupfaden angepaßt. Zwei Zr-O-Abstände wurden benutzt, um die intensive Schale in der radialen Verteilungsfunktion bei niedrigen Abständen zwischen 1 und 2 Å anzupassen. Für die Signale bei größeren Abständen wurde ein Zr-Zr-, ein Zr-Ce- und ein weiterer Zr-O-Abstand verwendet. Die Startwerte für die Anpassung wurden aus dem Artikel von Vlaic et al. [92] entnommen. Dort sind für eine Zusammensetzung von Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ die Strukturdaten zweier Phasen angegeben, denen entsprechend zwei verschiedene Gruppen von Startwerten für die Anpassungen verwendet wurden. In beiden Fällen wurden sowohl die Abstände als auch die Debye-Waller-Faktoren (σ^2) angepaßt (Ergebnisse in Tab. 10). In der t'-Phase wurde entsprechend [92] der erste Abstand mit einer Koordinationszahl von 3 angepaßt, in der t''-Phase wurde hingegen die Koordinationszahl auf 4 festgelegt. Dadurch verschoben sich die Abstände der ersten beiden Streupfade zu leicht höheren

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Werten und der Debye-Waller-Faktor dieser Abstände wurde deutlich größer. Der R-Wert der Anpassung wurde durch die Erhöhung der Koordinationszahl von 3 auf 4 bei allen Proben verkleinert. Aus den FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante konnten zwischen den Proben keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Innerhalb des Fehlerbereichs konnten Korrelationen zu Meßwerten anderer Methoden erkannt werden. So wurde z.B. mit steigendem Zr/Ce-Gehalt für alle Proben ein kürzerer Zr-Ce-Abstand beobachtet.

Tabelle 10: Ergebnisse der Anpassung der FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante; CN ist die Koordinationszahl; * Werte wurden nicht angepaßt; ^a σ^2 der ersten beiden Zr-O-Abstände wurde gleichgesetzt

Probe	Streupfad	CN*	σ^2 (10^{-3} \AA^2)	R (Å)	E ₀ (eV)*	R-Wert
CZC5 (t'-Phase)	Zr-O ₍₁₎	3	1,3 ± 0,6 ^a	2,090 ± 0,003	6,9	9,7
	Zr-O ₍₂₎	2	1,3 ± 0,6 ^a	2,220 ± 0,008	6,9	
	Zr-Zr	6	18 ± 3	3,65 ± 0,02	6,9	
	Zr-Ce	6	13 ± 1	3,71 ± 0,01	6,9	
	Zr-O ₍₃₎	24	24 ± 5	4,20 ± 0,02	6,9	
CZC5 (t''-Phase)	Zr-O ₍₁₎	4	3,6 ± 0,4 ^a	2,102 ± 0,003	7,0	9,2
	Zr-O ₍₂₎	2	3,6 ± 0,4 ^a	2,233 ± 0,009	7,0	
	Zr-Zr	6	18 ± 2	3,65 ± 0,02	7,0	
	Zr-Ce	6	12,8 ± 0,9	3,71 ± 0,01	7,0	
	Zr-O ₍₃₎	24	24 ± 5	4,20 ± 0,02	7,0	
CZC15 (t'-Phase)	Zr-O ₍₁₎	3	1,0 ± 0,8 ^a	2,091 ± 0,003	6,9	11,3
	Zr-O ₍₂₎	2	1,0 ± 0,8 ^a	2,219 ± 0,009	6,9	
	Zr-Zr	6	25 ± 14	3,64 ± 0,04	6,9	
	Zr-Ce	6	13 ± 1	3,70 ± 0,02	6,9	
	Zr-O ₍₃₎	24	22 ± 5	4,19 ± 0,03	6,9	
CZC15 (t''-Phase)	Zr-O ₍₁₎	4	3,4 ± 0,7 ^a	2,103 ± 0,003	7,0	9,9
	Zr-O ₍₂₎	2	3,4 ± 0,7 ^a	2,229 ± 0,010	7,0	
	Zr-Zr	6	24 ± 9	3,64 ± 0,04	7,0	
	Zr-Ce	6	12,9 ± 0,9	3,70 ± 0,01	7,0	
	Zr-O ₍₃₎	24	22 ± 5	4,20 ± 0,02	7,0	
CZC25 (t'-Phase)	Zr-O ₍₁₎	3	1,2 ± 0,9 ^a	2,093 ± 0,003	6,9	10,9
	Zr-O ₍₂₎	2	1,2 ± 0,9 ^a	2,218 ± 0,009	6,9	
	Zr-Zr	6	28 ± 6	3,63 ± 0,10	6,9	
	Zr-Ce	6	13 ± 1	3,70 ± 0,02	6,9	
	Zr-O ₍₃₎	24	23 ± 8	4,20 ± 0,03	6,9	
CZC25 (t''-Phase)	Zr-O ₍₁₎	4	3,7 ± 0,9 ^a	2,105 ± 0,003	7,0	9,8
	Zr-O ₍₂₎	2	3,7 ± 0,9 ^a	2,226 ± 0,013	7,0	
	Zr-Zr	6	27 ± 29	3,63 ± 0,06	7,0	
	Zr-Ce	6	13,1 ± 0,9	3,70 ± 0,01	7,0	
	Zr-O ₍₃₎	24	23 ± 6	4,20 ± 0,02	7,0	

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Probe	Streupfad	CN*	σ^2 (10 ⁻³ Å ²)	R (Å)	E ₀ (eV)*	R-Wert
CZC35 (t'-Phase)	Zr-O ₍₁₎	3	0,9 ± 0,6 ^a	2,090 ± 0,003	6,9	10,2
	Zr-O ₍₂₎	2	0,9 ± 0,6 ^a	2,221 ± 0,007	6,9	
	Zr-Zr	6	20 ± 5	3,62 ± 0,02	6,9	
	Zr-Ce	6	13 ± 1	3,71 ± 0,01	6,9	
	Zr-O ₍₃₎	24	23 ± 6	4,20 ± 0,02	6,9	
CZC35 (t''-Phase)	Zr-O ₍₁₎	4	3,2 ± 0,4 ^a	2,102 ± 0,003	7,0	9,2
	Zr-O ₍₂₎	2	3,2 ± 0,4 ^a	2,234 ± 0,008	7,0	
	Zr-Zr	6	20 ± 4	3,62 ± 0,02	7,0	
	Zr-Ce	6	13,0 ± 0,9	3,71 ± 0,01	7,0	
	Zr-O ₍₃₎	24	23 ± 5	4,20 ± 0,02	7,0	

4.1.2 Veränderungen während der Reduktion in wasserstoffhaltigem Inertgas

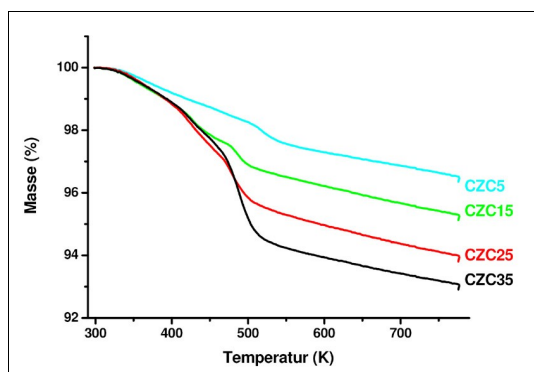


Abbildung 26: TG-Signal während der Reduktion der CZC-Proben

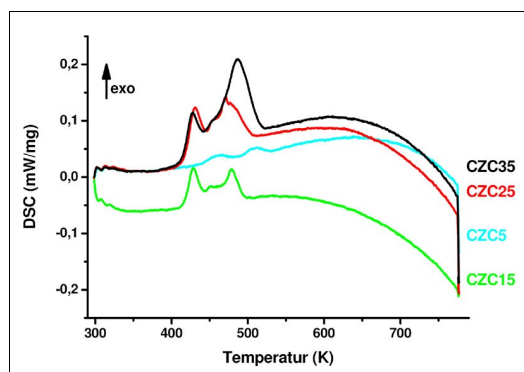


Abbildung 27: DSC-Signal während der Reduktion der CZC-Proben

Mit einem simultanen TG-DSC-Experiment mit einer Heizrate von 6 K/min wurde die Reduktion der CZC-Proben bis zu einer Temperatur von 773 K untersucht. Das TG-Signal zeigt eine Dreiteilung (Abb. 26): zunächst wird eine langsame Abnahme der Masse beobachtet, gefolgt von einem steileren Abfall und einer stetig anhaltenden ebenfalls langsamen Abnahme. Die in den einzelnen Abschnitten beobachteten Masseverluste sind in Tabelle 11 aufgeführt. Der Masseverlust bis zum Ende des zweiten Abschnittes korrelierte zum Kupfergehalt (Tab. 8, Seite 53), d.h. bei höherem Kupfergehalt verlor die Probe mehr Masse. Im dritten Abschnitt wurde hingegen eine Korrelation zum Trägermaterial des Katalysators gefunden. Da der 3. Abschnitt bei unterschiedlichen Temperaturen begann, wurde für den

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Vergleich zwischen den Proben der Masseverlust zwischen zwei definierten Temperaturen (573 und 748 K) ermittelt. In Abbildung 28 ist gezeigt, daß in diesem Temperaturbereich ein größerer Masseverlust auftrat, wenn das Verhältnis von Cer (RFA-Ergebnis) zur BET-Oberfläche kleiner wurde. Ein höherer H₂-Verbrauch bei der Reduktion – der hier einem größeren Masseverlust entspricht – wurde von Perrichon et al. [93] für CeO₂ mit größerer Oberfläche (BET) beobachtet, und diese Beziehung wurde bei bekannter BET-Oberfläche zur Abschätzung der CeO₂-Oberfläche in komplexen Systemen mit CeO₂ vorgeschlagen. Aus der hier beobachteten Korrelation kann daher durchaus der Schluß gezogen werden, daß in den vorliegenden Proben der Ce-Anteil an der Oberfläche dem Anteil des Cers im Volumen entspricht (Abb. 28).

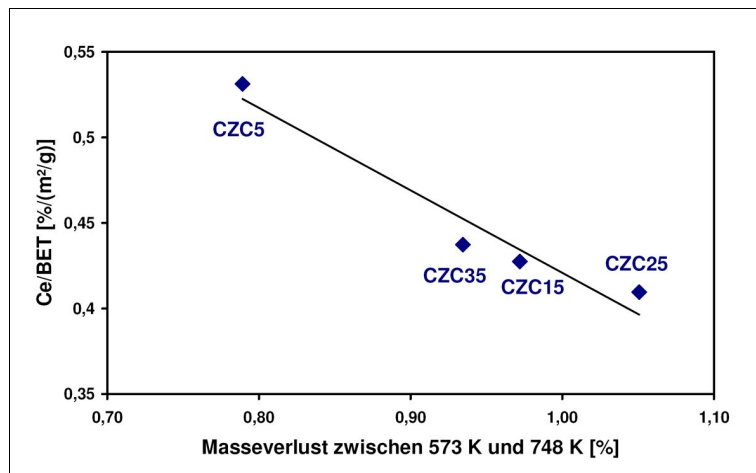


Abbildung 28: Korrelation zwischen dem Masseverlust zwischen 573 K und 748 K sowie dem Ce/BET-Verhältnis

Das DSC-Signal (Abb. 27) der Experimente zeigt für alle Proben exotherme Peaks, die die Reduktion des CuO zu Cu widerspiegeln [12]. Sowohl der Beginn der ersten Umwandlung als auch das Ende der letzten Umwandlung wurden jeweils durch den Schnittpunkt der beiden Anstiegsgeraden (vor und nach der Änderung) bestimmt und sind in Tabelle 12 aufgelistet. Ein Zusammenhang zwischen der Dauer der Reduktion und dem Kupfergehalt wurde für die Proben mit mehr als 5 mol% Cu gefunden (Abb. 27). Die Reduktion der Probe CZC5 begann sowohl im TG/DSC-Experiment als auch im XAS-Experiment erst bei höheren Temperaturen.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Tabelle 11: Masseverluste während der unterschiedlichen Reaktionsschritte, ermittelt mit dem Programm Proteus - Thermal Analysis der Firma Netzsch

Probe	Masseverlust			Restmasse
	1. Abschnitt	2. Abschnitt	3. Abschnitt	
CZC5	-1,90 %	-0,45 %	-1,12 %	96,52 %
CZC15	-2,20 %	-0,96 %	-1,51 %	95,30 %
CZC25	-2,05 %	-2,27 %	-1,66 %	94,00 %
CZC35	-2,68 %	-2,51 %	-1,70 %	93,08 %

Tabelle 12: Beginn und Ende der Reduktionsschritte in den TG/DSC-Experimenten

Probe	Beginn	Ende	„Dauer“
CZC5	439 K	550 K	111 K
CZC15	416 K	494 K	78 K
CZC25	414 K	507 K	93 K
CZC35	412 K	517 K	105 K

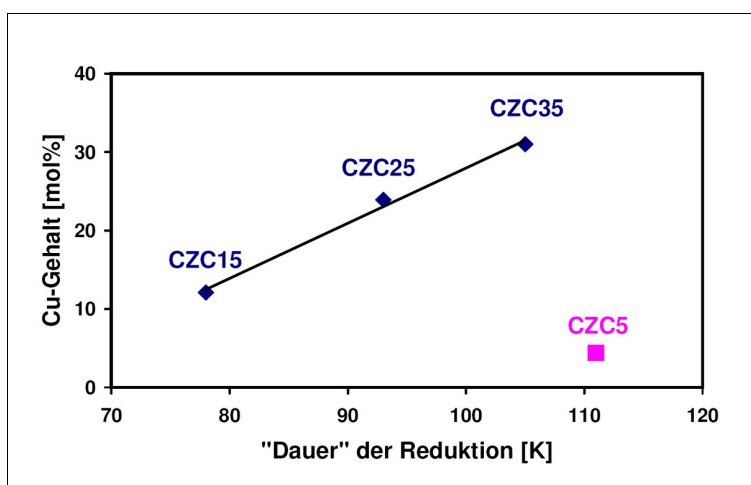


Abbildung 29: Korrelation der Dauer der Reduktion zum Cu-Gehalt

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -Träger

Die Reduktion wurde ebenfalls im XAS-Aufbau untersucht, allerdings nur bis zu einer Temperatur von 523 K. In den XANES-Spektren der Cu K-Kante konnte die Änderung der Oxidationsstufe des Kupfers durch die Reduktion beobachtet werden. Wie bei den ex-situ Untersuchungen unter Kapitel 4.1.1, Seite 55, wurde auch hier der Bereich von 8,97 bis 9,02 keV betrachtet. Die Nullstelle in der zweiten Ableitung dieses Datenbereiches verschob sich nicht kontinuierlich. Zur Beschreibung der Oxidationszahl wurde hier eine atan-Funktion an das untergrundkorrigierte XANES-Spektrum angepaßt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 gezeigt. Man erkennt, daß die Probe CZC5 nicht nur später sondern auch schneller reduziert wurde als die anderen Proben. Für die Proben mit mehr als 5 mol% Cu gilt: je höher der Kupfergehalt, desto langsamer lief die Reduktion ab bzw. desto länger dauerte es, bis die Reduktion abgeschlossen war. Die Zahl der benötigten Phasen zur Beschreibung aller XANES-Spektren wurde durch die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse (PCA von engl.: Principal Component Analysis) ermittelt [94]. In allen Proben wurden drei Komponenten benötigt, um die Spektren während der Reduktion rekonstruieren zu können.

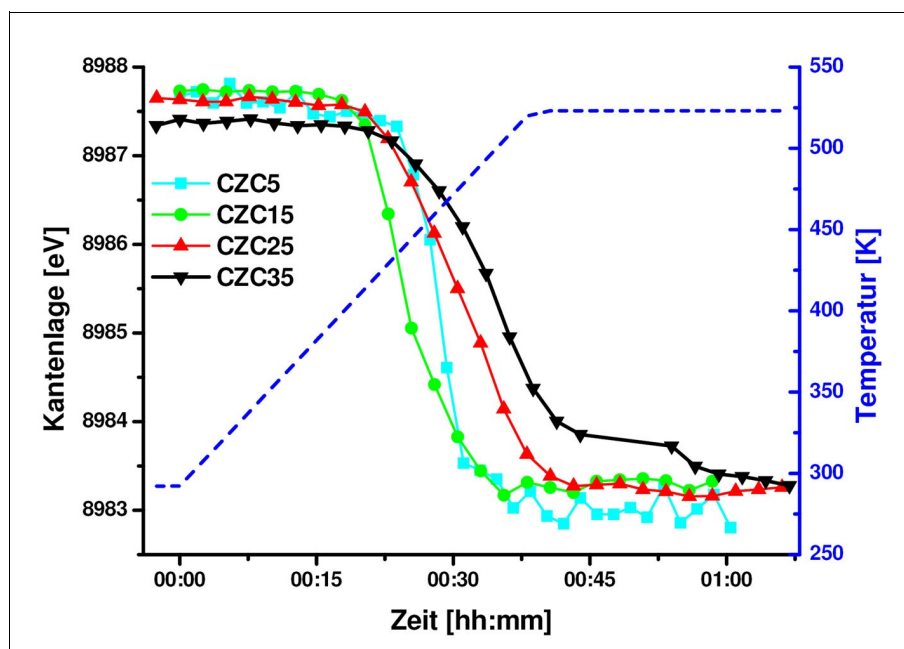


Abbildung 30: Veränderung der Kantenlage an der Cu K-Kante während der Reduktion in H_2/He

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Von den reduzierten Proben wurde nach dem Abkühlen noch in reduzierender Atmosphäre ein EXAFS-Spektrum aufgezeichnet. Die daraus erhaltenen FT-XAS-Spektren für die unterschiedlichen Proben sind in Abbildung 31 zusammen mit dem Spektrum einer Kupferfolie gezeigt. Der hier verwendete Bereich für die Fouriertransformation war 2,05 - 10,65 Å⁻¹. Die Proben CZC15 bis CZC35 zeigten ein mit der Kupferfolie vergleichbares Spektrum. Bei der Probe CZC5 wurde hingegen bei ca. 3,6 Å eine verringerte Intensität beobachtet, die in einer Anpassung im Wesentlichen durch eine reduzierte Koordinationszahl im 3. Cu-Cu-Abstand erreicht werden konnte. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Anpassung des Bereiches von 1,5 bis 5,7 Å aufgeführt, der durch Cu-Cu-Abstände als auch durch die Mehrfachstreupfade angepaßt wurde.

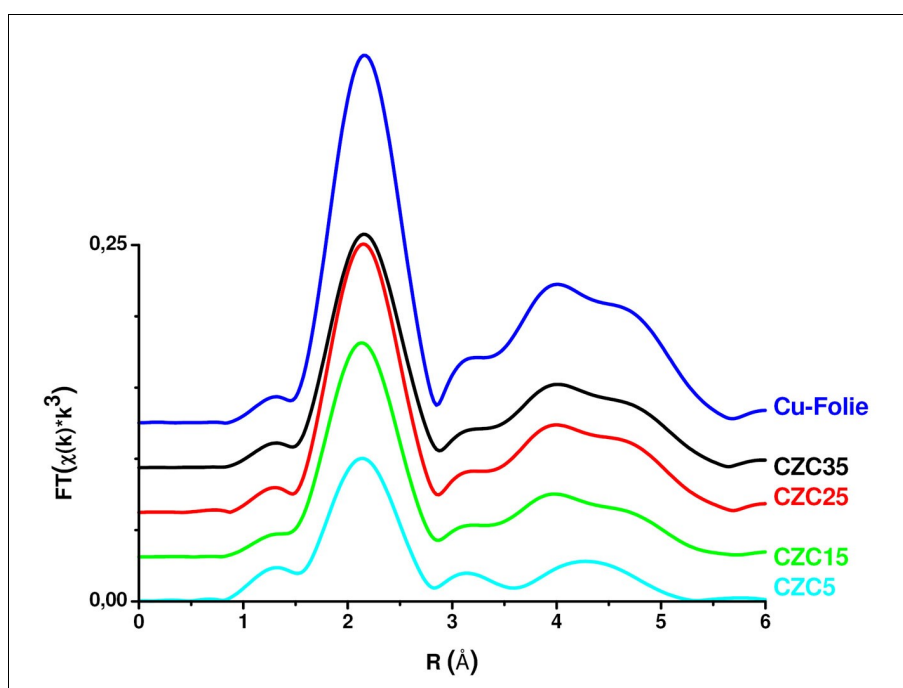


Abbildung 31: FT-XAS-Spektren der reduzierten CZC-Proben sowie der Cu-Folie, aufgenommen an der Cu K-Kante

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Tabelle 13: Ergebnisse der Anpassungen an der Cu K-Kante für die reduzierten Proben bei Raumtemperatur; der Bereich zwischen 1,5 und 5,7 Å wurde mit den Pfaden angepaßt, die aus der ICSD-Datei 53247 mit FEFF7 berechnet wurden (siehe Tab. 2 und 3, Seite 14); CN ist die Koordinationszahl; * Werte wurden nicht angepaßt; Werte in der Anpassung ^a gleichgesetzt oder ^b korreliert

Probe	S ₀ ² *	Pfad	CN	Abstand (Å)	σ ² (10 ⁻³ Å ²)	E ₀ (eV)*	R-Wert
CZC5	0,7	Cu-Cu	9,9 ± 0,4 ^a	2,530 ± 0,001	12,9 ± 0,4	-8	4,0
		Cu-Cu	1,2 ± 0,4	3,550 ± 0,005	4 ± 2	-8	
		MS(3)	31 ^b	3,80 ^b	13 ^b	-8	
		MS(3)	1 ^b	4,30 ^b	8 ^b	-8	
		Cu-Cu	4,1 ± 0,9	4,488 ± 0,004	6 ± 1	-8	
		MS(3)	31 ^b	4,72 ^b	13 ^b	-8	
		MS(3)	0 ^b	4,82 ^b	9 ^b	-8	
		Cu-Cu	9,9 ± 0,4 ^a	5,11 ± 0,01	33 ± 3	-8	
		MS(3)	8 ^b	5,11 ^b	13 ^b	-8	
		MS(3)	15 ^b	5,11 ^b	23 ^b	-8	
MS(4)	6 ^b	5,11 ^b	19 ^b	-8			
CZC15	0,7	Cu-Cu	12 ± 0,8 ^a	2,534 ± 0,001	10,89 ± 0,08	-8	3,1
		Cu-Cu	5 ± 2	3,616 ± 0,008	16 ± 1	-8	
		MS(3)	48 ^b	3,80 ^b	11 ^b	-8	
		MS(3)	44 ^b	4,35 ^b	13 ^b	-8	
		Cu-Cu	24 ± 5	4,424 ± 0,007	17,6 ± 0,5	-8	
		MS(3)	48 ^b	4,73 ^b	11 ^b	-8	
		MS(3)	96 ^b	4,76 ^b	14 ^b	-8	
		Cu-Cu	12 ± 0,8 ^a	5,129 ± 0,004	27 ± 1	-8	
		MS(3)	12 ^b	5,13 ^b	11 ^b	-8	
		MS(3)	24 ^b	5,13 ^b	19 ^b	-8	
MS(4)	12 ^b	5,13 ^b	16 ^b	-8			

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Probe	S ₀ ² *	Pfad	CN	Abstand (Å)	σ ² (10 ⁻³ Å ²)	E ₀ (eV)*	R-Wert
CZC25	0,7	Cu-Cu	12 ± 0,9 ^a	2,5385 ± 0,0009	8,84 ± 0,06	-8	2,8
		Cu-Cu	4 ± 1	3,602 ± 0,008	12 ± 3	-8	
		MS(3)	48 ^b	3,81 ^b	9 ^b	-8	
		MS(3)	34 ^b	4,34 ^b	10 ^b	-8	
		Cu-Cu	22 ± 4	4,432 ± 0,005	13,1 ± 0,7	-8	
		MS(3)	48 ^b	4,74 ^b	9 ^b	-8	
		MS(3)	86 ^b	4,77 ^b	11 ^b	-8	
		Cu-Cu	12 ± 0,9 ^a	5,133 ± 0,003	18,5 ± 0,8	-8	
		MS(3)	12 ^b	5,13 ^b	9 ^b	-8	
		MS(3)	24 ^b	5,13 ^b	14 ^b	-8	
		MS(4)	12 ^b	5,13 ^b	12 ^b	-8	
CZC35	0,7	Cu-Cu	12 ± 0,7 ^a	2,5431 ± 0,0009	10,17 ± 0,03	-8	3,2
		Cu-Cu	4 ± 1	3,607 ± 0,006	11 ± 4	-8	
		MS(3)	48 ^b	3,81 ^b	10 ^b	-8	
		MS(3)	29 ^b	4,35 ^b	11 ^b	-8	
		Cu-Cu	20 ± 1	4,432 ± 0,006	12,5 ±	-8	
		MS(3)	48 ^b	4,75 ^b	10 ^b	-8	
		MS(3)	78 ^b	4,77 ^b	11 ^b	-8	
		Cu-Cu	12 ± 0,7 ^a	5,134 ± 0,003	19,3 ± 0,8	-8	
		MS(3)	12 ^b	5,13 ^b	10 ^b	-8	
		MS(3)	24 ^b	5,13 ^b	15 ^b	-8	
		MS(4)	12 ^b	5,13 ^b	13 ^b	-8	

4.1.3 Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurde die Struktur von Cu-Katalysatoren mit einem Ce-Zr-Oxid-Trägermaterial untersucht. Die Katalyseuntersuchungen dieser Katalysatoren wurden bereits in dem Artikel von Agnes Mastalir et al. [13] veröffentlicht. Neben den ex situ-Untersuchungen mit Röntgenbeugung und Röntgenabsorption wurden die Proben nun auch unter in situ-Bedingungen untersucht.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

4.1.3.1 Die Struktur des Trägermaterials

Die Röntgendiffraktogramme zeigten, daß die Partikel im Präkursor nicht amorph sind. Durch die sehr kleinen Kristallite werden breite, sich dadurch stärker überlagernde Peaks hervorgerufen [76]. Eine Aufklärung der vorliegenden Struktur / Strukturen war aus diesen Daten nicht möglich. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie gibt Informationen über die Nachbaratome (bis ~6 Å) der angeregten Atome. Daher wurden Röntgenabsorptionsexperimente an der Ce L₃- (5,724 keV) und der Zr K-Kante (17,998 keV) durchgeführt, um aufzuzeigen, ob sich als Träger für das Kupfer getrennt CeO₂- und ZrO₂-Phasen bilden – oder eine Mischkristallphase. Die Fouriertransformierten der Funktion $\chi(k) \cdot k^3$ zeigten, daß weder an der Zr K-Kante noch an der Ce L₃-Kante die für tetragonales Zirconiumdioxid oder kubisches Cerdioxid typischen radialen Verteilungsfunktionen beobachtet wurden. Somit kann man von einer Mischkristallphase in diesen Proben ausgehen [91]. Da die Daten der Ce L₃-Kante durch die Ce L₂-Kante auf einen Bereich von 2,2 - 9 Å⁻¹ beschränkt sind, ließen sie eine Anpassung der größeren Abstände nicht zu [95]. Die Anpassung der ersten Schale zeigte in den Proben einen verkürzten Ce-O-Abstand gegenüber der CeO₂-Referenz. Eine solche Verkürzung ist zu erwarten, wenn durch den Einbau von kleineren Kationen die Elementarzelle der Phase verkleinert wird [96], [97]. Der Datenbereich der Zr K-Kante ist hingegen deutlich größer (2,05 - 13,05 Å⁻¹), so daß hier auch größere Abstände angepaßt werden konnten. Ausgehend von der tetragonalen Struktur der (Ce,Zr)O₂-Phase, die in der ICSD-Datei 152473 beschrieben ist, und den Fitergebnissen in dem Artikel von Vlaic et al. [92] konnten die FT-XAS-Spektren bis zu einem Abstand von 4,2 Å angepaßt werden. Sowohl die FT-XAS-Anpassungen der Zr K- als auch jene der Ce L₃-Kante zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben. Somit kann aus Sicht der EXAFS-Daten von einer gleichen Mischkristallphase des Trägermaterials in allen 4 Proben ausgegangen werden.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

In der Literatur sind für den Bereich der Zr/Ce-Zusammensetzung von ~1:1 tetragonale Strukturen beobachtet worden [53], [57], [92]. Die Fernordnung in diesen Phasen wurde mittels Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung untersucht [53]. Lamas et al. beobachteten dabei die t'-Phase als einzige Phase bei dieser Zusammensetzung. Die Nahordnung in (Ce,Zr)O₂ wurde von Vlaic et al. [92] untersucht. Durch Röntgenbeugungs- und Ramanexperimente konnten sie für die Zusammensetzung von Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ sowohl t'- als auch t''-Phase identifizieren. An den einphasigen Proben wurde die Nahordnung um die Metallatome mittels EXAFS untersucht. Dabei stellten sie fest, daß sich die Zahl und Anordnung der benachbarten Sauerstoffatome um das Zirconiumatom stark mit der Zusammensetzung änderte und bei 50 % CeO₂ ein Minimum erreichte. Die Zahl der dem Ceratom benachbarten Sauerstoffatome änderte sich hingegen nicht, es wurden stets 8 Nachbarn bestimmt. Entsprechend diesen Ergebnissen konnten in den hier untersuchten Proben sowohl mit der t'-Phase als auch mit der t''-Phase Anpassungen durchgeführt werden. Die besseren R-Werte wurden für alle Proben in der Anpassung der Zr K-EXAFS mit der t''-Phase erzielt (siehe Tabelle 10, Seite 61): die Koordination mit 4 + 2 nächsten Sauerstoffatomen beschreibt in diesen Anpassungen die Umgebung der Zirconiumatome besser als die Koordination durch 3 + 2 Sauerstoffatome. Die ermittelten Werte für die drei weiteren Entfernungen (Tab. 10, Seite 61) zeigten keine Unterschiede zwischen den Proben.

Die Form der Zr-XANES-Spektren ist durch den 1s -> 4d-Übergang geprägt (vgl. Abb. 24, Seite 59). Dieser wird durch die verstärkte Überlappung von d- und p-Orbital ermöglicht, die durch eine tetragonale Koordination des Zirconiums mit Sauerstoffatomen verursacht wird [58]. Da dieses Merkmal genauso wie in der tetragonalen Referenz ausgebildet ist (siehe Abb. 24, Seite 59), kann die zunächst ermittelte 4 + 2 Koordination bezüglich der ersten beiden Schalen auch angezweifelt werden. In dem Artikel von Lemaux et al. [98] wurde bereits die im Artikel von Vlaic et al. [92] bestimmte Koordination in den ersten beiden Abständen revidiert, und es wurde erfolgreich der Ansatz des 3. Kumulanten für den zweiten Zr-O-Abstand angewandt. Dieser Ansatz wurde nun in einer weiteren

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Anpassung verwendet, bei der weiter verbesserte R-Werte erreicht wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgelistet. Die Abstände der ersten beiden Zr-O-Abstände sowie die mittlere quadratische Verschiebung σ^2 vergrößerten sich durch den veränderten Ansatz der Anpassung, allerdings wurden dadurch auch die bestimmten Fehler größer. Die ermittelten Werte für die drei weiteren Entfernungen unterscheiden sich nicht von den aus den anderen Anpassungen bestimmten Werten (Tabelle 10, Seite 61). Im Vergleich zu den im Artikel von Vlaic et al. veröffentlichten Debye-Waller-Faktoren wurden hier recht hohe Werte beobachtet. Dies kann durch die Ausbildung von Ce- und Zr-reichen Domänen begründet werden [92], [99], [100]. Insgesamt wurden auch bei dieser Anpassung keine signifikanten Unterschiede im Trägermaterial der vier Proben beobachtet.

Tabelle 14: Ergebnisse der Anpassung der FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante mit dem Ansatz des 3. Kumulanten für den zweiten Zr-O-Abstand; * Werte wurden nicht angepaßt; ^a Werte wurden gleich gehalten; CN ist die Koordinationszahl

Probe	Streupfad	CN*	σ^2 (10^{-3} \AA^2)	R (Å)	3. Kumulant (10^{-3} \AA^3)	E ₀ (eV)	R-Wert
CZC5	Zr-O ₍₁₎	4	9 ± 2	2,132 ± 0,014	0*	-2 ^a	6,3
	Zr-O ₍₂₎	4	10 ± 2	2,28 ± 0,03	2,2 ± 0,7	-2 ^a	
	Zr-Zr	6	18 ± 2	3,65 ± 0,02	0*	7*	
	Zr-Ce	6	12,9 ± 0,8	3,713 ± 0,010	0*	7*	
	Zr-O ₍₃₎	24	23 ± 4	4,20 ± 0,01	0*	7*	
CZC15	Zr-O ₍₁₎	4	9 ± 2	2,146 ± 0,008	0*	-2 ^a	6,2
	Zr-O ₍₂₎	4	10 ± 1	2,28 ± 0,04	2,5 ± 0,6	-2 ^a	
	Zr-Zr	6	25 ± 7	3,64 ± 0,03	0*	7*	
	Zr-Ce	6	12,9 ± 0,7	3,703 ± 0,010	0*	7*	
	Zr-O ₍₃₎	24	22 ± 3	4,19 ± 0,01	0*	7*	
CZC25	Zr-O ₍₁₎	4	10 ± 4	2,149 ± 0,008	0*	-1 ^a	5,8
	Zr-O ₍₂₎	4	9 ± 1	2,26 ± 0,08	2,2 ± 0,6	-1 ^a	
	Zr-Zr	6	29 ± 25	3,64 ± 0,04	0*	7*	
	Zr-Ce	6	13,1 ± 0,7	3,703 ± 0,009	0*	7*	
	Zr-O ₍₃₎	24	22 ± 4	4,20 ± 0,01	0*	7*	
CZC35	Zr-O ₍₁₎	4	10 ± 5	2,131 ± 0,011	0*	-3 ^a	6,1
	Zr-O ₍₂₎	4	9 ± 1	2,26 ± 0,12	2,0 ± 0,5	-3 ^a	
	Zr-Zr	6	20 ± 4	3,62 ± 0,02	0*	7*	
	Zr-Ce	6	13,1 ± 0,7	3,710 ± 0,009	0*	7*	
	Zr-O ₍₃₎	24	23 ± 3	4,20 ± 0,01	0*	7*	

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Die Anpassung der FT-XAS-Spektren der Ce L₃-Kante zeigte, wie bereits bei Vlaic et al. [92] beschrieben, eine Koordinationszahl von 8 Sauerstoffatomen um das Ceratom. In den XANES-Daten der Ce L₃-Kante wurde ein Zusammenhang zwischen dem Zr/Ce-Verhältnis und dem Abstand zwischen der 3. und der 4. angepaßten Lorentzfunktion beobachtet (siehe Abb. 22, Seite 57). Unterschiede in diesem Abstand werden in der Literatur durch unterschiedliche Ce-O-Bindungslängen erklärt [101], [102], d.h. bei einem größeren Abstand zwischen den beiden Funktionen ist die Ce-O-Bindungslänge größer. Dementsprechend kann man in Abbildung 22 für die Proben CZC15 bis CZC35 mit abnehmendem Zr-Gehalt eine Vergrößerung der Ce-O-Bindungslänge erkennen. Da das Zr⁴⁺-Ion einen kleineren Durchmesser (0.84 Å [51]) als das Ce⁴⁺-Ion (0,97 Å [51]) hat, ist entsprechend der Vegardschen Regel [103] in einem (Zr,Ce)O₂-Mischkristall bei abnehmendem Zr-Gehalt auch die beobachtete Vergrößerung der Ce-O-Bindungslänge zu erwarten. Da sich in der XANES aber nicht nur Informationen zur Geometrie sondern auch zur elektronischen Struktur des untersuchten Cers widerspiegeln [95], kann der Unterschied der Probe CZC5 wie folgt erklärt werden. Befinden sich in der Nähe der Ceratome Cu-Ionen, so beeinflussen diese ebenfalls die elektronische Struktur des Cers. Aus den TG/DSC-Daten kann man schließen, daß in der Probe CZC5 die Cu-haltigen Teilchen stärker an den Träger gebunden sind, da die Reduktion deutlich später beginnt [104]. In den DSC-Signalen der anderen Proben ist ebenfalls ein Zwischenpeak zu beobachten (siehe Abb. 27, Seite 62), der auf solche stärker gebundenen Teilchen hinweist. Daher kann man annehmen, daß in den Proben CZC15 bis CZC35 – wie im Schema in der Abbildung 33 auf Seite 84 dargestellt – die jeweils maximal mögliche Menge Cu feinverteilt als Cu-haltige Spezies an die Oberfläche des Trägermaterials gebunden ist. Dadurch ist jeweils die stärkste mögliche Beeinflussung der elektronischen Struktur des Cers durch benachbartes Kupfer eingetreten und die Unterschiede zwischen diesen drei Proben können auf geometrische Unterschiede reduziert werden. Da in der Probe CZC5 weniger feinverteilt Cu vorliegt und somit die elektronische Struktur des Cers anders beeinflußt, kann die XANES-Information aus dieser Probe nicht einfach mit den

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Informationen aus den anderen Proben verglichen werden. In den Anpassungen der Zr K-EXAFS konnte innerhalb des ermittelten Fehlerbereiches der Trend eines abnehmenden Zr-Ce-Abstandes mit steigendem Zr-Gehalt beobachtet werden (vgl. Tab. 10, Seite 61), der im Vergleich zwischen allen vier untersuchten Proben zu einer Verkleinerung der Elementarzelle des (Ce,Zr)O₂ mit steigendem Zr-Gehalt korreliert.

In der bisherigen Diskussion konnte also gezeigt werden, daß das Trägermaterial in den hier untersuchten Proben in einer Mischkristallphase vorliegt, die eine tetragonale Struktur mit eng begrenzten Ce- bzw. Zr-reichen Domänen aufweist und in deren Ce-O-Abstand sich die chemische Zusammensetzung, d.h. das Verhältnis Zr/Ce, widerspiegelt.

4.1.3.2 Die Struktur der Cu-Phase

Das Kupfer in den Proben wird benötigt, um nach der Reduktion überhaupt einen aktiven Katalysator zu erhalten [13]. Die Struktur der Cu-haltigen Spezies in den Proben soll in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Kristallines Kupferoxid konnte nur in den Röntgendiffraktogrammen der Präkursorproben mit mehr als 15 mol% Kupfer detektiert werden. Einen Widerspruch gab es in den bisherigen Ergebnissen [13] zwischen dem Kupfergehalt, der mittels Röntgenfluoreszenz (RFA) bestimmt wurde, und dem Kupfergehalt, der aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelt wurde. Das Fehlen von Kupfer kann durch sehr kleine Kristallite erklärt werden, die mit der Röntgenbeugung nicht mehr erfaßt werden können, oder durch den Einbau von Kupfer in das Trägermaterial [105], [106], [107], [108], [109]. So wurde von Liu et al. [105] der Einbau von Cu in CeO₂ für niedrige Kupfergehalte beobachtet. In dem Artikel von Kasatkin et al. [106] wurde ein kleiner Partikel der untersuchten Probe als die Zr-haltige Verbindung CuZrO_{3-x} beschrieben. Huber et al. [108] beobachteten CuO-artige Cluster in einer Ceroxid-Zirconiumoxid-Matrix. Ein Hinweis auf den Einbau von Kupfer in das Trägermaterial könnten die beobachteten Kantenlagen der XANES-Spektren der Cu K-Kante sein, die in den Proben CZC5 und CZC15 eine erhöhte mittlere Oxidationsstufe zeigten [108], [109]. Einerseits wird durch

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

eine verringerte Anzahl an Koordinationsnachbarn des Cu in den FT-XAS-Spektren der Cu K-Kante bei größeren Abständen eine reduzierte Amplitude beobachtet (Abb. 20, Seite 55), die auf kleine Cu-Teilchen hindeutet. Gegen den andererseits diskutierbaren Einbau von Cu auf Metallpositionen im Kristallgitter des (Ce,Zr)O₂-Mischkristalls sprechen die Ergebnisse der Anpassung der ersten Schale in den FT-XAS-Spektren. Bei Wang et al. [109] wurde für eingebautes Cu in CeO₂ neben zwei Cu-O-Abstände mit ähnlichem Abstand wie in der CuO-Struktur ein weiterer Cu-O-Abstand bei ~2,3 Å beschrieben, wodurch sich bei der Anpassung der ersten Schale eine höhere Koordinationszahl von 5 - 6 ergab. Eine solche Erhöhung der Koordinationszahl konnte in den Daten zu den hier untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden. Als weiteres Indiz gegen den Einbau des Cu in den Träger ist anzuführen, daß der Masseverlust bis zum Ende des zweiten Abschnittes in den TG-Experimenten mit steigendem Cu-Gehalt linear zunahm. Da in den FT-XAS-Spektren der reduzierten Proben (Abb. 31, Seite 66) der Bereich von 1,5 bis 5,7 Å allein mit den Pfaden der Struktur des Kupfers angepaßt werden konnte, und keine weitere Pfade - z.B. von einer oxidischen Phase - benötigt wurden, kann man von einer kompletten Reduktion einer eigenständigen CuO-Phase ausgehen.

In der Literatur ist neben der Bildung einer neuen oxidischen Phase mit Zr und Cu [106] auch der Einbau von Cu auf Zr⁴⁺- und Zwischengitterpositionen im ZrO₂ beschrieben, der bei hohen Kupfergehalten über an der Oberfläche gebundene Cu-Ionen bis hin zu Cu-Clustern auf der Oberfläche führt [107]. Ebenso sind für CeO₂ sowohl die Bildung einer neuen Phase [109] als auch der Einbau von Cu auf Zwischengitterpositionen bis zu einer gewissen Sättigung beschrieben [110]. Wenn der Einbau von Cu in eine andere Phase der Probe unter Bildung einer neuen Verbindung erfolgt, würde man im Röntgendiffraktogramm weitere, neue Reflexe beobachten, und in den FT-XAS-Spektren der Cu K-Kante sollten größere Cu-O-Abstände beobachtet werden. Da beides in den durchgeführten Experimenten nicht beobachtet wurde, ist die Bildung einer neuen Mischkristallphase unwahrscheinlich. Auch in den FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

beobachtet (Tab. 14, Seite 71), so daß die Zirconiumatome alle in gleichartiger Umgebung vorliegen und ein Einbau von Cu nicht nachgewiesen werden konnte. Hingegen zeigen die FT-XAS-Spektren der Ce L₃-Kante in der Intensität der ersten Schale deutliche Unterschiede (Abb. 23, Seite 58). Intensitätsunterschiede in der ersten Schale eines Ce L₃-FT-XAS-Spektrums sind in einem Artikel von Nachimuthu et al. [111] für unterschiedlich große CeO₂-Teilchen beobachtet wurden. Da aufgrund der unterschiedlich großen BET-Oberflächen dies auch in den hier vorgestellten Proben einen Einfluß haben kann, und da aufgrund des eingeschränkten Datenbereiches keine Anpassung der größeren Abstände möglich war, konnten die Unterschiede in der Intensität hier nicht genauer quantifiziert werden.

In dem Artikel von Kundakovic und Flytzani-Stephanopoulos [104] wurde CuO (5 - 40 % Cu) auf stabilisierten ZrO₂- und CeO₂-Trägern abgeschieden, und durch TPR-Experimente charakterisiert. Aufgrund der im Vergleich zu den Cu-reicheren Proben verzögerten Reduktion bei 5 mol% Cu wurde bei diesen geringen Cu-Gehalten auf hochdisperse Cluster oder isolierte Cu-Ionen an der Trägeroxidoberfläche geschlossen, die stark mit dem Trägeroxid wechselwirken. Da eine solche verzögerte Reduktion auch in den hier vorgestellten Experimenten beobachtet wurde, wird auf eine solche, stark an das Trägeroxid gebundene, feinverteilte Cu-Spezies in der Probe CZC5 geschlossen. In den DSC-Daten zeigte sich für die Proben mit mehr als 5 mol% Cu der Reduktionsbeginn bei geringeren Temperaturen, allerdings setzte sich das Signal aus drei Peaks zusammen und nicht wie in der Literatur für die Reduktion von CuO zu Cu beschriebenen zwei Peaks [12], [112], [113]. Die drei Peaks werden wie folgt erklärt. Der 1. Peak zeigt die erste Reduktion von CuO zu Cu₂O, die in Abbildung 33 (Seite 84) für die Proben CZC15 bis CZC35 zwischen dem jeweils ersten und zweiten Zustand stattfindet. Der sich daran anschließende kleine Peak zeigt die Reduktion von dispersem, stärker an den Träger gebundenem CuO, wodurch eine gemeinsame Cu₂O-Phase entsteht. In Abbildung 33 findet dieser Reduktionsschritt zwischen dem zweiten und dem dritten Zustand statt. Im 3. Peak spiegelt sich die abschließende Reduktion des zuvor gebildeten Cu₂O zu Cu

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

wider, die in Abbildung 33 zwischen dem dritten und dem vierten Zustand liegt. In den XANES-Experimenten während der Reduktion konnten diese drei Peaks nicht beobachtet werden, da das unter dem 1. Peak und unter dem 2. Peak gebildete Cu₂O keine unterschiedlichen XANES-Spektren erzeugte, und für eine quantitative Auswertung der Änderungen die Zeitauflösung der XANES-Spektren deutlich verbessert werden müßte. Die beobachteten Reduktionsprofile spiegeln für die Proben CZC15 bis CZC35 also sowohl unterschiedliche Bindungen zum Träger als auch ein Zwischenprodukt bei der Reduktion wider. Bei den drei Proben, die eine weniger stark gebundene Cu-Spezies enthalten, wurde zudem sowohl in den TG/DSC- als auch den XAS-Experimenten eine zunehmende Gesamtdauer der Reduktion mit steigendem Cu-Gehalt beobachtet, so wie sie von Chary et al. [114] auch für Cu/ZrO₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen Cu-Gehalten beobachtet wurde.

Die Cu-haltige Spezies in den hier untersuchten Proben kann folglich als zwei verschiedene Spezies charakterisiert werden (vgl. Abb. 33, Seite 84): hochdisperses, stärker an den Träger gebundenes CuO, das in der Probe CZC5 als einzige Cu-haltige Spezies und in den anderen Proben als beteiligte Cu-haltige Spezies enthalten ist, und CuO mit geringerer Bindung an den Träger, das nur in den Proben mit mehr als 5 mol% Cu enthalten ist.

4.1.3.3 Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

In dem Artikel von Agnes Mastalir et al. [13] wurden die hier untersuchten Proben einer katalytischen Messung unterzogen. Dabei wurde beobachtet, daß sich für die Proben mit mehr als 5 mol% Cu der Umsatz nach einigen Tagen stabilisierte, und daß durch die Steigerung des Cu-Gehaltes von 5 mol% auf 15 mol% die CO-Bildung während der Reaktion deutlich unterdrückt wurde. Für die Analyse der Kinetik während der Messung wurde ein Reaktionsschema aus Methanoldampfreformierung, Methanolzersetzung und inverser Wassergas-Shift-Reaktion verwendet. Der Temperaturbereich zwischen 523 und 543 K stellte sich als der optimale Bereich für die Methanoldampfreformierung heraus, mit hohen Methanolumsätzen und niedrigen CO-Gehalten im Produkt. Für alle drei

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Reaktionen wurde mit steigendem Cu-Gehalt eine Verringerung der Aktivierungsenergie beobachtet. Es wurde vermutet, daß der Cu-Gehalt im Präkursor während der Präparation die Mikrostruktur der Cu-Teilchen und damit die für die Katalyse aktive Cu-Oberfläche beeinflusst, da keine lineare Korrelation zwischen der (aus der N₂O-Zersetzung) bestimmten Cu-Oberfläche und der beobachteten Aktivität gefunden werden konnte.

In den Ergebnissen der hier durchgeführten Untersuchungen wurde nach Korrelationen zu den Ergebnissen der Katalyseuntersuchungen gesucht. Die bestimmte mittlere quadratische Verschiebung σ^2 für den ersten Cu-Cu-Abstand in den reduzierten Proben (Tab. 13, Seite 67) war bei höherem Umsatz größer, was auf eine höhere Unordnung dieses Abstandes als Ursache für den höheren Umsatz hindeutet. In der Dissertation von Patrick Kurr [115] wurde ein Zusammenhang zwischen dem beobachteten Debye-Waller-Faktor σ^2 und der Cu-Partikelgröße beschrieben, wobei kleinere Kristallite einen größeren Debye-Waller-Faktor σ^2 zeigten. Überträgt man diese Beobachtung auf die hiesigen Ergebnisse, so bedeutet eine verringerte Cu-Partikelgröße einen erhöhten Umsatz, in guter Übereinstimmung mit der durch kleinere Partikel verbundenen Erhöhung der Cu-Oberfläche.

Ein solcher Zusammenhang zwischen Cu⁰-Oberfläche (m²/g_{Cu}, siehe Tab. 8, Seite 53) und dem Umsatz (Abb. 17, Seite 53) konnte allerdings in den bereits von Mastalir et al. publizierten Daten [13] nicht aufgezeigt werden. In dem Artikel von Tschöpe et al. [116] wurde gezeigt, daß die zuvor reduzierte Oberfläche des CeO₂ bereits bei Temperaturen von weniger als 333 K durch N₂O oxidiert wird. Demzufolge sollte in den bei Mastalir et al. [13] durchgeführten N₂O-Untersuchungen auch ein Teil des Trägermaterials re-oxidiert worden sein. Die Cu-Oberfläche wurde berechnet [117], indem man die im Experiment entstandene Stoffmenge Stickstoff pro Katalysatorprobenmasse n_{N_2} durch die maximal durch die N₂O-Zersetzung entstehbare Stoffmenge Stickstoff pro m² Cu-Oberfläche $n_{N_2}(max)$ dividiert:

$$S_{Cu}[m^2/g] = \frac{n_{N_2}[mol/g]}{n_{N_2}(max)[mol/m^2]} \quad (29)$$

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Wird aber nicht nur Cu oxidiert, so ist die beobachtete Stickstoffmenge durch zwei Vorgänge verursacht, und die Formel (29) muß zur Berechnung der gesamten reduzierten Oberfläche S_{red} wie folgt erweitert werden:

$$S_{red}[m^2/g] = \frac{n_{N_2,Cu}[mol/g]}{n_{N_2,Cu}(max)[mol/m^2]} + \frac{n_{N_2,Ce}[mol/g]}{n_{N_2,Ce}(max)[mol/m^2]} \quad (30)$$

wobei der Index Cu bzw. Ce angibt, ob der Cu- oder der Ce-haltige Teil der Probe reduziert wurde. Da $n_{N_2,Ce}(max)$ nicht bekannt ist, wurde mit zwei Annahmen gerechnet, um die wirkliche Cu⁰-Oberfläche abzuschätzen: 1) das Verhältnis Cu/Ce ist im Kristall genauso groß wie an der Oberfläche, und 2) die Oberflächenatome Ce⁴⁺ wurden bei der Reduktion des Katalysators vollständig zu Ce³⁺ reduziert [93] und zu ihrer Reoxidation werden je Mol Ce³⁺ 0,5 Mol N₂O verbraucht (ebenso werden pro Mol Cu⁰ 0,5 Mol N₂O verbraucht). So wurde aus

den RFA-Ergebnissen das Verhältnis $\frac{Cu}{Ce+Cu}$ berechnet, und dieser Anteil der beobachteten Stickstoffmenge zur Berechnung der Cu⁰-Oberfläche des Katalysators nach Gleichung (29) benutzt. Die auf die Masse des Kupfers bezogene Cu⁰-Oberfläche (m²/g_{Cu}) wurde nun mit Hilfe der bekannten chemischen Zusammensetzung berechnet. Die Ergebnisse beider Oberflächenberechnungen sind in Abbildung 32 dargestellt. Die auf das Kupfer bezogenen Oberflächen (m²/g_{Cu}) kann man mit den Umsätzen vergleichen, da in den Katalyse-Experimenten mit gleichen Cu-Einwaagen gearbeitet wurde. Eine Korrelation zwischen den abgeschätzten Cu⁰-Oberflächen (m²/g_{Cu}) und dem beobachteten Umsatz (rechter Teil in Abb. 32) wurde allerdings nicht beobachtet. Die bestimmten Cu⁰-Oberflächen (m²/g_{Cu}) zeigten nur geringe Unterschiede untereinander. Für die Proben CZC15 bis CZC35 wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Cu-Gehalt und der abgeschätzten Cu⁰-Oberfläche innerhalb des Kupfers beobachtet: mit steigendem Cu-Gehalt verringerte sich die Cu⁰-Oberfläche. Dieser Zusammenhang ist durch größere Kupfer-Teilchen bei höherem Cu-Gehalt erklärbar, wodurch sich in einer gleichen Volumeneinheit eine kleinere Oberfläche ausbildet. Gestützt wird diese Beobachtung durch die Röntgendiffraktogramme, die für die Proben CZC25 und CZC35 eine

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

CuO-Teilchen-Vergrößerung mit steigendem Cu-Gehalt zeigten, und durch die TG-Daten, die mit steigendem Cu-Gehalt (von 15 bis 35 mol%) eine längere Reduktion - und damit größere CuO-Teilchen [114] - zeigten.

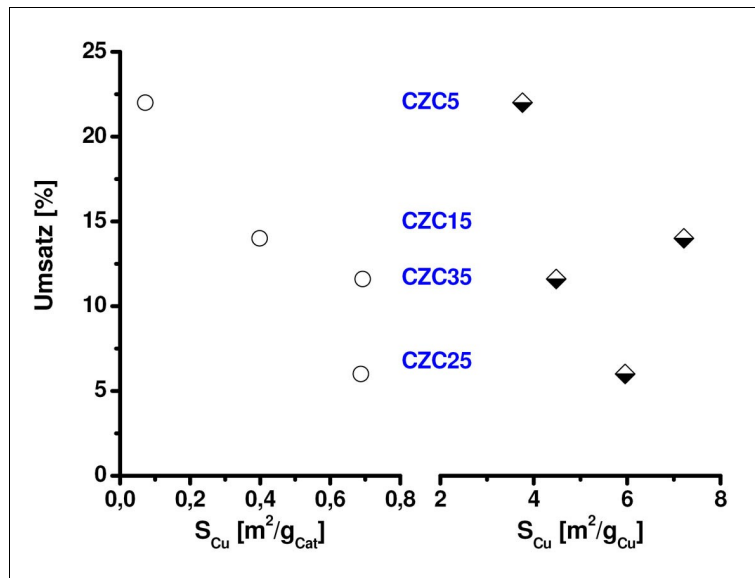


Abbildung 32: Abhängigkeit der neu berechneten Cu⁰-Oberfläche vom Umsatz nach 16 Tagen

Die wie beschrieben abgeschätzten Cu⁰-Oberflächen korrelieren nicht zu den Debye-Waller-Faktoren und den daraus abgeleitete Entwicklung der Cu-Oberflächen. Dies kann durch unglückliche Annahmen bei der Cu⁰-Oberflächenabschätzung verursacht sein, oder auch dadurch, daß die Debye-Waller-Faktoren neben der Kristallitoberfläche durch zusätzliche Faktoren beeinflusst werden.

Zwischen den ermittelten Werten der Anpassung der Zr K-EXAFS und der Cu K-EXAFS der reduzierten Proben konnte keine Korrelation ermittelt werden. Allerdings läßt sich die reduzierte Koordinationszahl im 3. Cu-Cu-Abstand des reduzierten Kupfers im Katalysator CZC5 mit der Struktur des Trägermaterials erklären.

Das Trägermaterial Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem. Die Abmessungen der Elementarzelle sind $a = 3,7226 \text{ \AA}$ und $c = 5,2894 \text{ \AA}$ (ICSD 152473 [53]). In der Struktur von Kupfer wird ein Gitterparameter von $a = 3,613 \text{ \AA}$ (ICSD 53247 [39]) beobachtet. Zusätzlich tritt der kürzeste Abstand

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

zwischen zwei Kupferatomen in Richtung [110] auf und ist 2,555 Å groß. Somit sind die Gitterparameter a von beiden Strukturen etwa gleich groß, und der Gitterparameter c von Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ ist etwa doppelt so groß wie der kürzeste Abstand zwischen zwei Kupferatomen in der Kupferstruktur. Im tetragonalen Kristallsystem treten 4-zählige und 2-zählige Drehachsen sowie Spiegelebenen als Symmetrieelemente auf. Lagern sich Kupferatome nun auf einer der Kristallflächen an, so nimmt die Anordnung der Kupferatome zunächst die Symmetrie der unterliegenden Ebene an. Erst wenn nach der Anlagerung von ausreichend vielen Kupferatomen dieser Prozess der Keimbildung absolviert ist, bilden sich aufgrund der (je nach Kristallrichtung) unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten Netzebenen entsprechend der entstehenden Kristallstruktur aus. Da die Atome des 3. Cu-Cu-Abstandes (4,4250 Å) gemeinsam die (111)-Netzebene in der kubischen Kristallstruktur des Kupfers bilden, kann eine Verringerung der Koordinationszahl dieses Abstandes als fehlende Ausbildung dieser Netzebene erklärt werden. Daß sich diese Ebene in der Probe CZC5 nicht so stark ausbildet, wie es in einem Cu-Kristall erwartet wird, liegt an der im Trägermaterial fehlenden 3-zähligen Drehachse. Demzufolge - und weil auch die anderen, weniger stark verringerten Koordinationszahlen um das Cu im Katalysator CZC5 auf besonders kleine Cu-Teilchen hinweisen [118] - kann anhand der Cu-EXAFS-Daten für die Probe CZC5 in der reduzierten Probe auf eine feinverteilte, aus wenigen - der tetragonalen Struktur angelehnten - Netzebenen (100) oder Netzebenen (110) bestehenden Cu-Phase geschlossen werden. Diese Cu-Phase ist im Schema in der Abbildung 33 (Seite 84) als dünne Schicht auf dem Träger darstellt. Erst in der Probe CZC15 mit 12,1 mol% Cu kann dieser Prozess der Keimbildung während der Reduktion überschritten werden, so daß für die Proben CZC15 bis CZC35 die durch das Kristallwachstum entstandene Cu-Phase in Abbildung 33 als „Tropfen“ auf dem Träger dargestellt ist. Die im FT-XAS-Spektrum der Probe CZC5 erkennbare Erhöhung der Intensität bei $R \sim 1$ bis 1,5 Å (siehe Abb. 31, Seite 66) kann aufgrund dieser Beobachtung von kleinen, flachen Cu-Partikeln als Sauerstoff aus dem Trägermaterial betrachtet werden. Somit wurde ein solcher Cu-O-Abstand - ähnlich wie er bei

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Szizybalski et al. [12] als Grund für gute Aktivität beschrieben wurde - auch hier bei besonders hohen Umsätzen beobachtet. Die Intensität dieses Cu-O-Abstandes könnte ein zusätzliches Maß für die Dispersion der Cu-Phase auf einem oxidischen Träger sein.

Damit ist das Cu-Kristallgitter - oder in den Proben mit höheren Cu-Gehalten zumindest ein Teil davon - durch den Träger beeinflusst. Eine solche Beeinflussung kann bereits in der CuO-Phase nach der Kalzinierung auftreten, da in dessen monoklinem Kristallgitter sowohl der Gitterparameter b (3,4226 Å), der Gitterparameter c (5,1288 Å) als auch der dazwischenliegende Winkel α von 90° den Gitterparametern des Trägermaterials ähnelt. Eine vergleichbare Anpassung des FT-EXAFS-Spektrums der CuO-Phase konnte aufgrund der vielen Streupfade in der Struktur des Kupferoxids (siehe Tab. 4, Seite 16) nicht durchgeführt werden. Eine starke Wechselwirkung zwischen dem Träger und der Cu-Phase, die besonders deutlich in Probe CZC5 sichtbar wurde, wurde bereits unter der Beschreibung der Cu-Phase (ab Seite 73) anhand der TG/DSC-Daten diskutiert.

Da hier nun gezeigt wurde, daß die Cu-Phase in der reduzierten Probe CZC5 aus wenigen Lagen von Kupferatomen besteht, soll nun noch einmal die ermittelte Cu⁰-Oberfläche für diese Probe diskutiert werden. Die beobachtete Anordnung der Kupferatome sollte zu einer Vergrößerung der Cu-Oberfläche führen. Betrachtet man die in Abbildung 28, Seite 63 dargestellte Beziehung zwischen dem beobachteten Gewichtsverlust zwischen 573 und 748 K und dem Verhältnis Ce/BET, so liegen die Datenpunkte für die drei Proben CZC15 bis CZC35 auf einer Geraden. Der Datenpunkt für die Probe CZC5 wurde bei einem höheren Ce/BET-Verhältnis beobachtet, als er nach dieser Geraden zu erwarten wäre [93]. Schließt man dementsprechend darauf, daß in der Probe weniger Ce an der Probenoberfläche vorliegt (und bei der Reduktion reagieren kann), so ändert sich das Verhältnis der durch die Oxidation von Ce₂O₃ zu der durch die Oxidation von Cu entstehenden Stickstoffmenge bei der N₂O-Zersetzung. Eine Korrektur des Ce-Anteils entsprechend dem bei der Reduktion beobachteten Masseverlust zusammen mit der Annahme, daß das Verhältnis zwischen Ce und Zr an der Oberfläche genauso groß ist wie im Volumen, führt bei der Neuberechnung der

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Cu⁰-Oberfläche zu einem Wert von 12 m²/g_{Cu}, der deutlich größer ist als zuvor abgeschätzt, und der für die drei Proben CZC5 bis CZC25 bei der Auftragung der Cu⁰-Oberflächen (m²/g_{Cu}) über dem Umsatz zu der Beobachtung kleinerer Oberflächen bei geringerem Umsatz führt. Angemerkt sei, daß bei dieser Abschätzung das bevorzugte Auftreten einer bestimmten Kristallfläche und die damit verbundene andere Dichte der Kupferatome pro Flächeneinheit [114] unberücksichtigt bleiben.

Eine weitere Korrelation konnte zwischen dem Umsatz und dem Verhältnis von Ce/BET beobachtet werden: je mehr Ce auf einer Flächeneinheit der Oberfläche bestimmt wurde (vgl. Abb. 33, Seite 84), desto höher war der Umsatz. Bei der Reduktion des Präkursors wurde die Cu-Phase komplett reduziert, so daß als weitere Reaktion auch die (An)Reduktion des darunterliegenden Trägers stattfinden kann. Dadurch entstehen Ce³⁺, die einen größeren Durchmesser als Ce⁴⁺ haben [51], sowie Sauerstoffstellen $V_o^{\circ\circ}$. Diese Veränderungen in Teilen des Trägers führten zu unterschiedlicher Beeinflussung der Cu-Phase, so daß sich hier die mittlere quadratische Abweichung σ^2 für benachbarte Kupferatome änderte.

Angemerkt sei hier noch die Korrelation zwischen dem Cu-Cu-Abstand und den Aktivierungsenergien der drei von Mastalir et al. [13] untersuchten Reaktionen. Mit steigendem Cu-Gehalt wurden die größeren Cu-Cu-Abstände beobachtet, so daß die höheren Aktivierungsenergien nicht nur bei geringeren Cu-Gehalten, sondern auch bei geringerem Cu-Cu-Abstand beobachtet wurden. Dementsprechend war die benötigte Energie zum Start der jeweiligen Reaktion größer, wenn die Kupferatome dichter zusammen lagen.

Die Verteilung der Cu-Phase auf dem Träger wird während der Präparation durch den Cu-Anteil in dem Sol beeinflusst. Bei dem geringsten Gehalt von 5 mol% Cu ist die Oberfläche des Trägers groß genug, daß sich alle Kupferatome als dünnes Oxid am Kristallgitter des Trägers anlagern können. Bei allen anderen Proben übersteigt die Cu-Menge die maximal mögliche Menge, die durch den Träger als dünnes Oxid gebunden werden kann (vgl. Abb. 33, Seite 84). Aus den

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

TG-Experimenten gibt es Hinweise, daß die disperse oxidische Phase der Probe CZC5 auch in den Proben mit mehr als 5 mol% Cu vorhanden ist, so daß für die Proben CZC15 bis CZC35 auf eine weitere, nicht so stark an den Träger gebundene CuO-Phase geschlossen wurde. Dadurch bilden sich nach der Reduktion Cu-Partikel, die an der Grenzfläche zum Träger verspannt sind und ein durch die Symmetrievorgaben des Trägermaterials beeinflusstes Verhältnis der ausgebildeten Facetten aufweisen, was am Beispiel der Probe CZC5 in der EXAFS-Anpassung sichtbar wurde. In den reduzierten Präkursoren waren die Cu-Partikel bei den Cu-Gehalten ab 15 mol% so groß, daß aus den ermittelten Koordinationszahlen keine Partikelgröße mehr ableitbar war [118]. Damit lassen sich aus den EXAFS-Daten bei diesen Proben auch keine Aussagen zu den ausgebildeten Facetten mehr ableiten, und eine Aussage über unterschiedliche Umsätze aufgrund unterschiedlich aktiver Kristallflächen, wie sie zum Beispiel für die Methanolsynthese beschrieben sind [119], war nicht möglich.

Im Schema in der Abbildung 33 sind die Beobachtungen - wie im Folgenden erklärt wird - zusammengefaßt. Nach der Aktivierung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bildet sich im Katalysator CZC5 Kupfer mit einer großen Oberfläche, die zudem eine bevorzugte Orientierung aufweist. Mit steigendem Cu-Gehalt verringert sich die Cu⁰-Oberfläche (m²/g_{Cu}), wodurch sich zunächst (bis zu einem Cu-Gehalt von 25 mol%) der beobachtete Umsatz verringerte. Gleichzeitig wurde das Verhältnis Ce/BET verringert, d.h. die Zahl von Ce³⁺ und V_o° pro Flächeneinheit der Oberfläche nahm ab, und dadurch wurde die Cu-Phase weniger stark durch den Träger beeinflusst. In der Probe CZC35 wurde hingegen das Verhältnis Ce/BET wieder erhöht, und so konnte trotz der verkleinerten Cu⁰-Oberfläche (m²/g_{Cu}) ein höherer Umsatz beobachtet werden. Aufgrund der kleinen Partikel in der Probe CZC5 und der starken Wechselwirkungen zwischen Träger und Metall bildet sich keine stabile Form der Cu-Phase, wodurch der stetig abnehmende Umsatz auch nach Tagen der anhaltenden Reaktion [13] erklärt werden kann.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1 Kupfer auf einem CeO_2 - ZrO_2 -Träger

Die Ergebnisse in diesem Teil der Arbeit zeigen, daß in den hier untersuchten Proben ein komplexes Zusammenspiel aus der Größe der Cu^0 -Oberfläche, deren kristallographischer Orientierung sowie der Ce^{3+} - und $V_o^{\circ\circ}$ -Konzentration an der Grenzfläche zu Kupfer und deren Einfluß auf die Fehlordnung in der Cu-Phase den erreichbaren Umsatz unter den gegebenen Bedingungen bestimmt.

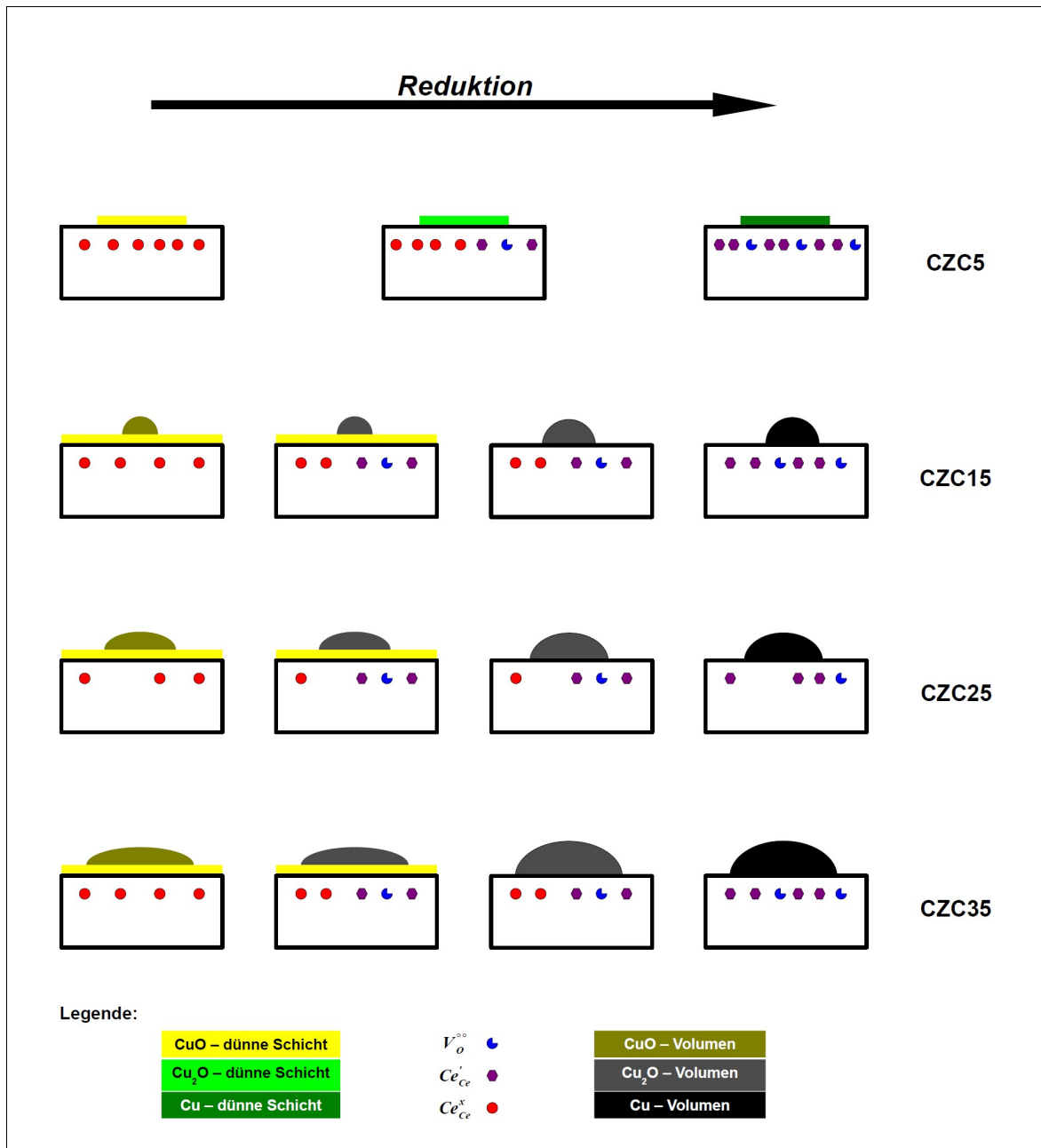


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Struktur in den CZC-Proben, Erläuterung im Text der Diskussion

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Materialien präpariert, in denen ebenfalls ein zirconiumhaltiger Träger für die Cu-Phase verwendet wurde. Allerdings wurde das Gitter des Zirconiumdioxids nicht durch den Einbau weiterer Kationen verändert, sondern es wurden Sauerstoffionen (Anion im Zirconiumdioxid) durch Stickstoffionen ersetzt. Dabei entstehen durch den notwendigen Ladungsausgleich Leerstellen im Anionengitter entsprechend folgender Gleichung [120], [121] in der Kröger-Vink-Notation:



Dieser Teil der Arbeit setzte sich aus drei Abschnitten zusammen. Zunächst wurden an einem Trägermaterial zwei verschiedenen Präparationsmethoden am gleichen Trägermaterial getestet. Im zweiten Abschnitt wurden zwei Proben untersucht, die mit der besseren der beiden Präparationsmethoden und zwei verschiedenen Trägermaterialien hergestellt wurden. Dabei wurde das Trägermaterial der zweiten Probe durch Stickstoffeinbau mittels Ammonolyse aus der ersten Probe gewonnen. Im dritten Abschnitt wurde das Präkursormaterial mit dem stickstoffhaltigen Trägermaterial in zwei verschiedenen Atmosphären kalziniert, wobei einmal eine sauerstofffreie Atmosphäre verwendet wurde.

4.2.1 Vergleich zweier Präparationsmethoden

Mit dem yttriumstabilisierten Zirconiumdioxid YSZ (6 mol% Y_2O_3) wurde per Ammonolyse das stickstoffhaltige Trägermaterial NYSZ2 hergestellt (2,18 gew % N), das für die Untersuchungen zur Präparation verwendet wurde. Es wurden zwei verschiedene Kupferquellen für die Imprägnierung verwendet: Cu-Citrat ($Cu_2C_6H_4O_7 \cdot 2,5 H_2O$) und Cu-Nitrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$). Die Präparation des Trägers und die Imprägnierungen sind detaillierter in Abschnitt 3.1 dieser Arbeit (Seite 41ff.) beschrieben. Strukturuntersuchungen wurden sowohl in den unterschiedlichen Stadien der Präparation als auch während der Methanoldampfreformierungsreaktion durchgeführt.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.1.1 Voruntersuchungen: Einfluß des Stickstoffeinbaus auf das Kristallgitter im yttriumstabilisierten Zirconiumdioxid

Der Einfluß des Stickstoffeinbaus wurde mit XRD und XAS an den Proben YSZ (0 gew% N), NYSZ1 (3,5 gew% N) und NYSZ2 (2,2 gew% N) untersucht. Die ICSD-Datei 90887 ($(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06})_{0.943}$, [60]) wurde benutzt, um die XRD-Daten und auch die XAS-Daten anzupassen. Dabei ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem bestimmten Stickstoffgehalt und dem Volumen der Elementarzelle, die aus den XRD-Anpassungen berechnet wurde (Abb. 34). Um den Abstand zwischen den Metallatomen zu bestimmen, wurden die Fourier Transformierten der Zr K- und der Y K-Kante in dem Bereich zwischen 2,8 und 3,6 Å angepaßt. An beiden Kanten wurde der zweite Metall-Metall-Abstand benutzt, und die Koordinationszahl auf 12 fixiert. In Übereinstimmung mit den XRD-Ergebnissen zeigte sich auch hier eine Verkürzung der Abstände mit steigendem Stickstoffgehalt (Tab. 15). Zusätzlich wurde an der Zr K-Kante ein kürzerer Abstand als an der Y K-Kante bestimmt.

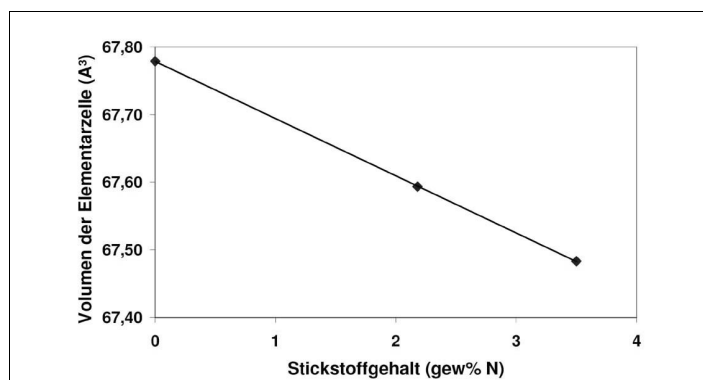


Abbildung 34: aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmtes Volumen der Elementarzelle in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt für die Proben YSZ, NYSZ1 und NYSZ2

Tabelle 15: Fit-Ergebnisse des Metall-Metall-Abstandes an der Y K- und an der Zr K-Kante

Abstand	Probe YSZ (0 gew% N)	Probe NYSZ2 (2,2 gew% N)	Probe NYSZ1 (3,5 gew% N)
Y – Me	3,632 Å	3,628 Å	3,624 Å
Zr – Me	3,625 Å	3,622 Å	3,616 Å

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.1.2 Untersuchungen zur Präparation

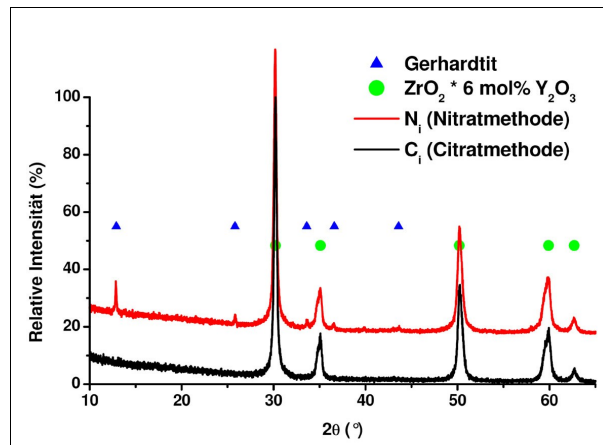


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramme der imprägnierten Proben

Bei den Pulverröntgenbeugungsuntersuchungen wurden in der imprägnierten Probe C_i nach der Citrat-Methode neben den Reflexen des Trägermaterials keine weiteren Reflexe gefunden (Abb. 35). Im FT-XAS-Spektrum dieser Probe wurde nur die erste Koordinationsschale um die Kupferatome detektiert. Bei höheren Abständen war die Intensität der Fourier Transformierten stark verringert (Abb. 38), was auf eine hohe strukturelle Unordnung der Cu-Phase hindeutet. Im Gegensatz dazu wurde in der imprägnierten Probe der Nitrat-Methode sowohl per XRD (Abb. 35) als auch per XAS (Abb. 38) Gerhardtit als Cu-haltige Verbindung detektiert. Zusätzlich wurden diese Proben mit IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum (Abb. 36, detailliert in Abb. 37) der Probe C_i aus der Citrat-Methode zeigt Streckschwingungen der Carboxylationen (COO^-) bei Frequenzen von 1561 cm^{-1} und 1405 cm^{-1} . Außerdem wurde bei 1243 cm^{-1} eine Bande beobachtet, die durch zurückgebliebene NH_3 -Gruppen aus der Präparation verursacht wird. Diese sind in Metall-Amin-Komplexen gebunden, wobei in diesem Fall Kupfer das Metallion ist [122]. Die Bande bei 1327 cm^{-1} kann der Deformationsschwingung $\delta_{\text{ip}}(\text{OH})$ in einer Hydroxygruppe zugeordnet werden [123]. In der Probe N_i aus der Nitrat-Methode wurden die bekannten Banden vom Gerhardtit $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ [124] gefunden: bei 1327 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} die O- NO_2 -Streckschwingungen und

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

bei 1047 cm^{-1} die N-O-Streckschwingung. Die Nitratgruppe (NO_3^-) verursacht eine Absorption bei 1386 cm^{-1} , die allerdings in geringerer Intensität auch in anderen Proben durch Nitratverunreinigungen im benutzten KBr-Material auftauchte.

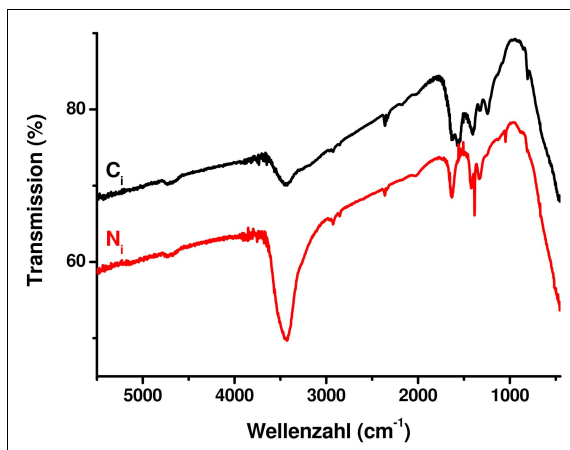


Abbildung 36: Übersicht-IR-Spektrum der beiden imprägnierten und getrockneten Proben

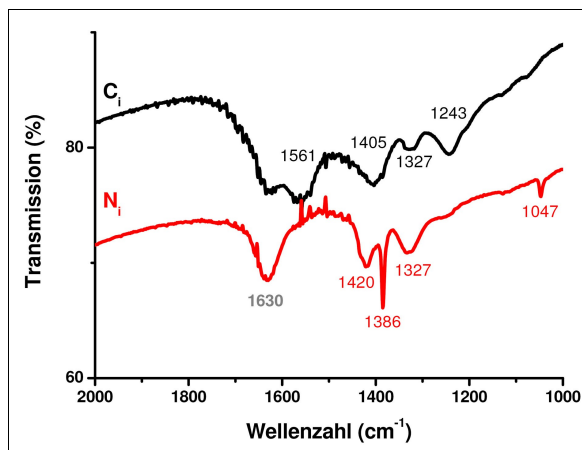


Abbildung 37: Ausschnitt der IR-Spektren beider imprägnierter Proben (Bereich mit vielen Banden)

Die Kalzinierung wurde mittels TG/DSC-Experimenten simuliert, in denen die imprägnierten Proben in einer Atmosphäre von 20 % O_2/Ar mit 2 K/min bis zu einer Temperatur von 1273 K erhitzt wurden. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen Fehler: Referenz nicht gefunden40 und 41 gezeigt. Das DSC-Signal zeigte unterschiedliche Wärmemengen für die Umwandlung der kupferhaltigen Spezies an, wobei im Fall der Citrat-Methode ein exothermer Peak die Verbrennung der organischen Bestandteile begleitet, während im Fall der Nitrat-Methode ein endothermer Peak die Zersetzung der Nitratanionen anzeigt. Die Peakmaxima stimmen mit 478 K und 477 K fast exakt überein. Für beide Proben ist die Umwandlung bei ca. 523 K abgeschlossen. Dies entspricht der typischen Reaktionstemperatur für die Methanoldampfreformierung und wurde als geeignete Kalzinierungstemperatur festgelegt.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

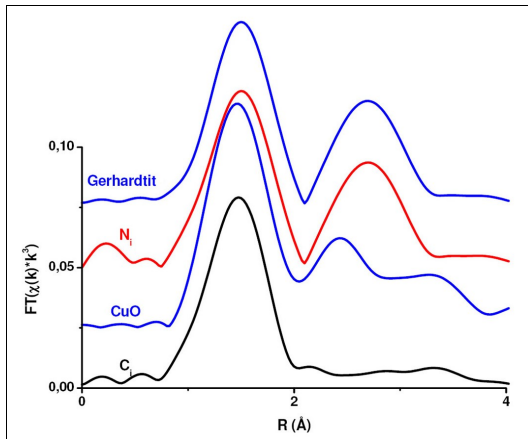


Abbildung 38: FT-XAS-Spektren der imprägnierten Proben, zusätzlich sind zwei Referenzen abgebildet

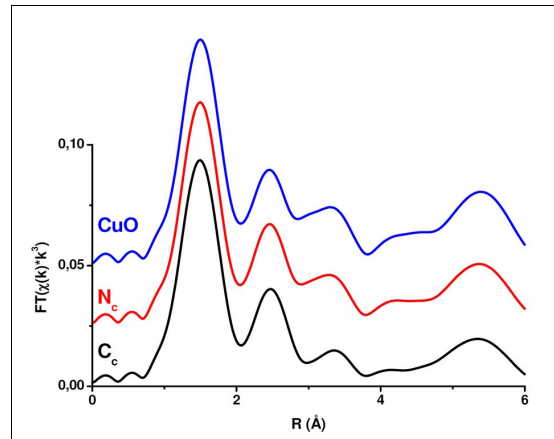


Abbildung 39: FT-XAS-Spektren der kalzinierten Proben zusammen mit dem der CuO-Referenz

Neben der Umwandlung der kupferhaltigen Spezies wurde in den TG/DSC-Experimenten bei höheren Temperaturen zusätzlich eine Massezunahme beobachtet. In den imprägnierten Proben setzte diese Zunahme zwischen 590 und 620 K ein, wohingegen in einem zusätzlichen TG/DSC-Experiment mit dem kupferfreien Trägermaterial dieser Anstieg erst bei Temperaturen oberhalb von 770 K beobachtet und von einem breiten endothermen Signal begleitet wurde.

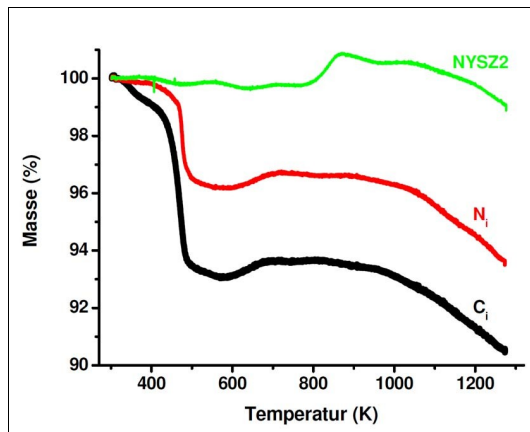


Abbildung 40: TG-Signal während der Simulation der Kalzinierung

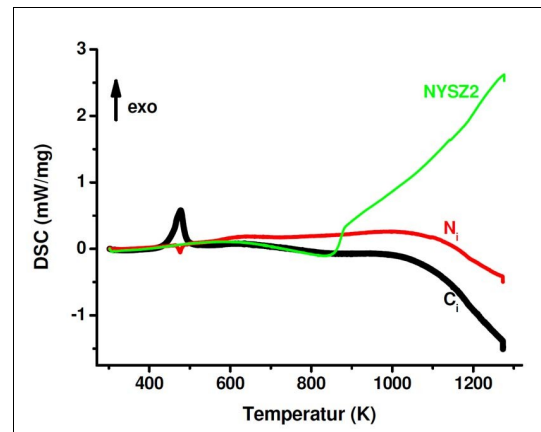


Abbildung 41: DSC-Signal während der Simulation der Kalzinierung

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Die strukturellen Veränderungen während der Kalzinierung wurden im XAS-Aufbau untersucht, welches in Kapitel 3.3 (Schema in Abb. 16, Seite 50) genauer beschrieben ist. Die EXAFS-Spektren zeigten, daß es bei der Zersetzungstemperatur von ca. 470 K zu sprunghaften Veränderungen der lokalen Umgebung der Kupferatome kommt. Dies ist beispielhaft für die Probe N_i aus der Nitrat-Methode in Abbildung 42 gezeigt. Nach der Kalzinierung konnte die Cu-haltige Phase durch die Röntgenabsorptionsspektroskopie, in der Probe N_c auch durch Röntgenbeugung, als CuO (Abb. 39) identifiziert werden.

Die kalzinierten Proben wurden mit verschiedenen Methoden untersucht. Die bei der Trägergasheißextraktion ermittelten Stickstoffgehalte sowie die durch Stickstoffadsorption bestimmten BET-Oberflächen sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

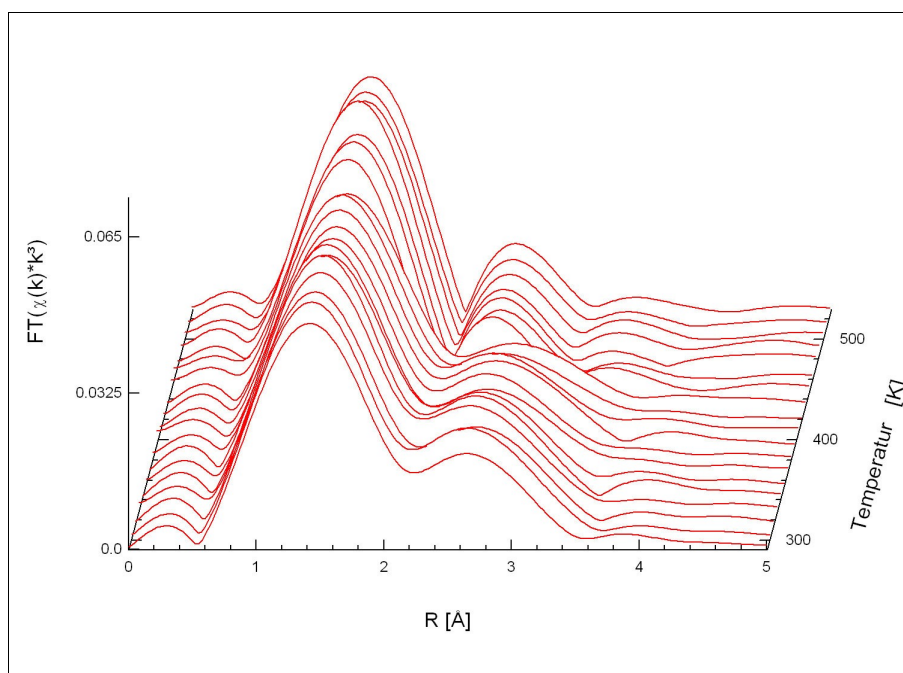


Abbildung 42: FT-XAS-Spektren (Cu K) während der Kalzinierung in der Nitrat-Methode (aufgrund verringerter Datenqualität im Bereich hoher k -Werte in der $\chi(k)$ wurde für die FT nur der Bereich bis $7,2 \text{ \AA}^{-1}$ benutzt)

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Tabelle 16: Ergebnisse der Heißgasextraktion und der BET-Methode (n.b. = nicht bestimmt)

Probe	Stickstoffgehalt (gew%)	BET-Oberfläche (m ² /g)
YSZ	0	7,7
NYSZ2	2,18	10,5
C _i	1,87	n.b.
N _i	2,62	n.b.
C _c	1,95	13,2
N _c	2,03	9,5

Die FT-XAS-Spektren der kalzinierten Proben zeigten nur kleine Unterschiede in der Nahordnung der Proben aus der Citrat- und der Nitrat-Methode (Abb. 39). Im Vergleich zur CuO-Referenz war in der Fourier Transformaten der $\chi(k)$ der Probe N_c aus der Nitrat-Methode die Amplitude bei höheren Abständen weniger stark reduziert als in der FT der Probe C_c aus der Citrat-Methode.

Die kalzinierten Proben wurden zusätzlich mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht (Abb. 43-46). Deutliche Unterschiede wurden sowohl in der Partikelgröße als auch in der Form der CuO-Teilchen beobachtet. Während die Imprägnierung mit Cu-Citrat kleinere CuO-Teilchen erzeugte, führte die Imprägnierung mit Cu-Nitrat zu CuO-Nadeln (Abb. 45). In den CuO-Nadeln der Probe N_c aus der Nitrat-Methode wurde eine besser geordnete Struktur gefunden als in den CuO-Teilchen in der Probe C_c.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

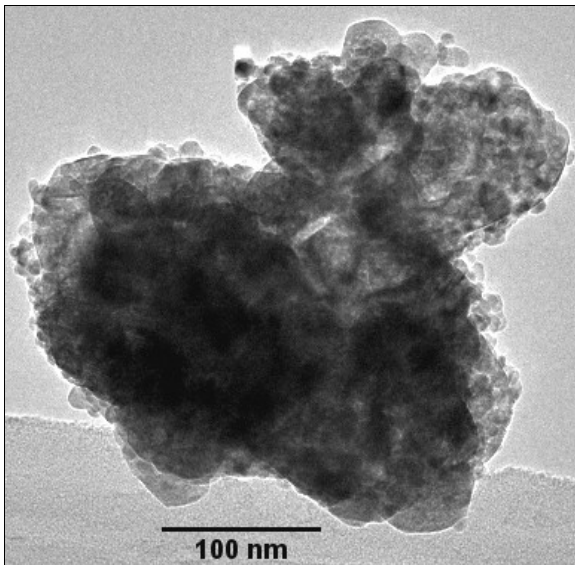


Abbildung 43: TEM-Übersichtsbild der Probe C_c

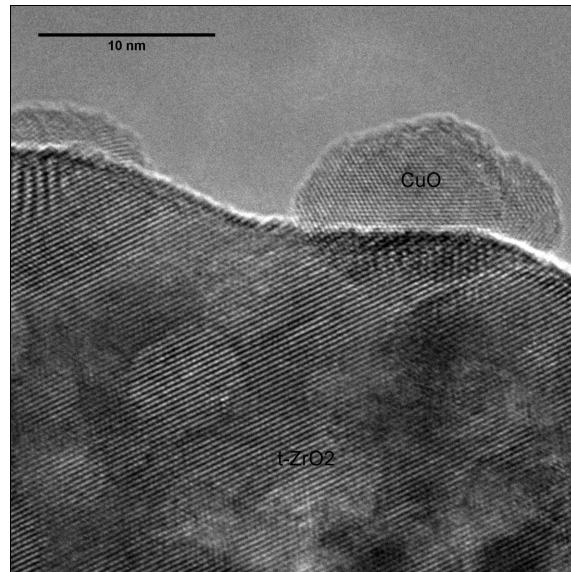


Abbildung 44: CuO-Partikel in der Probe C_c

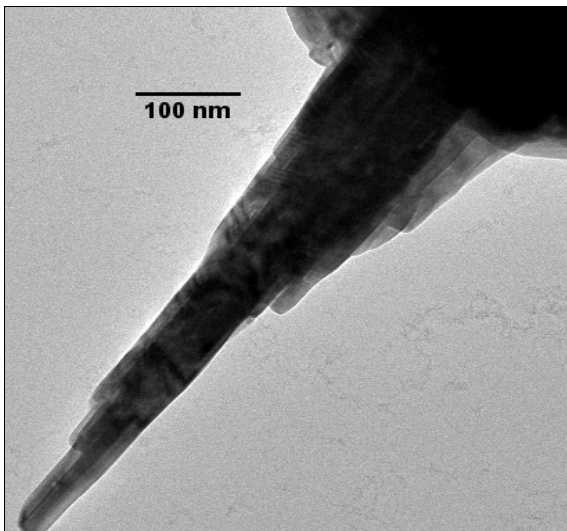


Abbildung 45: TEM-Bild der Probe N_c

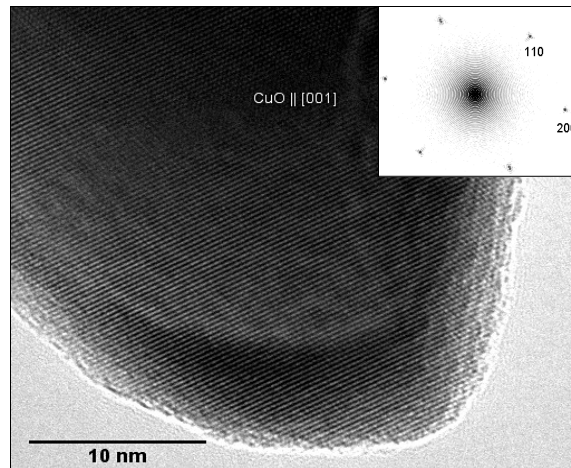


Abbildung 46: TEM-Bild zeigt einen Teil einer CuO-Nadel in der Probe N_c

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.1.3 Untersuchungen zur Reduktion

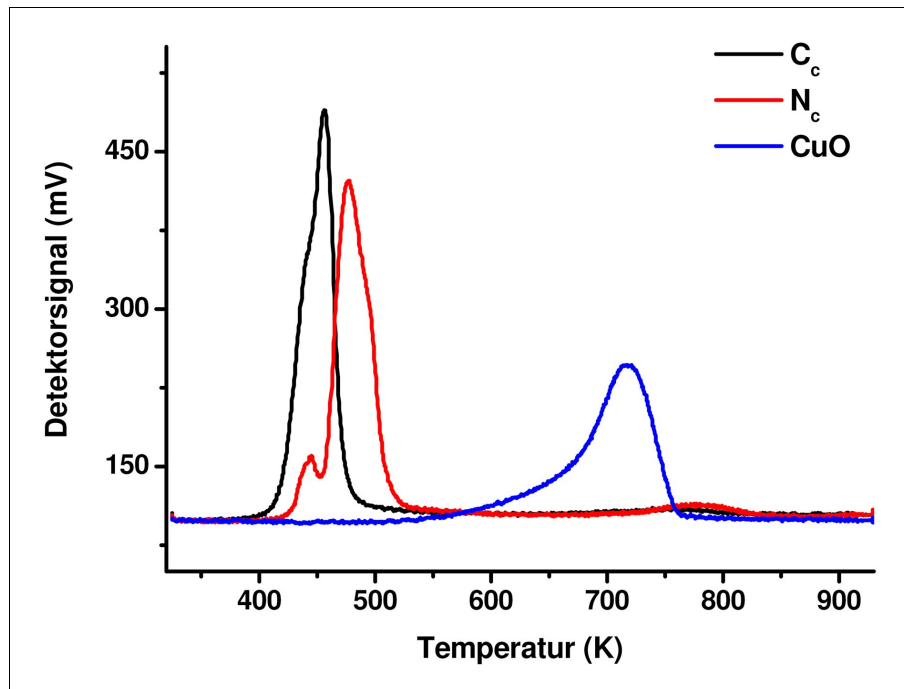


Abbildung 47: TPR-Profil während der Reduktion der beiden Proben C_c und N_c und der CuO-Referenz

Der erste Schritt in allen in-situ Experimenten zur Methanoldampfreformierung war die Reduktion der Präkursoren, um einen aktivierten Katalysator zu erhalten. Das TPR-Profil, das während der Reduktion der Probe N_c aus der Nitratmethode aufgezeichnet wurde, zeigt zwei asymmetrische Peaks (Abb. 47) mit Maxima bei 447 K und 477 K, wobei die größere Wasserstoffmenge bei höheren Temperaturen verbraucht wurde. Im Gegensatz dazu wurde bei der Probe C_c aus der Citratmethode nur ein asymmetrischer Peak bei niedrigeren Temperaturen (Maximum bei 457 K) gefunden. Das gleiche Verhalten wurde auch mittels Gasphasenanalyse während der in-situ XRD-Experimente beobachtet. In beiden Reduktionen wurde die erste Verbrauch von Wasserstoff von der Entstehung von NO (zusätzlich zur Wasserentwicklung) begleitet, was durch die Zunahme des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses 30 detektiert wurde. Bei der Probe C_c aus der Citratmethode wurde zusätzlich CO₂ parallel zum ersten Wasserstoffverbrauch detektiert, und die Konzentration dieses Gases stieg an bis zur Temperatur des

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

maximalen Wasserstoffverbrauchs. Die Entwicklung von CO_2 wurde auch in der Nitratprobe detektiert, aber erst bei den höheren Temperaturen des zweiten Peaks.

Strukturelle Veränderungen während der Reduktion wurden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Dabei wurde die schnellere und frühere Reduktion wieder bei der Probe C_c aus der Citrat-Methode beobachtet. Die Röntgendiffraktogramme der reduzierten Proben zeigten für Kupfer eine Gitterkonstante $a = 3,62 \text{ \AA}$. Im Trägermaterial wurden die Gitterkonstanten zu $a = 3,62 \text{ \AA}$ and $c = 5,17 \text{ \AA}$ bestimmt.

4.2.1.4 Untersuchungen zur Methanoldampfreformierung

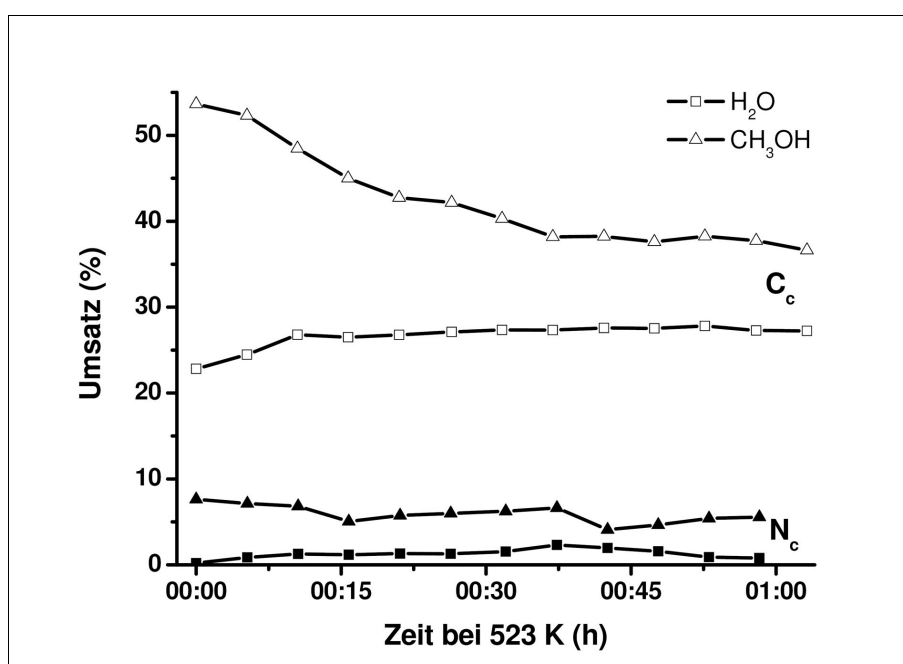


Abbildung 48: beobachteter Umsatz nach Beenden der Heizrampe im Methanol-Wasserdampf, Daten mit GC am XAS-Aufbau ermittelt

Die Methanoldampfreformierung über den Proben C_c und N_c wurde in-situ mittels Röntgenbeugung und Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Die Experimente im XAS-Aufbau, die an den Beamlines im HASYLAB unter Verwendung von Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden, wurden im Labor der TU Berlin wiederholt. Dabei wurde zur erweiterten Gasphasenanalyse ein

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Gaschromatograph (GC 4900, Varian) angeschlossen. In beiden in-situ Aufbauten (XRD und XAS) wurde eine höhere Aktivität für die Probe aus der Citratmethode beobachtet (vgl. Abb. 48). Mit Hilfe des Gaschromatographen konnte im XAS-Aufbau nach einer Stunde für die Probe aus der Citratmethode ein Umsatz von 37 %, für die Probe aus der Nitratmethode ein Umsatz von 5 % ermittelt werden (weitere Details zu diesen Messungen in Abschnitt 4.3, ab Seite 148).

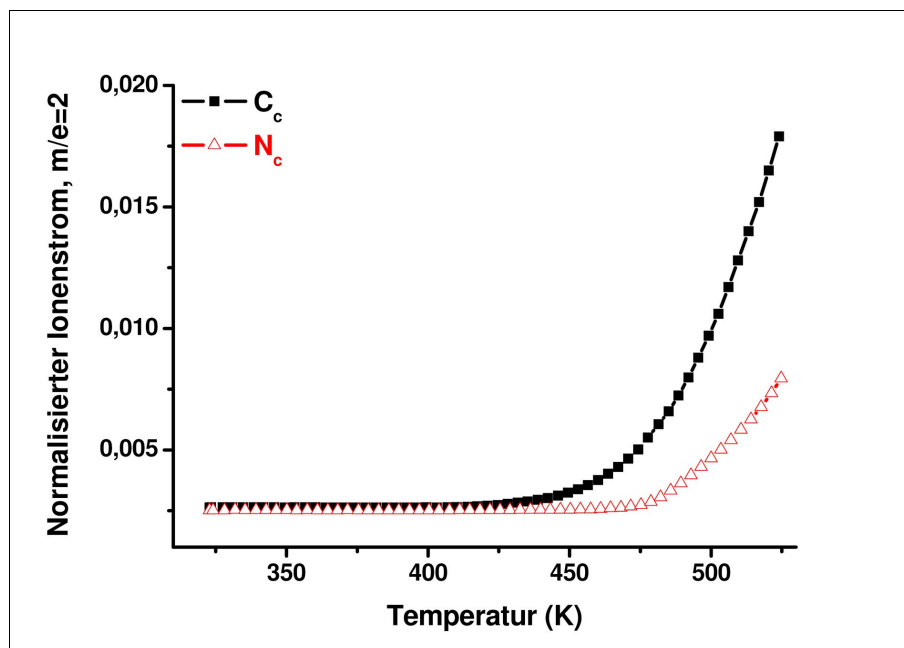


Abbildung 49: Beginn der Methanoldampfreformierung während der Heizrampe im Methanol-Wasserdampf gezeigt am MS-Signal des Wasserstoffs

Die simultane Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid begann bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei die Methanoldampfreformierung mit der Probe C_c aus der Citrat-Methode bei etwa 420 K, mit der Probe N_c aus der Nitrat-Methode bei etwa 470 K startete (Abb. 49). Es wurden nur Signalveränderungen für jene Masse-zu-Ladung-Verhältnisse beobachtet, die zu Molekülen gehören, die an der Reaktion der Methanoldampfreformierung beteiligt sind. Eine Signalzunahme wurde entsprechend den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen von 2, 28 und 44 für die Gase Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

eventuell Kohlenstoffmonoxid beobachtet. Die Abnahme von Wasser und Methanol wurde im wesentlichen an den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen 17, 18, 29, 31 und 32 beobachtet.

Tabelle 17: Durch Anpassung der FT-XAS-Spektren bestimmte Abstände nächster Nachbarn; die FT-XAS-Spektren, wurden bei 523 K unter in-situ Bedingungen gesammelt

Probe	Schritt im Experiment	1. Cu-Cu (Å)	2. Cu-Cu (Å)	3. Cu-Cu (Å)	4. Cu-Cu (Å)
C _c	Reduktion in H ₂ /He	2,52	3,62	4,41	5,13
	Reaktion in MSR	2,53	3,61	4,41	5,14
N _c	Reduktion in H ₂ /He	2,53	3,62	4,42	5,15
	Reaktion in MSR	2,53	3,62	4,41	5,14

Eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) wurde an den untergrundkorrigierten XANES-Spektren durchgeführt, die während der Heizrampe in der Methanoldampfatosphäre an der Cu K-Kante aufgenommen wurden. Sie ergab, daß in beiden Experimenten keine andere Phase als das reduzierte Kupfer beteiligt war. Die bei 523 K aufgenommenen FT-XAS-Spektren wurden angepaßt, und die erhaltenen Abstände sind in Tabelle 17 zusammengestellt und zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben.

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme ergab keine Unterschiede im Trägermaterial, weder zwischen den beiden Proben noch zwischen den verschiedenen Schritten im Experiment. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefaßt, aus der man auch erkennen kann, daß der Gitterparameter vom Kupfer in der Probe C_c aus der Citrat-Methode kürzer zu sein scheint als in der Probe N_c aus der Nitrat-Methode.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Tabelle 18: Ergebnisse der Anpassungen an den Röntgendiffraktogrammen während der in-situ Experimente, (1) und (2) sind zwei Diffraktogramme, die unter gleichen Bedingungen nacheinander aufgenommen wurden (dazwischen wurde 60 min gewartet)

Probe	Schritt im Experiment	Kristallitgröße (nm)	Gitterkonstante a von Cu (Å)	Gitterkonstante a vom Trägermaterial (Å)	Gitterkonstante c vom Trägermaterial (Å)	GOF	DW
C _c	523 K in H ₂ /He	9,2 ± 1,1	3,62	3,63	5,18	1,12	1,89
	323 K in He	5,8 ± 0,5	3,61	3,62	5,17	1,11	1,82
	523 K in MSR (1)	9,5 ± 1,1	3,62	3,63	5,18	1,11	1,82
	523 K in MSR (2)	13,4 ± 1,6	3,63	3,63	5,18	1,06	1,75
N _c	523 K in H ₂ /He	52 ± 10	3,63	3,63	5,18	1,08	1,83
	323 K in He	38 ± 6	3,62	3,62	5,17	1,12	1,81
	523 K in MSR (1)	60 ± 11	3,63	3,63	5,18	1,10	1,85
	523 K in MSR (2)	72 ± 15	3,63	3,63	5,18	1,06	1,84

4.2.1.5 Diskussion

Die Cu-haltige Phase während der Präparation nach der Nitrat-Methode konnte mit XRD, XAS und IR als Gerhardtit ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$) identifiziert werden. Im IR-Spektrum der Probe N_i wurden keine weiteren Schwingungen beobachtet, woraus geschlossen werden kann, daß sich nur eine Phase (Gerhardtit) während der Imprägnierung und Trocknung gebildet hat. Zusätzlich wurde im TG-Experiment ein Massenverlust von 3,4 % für die komplette Oxidation des Gerhardtits zu CuO erwartet (Abb. 50). Der Unterschied zum beobachteten Massenverlust von 3,8 % könnte durch geringe Mengen an Wasser erklärt werden, die zwar nicht im Gerhardtit eingebaut sind, aber nach dem Trocknen bei 393 K noch im Material vorhanden sind. Schildermans et al. [125] berichteten, daß die thermische Zersetzung in ihrem Experiment mit einer Heizrate von 10 K/min

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

bei 433 K beginnt. Die MS-Daten in unserem Experiment zeigten den Beginn der Entwicklung von NO_2 , die die thermische Zersetzung anzeigt, oberhalb von 413 K, wobei in unserem Experiment eine verringerte Heizrate von 2 K/min verwendet wurde.

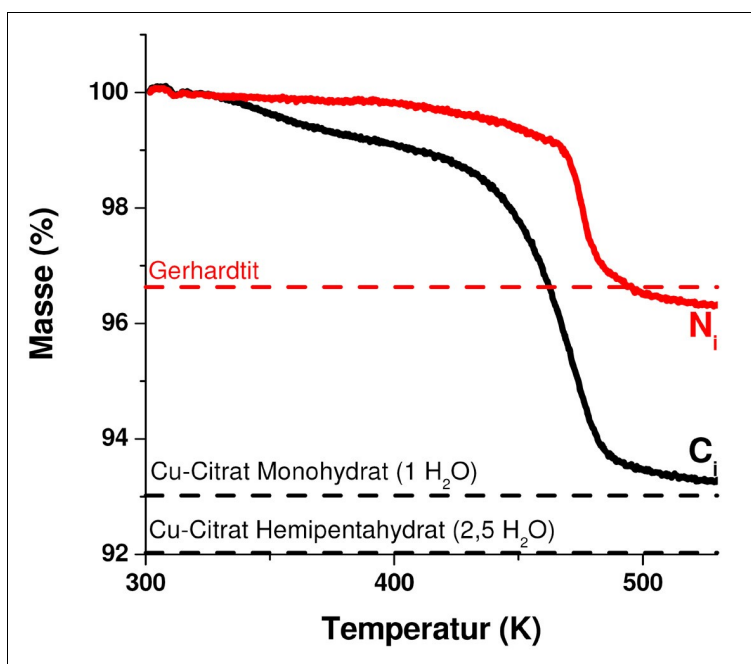


Abbildung 50: Diese Abbildung zeigt den beobachteten Massenverlust bis zur Temperatur von 523 K, der durch die Umwandlung der kupferhaltigen Phase verursacht ist. Als Vergleich sind die theoretischen Massenverluste relevanter Cu-Verbindungen angegeben.

Eine schnelle Identifizierung der Cu-haltigen Spezies während der Imprägnierung nach der Citrat-Methode war mit der Röntgenbeugung nicht möglich, da aus den Röntgendiffraktogrammen keine Aussagen zu einer Cu-haltigen Phase extrahiert werden konnten. Deshalb wurden zur Charakterisierung der Verbindung/en die Ergebnisse aus der Röntgenabsorptionsspektroskopie, der Infrarotspektroskopie und den thermoanalytischen Methoden kombiniert. Im IR-Spektrum dieser Probe (Abb. 36 und 37, Seite 88) werden Schwingungen von Carboxylgruppen gefunden (Banden bei 1561 und 1405 cm^{-1}). Zusätzlich kann durch die Bande bei 1243 cm^{-1} ein Cu-Amin-Komplex identifiziert werden, wobei sich die anderen Streck- und Deformationsschwingungen ($3115 - 3412\text{ cm}^{-1}$ und $1550 - 1655\text{ cm}^{-1}$ [122]) mit

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Schwingungen von Wasser überlagern. Die Streckschwingungen der CH₂-Gruppe, die bei 2927 cm⁻¹ und 2850 cm⁻¹ beobachtet werden, haben eine geringe Intensität. Deshalb sind die Deformationsschwingungen, die im Bereich von 1430 - 1479 cm⁻¹ erwartet werden [126], zu schwach, um beobachtet zu werden. Im Vergleich zwischen dem eingesetzten Cu-Citrat und der Probe C_i findet man im Cu-Citrat zusätzliche Banden bei 1733 und 1437 cm⁻¹, die nicht in der getrockneten Probe auftreten. Diese Banden werden ungebundenen und unzersetzten Carboxyl-Gruppen zugeschrieben (vgl. [127]) und zeigen, daß im verwendeten Cu-Citrat nicht alle Carboxyl-Gruppen an ein Metallatom gebunden sind. Dies ist im Gegensatz zur Struktur von Cu₂C₆H₄O₇·2 H₂O, wie sie von Mastropaolo et al. beschrieben wurde [128]. Der Abstand zwischen $\nu_s(\text{COO}^-)$ and $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ nahm während der Imprägnierung von 169 cm⁻¹ auf 153 cm⁻¹ ab. Dies ist ein Zeichen, daß die überbrückende oder chelatbildende Natur der Bindung der Carboxylgruppe zunimmt [129]. Zusätzlich zeigt das Verschwinden der Bande der ungebundenen Carboxylgruppe, daß die deprotonierten Carboxylgruppen an ein Metallatom (Cu, Zr oder Y) gebunden sind. Zusammenfassend kann man aus diesen Beobachtungen schließen, daß die Cu-haltige Spezies, die nach der Imprägnierung auf dem Träger entstanden ist, eine andere Struktur hat, als das eingesetzte Cu-Citrat. Diese Schlußfolgerung wird durch die Ergebnisse aus der Röntgenabsorptionsspektroskopie gestützt: in den FT-XAS-Spektren ist im Vergleich zu Cu-Citrat die Intensität bei geringen Abständen (~1 - 2 Å) erhöht, bei höheren Abständen (~2 - 3 Å) verringert (Abb. 51).

Die Analyse des Massenverlustes, der während des TG-Experiments auftrat, ergab, daß die Masse des eingesetzten Cu-Citrates größer war als der beobachtete Massenverlust (Abb. 50). Eine mögliche Erklärung ist, daß während der Trocknung bei 393 K bereits ein Teil des Kristallwassers verloren gegangen war. Eine Berechnung mit Cu-Citrat-Monohydrat (Cu₂C₆H₄O₇·H₂O) ergab einen theoretischen Massenverlust von 7,0 % anstelle des beobachteten von 6,9 %. Wenn ein Teil des Wassers durch NH₃ ersetzt ist, was durch die IR-Spektren nahegelegt wird, ergeben sich nur geringe Veränderungen des theoretischen Massenverlustes. Aber das TG-Experiment zeigt deutlich, daß keine Verbindung

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

wie $(\text{NH}_4)_4[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ [130] gebildet wurde. Eine solche Verbindung würde außerdem nicht fähig sein, alle Kupferatome, die bei der Präparation eingebracht wurden, in das Kristallgitter einzubauen, und würde zusätzlich die Bildung einer weiteren Cu-haltigen Phase erzwingen.

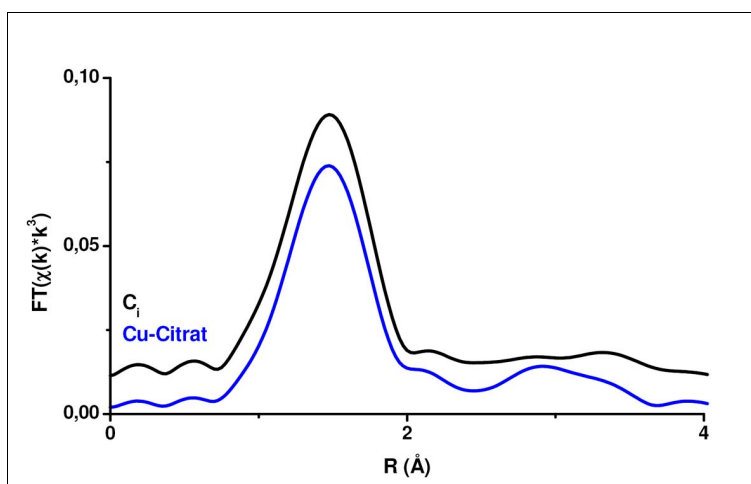


Abbildung 51: FT-XAS-Spektrum der Probe C_i zusammen mit dem FT-XAS-Spektrum des für die Präparation verwendeten Cu-Citrats

Bei höheren Temperaturen wurde während der thermoanalytischen Experimente eine Massezunahme beobachtet. Diese trat bei den Cu-haltigen Proben bei niedrigeren Temperaturen auf. Diese Massezunahme sollte durch den Einbau von Sauerstoff im Austausch gegen Stickstoff verursacht sein [63], [131]. Das zusätzliche Cu in der Probe scheint die Ursache für die niedrigere Temperatur zu sein, es wirkt somit als eine Art "Katalysator" für den Stickstoffausbau.

Die Abnahme des Stickstoffgehaltes während der Imprägnierung mit Cu-Citrat entspricht der durch die Zugabe der Verbindung erwarteten Abnahme. Nach der Kalzinierung wurde ein geringerer Stickstoffgehalt (1,95 gew %) beobachtet als der für die CuO-haltige Verbindung berechnete Wert (2,06 gew %). Dies sollte durch organische Reste aus dem verwendeten Cu-Citrat verursacht sein, durch die in der späteren Reduktion auch ein CO_2 -Signal im MS detektiert wurde (vgl. Kap. 4.2.1.3, Seite 93). Im Falle der Imprägnierung mit Cu-Nitrat wurde nach der Imprägnierung erwartungsgemäß ein erhöhter Stickstoffgehalt bestimmt (2,62 gew %). Dieser entspricht allerdings nicht der Stickstoffmenge, die

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

in einer mechanischen Mischung aus dem Trägermaterial NYSZ2 und Cu-Nitrat erwartet würde (3,93 gew%), sondern einer Mischung mit der bereits durch andere Methoden bestimmten Verbindung Gerhardtit (2,58 gew%). In der kalzinierten Probe N_c wurde ein Stickstoffgehalt beobachtet, der mit dem erwarteten übereinstimmt.

Die kalzinierten Proben C_c und N_c zeigten CuO als die Cu-haltige Phase. In den FT-XAS-Spektren wurde für die Probe C_c aus der Citrat-Methode eine stärkere Verringerung der Intensität der größeren Abstände beobachtet. Dies sollte durch eine geringere Kristallitgröße des CuO verursacht sein, die auch in den TEM-Aufnahmen sichtbar wurden.

In den TEM-Aufnahmen zeigten sich in dieser Probe neben den CuO-Partikeln viele Cu_2O -Partikel, in denen durch HRTEM-Aufnahmen besonders viele Gitterdefekte wie Zwillinge und gekrümmte Gitterebenen beobachtet wurden. Diese Cu_2O -Partikel sind wahrscheinlich durch die leicht reduzierenden Bedingungen im Elektronenmikroskop entstanden, und zeigen ebenfalls, daß die CuO-Partikel in dieser Probe leichter reduzierbar sind.

Die Reduktion der beiden Proben wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Ein Wasserstoffverbrauch bei niedrigeren Temperaturen ist auf die Dispersion der zu reduzierenden CuO-Teilchen zurückzuführen [114], [132]. Dementsprechend sind in der Probe C_c aus der Citratmethode nur kleine Teilchen enthalten, die auf der Trägeroberfläche dispergiert vorliegen. Ob in dieser Probe ein Teil der CuO-Phase eine ähnliche Wechselwirkung zum Trägermaterial ausbildet, wie sie bei den Proben in Kapitel 4.1 (ab Seite 52) beobachtet wurde, kann anhand des hier erhaltenen TPR-Profiles mit den stark überlappenden Peaks (Abb. 47, Seite 93) nicht entschieden werden. In der Probe N_c wurde hingegen neben einem kleinen Wasserstoffverbrauch bei geringer Temperatur der Großteil des Wasserstoffverbrauches bei höheren Temperaturen beobachtet. Dieser Wasserstoffverbrauch kann durch die Reduktion größerer CuO-Partikel erklärt werden, die thermodynamisch stabiler sind [114],[133]. Solche größeren CuO-Partikel wurden auch in den TEM-Aufnahmen der Probe N_c aus der Nitrat-Methode beobachtet.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Die beobachteten Umsätze für die Methanoldampfreformierung zeigten deutliche Unterschiede zwischen den beiden Proben. Dies kann mit den unterschiedlich großen Cu-Oberflächen erklärt werden [134]. Da die XRD- und XAS-Untersuchungen keine deutlichen Unterschiede im Kristallgitter der Cu-Partikel offenlegten, können hier die beobachteten Unterschiede im Umsatz nur der unterschiedlichen Größe der Cu-Oberfläche zugeschrieben werden. Die unterschiedliche Verteilung der Cu-haltigen Phase, und damit auch die unterschiedlich große Cu-Oberfläche im reduzierten Katalysator, ist durch die Präparation bedingt. Im Falle der Nitratmethode bilden sich in der Lösung Keime aus, so daß es zur Bildung von relativ großen Kristalliten kommt. Diese werden dann bei der Kalzinierung in große CuO-Partikel umgewandelt, die nach der Reduktion große Cu-Partikel mit einer kleinen Oberfläche ergeben. Im Falle der Citrat-Methode hingegen bilden sich keine Kristallite, sondern es wird etwas wie ein dünner Film auf dem Träger abgeschieden. Dieser Film ergibt nach der Kalzinierung auf der Trägeroberfläche verteilte, kleine CuO-Partikel, so daß die bei der Reduktion erhaltenen kleineren Cu-Partikel im Katalysator eine größere Oberfläche mit aktiven Zentren für die Reaktion von Methanol und Wasser zur Verfügung stellen.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.2 Einfluß des Stickstoffeinbaus

Im vorigen Abschnitt dieser Arbeit (Kap. 4.2.1, Seite 85 bis 102) wurde gezeigt, daß mit der Citrat-Methode die bessere Verteilung der Cu-Spezies erzielt werden konnte. Im nun folgenden Abschnitt der Arbeit wird dargestellt, wie diese Präparationsmethode verwendet wurde, um Katalysatoren mit zwei verschiedenen, aber einander verwandten Trägermaterialien miteinander zu vergleichen. In das monokline Zirconiumdioxid wurde per Ammonolyse Stickstoff eingebaut, wodurch sich auch Leerstellen im Anionengitter bilden (siehe auch Seite 20 ff.). Dabei sollte untersucht werden, ob das Vorhandensein dieser Leerstellen im Trägermaterial einen Effekt auf die Cu-Phase und deren Aktivität in der Methanoldampfreformierung hat.

4.2.2.1 Charakterisierung während und nach der Präparation

Kommerzielles, monoklines Zirconiumdioxid wurde für die Ammonolyse verwendet. Das nach dieser Umsetzung erhaltene Material zeigte eine Mischung aus 2 Phasen. Zusätzlich zur β -Phase ($Zr_7O_8N_4$) wurde in den Röntgendiffraktogrammen eine geringere Menge an γ -Phase (Zr_2ON_2) gefunden (Tab. 19).

Tabelle 19: Zusammensetzung der Proben NZ, NZ_i, NZ_c und NZO_c, bestimmt aus Röntgendiffraktogrammen (Probennomenklatur: siehe Tab. 6, Seite 41)

Probe	tetragonale Phase (gew%)	β -Phase (gew%)	γ -Phase (gew%)	GOF
NZ	-	93	7	1,14
NZ _i	-	91	9	1,05
NZ _c	5	89	6	1,07
NZO _c	13	83	4	1,05

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Beide Materialien (das Ausgangsmaterial monoklines ZrO_2 und die durch Ammonolyse erhaltene ZrON-Mischung) wurden in je einem Experiment als Trägermaterialien für die Imprägnierung mit Cu-Citrat verwendet. Die dabei erhaltenen Proben zeigten keine Unterschiede bezüglich der erhaltenen Cu-Spezies: beide Proben zeigten in den FT-XAS-Spektren sehr ähnliche pseudoradiale Verteilungsfunktionen (Abb. 52). Es wurde nur eine Schale detektiert, die durch benachbarte Sauerstoffatome verursacht wurde. In den Röntgendiffraktogrammen wurden die Trägermaterialien Zirconiumdioxid oder Zirconiumoxidnitride detektiert, aber es konnte keine Cu-haltige Spezies festgestellt werden. Ein Vergleich zwischen den Röntgendiffraktogrammen der Cu-freien und den imprägnierten Proben wurde durchgeführt und zeigte in beiden Fällen, daß während der Imprägnierung keine Veränderung der Trägermaterialien stattgefunden hat. Es wurden keine signifikanten Unterschiede in den Gitterparametern des monoklinen Zirconiumdioxids festgestellt ($a = 5,15 \text{ \AA}$, $b = 5,21 \text{ \AA}$, $c = 5,31 \text{ \AA}$, $\beta = 99,22^\circ$), und die Anteile der verschiedenen Phasen in der ZrON-Mischung wurden nicht signifikant verändert (Tab. 19). Der Stickstoffgehalt in den ZrON-haltigen Proben wurde mittels Heißgasextraktion bestimmt und verringerte sich während der Imprägnierung durch das zugefügte Cu-Citrat und die dadurch bedingte Veränderung der Massenanteile der einzelnen Komponenten von 7,03 gew % auf 6,05 gew % (Tab. 20).

Tabelle 20: Ergebnisse der Heißgasextraktion und der BET-Methode (n.b. = nicht bestimmt)

Probe	BET-Oberfläche (m^2/g)	Stickstoffgehalt (gew%)
Z	19,2	-
Z _i	n.b.	-
ZO _c	21,1	-
NZ	7,2	7,03
NZ _i	n.b.	6,05
NZ _c	8,6	6,67
NZO _c	11,2	5,59

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

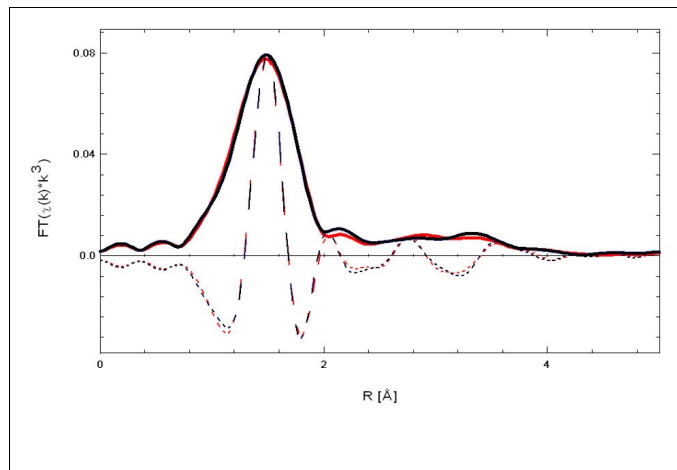


Abbildung 52: FT-XAS-Spektren (Cu K-Kante) der imprägnierten Proben (rot: Z_i, schwarz: NZ_i)

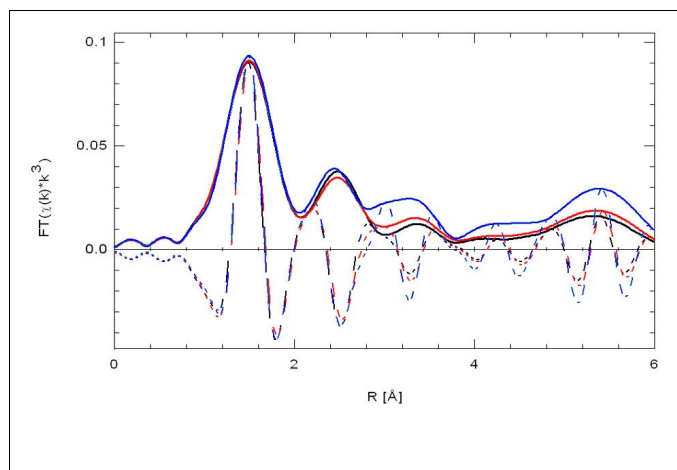


Abbildung 53: FT-XAS-Spektren (Cu K-Kante) der Proben ZO_c(rot), NZO_c (schwarz) und der CuO-Referenz (blau)

Die FT-XAS-Spektren der kalzinierten Proben, die an der Cu K-Kante aufgenommen wurden, sind in Abbildung 53 dargestellt und zeigen, daß bei diesem Prozeß CuO erhalten wurde. Die verringerten Intensitäten in den FT-XAS-Spektren bei höheren Abständen sind ein Anzeichen für kleinere Kristallite oder für eine größere Fehlordnung. In der ZrON-geträgerten Probe ist die Intensität bei höheren Abständen etwas stärker reduziert als in der ZrO₂-geträgerten Probe. In den Röntgendiffraktogrammen konnten wegen der geringen Kristallitgröße in beiden Proben keine Reflexe für CuO beobachtet werden.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Ebenso wie nach der Imprägnierung wurde auch nach der Kalzinierung in der ZrO_2 -getragerten Probe ZO_c keine Veränderung des Trägermaterials in den Röntgendiffraktogrammen gefunden. Im Gegensatz dazu veränderte sich das Trägermaterial in der anderen Probe (NZ_i) während der Kalzinierung. In Abbildung 54 sind die Röntgendiffraktogramme der beiden Probe vor (NZ_i) und nach der Kalzinierung (NZO_c) gezeigt. In der kalziierten Probe NZO_c wird tetragonales ZrO_2 als neu gebildete Phase gefunden, wodurch sich auch die Anteile der anderen Phasen verändern (Tab. 19). Zu Vergleichszwecken wurde das Cu-freie Zirconiumoxidnitrid NZ ebenfalls unter den gewählten Bedingungen kalziiert. In den Röntgendiffraktogrammen dieser kalziierten Probe NZ_c wurde ebenfalls neu gebildetes tetragonales ZrO_2 gefunden, allerdings ist der Anteil der neu gebildeten Phase geringer als in der Cu-haltigen Probe NZO_c . Diese XRD-Ergebnisse werden zusätzlich von den Ergebnissen aus der Heißgasextraktion gestützt, die in beiden kalziierten Proben NZ_c und NZO_c einen gegenüber den Ausgangsproben NZ und NZ_i verringerten Stickstoffgehalt zeigten (Tab. 20).

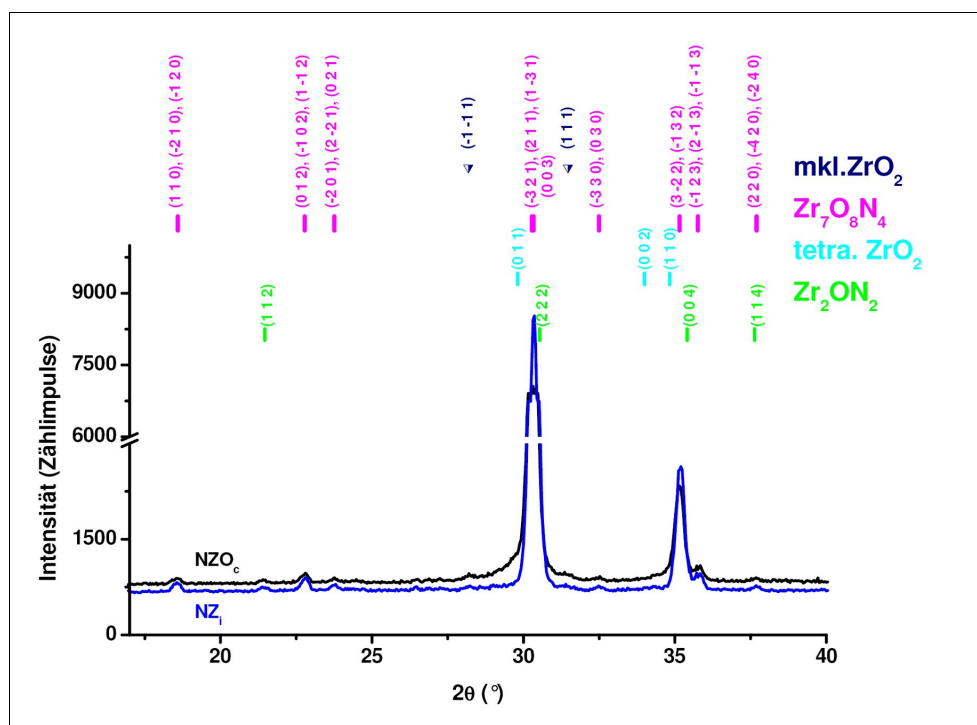


Abbildung 54: Röntgendiffraktogramm der imprägnierten Probe NZ_i sowie der in O_2 -haltiger Atmosphäre kalziierten Probe NZO_c ; Reflexpositionen der 3 Phasen sowie als Vergleich Reflexpositionen der monoklinen ZrO_2 -Phase gezeigt

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.2.2 Charakterisierungen während der Reduktion und der Methanoldampfreformierung

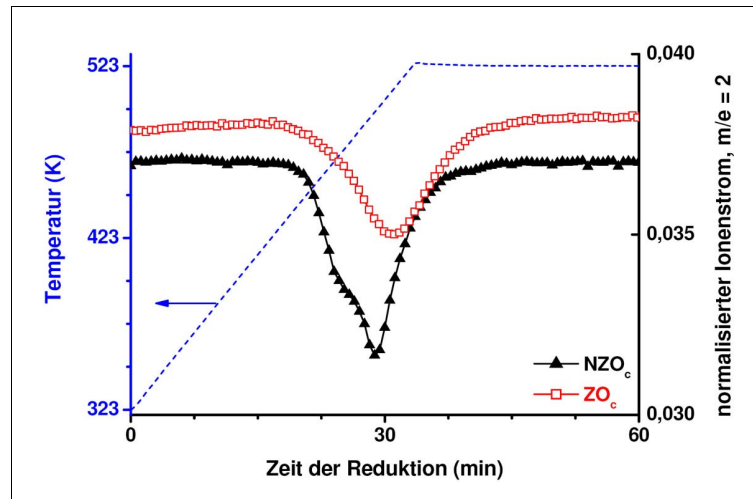


Abbildung 55: MS-Signal des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses von 2 während der Heizrampe in reduzierender Atmosphäre

Die Untersuchungen der Reduktion und der Methanoldampfreformierung sowie die Charakterisierung der reduzierten Proben wurden in der Reaktorkammer der Röntgenbeugung und im in-situ Aufbau der Röntgenabsorptionsspektroskopie durchgeführt. Die Veränderungen der Gasphasenzusammensetzung während der Experimente in der wasserstoffhaltigen Atmosphäre wurden am besten durch die MS-Daten wiedergespiegelt, die im XRD-Aufbau während der Heizrampe aufgezeichnet wurden. Die Änderung im Ionenstrom des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses von 2 zeigte zusätzlich zu einer Schulter bei niedrigen Temperaturen, daß die Reduktion in der ZrON-geträgerten Probe früher und schneller beendet war als die der ZrO₂-geträgerten Probe (Abb. 55). Zusätzlich zum Wasser, dessen Bildung bei dieser Reaktion auch erwartet wird, wurde die Bildung von CO₂ während der Reduktion in beiden Proben beobachtet (vgl. auch Abb. 81, Seite 150). Die XANES-Daten, die während der Heizrampe in wasserstoffhaltiger Atmosphäre aufgenommen wurden, wurden mittels PCA ausgewertet. Die Analyse ergab, daß in beiden Fällen 3 Komponenten zur

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Beschreibung des kompletten XANES-Datensatzes benötigt werden. Der LC-XANES-Fit in beiden Fällen konnte mit den Spektren von CuO, Cu₂O und Cu erfolgreich durchgeführt werden.

Die reduzierten Proben wurden mit Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenbeugung untersucht, wobei in den Röntgendiffraktogrammen zusätzlich zu den Reflexen des Trägermaterials nur ein kleiner Reflex bei $\sim 43,3^\circ 2\theta$ vom Kupfer sichtbar wurde (Abb. 56 und 57, Seite 109). Die Analyse der FT-XAS-Spektren (Abb. 58) ergab, daß neben metallischem Kupfer keine weitere Cu-haltige Spezies in den reduzierten Proben enthalten war. Die Intensität in den FT-XAS-Spektren war bei allen Abständen reduziert, was auf eine kleinere Kristallitgröße oder eine größere Fehlordnung als in der Referenzfolie hinweist und in einer Anpassung zu erhöhten Debye-Waller-Faktoren führt (Tab. 21). Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme zeigte, daß sich während der Reduktion die Trägermaterialien nicht verändert haben.

*Tabelle 21: Ergebnisse der Anpassung an die FT-XAS-Spektren der Abb. 58 (R_{ej} = Abstand; σ_{ej}^2 = Debye-Waller-Faktor, wobei der Index j die Nummer des Einzelstreupfades angibt, vgl. Tabelle 2, Seite 14; * E_0 wurde auf -8 festgelegt)*

Angepaßter Parameter	Reduzierte ZO _c	Reduzierte NZO _c	Cu (Folie)
R-Wert	3,0	2,6	2,9
E_0 (eV)*	-8	-8	-8
R_{e1} (Å)	$2,545 \pm 0,001$	$2,544 \pm 0,001$	$2,544 \pm 0,001$
σ_{e1}^2 (10^{-3} Å ²)	$10,2 \pm 0,4$	$10,3 \pm 0,5$	$7,8 \pm 0,2$
R_{e2} (Å)	$3,627 \pm 0,002$	$3,620 \pm 0,002$	$3,61 \pm 0,01$
σ_{e2}^2 (10^{-3} Å ²)	$15,8 \pm 0,5$	$15,8 \pm 0,5$	$12,7 \pm 0,4$
R_{e3} (Å)	$4,428 \pm 0,009$	$4,428 \pm 0,008$	$4,43 \pm 0,01$
σ_{e3}^2 (10^{-3} Å ²)	15 ± 1	$14,2 \pm 0,9$	$11,1 \pm 0,7$
R_{e4} (Å)	$5,154 \pm 0,002$	$5,149 \pm 0,001$	$5,147 \pm 0,002$
σ_{e4}^2 (10^{-3} Å ²)	31 ± 3	30 ± 3	33 ± 4
σ_{MS}^2 (10^{-3} Å ²)	$13,8 \pm 0,9$	$13,2 \pm 0,9$	$10,2 \pm 0,7$

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

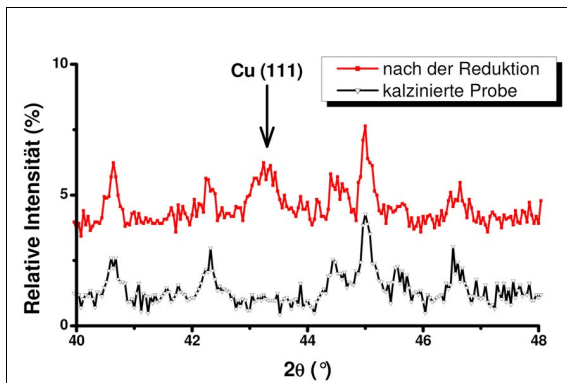


Abbildung 56: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der kalzinierten und dem der reduzierten Probe (NZO_c)

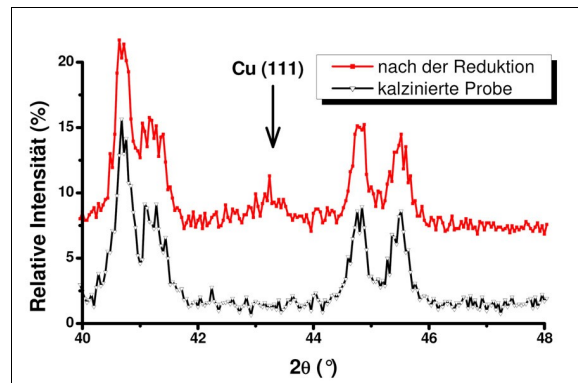


Abbildung 57: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der kalzinierten und dem der reduzierten Probe (ZO_c)

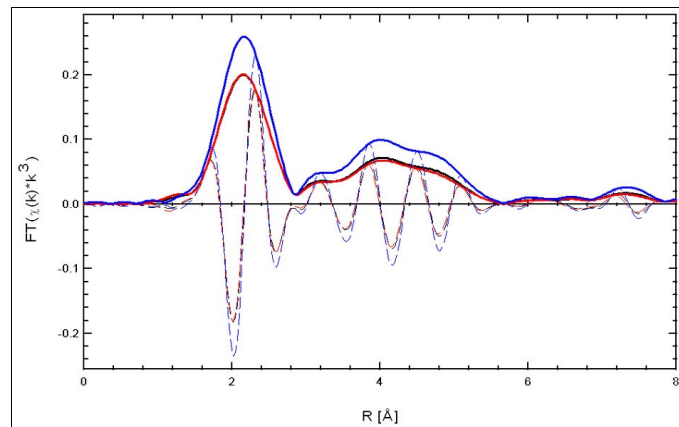


Abbildung 58: FT-XAS-Spektren der reduzierten Proben ZO_c (rot) und NZO_c (schwarz), sowie der Cu-Referenzfolie (blau) eines der Experimente; die Daten wurden nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur gesammelt

Die Methanoldampfpreformierung in der in-situ XRD-Zelle zeigte, daß die Bildung von Wasserstoff in einem Temperaturbereich von 423 - 433 K startet (Abb. 59, Seite 110). Im Experiment mit der ZrON-geträgerten Probe begannen sich bei diesen Temperaturen die Ionenströme der Masse-zu-Ladung-Verhältnisse, die mit Methanol und Wasser verbunden sind, zu verringern. Im Gegensatz dazu wurde in der ZrO₂-geträgerten Probe nur für die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse des Methanols eine Verringerung der Ionenströme beobachtet. Dementsprechend wurde im Experiment mit dieser Probe auch keine (oder sehr geringe)

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

CO₂-Bildung beobachtet. Anhand der GC-Daten aus den Wiederholungen der MSR-Experimente wurde für die ZrON-geträgerte Probe NZO_c der höhere Methanolumsatz bestimmt (8 % gegenüber 2 % bei ZO_c, vgl. Kap. 4.3, ab Seite 148). Die XANES-Spektren, die während der Heizrampe in der Methanol-Dampf-Atmosphäre aufgenommen wurden, zeigten für beide Proben, daß als einzige Cu-haltige Phase metallisches Kupfer auftrat.

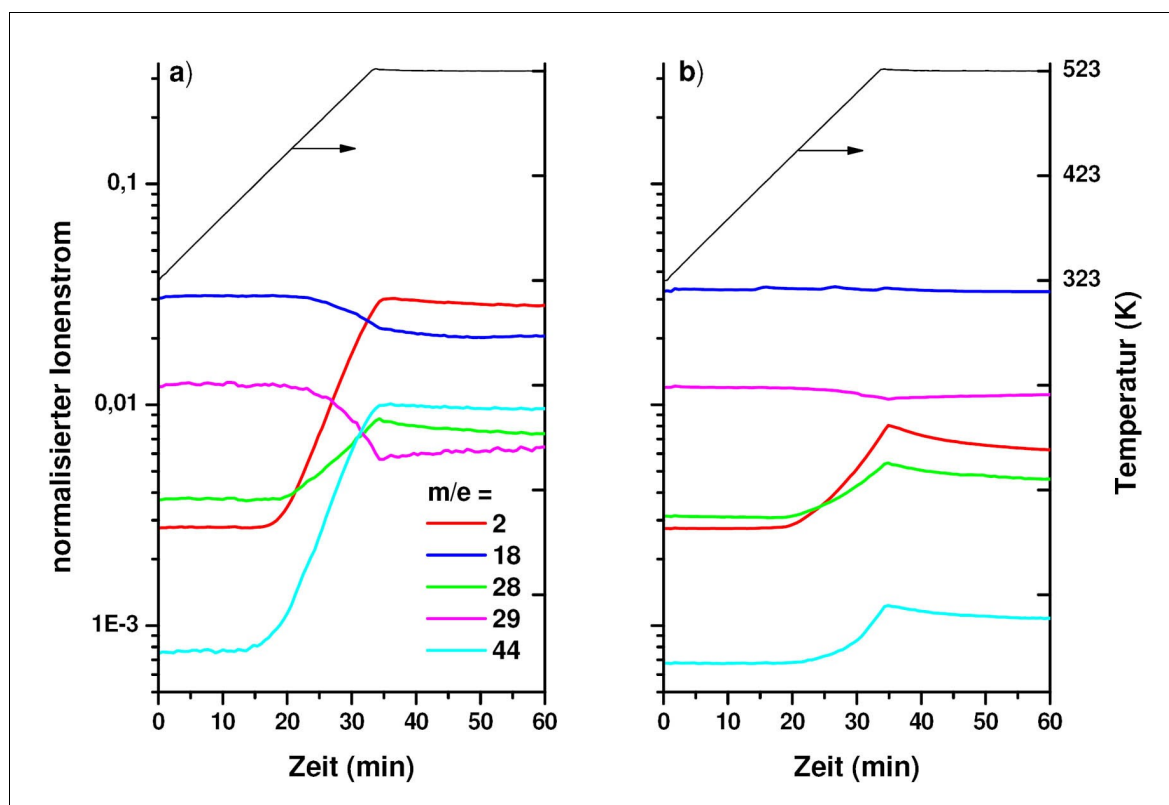


Abbildung 59: MS-Signale im Reaktionsgasgemisch während der Heizrampe und in den ersten Minuten nach Erreichen der 523 K; Teil a) zeigt die Daten der Probe NZO_c, Teil b) zeigt die Daten der Probe ZO_c; Normierung erfolgte auf $m/e = 4$ (He); Korrekturen für die Anteile von CO₂ und CO wurden in die hier gezeigten Daten nicht eingearbeitet

4.2.2.3 Diskussion

In diesem Abschnitt der Arbeit wurden zwei unterschiedliche Trägermaterialien für die Präparation nach der Citrat-Methode verwendet. Die dabei erhaltenen Katalysatoren zeigten unterschiedliches Verhalten im Reaktionsgasgemisch.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.2.3.1 Die Struktur des Trägermaterials

Die Struktur des einen Trägermaterials [63] wurde während der Ammonolyse durch den Einbau von Stickstoff in das Anionengitter des anderen Trägermaterials [48] erzeugt, wodurch aus der Struktur im monoklinen Kristallsystem eine Struktur im trigonalen Kristallsystem entstand. Dabei ergeben sich in der Struktur des Oxidnitrides zwei unterscheidbare kristallographische Positionen, die von 6 oder 7 nächsten Anionen umgeben sind. In der Struktur des monoklinen Kristallsystems belegt das Kation hingegen nur eine kristallographische Position, die immer von 7 nächsten Anionen (hier: Sauerstoff) umgeben ist. Außerdem vergrößert sich durch die Phasenumwandlung der Abstand zwischen den Zirconiumatomen. Die Strukturen der beiden eingesetzten Trägermaterialien wurden während der Imprägnierung nicht verändert.

Während der Kalzinierung wurde im Fall des ZrON-Trägers eine Veränderung der Struktur des Trägermaterials beobachtet. Diese ist verbunden mit dem Ausbau eines Teils des enthaltenen Stickstoffs. Zusätzlich kann anhand der breiten Reflexe im Röntgendiffraktogramm geschlossen werden, daß die neu gebildeten tetragonalen Kristallite eine geringe Größe haben. Kleine nadelförmige ZrO₂-Ausscheidungen mit tetragonaler Struktur wurden auch bei Tham et al. [135] in langsam abgekühlten Proben nach der Nitridierung von ZrO₂-Presslingen beobachtet. Da diese Strukturänderung parallel zur Kupferoxidentstehung stattfindet, hat sie wahrscheinlich auch einen gewissen Einfluß auf die resultierende Struktur des CuO. Die FT-XAS-Spektren der Cu K-Kante der beiden Proben ZO_c und NZO_c zeigten Unterschiede im Bereich ab 2 Å (Abb. 53, Seite 105), die aber aufgrund der vielen Streupfade in diesem Bereich nicht mit einer Anpassung nachgebildet werden konnten.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.2.3.2 Die Struktur der Cu-Phase

Die Cu-haltige Spezies in den imprägnierten Proben Z_i und NZ_i bestand aus sehr kleinen Teilchen, die mit der Röntgenbeugung nicht mehr detektiert werden konnten. Die Imprägnierung mit einem Kupfer-Carboxylat (hier: Cu-Citrat) führt zu einer homogenen Verteilung des aktiven Materials (Cu) über das bereits kristallin eingebrachte Trägermaterial [136]. Diese Teilchen könnten als dünne Schicht vorliegen [137]. Nach der Kalzinierung wurde in beiden Proben durch die gewählte Präparationsmethode (vgl. Kap. 4.2.1, Seiten 85ff.) eine CuO-Phase aus kleinen Partikeln erhalten. Diese CuO-Partikel entstehen während der Kalzinierung eines mit einem Metall-Citrat imprägnierten Trägermaterials und liegen nach der Kalzinierung als dünne Schicht sehr kleiner Oxidpartikel vor [138]. Dadurch sind diese Partikel röntgenamorph oder so klein ($< \sim 40 \text{ \AA}$), daß sie im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe erzeugen. In der Röntgenabsorptionsspektroskopie hingegen konnte die Cu-Phase detektiert und als CuO identifiziert werden. Somit wird in den Proben eine Phase erzeugt, die zwar eine Nahordnung besitzt, deren Teilchen aber zu klein sind, um eine Fernordnung ausbilden zu können. Die reduzierte Intensität in dem FT-XAS-Spektrum - besonders bei höheren Abständen - kann durch die kleineren Teilchen erklärt werden. Die Lage der zweiten Schale ist im Vergleich zur CuO-Referenz in beiden Proben zu höheren Werten verschoben (vgl. Abb. 53). Eine solche Veränderung der Abstände um die Cu-Atome wurde auch in der Dissertation von Patrick Kurr [115] durch einen Vergleich einer FT-XAS-Anpassung des Präkursors und jener des re-oxidierten Materials beobachtet, und wurde dort - u.a. anhand der beobachteten CO_2 -Freisetzung während der Reduktion - dem Ausbau von verbleibendem Cu-Karbonat zugeschrieben. Anhand der in den IR-Spektren der Probe C_c fehlenden Karbonatbanden wurde in den hier vorliegenden Proben allerdings geschlossen, daß die Kohlenstoffreste in anderen (nicht genauer identifizierbaren) Verbindungen vorliegen.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Beide Proben zeigten in den XANES-Spektren, daß die Reduktion über die Zwischenphase Cu_2O abläuft [139]. Die bei der Reduktion erhaltenen Katalysatoren zeigten keine signifikanten Unterschiede in der entstandenen Cu-Phase (Tab. 21, Seite 108).

4.2.2.3.3 Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

Im Reaktionsgasgemisch wurden unterschiedliche Reaktionen beobachtet: im Fall der ZrON-geträgerten Probe wurde neben dem Wasserstoff Kohlenstoffdioxid gebildet, im Fall der zirconiumdioxidgeträgerten Probe hingegen Kohlenstoffmonoxid. Diese Beobachtungen können in ersterem Fall als Stattfinden der Methanoldampfreformierung (Gleichung 2, Seite 1) und im letzteren Fall als Stattfinden der Methanolzersetzung (Gleichung 1, Seite 1) gedeutet werden. Die ermittelte Struktur der Cu-Phase in den reduzierten Proben zeigte keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Katalysatoren. Der deutliche Unterschied im Reaktionsverhalten muß dementsprechend durch das Trägermaterial begründet sein. Im Fall der ZrON-geträgerten Probe wurde ein Teil des Zirconiumoxidnitrides, der sich an der Kontaktfläche zur Gasatmosphäre befindet, zu tetragonalem ZrO_2 umgewandelt (vgl. auch Abb. 69 und 71, auf den Seiten 122 und 123). Die Oberflächeneigenschaften von monoklinem und tetragonalem ZrO_2 wurden von vielen Forschergruppen untersucht (z.B. [140]). Jung und Bell [141] beobachteten, daß die Oberflächenkonzentration von OH-Gruppen auf monoklinem ZrO_2 immer höher ist als auf tetragonalem ZrO_2 . In den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen zur Methanoldampfreformierung wurden die beiden Edukte stets zuerst an den oxidischen Träger gebunden, bevor die Reaktionen begannen (Abb. 7 in [142] zeigt eine gute Zusammenfassung). Bei einer hohen Beladung des oxidischen Trägers mit OH-Gruppen ist eine direkte Anlagerung der H_2O -Moleküle an den Träger durch diese Gruppen verhindert. Die Bindung von CH_3OH ist über die Abspaltung von H_2O an solchen OH-besetzten Oberflächen möglich [143]. Die nach der Adsorption ablaufenden Reaktionen an der oxidischen Oberfläche führen über verschiedene kohlenstoffhaltige Zwischenprodukte zur Bildung einer HCOO-Gruppe [142], [143]. Jung und Bell [141] zeigten, daß OH-Gruppen zur Stabilisierung von CO und zur

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Bildung von HCOO-Gruppen beitragen. Von Pokrovski et al. [144] wurde bei temperaturprogrammierter Desorptionsspektroskopie und IR-Spektroskopie an monoklinen und tetragonalen ZrO_2 -Proben mit unterschiedlich großen Oberflächen beobachtet, daß CO, das als HCOO-Spezies an einer ZrO_2 -Oberfläche adsorbiert ist, als CO freigesetzt wird. Die Bildung von Bicarbonat- und Carbonat-Spezies, aus denen CO_2 freigesetzt werden, wurde einer gleichzeitigen Wechselwirkung des Kohlenstoffmonoxid sowohl mit einem O^{2-} -Platz als auch einer OH-Gruppe auf der Oberfläche von ZrO_2 zugeschrieben [144]. Da auf der Oberfläche von monoklinem ZrO_2 ein höherer Bedeckungsgrad mit OH-Gruppen beobachtet wurde [141], und ein reger Austausch von Wasserstoffatomen zwischen den OH-Gruppen stattfindet [145], kann es beim monoklinen ZrO_2 zur verringerten Wechselwirkung von CO, O^{2-} -Plätzen und OH-Gruppen und demnach auch zur verringerten Bildung von Bicarbonat- und Carbonat-Spezies kommen. In dem Artikel von Purnama et al. [11] wurde ein CuO/ZrO_2 -Katalysator untersucht, der sich als aktiver und weniger CO-produzierend als der damit verglichene kommerzielle $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator herausstellte. Da die in diesem Katalysator enthaltene ZrO_2 -Phase eine tetragonale Struktur aufwies, auf deren Oberfläche eine geringere Konzentration an OH-Gruppen vorliegt, kann die verringerte CO-Bildung durch eine stärkere Bildung von Bicarbonat- und / oder Carbonat-Spezies begründet sein. Die Strukturcharakterisierung dieses Cu/ZrO_2 -Katalysators wurde von Szizybalski et al. [12] publiziert. Sie konnten anhand einer verringerten Reduzierbarkeit des Katalysators, einer geringen Mikrospannung im Kupfer und der beobachteten Korrelation zwischen der eingebauten Sauerstoffmenge und der katalytischen Aktivität auf eine andere Metall-Träger-Wechselwirkung im CuO/ZrO_2 -Katalysator im Vergleich zu $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren schließen. Anhand der hier vorgestellten Diskussion kann auch eine andere Wechselwirkung zwischen dem Trägermaterial und den Adsorbaten in Betracht gezogen werden, um Unterschiede zu erklären. Wie bei Peppley et al. [38] im Oberflächenmechanismus für die Methanoldampfreformierung über $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren vorgeschlagen, scheinen für die Methanoldampfreformierung über Cu/ZrO_2 -Katalysatoren ebenfalls zwei

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

verschiedene Plätze (hier OH-Gruppen und O^{2-}) notwendig zu sein. Die beobachteten Unterschiede der Reaktionen über den beiden hier untersuchten Katalysatoren liegen daher vermutlich in unterschiedlichen Bedeckungsgraden der oxidischen Trägeroberflächen mit OH-Gruppen [141] und der dadurch beeinflussten Verfügbarkeit der beiden benötigten Plätze.

In diesem Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich die beiden Katalysatoren aus Kupfer auf einem monoklinem Zirkoniumdioxidträger und aus Kupfer auf einem ZrON-Träger in einer Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre unterschiedlich verhalten, indem unterschiedliche Produkte am Ende der Reaktion detektiert wurden. Da in der Cu-Phase zu keinem Zeitpunkt signifikante Unterschiede beobachtet wurden, sind die signifikanten Unterschiede auf die Struktur des Trägermaterials zurückzuführen. Der Einbau von Stickstoff und die dadurch bedingte Bildung von Sauerstoffleerstellen konnten aufgrund der während der Kalzinierung stattfindenden Veränderung in der ZrON-Phase nicht als alleiniger Grund für die Unterschiede im Reaktionsverhalten herausgestellt werden. Das vorliegende System in dieser Probe (NZO_c) erwies sich als sehr komplex. Es wurde vermutet, daß eine unterschiedliche Konzentration von OH-Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials zu unterschiedlichen adsorbierten Zwischenprodukten (Formiat, Carbonat oder Bicarbonat) führen, so daß entweder überwiegend Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid als Produkt neben dem Wasserstoff entsteht.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.3 Einfluß der Kalzinierungsatmosphäre

In diesem Abschnitt der Arbeit wurde der Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen Kalzinierungsatmosphären durchgeführt. Dadurch konnte die Veränderung des Trägermaterials, die während der Kalzinierung in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre beobachtet wurde, unterdrückt werden. Die Cu-haltige Spezies in der Probe für die unterschiedlichen Kalzinierungen wurde durch Imprägnierung des Trägermaterials mit Cu-Citrat erzeugt (Details siehe Kap. 3.1.3, Seite 43).

4.2.3.1 Charakterisierungen während und nach der Präparation der Katalysatorpräkursoren

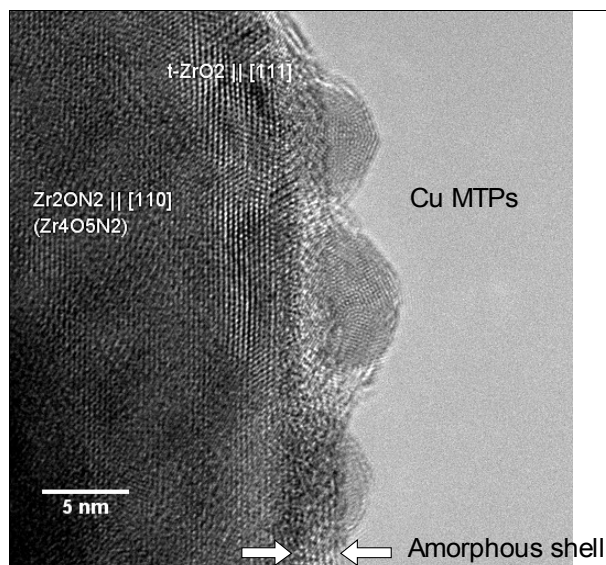


Abbildung 60: TEM-Aufnahme der Probe NZ_i (MTPs = mehrfach verzwilligte Teilchen; von englisch: **multiple twinned particles**)

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Die Charakterisierung der Proben NZ und NZ_i mittels XRD und XAS wurde bereits in Kapitel 4.2.2.1 (Seiten 103ff.) beschrieben. Das Trägermaterial besteht aus einer Mischung aus β - und γ -Phase des ZrO₂-ZrN_{4/3}-Systems, wobei der Anteil der β -Phase etwa in 10-facher Menge im Vergleich zur γ -Phase zu finden ist. Zusätzlich wurde die imprägnierte Probe NZ_i mittels TEM untersucht. Dabei wurden Kristallite folgender Verbindungen gefunden: Zr₂ON₂ (γ -Phase), Zr₇O₈N₄ (β -Phase), Zr₄O₂N₅, tetragonales ZrO₂ und monoklines ZrO₂. Zusätzlich wurden kleine Kupferkristallite detektiert. Diese haben sich wahrscheinlich durch die reduzierende Wirkung des Elektronenstrahls aus der instabilen Cu-Citrat-Präkursorpezies gebildet, die mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie in den mit Cu-Citrat imprägnierten Proben beobachtet wurde (vgl. Kap. 4.2.1.5, insbesondere Abb. 51 auf Seite 100).

Tabelle 22: Ergebnisse von ex-situ Charakterisierungen

Probe	BET (m ² /g)	Stickstoffgehalt (gew %)	Anmerkung
NZ	7,2	7,03	
NZ _i	n.b.	6,05	
NZ _c	8,6	6,67	
NZO _c	11,2	5,59	
NZO _c	n.b.	5,51	In XRD-Zelle kalziniert
NZC _c	13,0	5,18	
NZC _c	n.b.	6,42	In XRD-Zelle kalziniert

In TG/DSC-Experimenten wurden die Kalzinierungen simuliert. Dabei wurde die imprägnierte Probe NZ_i unter den beiden unterschiedlichen Atmosphären bis zu 523 K erhitzt und anschließend 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die dabei aufgezeichnete DSC-Kurve zeigte im Fall der Kalzinierung in O₂-haltiger Atmosphäre einen exothermen Peak, der sein Maximum bei 474 K hat (Abb. 64). Die Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre wurde in Anlehnung an die Dissertation von Patrick Kurr [115] gewählt, da eine solche Kalzinierung dort die katalytischen Eigenschaften positiv beeinflusste. Im Fall der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre wurde hingegen kein Peak beobachtet (Abb. 64, Seite 120).

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

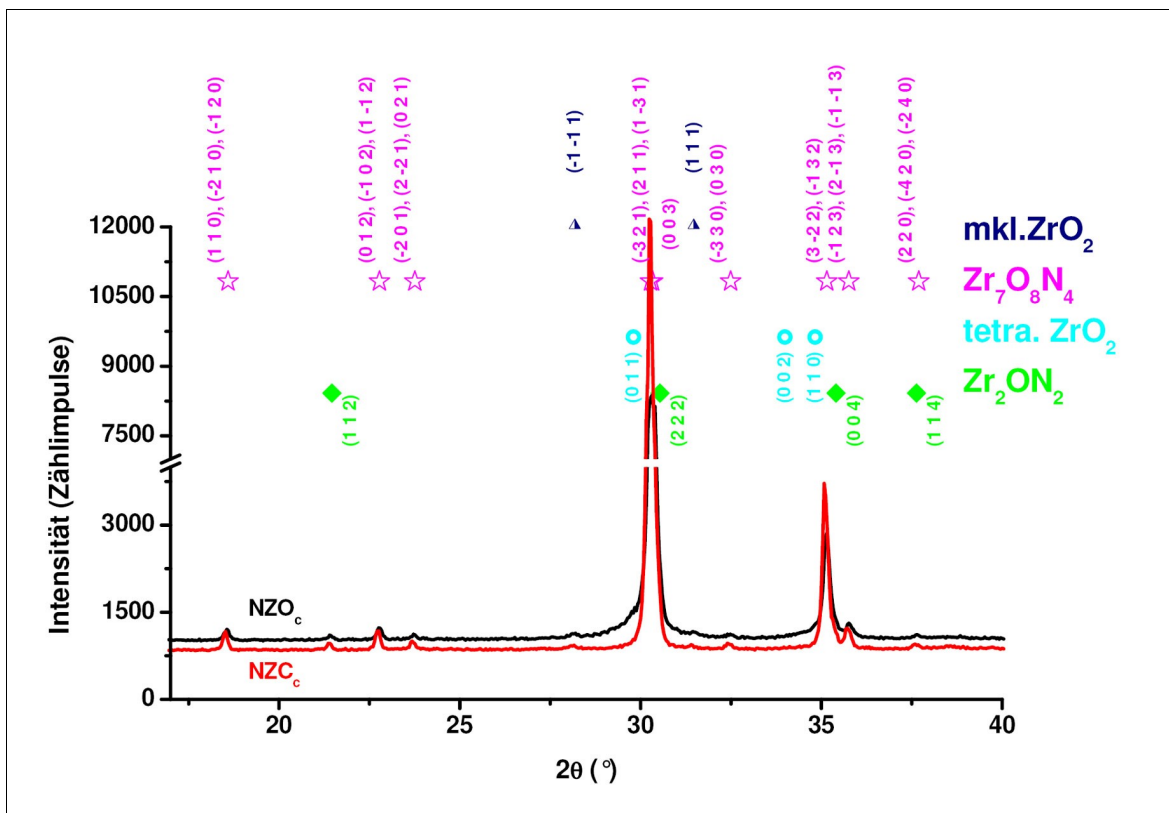


Abbildung 61: Röntgendiffraktogramme der Proben NZO_c und NZC_c, sowie die Reflexpositionen der enthaltenen Phasen. Zum Vergleich sind zusätzlich die Lagen der Reflexe des monoklinen ZrO₂ gezeigt.

Die durch die Kalzinierung erhaltenen Proben NZO_c und NZC_c zeigten deutliche Unterschiede sowohl in den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 61) als auch in den XAS-Spektren der beiden untersuchten Kanten (Cu K (Abb. 62) und Zr K). Nach der Kalzinierung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurde eine veränderte Phasenzusammensetzung des Trägermaterials (vgl. Tabelle 19, Seite 103) festgestellt, insbesondere wurde tetragonales ZrO₂ als neu gebildete Phase beobachtet. Während dieser Kalzinierung wurde die Cu-haltige Spezies der imprägnierten Probe NZ_i zu CuO umgewandelt. Dies war zwar nicht in den Röntgendiffraktogrammen, wohl aber in den XAS-Spektren der Cu K-Kante detektierbar. Im Gegensatz dazu veränderte die Kalzinierung in kohlenstoffdioxidhaltiger Atmosphäre das Trägermaterial nicht. Sowohl die Röntgendiffraktogramme als auch die FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante zeigten, daß beim Übergang von der Probe NZ_i zur Probe NZO_c eine Veränderung des Trägers stattfand. Beim Übergang von der Probe NZ_i zur Probe NZC_c fand

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

hingegen keine Veränderung statt. Bezüglich der Cu-haltigen Phase in der Probe NZC_c wurden unterschiedliche Beobachtungen gemacht. Im in-situ XRD-Experiment zu dieser Kalzinierung wurde direkt nach der Kalzinierung (vor einem Kontakt mit Luft) Cu als einzige mit XRD feststellbare Cu-haltige Phase bestimmt. In den ersten FT-XAS-Spektren, die nur wenige Tage nach der Kalzinierung gemacht wurden, zeigte sich eine Mischung aus Cu und Cu_2O , was auf eine beginnende Oxidation der Cu-Partikel unter Luftkontakt schließen läßt. Im FT-XAS-Spektrum einer späteren Meßzeit, das in Abbildung 62 mit gezeigt ist, wurde nur noch CuO und kein Cu mehr gefunden. In den Röntgendiffraktogrammen beider kalzinierter Proben konnte kein CuO detektiert werden. Die fouriertransformierte Funktion $\chi(k)$ der Probe NZC_c zeigte eine geringere Intensität als die in der Probe NZO_c (Abb. 62), was ein Hinweis auf kleinere CuO-Kristallite sein könnte.

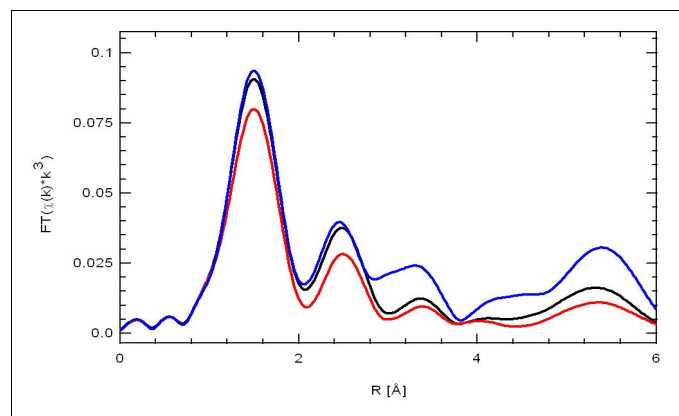


Abbildung 62: FT-XAS-Spektren der Proben NZO_c (schwarz) und NZC_c (rot) nach der Lagerung an Luft, sowie der CuO-Referenz (blau)

In den TG-Daten wurde entsprechend den unterschiedlichen erhaltenen Cu-haltigen Phasen (CuO bzw. Cu) bis 523 K im Fall der Kalzinierung in CO_2 -haltiger Atmosphäre ein größerer Gewichtsverlust (7,8 gew %) als im Fall der Kalzinierung in O_2 -haltiger Atmosphäre (6,4 gew %) beobachtet (Abb. 63). Die MS-Daten zeigten, daß in beiden Kalzinierungen der erste Gewichtsverlust bei ~ 350 K durch die Abspaltung von Wasser bedingt ist. Beim zweiten

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Gewichtsverlust kam es zu unterschiedlichen Reaktionen. Im Fall der Kalzinierung in CO_2 -haltiger Atmosphäre wurden geringe Mengen an H_2O und C_2 - sowie C_3 -Verbindungen detektiert. Im Gegensatz dazu wurde während der Kalzinierung in O_2 -haltiger Atmosphäre große Mengen an CO_2 und H_2O detektiert. In der Phase bei konstanter Temperatur von 523 K wurde für beide Proben eine weitere Massezunahme beobachtet. Die Analyse der aufgezeichneten MS-Daten der TG-Experimente zeigte, daß sich im Fall der CO_2 -haltigen Kalzinierung im Laufe des Experiments die zur Luft gehörenden Masse-zu-Ladung-Verhältnisse weiter verringerten, also die Kalzinierungsatmosphäre dieses Experimentes auch noch Spuren von Sauerstoff enthielt. Die Röntgendiffraktogramme der TG-Ausbauproben zeigten im Gegensatz zur imprägnierten Probe NZ_i eine veränderte Zusammensetzung der Trägerphase durch neu entstandenes tetragonales ZrO_2 , wobei die Unterschiede zwischen den beiden Ausbauproben nur gering waren.

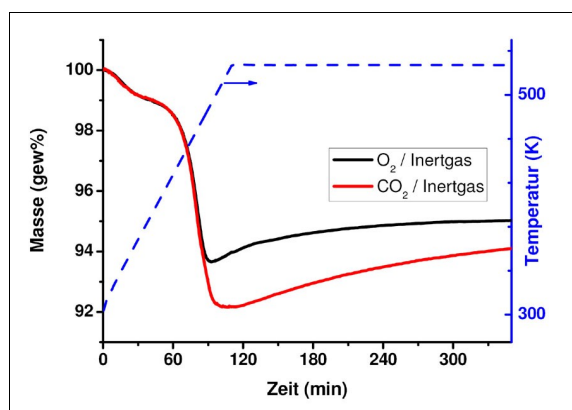


Abbildung 63: TG-Signal während der Simulation der Kalzinierung der Probe NZ_i in unterschiedlichen Atmosphären

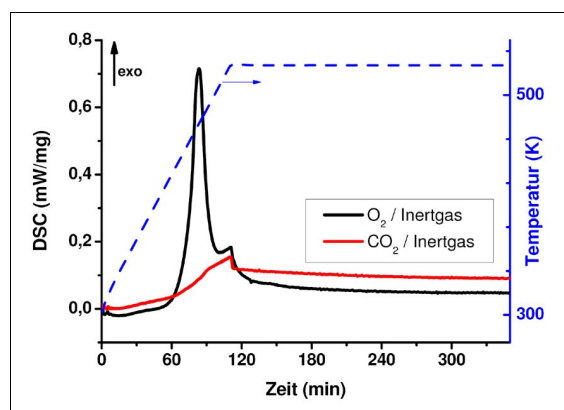


Abbildung 64: DSC-Signal während der Simulation der Kalzinierung der Probe NZ_i in unterschiedlichen Atmosphären

Der Einfluß des Inertgases wurde in weiteren TG/DSC-Experimenten untersucht, da in den Röntgendiffraktogrammen aufgrund von Stickstoffausbau Reflexe einer neu gebildeten tetragonalen ZrO_2 -Phase beobachtet wurden. Dazu wurde die Probe NZ_i bis auf 1273 K unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre erhitzt. Das Experiment wurde einmal mit Helium als Inertgas durchgeführt, und ein anderes mal wurde Stickstoff als Inertgas verwendet. Die dabei aufgezeichneten Daten zeigten im Verlauf des TG-Signals keine Unterschiede. Kleine Unterschiede

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

wurden in der Stärke des DSC-Signals beobachtet, wobei die Lage der Merkmale unverändert blieb. Bei höheren Temperaturen ab ca. 500 K wurde eine Gewichtszunahme beobachtet. Zusätzlich wurde die Cu-freie Probe NZ ebenfalls in einem solchen Experiment unter O₂/He untersucht, und zeigte – wie bereits für die Proben NYSZ2, C_i und N_i in einem vorherigen Kapitel (siehe Seite 89) beschrieben – eine Gewichtszunahme bei höheren Temperaturen als die Cu-haltige Probe.

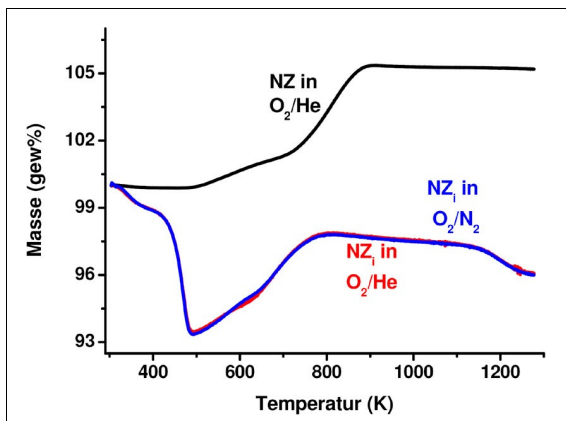


Abbildung 65: TG-Signal während der Simulation der Kalzinierung der Probe NZ_i mit unterschiedlichem Inertgas, ebenfalls dargestellt ist das Ergebnis der Cu-freien Probe NZ

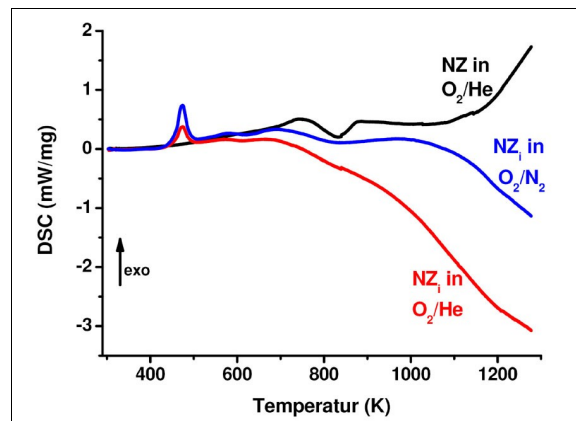


Abbildung 66: DSC-Signal während der Simulation der Kalzinierung der Probe NZ_i mit unterschiedlichem Inertgas, ebenfalls dargestellt ist das Ergebnis der Cu-freien Probe NZ

Für die beiden kalzinierten Proben NZO_c und NZC_c wurden auch Untersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Dabei wurden in der sauerstoffkalzinierten Probe feinverteilte CuO-Partikel beobachtet (Abb. 67). Im Gegensatz dazu zeigte die kohlenstoffdioxidkalzinierte Probe, die zwischen der Kalzinierung und der TEM-Untersuchung an Luft gelagert war, Agglomerate von CuO-Partikeln (Abb. 68). Die einzelnen Bereiche dieser CuO-Partikel zeigten subparallele Orientierungen (Abb. 70), so daß man von Mosaikblöcken eines größeren Einkristalls sprechen kann. Die Bereiche dieser Blöcke schienen in dieser Probe (NZC_c) auch kleiner zu sein als die CuO-Partikel in der Probe NZO_c (Abb. 69). In der Probe NZO_c wurden im Trägermaterial Bereiche mit stark fehlgeordnetem ZrO₂ beobachtet (Abb. 71).

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

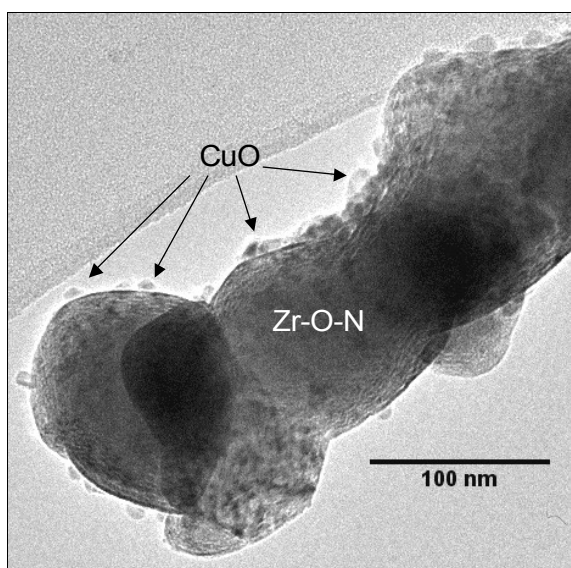


Abbildung 67: Übersichts-TEM-Aufnahme der Probe NZO_c

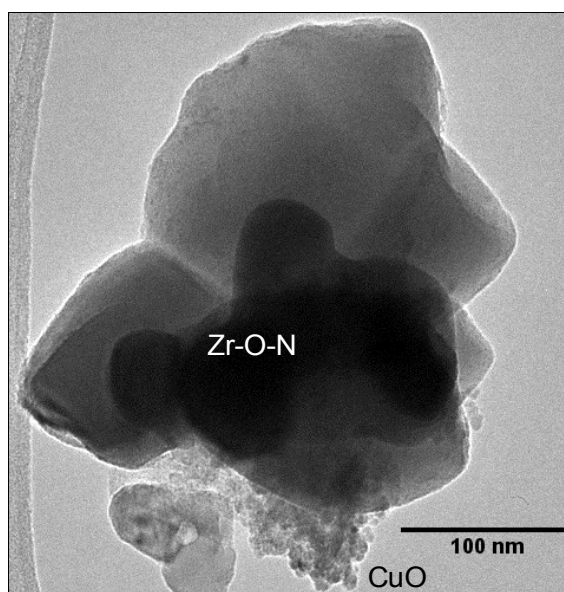


Abbildung 68: Übersichts-TEM-Aufnahme der Probe NZC_c

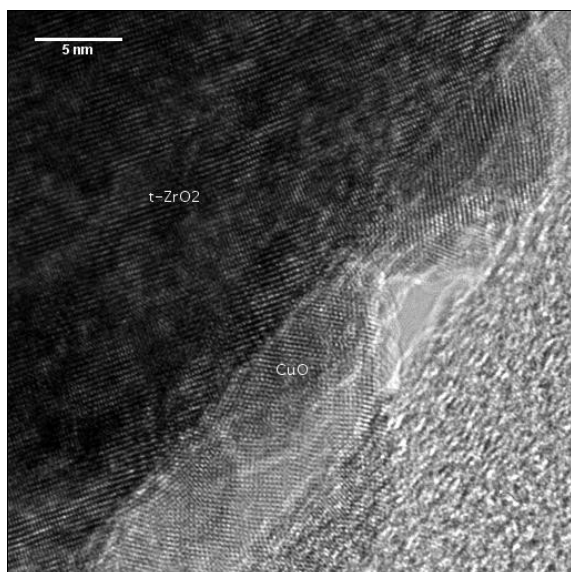


Abbildung 69: CuO-Partikel in der Probe NZO_c

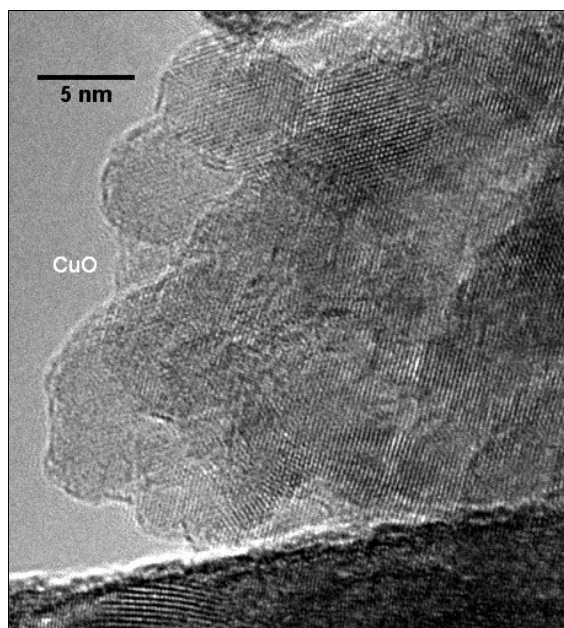


Abbildung 70: Agglomeration von CuO-Partikeln in der Probe NZC_c

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

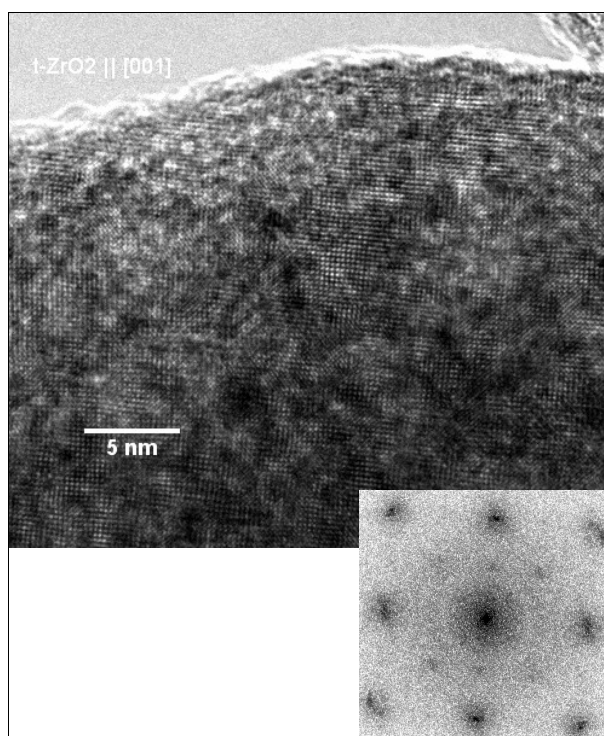


Abbildung 71: Fehlgeordnetes tetragonales ZrO₂ in der Probe NZO_c, sowie das Powerspektrum dieses Bereichs

4.2.3.2 Charakterisierungen während der Reduktion und der Methanoldampfreformierung

Reduktion und Methanoldampfreformierung der beiden Proben NZO_c und NZC_c wurden sowohl in der in-situ XRD-Zelle als auch im in-situ XAS-Aufbau untersucht. Zusätzlich zu den XAS-Experimenten an den Beamlines im HASYLAB wurden die Experimente im Labor an der TU Berlin im gleichen in-situ XAS-Aufbau wiederholt, wobei zusätzlich zum Massenspektrometer noch ein Gaschromatograph zur Gasphasenanalyse verwendet wurde. Die aus den GC-Daten in der XAS-Zelle ermittelten Umsätze von Methanol betragen 8 % (Probe NZO_c) bzw. 3 % (Probe NZC_c) (vgl. Tab. 29, Seite 153).

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.3.2.1 Reduktion

Zunächst sollen nun die Beobachtungen während der Reduktion beschrieben werden. Während der Reduktion im Temperaturbereich von ~390 K bis ~470 K wurde aus der an Luft gelagerten Probe NZC_c aus der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre deutlich mehr CO₂ freigesetzt als während der Reduktion der Probe NZO_c. Dies wurde sowohl in den GC-Daten auch in den MS-Daten (vgl. auch Abb. 81 und 82, auf den Seiten 150 und 152) der Experimente in der XAS-Zelle beobachtet. Ein Vergleich der MS-Daten aus dem XRD-Experiment mit der Probe NZC_c zeigte, daß auch hier ein Doppelpeak in dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis 44 beobachtet wurde, und der erste Peak im Doppelpeak durch CO₂ bestimmt ist, wohingegen im zweiten Peak verschiedene Masse-zu-Ladung-Verhältnisse beobachtet wurden, die durch Fragmente verschiedener kohlenstoffhaltiger Verbindungen verursacht sein sollten. In den XRD-Experimenten zur Kalzinierung in CO₂ mit sofort anschließender Reduktion wurde bei der Reduktion die Bildung von CH₄ und in geringem Maße auch Wasserbildung beobachtet. Unter dem zweiten Peak wurde auch die maximale Wasserentwicklung beobachtet. Während der Reduktion der Probe NZO_c aus der O₂-Kalzinierung wurde hingegen die Bildung von Wasser nur von einer geringen Bildung von CO₂ (und CO) begleitet. Der Verbrauch von Wasserstoff dauerte bei der Reduktion der Probe NZC_c länger als bei der der Probe NZO_c.

Anhand der PCA der XANES-Spektren wurde ermittelt, daß für die Probe NZO_c 3 Komponenten, für die Probe NZC_c hingegen 4 Komponenten zur Beschreibung aller Spektren benötigt werden. Für die Probe NZO_c konnten die XANES-Spektren mit einer Kombination aus CuO-, Cu₂O- und Cu-Referenz-Spektren angepaßt werden. Für die Probe NZC_c könnte eine kohlenstoffhaltige Cu-Verbindung als 4. Komponente vorliegen, was aber aufgrund fehlender bzw. unpassender Referenzspektren nicht bestätigt werden kann.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

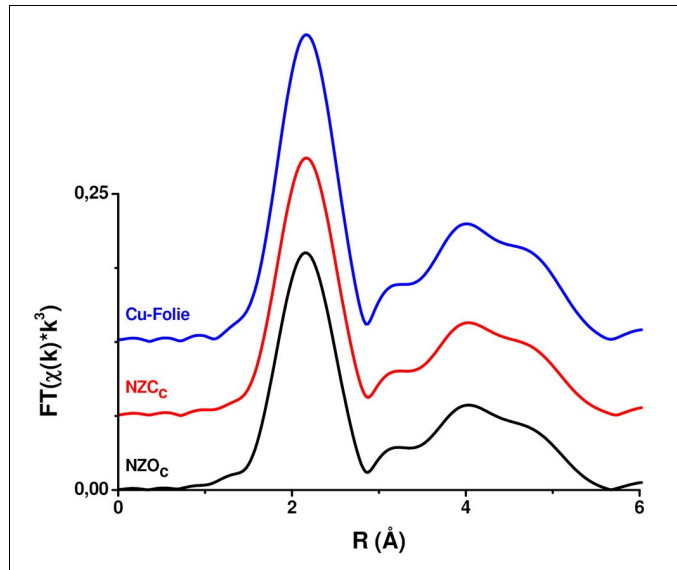


Abbildung 72: FT-XAS-Spektren der reduzierten Proben NZO_c und NZC_c , sowie der Cu-Referenz

Nach dem Abkühlen wurden die reduzierten Proben mit Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenbeugung untersucht. Beide Methoden zeigten, daß nach der Reduktion Kupfer erhalten wurde (siehe auch Tab. 24). Durch die Anpassung der FT-XAS-Spektren konnten keine signifikanten Unterschiede der Cu-Phase zwischen den beiden Proben ermittelt werden. Allerdings zeigten beide Proben gegenüber der Cu-Referenz erhöhte Debye-Waller-Faktoren (Tab. 23 und Abb. 72), was durch kleinere Kristallite und / oder höhere Unordnung im Kupfer bedingt ist.

Die Röntgendiffraktogramme, die vor und nach der Reduktion bei niedriger Temperatur (323 K) aufgenommen wurden, wurden per Rietveldmethode angepaßt (Tab. 24). Dabei zeigte sich, daß sich die Zusammensetzung des Trägermaterials nicht signifikant verändert hat. Dies wurde ebenfalls in den Röntgenabsorptionsexperimenten an der Zr K-Kante beobachtet.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Tabelle 23: Ergebnisse der Anpassung an die FT-XAS-Spektren der Abb. 72 (R_{ej} = Abstand; σ_{ej}^2 = Debye-Waller-Faktor, wobei der Index j die Nummer des Einzelstreupfades angibt; σ_{MS} = Debye-Waller-Faktor für die beiden letzten Mehrfachstreupfade in Tab. 3; vgl. Tabelle 2 und 3, Seite 14; * E_0 wurde auf -8 festgelegt)

Angepaßter Parameter	Reduzierte NZO _c	Reduzierte NZC _c	Cu (Folie)
R-Wert	2,6	2,2	2,9
E_0 (eV)*	-8	-8	-8
R_{e1} (Å)	2,544 ± 0,001	2,544 ± 0,001	2,544 ± 0,001
σ_{e1}^2 (10^{-3} Å ²)	10,3 ± 0,5	9,5 ± 0,8	7,8 ± 0,2
R_{e2} (Å)	3,620 ± 0,002	3,617 ± 0,002	3,61 ± 0,01
σ_{e2}^2 (10^{-3} Å ²)	15,8 ± 0,5	15,2 ± 0,6	12,7 ± 0,4
R_{e3} (Å)	4,428 ± 0,008	4,427 ± 0,008	4,43 ± 0,01
σ_{e3}^2 (10^{-3} Å ²)	14,2 ± 0,9	13,4 ± 0,7	11,1 ± 0,7
R_{e4} (Å)	5,149 ± 0,001	5,148 ± 0,001	5,147 ± 0,002
σ_{e4}^2 (10^{-3} Å ²)	30 ± 3	32 ± 2	33 ± 4
σ_{MS}^2 (10^{-3} Å ²)	13,2 ± 0,9	12,3 ± 0,8	10,2 ± 0,7

Tabelle 24: Die Zusammensetzung der Proben, ermittelt aus der Anpassung der Röntgendiffraktogramme, die bei 323 K vor und nach der Reduktion aufgenommen wurden (im Fall der reduzierten Proben sind in Klammern die Anteile bezogen auf die Cu-freie Trägerphase angegeben)

Probe	Schritt im Experiment	Zr ₂ ON ₂ (gew%)	Zr ₇ O ₈ N ₄ (gew%)	ZrO ₂ , tetragonal (gew%)	Cu (gew%)	GOF	DW
NZO _c	Vor Reduktion	4	73	23	-	1,20	1,55
	Nach Reduktion	3 (4)	71 (75)	20 (21)	6	1,13	1,68
NZC _c	Vor Reduktion	5	95	-	-	1,23	1,33
	Nach Reduktion	5 (5)	89 (95)	-	6	1,19	1,47

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.3.2.2 Methanoldampfreformierung

Während der XRD-Experimente zur Methanoldampfreformierung wurden wichtige Masse-zu-Ladung-Verhältnisse während des Heizens und bei konstanter Reaktionstemperatur aufgezeichnet, die in den Abbildungen 73 und 74 gezeigt sind. Im Fall der O₂-kalzinierten Probe NZO_c (Abb. 73) wurde mit steigender Temperatur die Abnahme vom Methanol- (m/e = 29) und vom Wassergehalt (m/e = 18) beobachtet. Gleichzeitig bildete sich Wasserstoff (m/e = 2) und Kohlenstoffdioxid (m/e = 44). Der beobachtete Anstieg des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses von 28, so wie er in den beiden Abbildungen gezeigt wird, ist sowohl auf die Bildung von CO₂ als auch auf jene von CO (im Fall der Probe NZO_c in geringerem Maße CO) zurückzuführen. Im Fall der CO₂-kalzinierten Probe NZC_c (Abb. 74) wurde hingegen mit steigender Temperatur nur die Verringerung des Methanolgehalts in der analysierten Gasphase beobachtet. Die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse des Wassers zeigten hingegen keine Änderung ihrer Signalgröße. Als Folge dieser Verhältnisse wurde ein verringertes Signal von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid beobachtet. Das Signal des Kohlenstoffmonoxids hingegen blieb auf gleichem Niveau.

Die XANES-Spektren der Cu K-Kante als auch die der Zr K-Kante, die während der Heizrampe in der Methanol-Dampf-Atmosphäre aufgenommen wurden, zeigten für beide Proben, daß als einzige Cu-haltige Phase metallisches Kupfer bzw. daß keine neue Zr-haltige Phase auftrat. Die bei 523 K aufgezeichneten FT-XAS-Spektren zeigten für den Träger unterschiedliche Zusammensetzungen, die besser in den Röntgendiffraktogrammen charakterisiert werden konnten (vgl. Abb. 61, Seite 118). Die Röntgendiffraktogramme zeigten bezüglich des Kupfers keine Unterschiede zwischen den beiden Proben mit diesem unterschiedlichen Reaktionsverhalten. Weder die Gitterkonstante noch die Kristallitgröße des Kupfers (Tab. 25) wichen voneinander ab. Genauere Informationen zur Struktur des Kupfers konnten aus den FT-XAS-Spektren der Cu K-Kante gewonnen werden. Die Spektren sowie die Ergebnisse der Anpassung sind in Abbildung 76 und in Tabelle 27 auf Seite 133 gezeigt. Allgemein läßt sich sagen, daß in der Cu-Phase der Probe NZC_c die höheren Intensitäten im FT-XAS-Spektrum

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

beobachtet wurden, was sich vor allem als geringerer Debye-Waller-Faktor für den 1. Cu-Cu-Abstand sowie für den Mehrfachstreupfad widerspiegelt. Zwei der bestimmten Abstände sind in der Probe NZC_c größer.

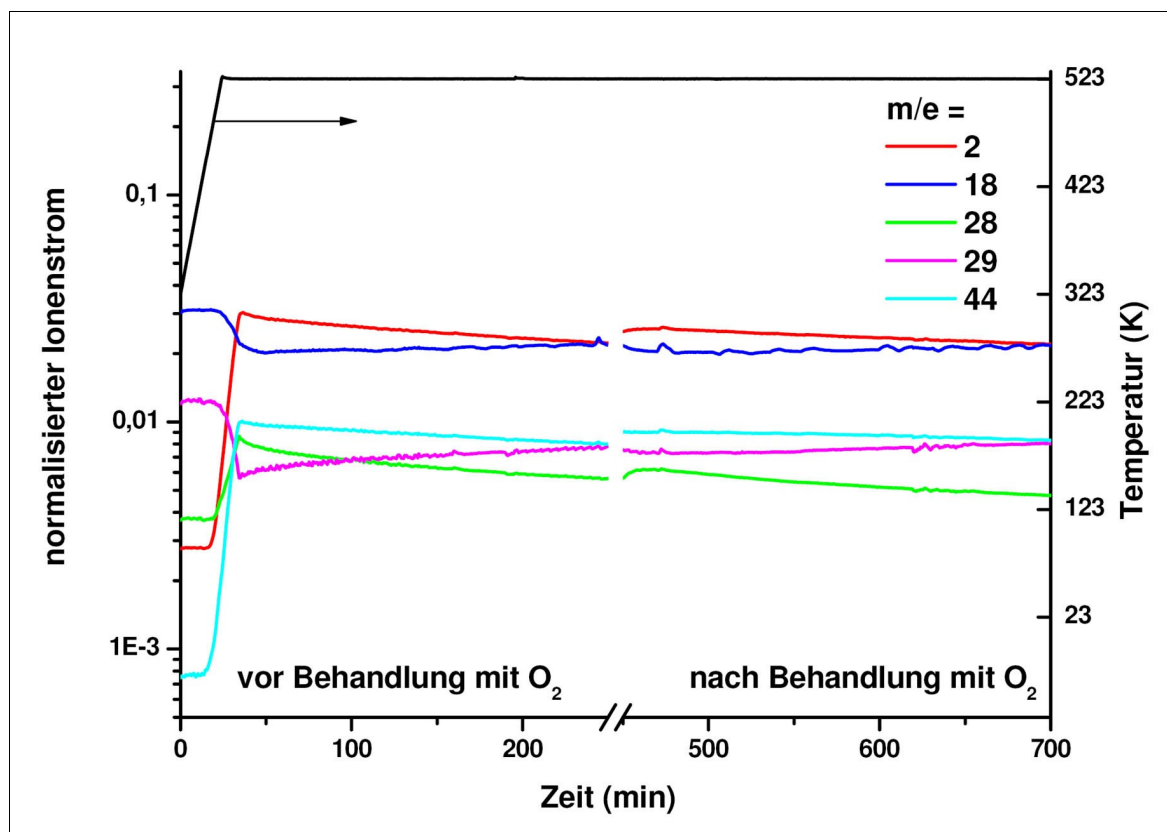


Abbildung 73: MS-Signale, die während des MSR-Experiments in der XRD-Zelle mit der Probe NZO_c gesammelt wurden; in der nicht dargestellten Zeit wurde die Sauerstoffbehandlung durchgeführt; Normierung erfolgte auf $m/e = 4$ (He); Korrekturen für die Anteile von CO_2 und CO wurden in die hier gezeigten Daten nicht eingearbeitet

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

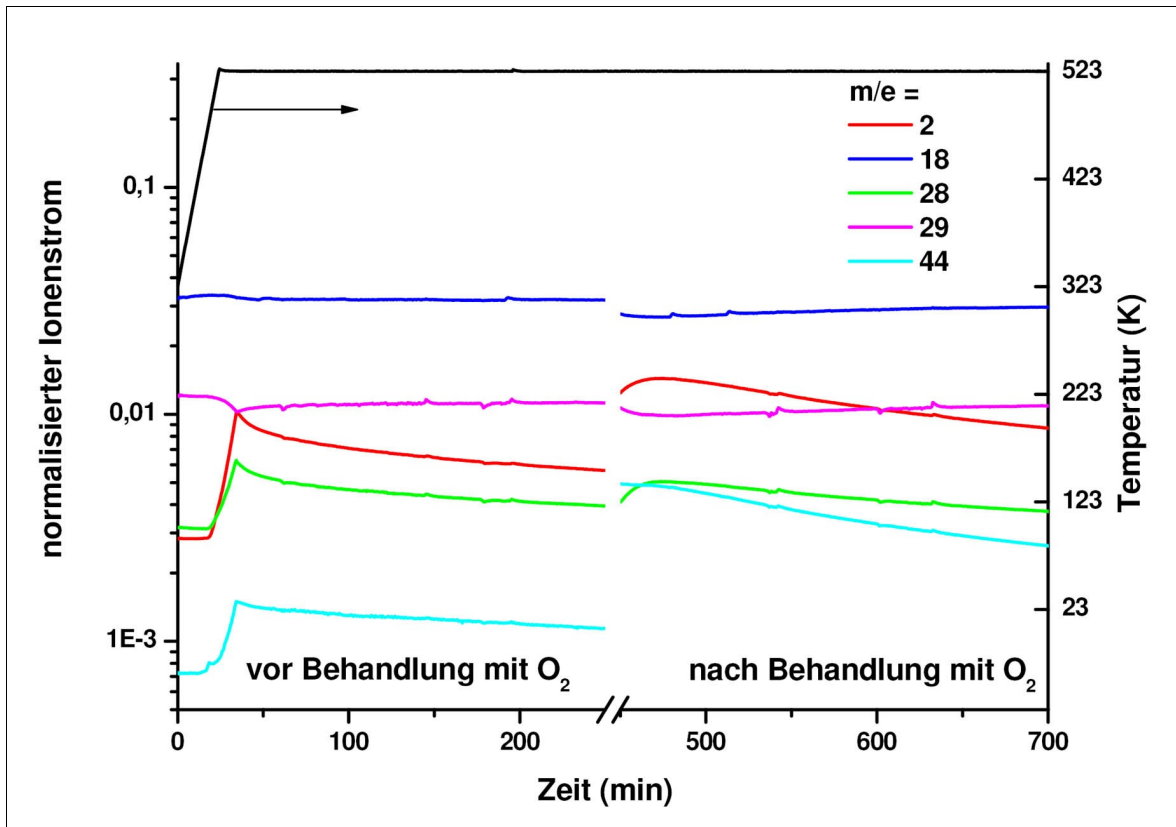


Abbildung 74: MS-Signale, die während des MSR-Experiments in der XRD-Zelle mit der Probe NZC_c gesammelt wurden; in der nicht dargestellten Zeit wurde die Sauerstoffbehandlung durchgeführt; Normierung erfolgte auf m/e = 4 (He); Korrekturen für die Anteile von CO₂ und CO wurden in die hier gezeigten Daten nicht eingearbeitet

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Tabelle 25: Ergebnisse der Anpassung der Röntgendiffraktogramme, die bei 523 K vor und nach der Sauerstoffbehandlung (O_2) in Methanoldampf-atmosphäre aufgenommen wurden; in den gezeigten Abschnitten wurden jeweils 2 Diffraktogramme aufgezeichnet und ausgewertet (vgl. Kap. 3.3.2, ab Seite 48)

Probe	Schritt im Experiment	Zusammensetzung				Lvol-IB von Cu (nm)	Gitterkonstante a von Cu (Å)	GOF	DW
		Tetragonale Phase (gew%)	β -Phase (gew%)	γ -Phase (gew%)	Cu (gew%)				
NZO _c	523 K in MSR (1 vor O ₂)	18	74	3	5	14,5 ± 2,0	3,63	1,24	1,51
	523 K in MSR (2 vor O ₂)	17	76	2	5	15,2 ± 2,2	3,63	1,15	1,57
	523 K in MSR (1 nach O ₂)	34	56	6	4	15,6 ± 2,4	3,63	1,18	1,47
	523 K in MSR (2 nach O ₂)	35	54	6	5	15,3 ± 2,2	3,63	1,23	1,47
NZC _c	523 K in MSR (1 vor O ₂)	-	92	3	5	14,8 ± 1,8	3,63	1,27	1,65
	523 K in MSR (2 vor O ₂)	-	92	4	4	13,7 ± 1,8	3,63	1,26	1,49
	523 K in MSR (1 nach O ₂)	25	68	2	5	17,4 ± 2,4	3,63	1,12	1,55
	523 K in MSR (2 nach O ₂)	24	69	3	4	18,3 ± 2,6	3,63	1,18	1,54

4.2.3.2.3 Sauerstoffbehandlung

Da aus den Röntgendiffraktogrammen der Proben NZ_i, NZO_c und NZC_c bekannt war, daß bei der Kalzinierung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre eine Veränderung des Trägers stattgefunden hat, die nach der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre nicht detektiert werden konnte, wurde während der Methanoldampfreformierung eine zusätzliche Sauerstoffbehandlung durchgeführt. Dabei sollte geklärt werden, ob durch den Sauerstoff eine (weitere) Veränderung im Trägermaterial induziert wird, und welchen Einfluß dieser Schritt auf die Reaktion hat. Die Zusammensetzung der Proben veränderte sich während der Sauerstoffbehandlungen, d.h. es wurde in beiden Fällen die Menge an ZrON-Phase verringert. Dadurch wurde die Menge an tetragonaler ZrO₂-Phase vergrößert (Tab. 25). Eine Veränderung der Zr-haltigen Phase wurde ebenfalls in den Röntgenabsorptionsexperimenten beobachtet (Abb. 75). Die

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

FT-XAS-Spektren, die aus den bei 523 K gesammelten Meßdaten berechnet wurden, wurden im Bereich der 2. Schale (2,6 - 3,5 Å) angepaßt. Da sowohl in der Struktur vom tetragonalen ZrO_2 als auch in der Struktur des $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ der nächste Metall-Metall-Abstand mit der Koordinationszahl von 12 vorliegt, wurde in der Anpassung die Summe der beiden angepaßten Pfade auf 12 festgelegt. Der Abstand im tetragonalen ZrO_2 wurde an einem Spektrum der tetragonalen Probe YSZ ermittelt, und während der Anpassung nicht weiter verfeinert. Die FT-XAS-Spektren des Experiments mit der Probe NZC_c ist in Abbildung 75 gezeigt. Die Intensitätsverringering in der zweiten Schale konnte durch die Zunahme des Anteils an tetragonaler Phase beschrieben werden. Die Ergebnisse der Anpassungen zu den Experimenten beider Proben sind in Tabelle 26 aufgelistet.

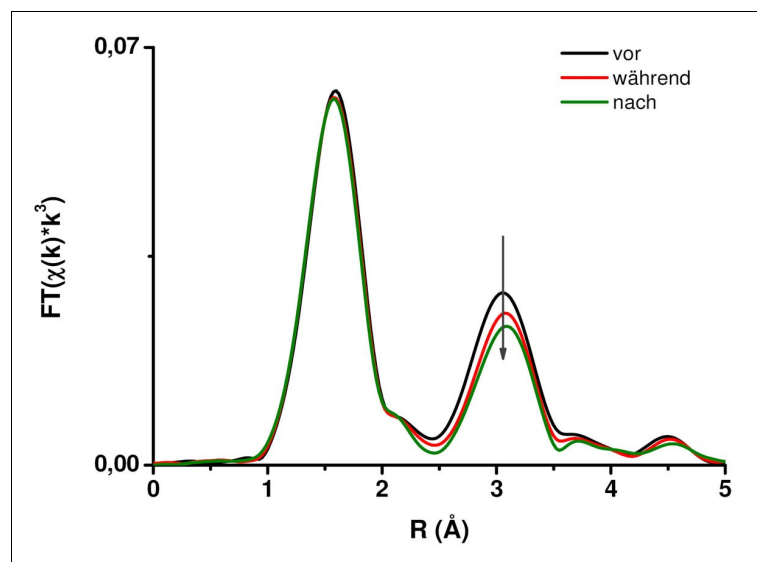


Abbildung 75: FT-XAS-Spektren der Probe NZC_c bei 523 K an der Zr K-Kante aufgenommen; vor, während und nach der Sauerstoffbehandlung, wobei der Pfeil die aufgetretene Änderung anzeigt

Nach dieser Änderung der Struktur des Trägermaterials wurde auch im Experiment mit der Probe NZC_c eine Verringerung des Wassersignals beobachtet (Abb. 74), so daß nach der Sauerstoffbehandlung auch die Methanoldampfreformierung stattfand, und die Bildung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid beobachtet wurde. Im Fall der Sauerstoffbehandlung an der Probe NZO_c ergab sich nur eine leichte „Regeneration“, wodurch im

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Methanol-Wasserdampf-Gemisch etwas größere Ionenströme in den MS-Signalen der Reaktionsprodukte als vor dem Beginn der Sauerstoffbehandlung beobachtet wurden (Abb. 73).

Tabelle 26: Ergebnisse der Anpassung der 2. Schale in den FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante, die bei 523 K unter Reaktionsbedingungen aufgenommen wurden (vgl. auch Abb. 75); CN ist die Koordinationszahl, R ist der Abstand; der ZrO₂-Anteil wurde aus der Koordinationszahl berechnet

Probe	Schritt	CN(ZrO ₂)	R in Zr ₇ O ₈ N ₄ (Å)	Debye-Temperatur von Zr (K)	ZrO ₂ -Anteil (%)	R-Wert
NZO _c	523K, vor O ₂	2,5 ± 0,5	3,483 ± -0,002	289 ± 2	20 ± 4	10
	523K, in O ₂	3,3 ± 0,3	3,485 ± -0,001	295 ± 2	27 ± 2	11
	523K, nach O ₂	3,4 ± 0,3	3,489 ± -0,002	293 ± 3	28 ± 3	11
	523K, nach O ₂ , mit H ₂ - und CO ₂ -Entwicklung (1. Aufnahme)	3,5 ± 0,3	3,490 ± -0,002	295 ± 2	30 ± 2	12
	523K, nach O ₂ , mit H ₂ - und CO ₂ -Entwicklung (2. Aufnahme)	3,8 ± 0,3	3,488 ± -0,002	298 ± 2	31 ± 2	12
NZC _c	523K, vor O ₂	1 ± 1	3,472 ± -0,002	288 ± 3	8 ± 11	10
	523K, in O ₂	1,9 ± 0,7	3,480 ± -0,002	287 ± 2	16 ± 6	9
	523K, nach O ₂	2,9 ± 0,4	3,482 ± -0,001	294 ± 2	25 ± 3	10

Zusätzlich zu den oben beschriebenen deutlichen Veränderungen in der Trägerzusammensetzung wurden die FT-XAS-Spektren der Cu K-Kante durch die Sauerstoffbehandlung verändert (Abb. 76). Die Spektren konnten in dem Bereich von 1,5 - 5,5 Å mit der Struktur des Kupfers angepaßt werden. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 27 gezeigt. In der Cu-Phase der Probe NZC_c wurden durch die Sauerstoffbehandlung größere Veränderungen als in der Cu-Phase der Probe NZO_c beobachtet. In beiden Proben vergrößerte sich der 1. Abstand bei gleichzeitiger Zunahme des Debye-Waller-Faktors dieses Abstandes. In der Probe NZC_c wurde zusätzlich eine Vergrößerung des Debye-Waller-Faktors des Mehrfachstreupfades beobachtet. Im Bereich 1-1,5 Å in den FT-XAS-Spektren wurde in allen Proben eine leicht erhöhte Intensität beobachtet, so daß sich eine Schulter ausbildete (vgl. Abb. 76). Allerdings ist diese Intensität geringer als in den FT-XAS-Spektren, die in der Dissertation von Alexandra Szizybalski publiziert sind [14]. Der Anteil dieses Cu-O-Abstandes wurde mit der in dieser Dissertation

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

beschriebenen Vorgehensweise bestimmt. Er nahm in beiden Proben zu (NZO_c: 16 % -> 26 %; NZC_c: 13 % -> 27 %).

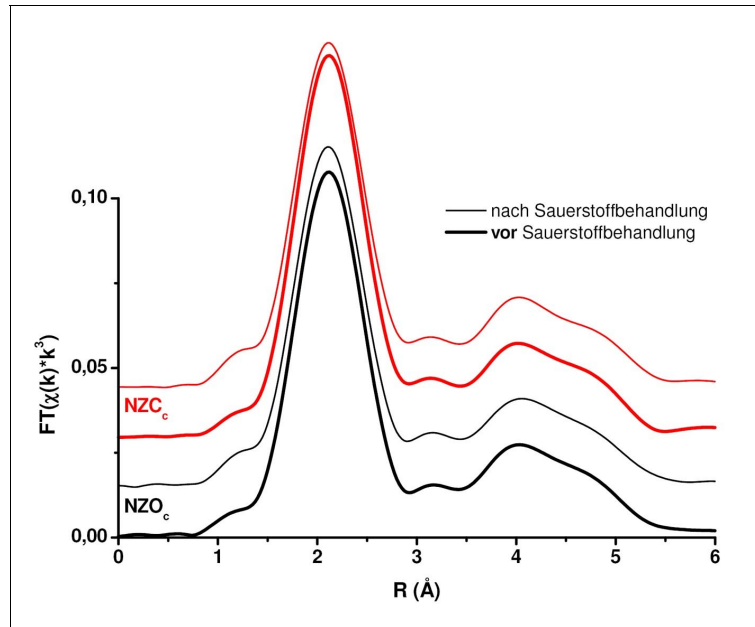


Abbildung 76: FT-XAS-Spektren der Cu K-Kante in MSR-Atmosphäre bei 523 K

Tabelle 27: Ergebnisse der Anpassung der FT-XAS-Spektren (Abb. 76), die bei 523 K in Methanolwasserdampf-atmosphäre an der Cu K-Kante gesammelt wurden

Angepaßter Parameter	NZO _c		NZC _c	
	523 K, vor O ₂	523 K, nach O ₂	523 K, vor O ₂	523 K, nach O ₂ , mit H ₂ - und CO ₂ -Entwicklung
R-Wert	2,1	2,6	2,8	2,6
E ₀ (eV)*	-8	-8	-8	-8
R _{e1} (Å)	2,5491 ± 0,0005	2,552 ± 0,001	2,5504 ± 0,0005	2,5525 ± 0,0008
σ _{e1} ² (10 ⁻³ Å ²)	16,14 ± 0,03	16,88 ± 0,03	15,63 ± 0,07	16,71 ± 0,04
R _{e2} (Å)	3,654 ± 0,004	3,646 ± 0,006	3,640 ± 0,004	3,659 ± 0,005
σ _{e2} ² (10 ⁻³ Å ²)	25 ± 1	25 ± 1	23 ± 2	25 ± 2
R _{e3} (Å)	4,43 ± 0,01	4,43 ± 0,01	4,43 ± 0,02	4,43 ± 0,01
σ _{e3} ² (10 ⁻³ Å ²)	23,0 ± 0,7	23,8 ± 0,7	23 ± 1	23,1 ± 0,7
R _{e4} (Å)	5,210 ± 0,003	5,210 ± 0,004	5,218 ± 0,004	5,214 ± 0,004
σ _{e4} ² (10 ⁻³ Å ²)	7 ± 2	8 ± 2	6 ± 3	8 ± 4
σ _{MS} ² (10 ⁻³ Å ²)	13,1 ± 0,7	13,6 ± 0,8	12,3 ± 0,7	13,9 ± 0,9
3. Kumulant (10 ⁻³ Å ³)	0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,3	0,3 ± 0,2

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.3.3 Diskussion

In diesem Abschnitt der Arbeit wurde von einem imprägnierten Material ausgegangen, das im anschließenden Präparationsschritt in unterschiedlichen Atmosphären kalziniert wurde. Die dadurch erhaltenen Präkursoren zeigten nach der Aktivierung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten. Die Kalzinierung in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre führte zur Methanoldampfreformierung. Nach der Kalzinierung in kohlenstoffdioxidhaltiger Atmosphäre wurde hingegen Methanolersetzung beobachtet.

4.2.3.3.1 Das Trägermaterial und dessen Veränderung

In der imprägnierten Probe NZ_i wurden bei den TEM-Untersuchungen Kristallite verschiedener Zirconiumoxidnitride und Zirconiumdioxide unterschiedlicher Struktur gefunden. Einige Kristallite konnten mit der Struktur von $Zr_4O_2N_5$ beschrieben werden. Diese wurden nicht in den Röntgendiffraktogrammen detektiert, was durch die geringen Anteile in der vorliegenden Phasenmischung und die Ähnlichkeit der Röntgendiffraktogramme von Zr_2ON_2 und $Zr_4O_2N_5$ bedingt ist. Zr_2ON_2 hat eine kubische Kristallstruktur (ICSD 50197, [65]), wohingegen $Zr_4O_2N_5$ eine tetragonale Kristallstruktur aufweist (ICSD 97657, [146]). Dabei sind die Gitterkonstanten im tetragonalen Kristallgitter ($a = 10,1727 \text{ \AA}$, $c = 10,1313 \text{ \AA}$) nur gering unterschiedlich und der Gitterkonstante der kubischen Kristallstruktur ($a = 10,1332 \text{ \AA}$) sehr ähnlich. Im Röntgendiffraktogramm der tetragonalen Phase treten zusätzlich zu den Aufspaltungen bestimmter Reflexe noch der (110)-Reflex bei $\sim 12,3^\circ 2\theta$ und der (130)-Reflex bei $\sim 27,7^\circ 2\theta$ auf, die beide allerdings auch nur eine geringe Intensität (1,7 % bzw. 0,6 %) aufweisen, wodurch sie sich in Röntgendiffraktogrammen von Pulvergemischen nicht zur Unterscheidung von kubischer und tetragonaler Phase eignen.

Durch die zwei verschiedenen Kalzinierungen wurden unterschiedliche Zusammensetzungen des Trägermaterials erzeugt. Besonders deutlich sichtbar wurde dies in den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 61, Seite 118). Aber auch im Vergleich der FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante war die Veränderung erkennbar. In der Literatur wurde die Stabilität der β'' -Phase bei hohen Temperaturen bis zu

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

1573 K untersucht [131]. Diese strukturell eng verwandte Phase zeigte bei Sauerstoffkontakt ab ~ 773 K den Ausbau des Stickstoffes. Nur bei wirklich sauerstofffreier Atmosphäre um die Probe konnte der Ausbau des Stickstoffs unterbunden werden, und bei hohen Temperaturen wurde eine Zirconiumoxidnitridphase mit tetragonaler Struktur erhalten. Im TG-Experiment mit der Cu-freien Probe NZ in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Abb. 66, Seite 121) wurde die Massezunahme, die durch den Ausbau des Stickstoffs und den damit gekoppelten Einbau von Sauerstoff verursacht wird, bei vergleichbaren Temperaturen wie bei Walter et al. [131] beobachtet. Durch die Zugabe einer Cu-haltigen Spezies wurde diese Temperatur gesenkt, da möglicherweise der Sauerstoff aus dem frisch gebildeten CuO leichter mit der Zirconiumoxidnitridphase reagieren kann. Im Fall der CO₂-Kalzinierung wurde das Trägermaterial nicht verändert, bedingt durch die einerseits niedrige Temperatur von 523 K während der Kalzinierung und andererseits vor allem durch das Fehlen von Sauerstoff in der Kalzinierungsatmosphäre. Eine geringe Konzentration an Sauerstoff, so wie sie im Fall des TG-Experiments in Abbildung 63 auftrat, führte bereits zum Stickstoffausbau und der damit verbundenen Strukturänderung des Trägermaterials. Da unter anderem aus dem Masseverlust in diesem Experiment bekannt war, daß sich Cu gebildet hatte, wird die Bereitstellung des Sauerstoffs für den zeitigeren Stickstoffausbau in diesem Experiment im Vergleich zur Cu-freien Probe NZ wahrscheinlich durch die Chemisorption von Sauerstoff auf den Cu-Oberflächen realisiert [147].

Neben der Röntgenbeugung wurde auch die Transmissionselektronenmikroskopie zur Untersuchung der Strukturveränderung benutzt. In den Röntgendiffraktogrammen wurden kleine breite Reflexe von tetragonalem ZrO₂ erhalten. In der TEM-Untersuchung wurden in der Probe NZO_c Bereiche mit fehlgeordnetem tetragonalem ZrO₂ beobachtet (Abb. 71, Seite 123), die in der Röntgenbeugung solche Reflexe hervorrufen. In dem Artikel von Walter et al. [131] wurde aus der β'' -Phase durch den Stickstoffausbau monoklines ZrO₂ erhalten. In dem Artikel von Tham et al. [135] wurden in den langsam abgekühlten Proben neben β'' -Phase und monoklinem ZrO₂ auch kleine nadelförmige Bereiche von tetragonalem ZrO₂

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

beobachtet. In beiden Artikeln wurden im Gegensatz zu dieser Arbeit Proben mit β'' -Phase untersucht. Diese Phase enthält weniger Stickstoff als die β -Phase, die in Proben dieser Arbeit vorliegt. Zudem kann die β -Phase als ein Stapel von Bevanclustern beschrieben werden, wohingegen in der β'' -Phase zusätzlich Zr_7O_{14} -Cluster zwischen den Bevanclustern auftreten (vgl. Abschnitt 'Stickstoffeinbau in das Gitter von Zirconiumdioxid', Seite 20ff.). In der Probe von Tham et al. [135] wurde eine parallele Anordnung von monoklinem ZrO_2 und β'' -Phase beobachtet. Durch den hohen Stickstoffgehalt in der β -Phase treten keine Zr_7O_{14} -Cluster auf, und das Auftreten von parallel angeordneten Bereichen mit monoklinem ZrO_2 ist vermutlich unterbunden, so daß diese Bereiche beim Stickstoffausbau auch nicht als Ausgangspunkt für eine monokline ZrO_2 -Phase wirken können. Ein weiterer Grund für die Ausbildung von tetragonalem ZrO_2 in den hier veränderten ZrON-Proben könnte die geringe Größe der neu gebildeten Kristallite sein [148], [149].

Die verschiedenen Untersuchungen zeigten, daß durch die Kalzinierung in O_2 -haltiger Atmosphäre ein Stickstoffverlust auftrat. Da die Kalzinierung mit Helium als Inertgas durchgeführt wurde, wurde in einem zusätzlichen Experiment untersucht, ob Stickstoff als Trägergas bei der Kalzinierung einen Einfluß auf den Ausbau des Stickstoffs hat. Die Lage der Merkmale im DSC-Signal ebenso wie das TG-Signal zeigten keinen Unterschied zwischen den Experimenten, so daß ein Einfluß des Inertgases während der Kalzinierung auf die Probe ausgeschlossen werden konnte. In dem Artikel von Walter et al. [131] wurden sowohl für die Umwandlungen in einem Luft-Gasfluß als auch für jene in O_2 -freier Atmosphäre (d.h. in statischem Stickstoff) Reaktionen vorgeschlagen, in denen Stickstoff nicht als Reaktionspartner auftrat. Deshalb kann dieser Vorschlag auch durch unsere Untersuchungen in einem Gasfluß mit Stickstoff als Inertgas unterstützt werden. Der Stickstoffausbau ist hingegen nur von vorhandenem Sauerstoff beeinflusst. So konnte auch unter Methanol-Wasserdampf-Gemisch durch die Sauerstoffzugabe bei erhöhter Temperatur ein Stickstoffausbau und die damit verbundene Strukturänderung hervorgerufen werden.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.3.3.2 Strukturbetrachtungen zu den Cu-haltigen Spezies

Die Cu-haltige Spezies nach der Imprägnierung mit Cu-Citrat wurde bereits im Kapitel 4.2.1.5 (Seite 97ff.) diskutiert. Ein Vergleich der FT-XAS-Spektren der imprägnierten Proben C_i und NZ_i zeigte, daß auch mit dem hier verwendeten Trägermaterial eine dort diskutierte Cu-Spezies entstanden ist. Bei den TEM-Untersuchungen zeigte sich zudem, daß diese Cu-Spezies instabil ist, und sich bereits bei den leicht reduzierenden Bedingungen im Elektronenmikroskop verändert, und Cu gebildet wird. Organische Reste konnten im TEM nicht detektiert werden.

Weitere Informationen zur Veränderung der Cu-haltigen Spezies in der imprägnierten Probe NZ_i während der Kalzinierung sollen anhand der Experimente zu den unterschiedlichen Kalzinierungen diskutiert werden. Dazu werden die Daten aus den TG/DSC-Experimenten in Kombination mit dem Massenspektrometer sowie zum Teil die MS-Daten aus den Kalzinierungen der Probe in der XRD-Zelle verwendet. Während der Kalzinierung der Probe NZ_i in O_2 -haltiger Atmosphäre wurden CO_2 (, CO) und H_2O freigesetzt. Hingegen wurden bei der Kalzinierung (TG) des zur Imprägnierung verwendeten Cu-Citrates in O_2 -haltiger Atmosphäre mit dem Massenspektrometer auch größere Fragmente beobachtet, die während der Kalzinierung mit der Probe NZ_i nicht auftraten. Im TG-Experiment führte die Kalzinierung der Probe NZ_i in CO_2 hingegen kaum zu Gasentwicklung, nur etwas H_2O und eine geringe Menge an Fragmenten der C_2 - und C_3 -Verbindungen konnten detektiert werden. Die Gasphasenanalyse der XRD-Experimente zeigte im Gegensatz dazu in beiden Fällen auch Masse-zu-Ladung-Verhältnisse von Fragmenten der C_2 - und C_3 -Verbindungen. Aufgrund dieser unterschiedlichen Beobachtungen können die Aussagen zu den während der Kalzinierung entstehenden Gasen nur begrenzt interpretiert werden. In Kapitel 4.2.1.5 (ab Seite 97) wurde in der Diskussion gezeigt, daß mit Cu-Citrat Monohydrat der dort beobachtete Masseverlust berechnet werden kann. Hier wurde nun in beiden Fällen ein geringerer Masseverlust beobachtet, als mit der Annahme einer Umwandlung von Cu-Citrat Monohydrat zu CuO (Probe NZO_c) bzw. Cu (Probe NZC_c) erwartet wurde. Allerdings läßt sich der beobachtete

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Masseverlust berechnen, wenn man von wasserfreiem Cu-Citrat ausgeht. Dies kann auch auf eventuell in der Probe verbleibendes Wasser zurückzuführen sein, möglicherweise begründet durch unterschiedliches OH-Adsorptionsvermögen auf den unterschiedlichen Oxidoberflächen (vgl. [141]).

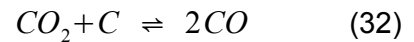
Die Beobachtungen während der Reduktion lassen ebenfalls Rückschlüsse auf die während der Kalzinierung stattgefundenen Reaktionen zu. Während der Reduktion konnten in der Gasphase C-haltige Verbindungen detektiert werden, so daß in beiden kalzinierten Proben NZO_c und NZC_c noch Kohlenstoffreste aus dem eingesetzten Citrat enthalten waren. Besonders viel C-haltige Verbindungen wurde bei der Reduktion der Probe NZC_c beobachtet, wobei bei der Reduktion ohne zwischenzeitliche Lagerung die Freisetzung von CH_4 auftrat (XRD), nach einer Lagerung an Luft und der damit verbundenen Oxidation der Cu-haltigen Spezies wurden hingegen CO_2 (, CO) und H_2O freigesetzt (XRD und XAS). Bei der Reduktion wurde aus der Probe NZO_c deutlich weniger CO_2 freigesetzt als aus der Probe NZC_c (vgl. Abb. 81, Seite 150).

Da die eventuell enthaltenen Verbindungen mit Kohlenstoff nicht direkt beobachtet werden konnten und in den Experimenten zur Kalzinierung und zur anschließenden Reduktion zum Teil unterschiedliche Beobachtungen gemacht wurden, soll hier folgender Vorschlag über die Cu-Spezies, deren Veränderung und Produkte gemacht werden. Die Cu-Spezies in der Probe NZ_i ist mit der in der Probe C_i vergleichbar, Teile davon (OH / H_2O) scheinen aber stärker an den Träger gebunden zu sein. In beiden Kalzinierungen wurde das Citrat in kleinere Spaltprodukte zersetzt, und bei der Kalzinierung in CO_2 -haltiger Atmosphäre blieben mehr von diesen Zersetzungsprodukten in der Probe zurück. Die Kalzinierung in O_2 -haltiger Atmosphäre führte zum Erhalt der vorliegenden zweiwertigen Oxidationsstufe des Kupfers und somit zur Bildung von CuO neben der exothermen Verbrennung der organischen Spaltprodukte zu CO_2 und H_2O . Bei der Kalzinierung in CO_2 -haltiger Atmosphäre fehlte hingegen der oxidierende Einfluß des Sauerstoffs, so daß die Spaltprodukte aus dem Citrat-Anion einen reduzierenden Einfluß auf das Cu ausübten und dadurch die Oxidationsstufe des

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Kupfers verringerten, so daß sich daraufhin letztendlich elementares Cu bildete. Die Spaltprodukte des Citrat-Anions könnten einerseits als C-Ablagerungen auftreten, die dann in der Folge aufgrund des Boudouard-Gleichgewichtes



zu CO oxidiert würden, welches dann wiederum als Reduktionsmittel auf das Cu²⁺ wirkt. Eine andere Vorstellung über die Reste aus dem Citrat-Anion ist das Auftreten eines Radikals CO_2^{\cdot} wie es zum Beispiel für die Zersetzung von Cu-Oxalat in der Literatur [150] beschrieben ist.

Beim Kontakt von Kupfermetall mit Luft kommt es zur oberflächlichen langsamen Oxidation [151]. Dadurch bildet sich bei dickeren Ansammlungen von Cu-Kristalliten (wie in Blechen oder Drähten) oder großen Cu-Kristalliten eine schützende Oxidschicht aus, die das Kupfer vor weiterer Oxidation schützt. Da hier aber sehr kleine Cu-Partikel vorliegen, kann es zur vollständigen Oxidation des Kupfers kommen. So wurden in den Untersuchungen in der Probe NZC_c je nach unterschiedlicher Kontaktzeit mit Luft sowohl Cu, eine Mischung aus Cu und Cu₂O oder auch nur CuO gefunden.

Die Untersuchung der Cu-Phase in Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre zeigte, daß die kleinen Unterschiede zwischen den beiden reduzierten Proben NZO_c und NZC_c nur in den FT-XAS-Spektren detektiert werden konnten. Diese Unterschiede wurden zudem durch eine Sauerstoffbehandlung unterschiedlich verändert. Eine detailliertere Diskussion der beobachteten Phänomene erfolgt in den beiden folgenden Kapiteln der Arbeit.

4.2.3.3 Wechselwirkung zwischen Kupfer und Träger

In den Werten, die durch die Anpassungen der FT-XAS-Spektren sowohl an der Cu K-Kante (Tab. 27, Seite 133) als auch an der Zr K-Kante (Tab. 26, Seite 132) ermittelt wurden, konnte eine Beziehung zwischen dem Debye-Waller-Faktor des ersten Cu-Cu-Abstandes und dem Anteil des tetragonalen ZrO₂ erkannt werden, so wie sie in Abbildung 77 dargestellt ist. Bei steigendem Anteil der tetragonalen ZrO₂-Phase erhöhte sich der Debye-Waller-Faktor des 1. Cu-Cu-Abstandes in der

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Struktur des Kupfers. Dies kann durch eine erhöhte Fehlordnung oder aber auch durch kleinere Cu-Partikel verursacht sein. Ähnlich wie in Kapitel 4.1.3.3, Seite 76ff. bereits diskutiert, liegen auch hier im tetragonalen ZrO_2 und im Kupfer ähnliche Gitterparameter ($a(\text{ZrO}_2) = 3,64 \text{ \AA}$, $c(\text{ZrO}_2) = 5,27 \text{ \AA}$, [49]; $a(\text{Cu}) = 3,613 \text{ \AA}$, [39]) vor, die evt. eine Epitaxie des Kupfers auf der ZrO_2 -Phase ermöglichen. Mit zunehmendem Anteil an tetragonalem ZrO_2 würde somit auch eine solche Beeinflussung des Kupfers durch den Träger zunehmen.

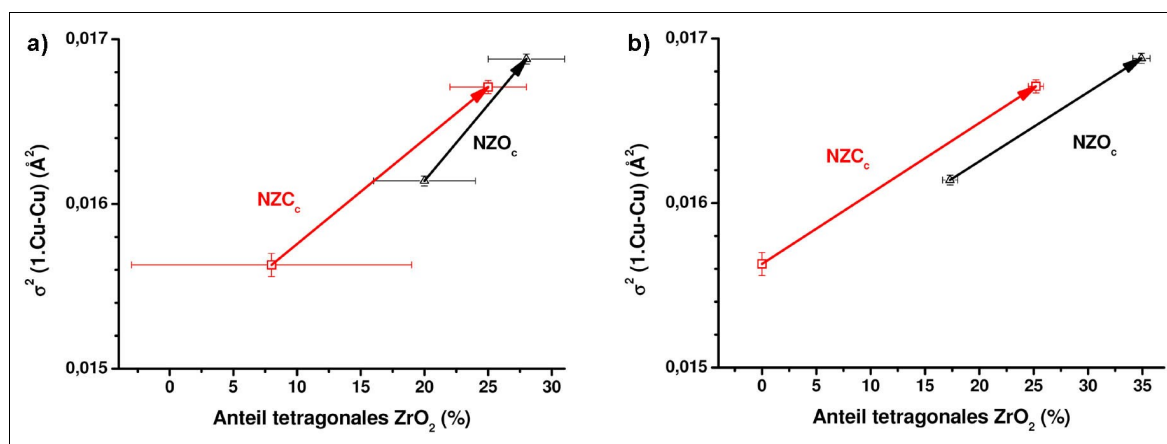


Abbildung 77: Korrelation zwischen dem Debye-Waller-Faktor des 1. Cu-Cu-Abstandes (aus den XAS-Fits) und dem Anteil des tetragonalen ZrO_2 , der a) in den XAS-Anpassungen und b) aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt wurde; der Pfeil zeigt die Veränderung die durch die Sauerstoffbehandlung induziert wurde

4.2.3.3.4 Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

Die verschieden kalzinierten Proben NZO_c und NZC_c zeigten unterschiedliches Verhalten im Methanol-Wasserdampf-Gemisch. Mit der Probe NZO_c wurde nach dem Einstellen der Reaktionsbedingungen sowohl Methanol als auch Wasser umgesetzt, so daß hier Methanoldampfreformierung auftrat. Mit der Probe NZC_c wurde hingegen nur Methanol umgesetzt, hier fand also Methanolersetzung statt. Diese beiden so verschieden reagierenden Katalysatoren zeigten sowohl in der Zusammensetzung des Trägermaterials (Tab. 24, 25 und 26) als auch in der Struktur des Kupfers (Tab. 23 und 27) Unterschiede.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Der Einfluß unterschiedlicher Strukturen im ZrO_2 auf die stattfindenden Reaktionen über Cu-geträgerten Katalysatoren während der Reaktion von CO bzw. CO_2 gemeinsam mit H_2 zu CH_3OH wurde bereits in einem Artikel von Jung und Bell [152] beobachtet. In dem Artikel von Wang et al. [10] wurden Katalysatoren für die Methanoldampfreformierung untersucht. Bei ihrer Präparationsmethode stellte sich die Bildung einer Schicht monoklinen Zirconiumdioxids auf dem tetragonalen ZrO_2 -Träger als vorteilhaft heraus für die Entstehung einer gut verteilten, der Gasphase zugänglichen Cu-Phase. Bei den dabei gebildeten größten Cu-Oberflächen beobachteten sie auch die höchsten Aktivitäten ihrer Proben. Im Gegensatz dazu stellte sich bei den in diesem Abschnitt der Arbeit untersuchten Proben heraus, daß ein Anteil von tetragonalem ZrO_2 notwendig ist, damit die Reaktion von CH_3OH und H_2O mit der folgenden Bildung von CO_2 und H_2 stattfinden kann (vgl. auch Diskussion in Kap. 4.2.2.3.3, Seite 113ff.). So konnte durch die Sauerstoffbehandlung im Reaktionsgasgemisch auch in der Probe NZC_c tetragonales ZrO_2 erzeugt werden, woraufhin die Methanoldampfreformierung stattfand.

Die Cu-Phase in den Proben NZO_c und NZC_c zeigte unter Reaktionsbedingungen signifikante Unterschiede vor allem im ersten Cu-Cu-Abstand, d.h. der kürzere Abstand zusammen mit der größeren Fehlordnung wurden bei der Methanoldampfreformierung beobachtet. In der Dissertation von Benjamin Kniep [153] wurde eine Korrelation zwischen der beobachteten Wasserstoffproduktion und dem Debye-Waller-Faktor der Mehrfachstreupfade im Kupfer (die beiden letzten Abstände in Tab. 3, Seite 14, vgl. auch Abb. 41b in [153]) erkannt, d.h. bei höherem Debye-Waller-Faktor lag in den dort untersuchten Cu/ZnO-Katalysatoren eine stärkere Wechselwirkung zwischen Cu und ZnO vor, und es wurde dabei die höhere Wasserstoffproduktion beobachtet. In der Probe NZO_c , über der Methanoldampfreformierung stattfand, wurde für diese Mehrfachstreupfade ebenfalls ein größerer Debye-Waller-Faktor bestimmt als in der Probe NZC_c , d.h. es lag in der aktiven Probe die größere Fehlordnung im Kupfer vor. Durch die Reaktion mit Sauerstoff und die dadurch induzierte Steigerung der Wasserstoffproduktion wurde auch hier - vor allem in der Probe NZC_c - dieser

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Debye-Waller-Faktor deutlich erhöht (Tab. 27, Seite 133). Dies kann in den hier untersuchten Proben ebenfalls eine Verstärkung der Wechselwirkung zwischen dem Kupfer und dem Träger - z.B. durch eine stärkere Verteilung des Kupfers auf dem Träger – widerspiegeln.

In der Dissertation von Alexandra Szizybalski [14] wurden Cu/ZrO₂-Katalysatoren untersucht, und es wurde eine Korrelation zwischen dem Sauerstoffanteil im Kupfer und der beobachteten Wasserstoffproduktion ermittelt. D.h. je höher der Sauerstoffanteil war, desto mehr Wasserstoff entstand. In den Proben ihrer Arbeit konnten keine Mikrospannungen detektiert werden, so daß postuliert wurde, daß in den Cu/ZrO₂-Katalysatoren eine andere Metall-Träger-Wechselwirkung vorliegt als in den Cu/ZnO-Katalysatoren. In den in diesem Abschnitt der Arbeit untersuchten Proben wurde ebenfalls eine Korrelation des Sauerstoffanteils in der Cu-Phase zum Umsatz beobachtet. Beide Proben zeigten nach der Sauerstoffbehandlung neben einer gesteigerten Wasserstoffproduktion einen größeren Sauerstoffanteil im Kupfer und einen größeren Anteil an tetragonalem ZrO₂ im Trägermaterial. Somit konnte in den hier untersuchten Proben sowohl eine dem Cu/ZnO vergleichbare – wenn hier auch kleinere - Wechselwirkung zwischen dem Kupfer und dem Trägermaterial als auch der Einfluß eines größeren Sauerstoffanteils im Kupfer gezeigt werden.

Die Proben dieses Abschnittes der Arbeit zeigten ein sehr komplexes Zusammenwirken von Kupfer und Trägermaterial. Die Änderung der stattfindenden Reaktion und auch die Steigerung von Methanolumsatz und Wasserstoffproduktion wurden sowohl von der Struktur des Trägermaterials, die die Adsorptionsmöglichkeiten der Edukte und die Desorptionsmöglichkeiten der Produkte beeinflusst ([144], [152]), als auch durch wesentliche Unterschiede und Veränderungen im Kupfer bestimmt. Sowohl die durch das tetragonale ZrO₂ gesteigerte Mikrospannung als auch die durch den Sauerstoffanteil beeinflussbare elektronische Struktur der Kupferoberfläche [14] beeinflussen die stattfindende Reaktion und deren Ausbeute und Selektivität.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

4.2.4 Zusammenfassende Diskussion der Proben auf Zirconiumoxidnitridträgern

In diesem Teil der Arbeit wurden Kupferkatalysatoren mit im Anionengitter modifizierten Zirconiumdioxidträgern untersucht. In den drei vorhergehenden Abschnitten der Arbeit wurden je zwei Katalysatoren miteinander verglichen, bei denen sich während der Präparation jeweils ein Parameter unterschied. In diesem Abschnitt sollen nun alle fünf Katalysatoren C_c , N_c , ZO_c , NZO_c und NZC_c miteinander verglichen werden, und damit eine Zusammenfassung dieses Teils der Arbeit gegeben werden.

Die nach der Kalzinierung erhaltenen oxidischen Präkursoren zeigten in Abhängigkeit von der gewählten Cu-Quelle unterschiedliche Größe und Anordnung der Cu-Teilchen. Im Fall des Cu-Nitrats als Cu-Quelle wurden in der Probe N_c nadelförmige CuO-Kristallite erhalten, die somit eine kleinere Oberfläche als die kleinen Partikel aus dem Cu-Citrat in der Probe C_c darboten. Die Imprägnierung mit Cu-Citrat führte zu kleinen CuO-Kristalliten, die je nach Kalzinierungsatmosphäre unterschiedliche Ausprägungen bezüglich Dispersion / Agglomeration zeigten. Nach der Kalzinierung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre verteilten sich die kleinen Kristallite über die Oberfläche des Trägermaterials. Im Fall der CO_2 -haltigen Kalzinierungsatmosphäre bildeten sich in der Probe NZC_c zunächst Cu-Kristallite, zwischen denen sich aber noch kleine Zersetzungsprodukte des Citrats befanden. Während der Lagerung an Luft wurden diese Cu-Kristallite langsam zu CuO oxidiert, in Folge dessen im TEM Agglomerate von kleinen CuO-Kristalliten beobachtet wurden (Abb. 68 und 70, Seite 122).

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

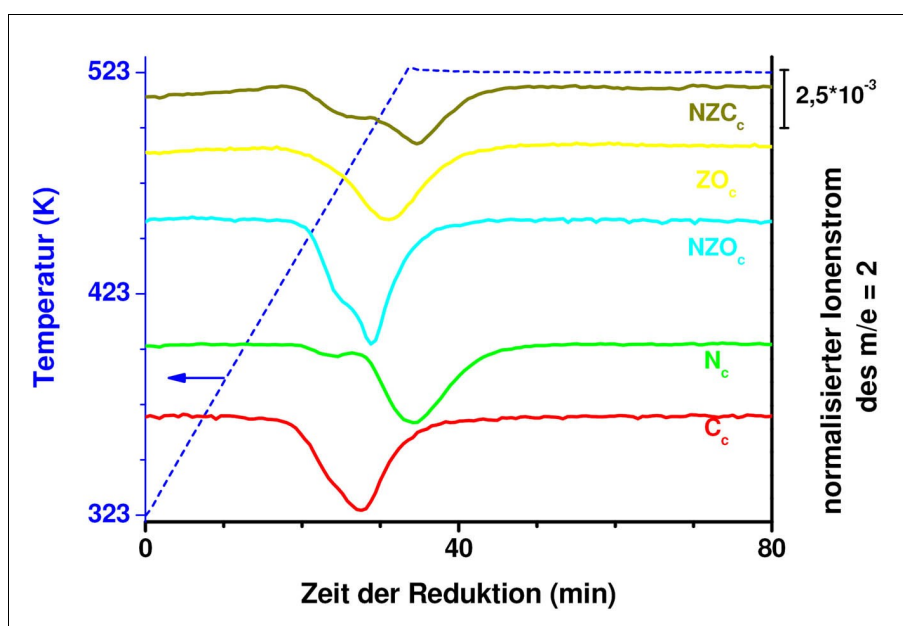


Abbildung 78: Wasserstoffverbrauch während der Heizrampe und bei 523 K in H_2/He

Die unterschiedlichen, nach der Kalzinierung bzw. durch die Lagerung an Luft erhaltenen CuO -Kristallite führten in der Reduktion in wasserstoffhaltiger Atmosphäre vor Beginn der Methanoldampfreformierung zu unterschiedlichem Verhalten. Die in der XRD-Zelle eingestellte Temperatur sowie die beobachteten Wasserstoffverbräuche aller fünf Proben aus diesem Teil der Arbeit sind in Abbildung 78 dargestellt. Man erkennt, daß das CuO bei unterschiedlichen Zeiten und Temperaturen reduziert wurde. Besonders zeitig wurde die Probe C_c reduziert, die in der späteren Methanoldampfreformierung den höchsten Umsatz unter den Proben dieses Abschnittes der Arbeit zeigte (vgl. Tab. 29, Seite 153). Die beiden Proben N_c und NZC_c , mit denen die geringsten Umsätze ermittelt wurden, ließen sich sogar erst im isothermen Abschnitt der Experimente bei 523 K reduzieren. Diese Ähnlichkeit ist vermutlich durch die geringe Kontaktfläche der CuO -Phase zur Gasatmosphäre bedingt, die in der Probe N_c durch die großen Kristallite und in der Probe NZC_c durch die Agglomeration von kleinen CuO -Kristalliten erzeugt wurde. Patrick Kurr konnte bereits in seiner Dissertation [115] zeigen, daß Proben mit gleichem Cu -Gehalt, die bei einer niedrigeren Temperatur reduziert wurden und eine schmale und symmetrische Peakform des TPR-Signals hatten, eine größere Gesamtkupferoberfläche haben und daß deren Cu -Partikelgrößen eine

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

homogenere Verteilung aufweisen. Beide Fakten führten gemeinsam mit den Gitterverspannungen im Kristallgitter des Kupfers, die durch das benachbarte ZnO induziert wurden, zu besserer Aktivität der Proben in Methanolsynthese und -dampfreformierung.

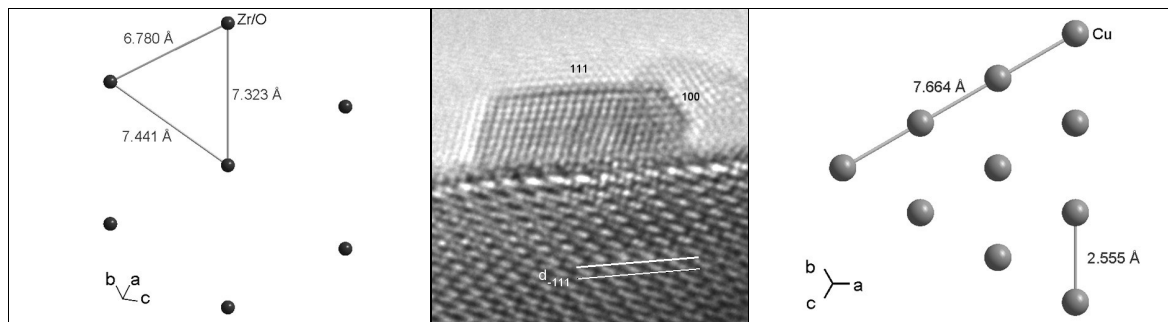


Abbildung 79: HRTEM-Aufnahme der Probe NZ_i; ein Cu-Partikel auf monoklinem ZrO₂, links und rechts sind die Symmetrien der Atome auf den (-1 1 1)-Netzebenen des monoklinen ZrO₂ bzw. auf den (1 1 1)-Netzebenen des Cu gezeigt

Die Struktur der Cu-Phase, die durch die Reduktion erzeugt wurde, ließ sich mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie charakterisieren. In den FT-XAS-Spektren der reduzierten Probe NZO_c wurde ein höherer Debye-Waller-Faktor für den Mehrfachstreupfad (Tab. 27, Seite 133) gefunden, der eine größere Mikrospannung im Kupfer widerspiegelt. In den FT-XAS-Spektren der reduzierten Probe NZC_c wurde hingegen ein geringerer Debye-Waller-Faktor ermittelt, d.h. die Fehlordnung des in diesem Fall erhaltenen Kupfers war geringer. Wahrscheinlich wurde dies durch eine geringere Grenzfläche zwischen dem Kupfer und dem Träger hervorgerufen [153]. In den Präkursoren wurden durch die Präparation also CuO-Phasen mit unterschiedlich großen, der Atmosphäre zugänglichen Oberflächen erzeugt, aus denen sich nach der Reduktion auch unterschiedlich große Cu-Oberflächen ergaben, die bekanntlich zu unterschiedlichen Umsätzen in der Methanoldampfreformierung führen [6], [134]. Allerdings kann anhand der Probe ZO_c gezeigt werden, daß für die Methanoldampfreformierung in diesen Proben nicht nur die Cu-Phase von Bedeutung ist. Die reduzierte Probe ZO_c zeigte ebenfalls anhand des Debye-Waller-Faktors des Mehrfachstreupfades (und einem gewissen Sauerstoffanteil) eine größere Wechselwirkung zwischen der Cu-Phase

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

und dem Trägermaterial. Als weiterer Beleg für diese Wechselwirkung sei hier auf Abbildung 79 verwiesen. In dieser HRTEM-Aufnahme der Probe NZ_i konnte eine epitaktische Beziehung zwischen monoklinem ZrO₂ und Cu beobachtet werden, wobei durch den z.T. relativ großen Mißfit zwischen den (-1 1 1)-Netzebenen des monoklinen ZrO₂ und den (1 1 1)-Netzebenen des Kupfers (siehe Abb. 79) große Deformationen im Kupfer entstanden. Anhand von Literaturquellen [10], [141], [143] - [145], [152] wurde diskutiert, daß der Träger in Abhängigkeit von der vorliegenden Phase unterschiedliche Adsorptions- und Desorptionsmöglichkeiten bietet, in deren Folge auch die an dem jeweiligen Katalysator stattfindende Reaktion beeinflußt wird.

Durch die zusätzliche Sauerstoffbehandlung wurde eine Veränderung in der Trägerzusammensetzung der Proben NZO_c und NZC_c induziert. An diesen Veränderungen konnte gezeigt werden, daß durch das zusätzliche tetragonale ZrO₂ in der Cu-Phase der Sauerstoffanteil (Cu-O-Abstand) erhöht wurde. Dieser Anteil könnte eventuell ein Maß für die Dispersion des Kupfers auf dem oxidischen Träger sein (vgl. auch Diskussion in Kap. 4.1.3.3, Seite 76ff.). In der Probe NZC_c wurde außerdem durch das zusätzliche Auftreten des tetragonalen ZrO₂ in der ZrON-Phasenmischung eine Mikrospannung in die Cu-Phase induziert, die auf eine andere Metall-Träger-Wechselwirkung zwischen Cu und tetragonalem ZrO₂ als zwischen Cu und den ZrON-Phasen hinweist. Diese beiden Phänomene des Sauerstoffanteils und der Mikrospannung wurden bereits in Dissertationen [14], [153] unseres Arbeitskreises für zwei unterschiedliche Systeme – Cu/ZrO₂ bzw. Cu/ZnO - beobachtet.

Zusammenfassend kann aus den Beobachtungen an diesen Proben geschlossen werden, daß neben einer größeren Cu⁰-Oberfläche auch die Art der Oberfläche des Trägermaterials für die Methanoldampfreformierung wichtig ist. Den durch den Stickstoffeinbau induzierten Sauerstoffleerstellen in der Struktur des Trägermaterials konnte kein vorteilhafter Einfluß nachgewiesen werden. Über die Teilnahme N-haltiger Reaktionszentren an der Oberfläche des Trägermaterials konnte mit der ausgewählten Methodenpalette keine Information erhalten werden. Die Volumenstruktur der Trägerphase hat in diesen Katalysatoren einen

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

geringeren Einfluß auf die Reaktion als deren Oberflächenstruktur. Als besonders vorteilhafte Trägeroberfläche für die Methanoldampfreformierung stellte sich jene des tetragonalen ZrO_2 heraus. Diese Phase scheint eine Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion in den hier untersuchten Katalysatoren zu sein.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

Für die Proben aus dem zweiten Teil dieser Arbeit sollte die Gasphase während der Dampfreformierung besser quantifiziert werden. Damit die Daten zu den mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie ermittelten Strukturdaten korreliert werden können, wurden die Untersuchungen in dem XAS-Aufbau durchgeführt. Die XAS-Experimente, die zuvor an den Beamlines des HASYLABs durchgeführt wurden, wurden daher in einem Labor der Arbeitsgruppe Ressler an der TU Berlin wiederholt. Dabei wurde zur verbesserten Gasphasenanalyse ein Gaschromatograph (μ -GC CP4900 der Firma Varian) an den Aufbau angeschlossen (siehe auch Abb. 16, Seite 50). Mit den verwendeten Säulenmodulen (CP-4900 Backflush Column Module, 10m; CP-4900 Column Module, 10m PPU Heated; CP-4900 Column Module, 8m 5CB Heated Inj) des Gaschromatographen konnten Methanol, Wasser, Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid detektiert werden. Als Trägergas wurde in zwei Säulenmodulen Helium und in einem Säulenmodul Argon verwendet. Da Wasserstoff und Helium eine ähnliche, hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen [154], wurde Argon als Trägergas verwendet, um Wasserstoff mit den installierten Wärmeleitfähigkeitsdetektoren feststellen zu können.

Die Experimente wurden mit einem $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ -Verhältnis von $\sim 1:1$ oder $\sim 1:2$ durchgeführt (Tab. 28). Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich die Probe Nano-SA aus der Dissertation von Alexandra Szizybalski [14] unter den beschriebenen Bedingungen untersucht.

Tabelle 28: Verwendete Gaszusammensetzungen während der Experimente im Labor der TU Berlin, in Abhängigkeit von der Temperatur im Labor

Temperatur (K)	Gesamtfluß Helium (ml/min)	Volumenanteil H_2O (vol%)	Volumenanteil Methanol (vol%)	Verhältnis Wasser / Methanol
295	~ 29	1,16	1,02	1,13
296	$\sim 26,4$	1,27	1,11	1,15
295	$\sim 36,9$	1,59	0,80	1,98
296	$\sim 37,1$	1,58	0,79	2,01

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

4.3.1 Beobachtungen während der Reduktion

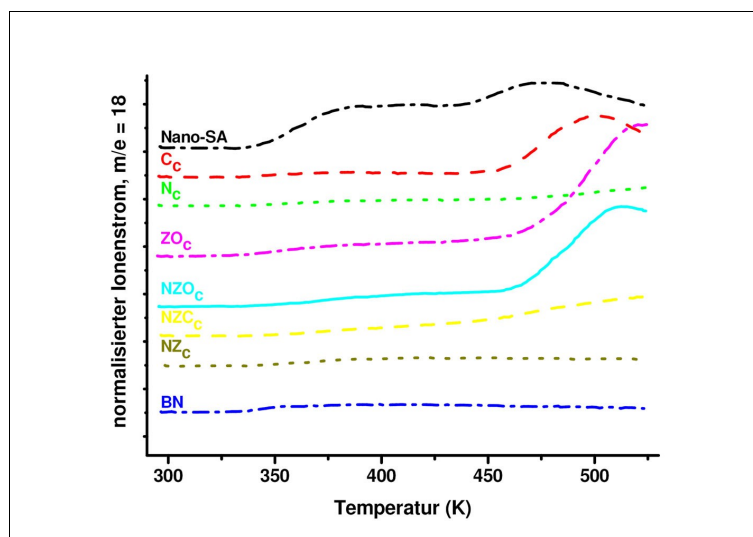


Abbildung 80: MS-Signal des Masse-zu-Ladungsverhältnisses von 18, das die Bildung von Wasser während der Reduktion widerspiegelt

Als erster Schritt in den Experimenten wurde wie bei den anderen Experimenten zur Dampfreformierung, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, auch hier eine Reduktion in Wasserstoff (2 vol% H_2 in He) durchgeführt. Während der Heizrampe mit 6 K/min bis zu 523 K reagiert der Sauerstoff aus dem CuO der Probe mit dem Wasserstoff aus der Gasatmosphäre zu Wasser, und die Cu -Ionen werden von Cu^{2+} zu Cu^0 reduziert. Diese Reaktion konnte in dem Aufbau am besten aus den Daten vom Massenspektrometer nachvollzogen werden, indem man die Veränderung des Masse-zu-Ladungsverhältnisses 18 verfolgte. Diese sind für die verschiedenen Proben in Abbildung 80 dargestellt. Man erkennt, daß die Reduktion in der Probe Nano-SA von Alexandra Szizybalski bei den niedrigsten Temperaturen startete. Bei der Probe N_c , die nach der Nitrat-Methode präpariert wurde, startete die Reduktion hingegen erst kurz vor Erreichen der 523 K, und fand so auch noch in der Phase konstanter Temperatur statt (vgl. auch Abb. 78, Seite 144). Auch bei der CO_2 -kalzinierten Probe NZC_c wurde eine verzögerte Reduktion beobachtet.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

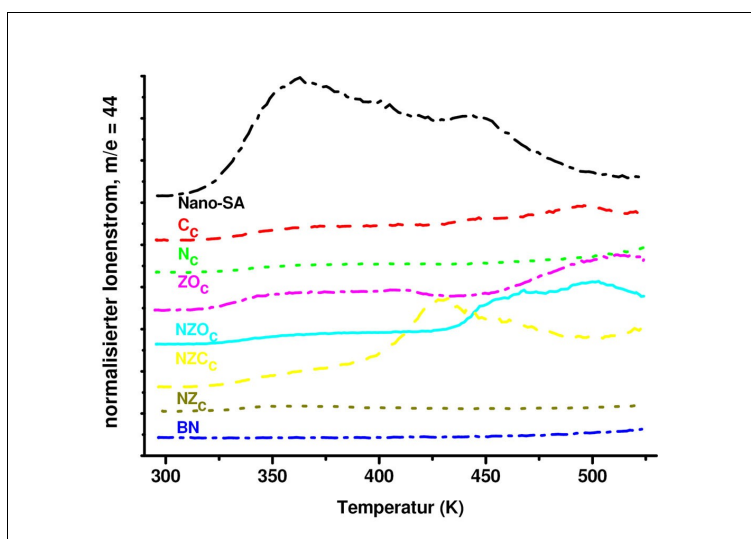


Abbildung 81: MS-Signal des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses von 44, das die Bildung von Kohlenstoffdioxid während der Reduktion widerspiegelt

Abhängig von den zuvor durchlaufenen Präparationsmethoden (vgl. Tab. 29, Seite 153) wurden bei der Reduktion unterschiedliche Mengen an CO_2 freigesetzt (Abb. 81). Bei allen Proben dieser Arbeit wurde ab ca. 330 K eine leichte Zunahme des CO_2 -Signals beobachtet. Bei den meisten Proben folgte dann ab ca. 440 K ein weiterer starker Anstieg dieses Signals, der den Hauptanteil des freigesetzten CO_2 darstellt. Ein solcher starker Anstieg wurde nicht in der Cu-freien Probe NZ_c beobachtet. Hier glich der Verlauf des CO_2 -Signals bei den hohen Temperaturen nahe 523 K dem in den reinen BN-Pillen. Somit kann man schließen, daß das bei höheren Temperaturen (ab ca. 440 K) freigesetzte CO_2 aus den Resten des Cu-haltigen Präkursors stammen muß. Die geringen Mengen CO_2 , die im Fall der Pille aus BN und der Pille mit der Probe NZ_c beobachtet wurden, stammen vermutlich aus einer Reaktion innerhalb der XAS-Zelle (z.B. mit der Graphitdichtung, durch die das Thermoelement in die Zelle eingeführt wird oder Desorption von den Zellwänden). Das Verhalten der Probe NZC_c bezüglich der Freisetzung von CO_2 wich deutlich von dem der anderen Proben ab. Die Freisetzung des CO_2 begann bei niedrigeren Temperaturen ab ca. 410 K, und es wurde im Vergleich mit den anderen Proben dieser Arbeit die größte Menge CO_2 freigesetzt, woraus man auf einen größeren restlichen Kohlenstoffgehalt in dieser Probe schließen kann.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

Dieser stammt aus den organischen Anionen im Präkursor, die während der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre umgewandelt aber nicht aus der Probe entfernt wurden, oder aus dem CO₂ der Kalzinierungsatmosphäre, das in der Abkühlphase adsorptiv gebunden werden kann. Aus der Probe Nano-SA wurden bei den niedrigen Temperaturen bereits große Mengen CO₂ freigesetzt. Da diese Probe bereits bei 773 K kalziniert wurde, und auch in der Dissertation von Alexandra Szizybalski [14] keine Hinweise auf verbleibenden Kohlenstoff gefunden werden, kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei dem während der Reduktion freigesetzten CO₂ um adsorbiertes CO₂ handelt. An dieser Probe konnte aufgrund der vergrößerten Oberfläche (72 m²/g) im Vergleich zu den hier untersuchten Proben (8,6 - 21,1 m²/g) deutlich mehr CO₂ adsorbiert werden. CO wurde während der Reduktion weder im Massenspektrometer noch mit dem Gaschromatographen detektiert.

In Abbildung 82 sind für einige Proben sowohl das MS-Signal des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses von 44, das während der Heizrampe in H₂/He aufgenommen wurde, als auch die aus den Flächen des CO₂-Peaks der Chromatogramme berechneten Volumenanteile des CO₂ dargestellt (Vorgehen zur Flächenbestimmung: Kap. 3.3.3, Seite 51). Man erkennt, daß die Daten gut übereinstimmen, aber auch den Nachteil der Chromatographie während sich schnell ändernder Verhältnisse, wie sie bei Heizrampen auftreten (können): der Abstand zwischen den einzelnen Datenpunkten ist sehr groß, so daß kurze Veränderungen nicht erfaßt werden, wie z.B. das Maximum im MS-Signal, das zwischen dem 5. und 6. GC-Datenpunkt für die Probe Nano-SA in Abbildung 82 beobachtet wurde.

Für alle Proben - außer NZC_c und der reinen BN-Pille - wurde im Temperaturbereich von 430 K bis 480 K mit dem Massenspektrometer im Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 30 ein deutlicher Peak beobachtet, der durch Vergleichen mit anderen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen als NO identifiziert werden konnte.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

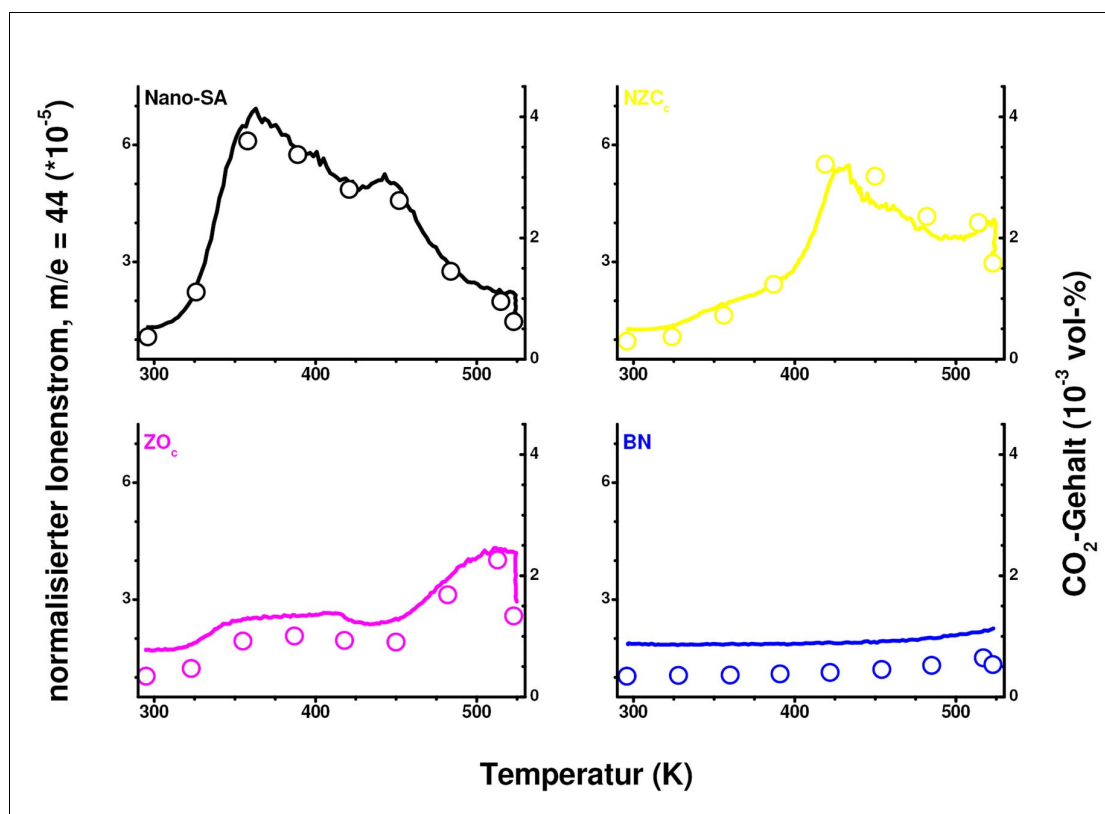


Abbildung 82: Vergleich zwischen dem MS-Signal des Masse-zu-Ladungsverhältnisses von 44 (-) und den aus den GC-Flächen berechneten Volumenanteilen an CO_2 (o) während der Reduktion

4.3.2 Beobachtungen während der Methanoldampfreformierung

Im zweiten Teil der Experimente wurde die Methanoldampfreformierung untersucht. Dazu wurde zunächst der Wasserstoff mit Helium aus der Zelle ausgespült, um anschließend das Methanol-Wasserdampf-Gemisch einzustellen. Da die Sättigung des Heliums mit beiden Gasen von der Temperatur abhängt, wurde für jedes Experiment aus den 5 Meßpunkten vor Beginn der Heizrampe ein Mittelwert gebildet, der als eingesetzte Menge c_a zur Berechnung des Umsatzes X mit folgender Formel verwendet wurde:

$$X = \frac{c_a - c_e}{c_a} \quad (33)$$

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

Die am Ende der Reaktion noch vorhandene Menge c_e wurde ebenfalls aus 5 Meßpunkten berechnet, die entweder direkt vor der Sauerstoffbehandlung (oder in äquivalentem Zeitabstand danach) aufgenommen wurden. Der dazugehörige Fehler ΔX wurde entsprechend folgender Formel abgeschätzt:

$$\Delta X = \frac{c_e}{c_a^2} \cdot \Delta c_a + \frac{1}{c_a} \cdot \Delta c_e \quad (34)$$

Wobei Δc_a bzw. Δc_e die beobachtete Abweichung in den jeweiligen 5 Meßwerten ist. Die so ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 29 gezeigt.

Tabelle 29: Übersicht zu den Proben, deren Präparation und Kalzinierung sowie die aus den Chromatogrammen der Säule „CP-4900 Column Module, 10m PPU Heated“ ermittelten Umsätze von Methanol in den unterschiedlich zusammengesetzten Atmosphären

Probe	Präparation	Kalzinierung	Umsatz bei 1:1-Verhältnissen	Umsatz bei 1:2-Verhältnissen
C _c	Imprägnierung Cu-Citrat auf Zr-Y-O-N	523 K, 4 h, Luft	38,4 ± 1,1 %	36 ± 4 %
N _c	Imprägnierung Cu-Nitrat auf Zr-Y-O-N	523 K, 4 h, Luft	5 ± 5 %	3 ± 9 %
ZO _c	Imprägnierung Cu-Citrat auf ZrO ₂ (mkl)	523 K, 4 h, 20% O ₂ /He	2 ± 7 %	2 ± 6 %
NZO _c	Imprägnierung Cu-Citrat auf Zirconiumoxidnitrid	523 K, 4 h, 20% O ₂ /He	8 ± 4 %	13 ± 4 %
NZ _c	Keine Imprägnierung; Trägermaterial kalziniert	523 K, 4 h, 20% O ₂ /He	6 ± 4 %	-
NZC _c	Imprägnierung Cu-Citrat auf Zirconiumoxidnitrid	523 K, 4 h, 20% CO ₂ /He	3 ± 9 %	8 ± 5 %
Nano-SA	Simultane Fällung von CuO und ZrO ₂ aus Cu-Nitrat und Zirconiumtetrapropylat	773 K, 12 h, Luft	55 ± 3 %	-
BN	- (kommerzielles Produkt)	-	9 ± 6 %	5 ± 6 %

Man erkennt in der Tabelle zwei Proben, die signifikant hohe Umsätze erzeugten. Bei den anderen Proben wurde bezüglich des Methanolumsatzes kein signifikanter Unterschied zu der probenfreien BN-Pille gefunden. (Dazu ist auch zu sagen, daß während der Heizrampe im Methanol-Wasserdampf-Gemisch bei den

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

drei Experimenten mit den „aktiven“ Proben bereits bei geringen Temperaturen der Methanolgehalt stark absank, und ein solches Absinken bei verschiedenen Experimenten am HASYLAB ebenfalls, aber in geringerem Maße beobachtet wurde.)

Weitere Unterschiede zwischen den Proben wurden während der Heizrampe bezüglich der Gase CO_2 und H_2 beobachtet. Wasserstoff entstand in allen Experimenten mit Cu-haltigen Proben, wobei der Beginn der Wasserstoffproduktion bei etwa gleichen Temperaturen lag. Im Fall der Cu-freien Proben (NZ_c und BN) wurde erwartungsgemäß weder Wasserstoff- noch CO_2 -Bildung beobachtet. Die Bildung von CO_2 in den anderen Experimenten begann bei sehr unterschiedlichen Temperaturen, so wurde es bei der Probe C_c besonders zeitig gebildet, wohingegen sich bei der anderen aktiven Probe (Nano-SA) erst sehr spät CO_2 bildete.

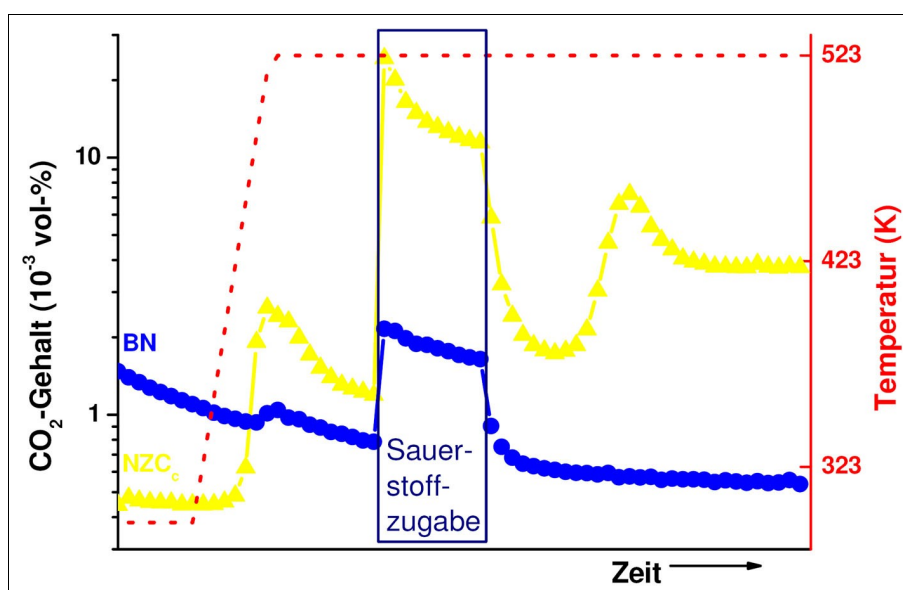


Abbildung 83: Der unter MSR-Atmosphäre detektierte Gehalt an CO_2 während der beiden Experimente mit Probe NZC_c sowie mit der probenfreien BN -Pille; Abstand zwischen 2 Meßpunkten: ca. $5 \frac{1}{2}$ Minuten

Nach der Heizrampe in Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre wurde in den Chromatogrammen neben CO_2 auch noch Formaldehyd (CH_2O) detektiert. In den Experimenten mit BN und der Probe NZ_c , in denen die Pillen kein Kupfer enthielten, wurde kein CH_2O gebildet. Im Experiment unter den 1:1-Verhältnissen

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

in der Gasatmosphäre mit der Probe Nano-SA trat ein sehr kleiner Peak in den Chromatogrammen auf, dessen Fläche allerdings durch die Software CP-Maitre Elite erst nach der Sauerstoffbehandlung ermittelt werden konnte. Eine Bestimmung der Peakflächen über ähnliche Makros, wie die in Kapitel 3.3.3, Seite 51 für die CO₂-Peaks beschriebenen, war im Fall des CH₂O-Peaks nicht möglich, da durch benachbarte Peaks der Untergrund nicht sicher bestimmt werden konnte.

Eine weiterer Weg zur Quantifizierung der Reaktion wurde anhand der CO₂-Flächen aus den Chromatogrammen versucht. Die Flächen des Peaks wurden vor und nach der Rampe sowie innerhalb der isothermen Phase bei 523 K verglichen. Im Fall von BN und der Cu-freien Probe NZ_c wurde nach der Heizrampe eine verringerte Menge an CO₂ detektiert (vgl. Abb. 83), so daß man sagen kann, daß keine Umsetzung von CH₃OH zu CO₂ stattfindet. Bei allen anderen Proben wurde nach der Rampe eine erhöhte Menge an CO₂ detektiert, so daß bei allen Proben auf eine Reaktion des Methanols (gleich welchen Weges) geschlossen werden kann. Als ein Beispiel für die CO₂-Entwicklung während eines Experiments soll hier das Verhalten der Probe NZC_c vorgestellt werden (gelbe Kurve in Abb. 83). Zu Beginn ist der Gehalt an CO₂ recht niedrig. Nach der Heizrampe nahm der erhöhte CO₂-Gehalt zunächst wieder ab. Nach der Sauerstoffbehandlung wurde zunächst ein ähnlicher Gehalt an CO₂ wie vor der Sauerstoffbehandlung detektiert, bevor er nach ca. 1 h plötzlich stark zunahm und sich anschließend auf einem höheren Niveau wie vor der Zunahme stabilisierte. Aus den nach der Sauerstoffbehandlung beobachteten Flächen des CH₃OH-Peaks wurde ebenfalls der Umsatz berechnet. Es wurden z.T. höhere Werte als vor der Behandlung beobachtet, allerdings waren die Unterschiede nicht signifikant. Zum Beispiel wurde für den Fall der Probe NZC_c zunächst ein Umsatz von 3(±9) % beobachtet, der im stabilisierten Bereich nach der O₂-Behandlung auf 4(±8) % „anstieg“.

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

4.3.3 Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurde versucht, mit Hilfe eines Gaschromatographen die Gasatmosphäre während der untersuchten Reaktion(en) in der XAS-Zelle besser zu charakterisieren. Aus den Chromatogrammen sollten zusätzlich zu den Daten des Massenspektrometers Angaben zu den Volumenanteilen von Methanol, Wasser, Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid gewonnen werden. Dies gelang aber nicht im gewünschten Maße. So konnte zum Beispiel in den Gaschromatogrammen kein CO-Peak detektiert werden, so daß zum CO-Gehalt keine Aussagen möglich waren. Die Quantifizierung der CO₂-Peaks wurde durch ein individuell entwickeltes Korrekturverfahren (siehe Kap. 3.3.3, Seite 51) erst möglich gemacht, da die mitgelieferte Software keine zuverlässige Ermittlung der Flächen der CO₂-Peaks ermöglichte.

Bereits während der Reduktion in wasserstoffhaltiger Atmosphäre zeigten alle Proben (Tab. 29, Seite 153) deutlich unterschiedliches Verhalten. Neben unterschiedlichen Temperaturen der maximalen Wasserbildung wurden sehr verschiedene CO₂-Mengen freigesetzt (Abb. 80 und 81). Die Zeitpunkte maximaler Wasserbildung spiegeln den Wasserstoffverbrauch wider, so daß aus der Abbildung 80, Seite 149 sichtbar ist, daß die Proben mit den höchsten Umsätzen (Nano-SA und C_c, z.T. auch NZO_c) bei geringeren Temperaturen reduziert wurden. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit in der Literatur berichteten Beobachtungen [133], [155].

Die bei hohen Temperaturen freigesetzten CO₂-Mengen resultieren einerseits aus Resten des organischen Präkursors. Besonders viel organischer Rest wurde in der CO₂-kalzinierten Probe NZC_c beobachtet, da während ihrer Kalzinierung die Kohlenstoffverbindungen nicht vollständig (als CO₂) abtransportiert wurden. Andererseits wird auch an der ZrO₂-Oberfläche CO₂ adsorbiert [156], das bei Temperaturerhöhung bereits ab geringen Temperaturen freigesetzt wird [144]. Dabei zeigte die Probe Nano-SA das höchste Adsorptionsvermögen, da aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche in dieser Probe mehr Adsorptionszentren zur Verfügung stehen [144]. Außerdem liegt das Trägermaterial ZrO₂ in dieser Probe

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

in der tetragonalen Struktur vor, und es ist in der Literatur beschrieben, daß an tetragonalem ZrO_2 die Adsorption von CO_2 schwächer ist [156], wodurch ein so „zeitiges“ Ablösen des CO_2 bei niedrigen Temperaturen erklärt werden könnte.

Die Sauerstoffbehandlung während der Methanoldampfreformierung wurde in anderen Publikationen als eine Möglichkeit zur Verbesserung der Aktivität beschrieben [11], [12], [112]. Wie dort bereits dokumentiert, wurde auch in dieser Arbeit während der Sauerstoffbehandlung der Zusammenbruch der Dampfreformierung beobachtet, in Verbindung mit dem Auftreten der totalen Oxidation von Methanol, wodurch weiter Methanol verbraucht, aber Wasser und Kohlenstoffdioxid gebildet wurden. Eine Steigerung des Umsatzes von Methanol nach der Sauerstoffbehandlung konnte im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen nicht belegt werden. Allerdings zeigt die in einigen Proben erhöhte Bildung von CO_2 nach der Sauerstoffbehandlung (Abb. 83, Seite 154), daß sie durchaus den Reaktionspfad beeinflussen und die Methanoldampfreformierung begünstigen kann.

Die Datenqualität, die mit dem $\mu\text{-GC}$ in Verbindung mit der XAS-Zelle erzielt wurde, war nicht ausreichend zur Bestimmung von Selektivitäten bezüglich des auftretenden Reaktionsablaufes (CO und CO_2). Dies liegt einerseits an der geringen Menge CO , die wahrscheinlich auch gebildet wurde, aber entweder weiter oxidiert [157] oder nicht detektiert und damit auch nicht quantifiziert werden konnte. Ebenso kann das Auftreten von Formaldehyd durch Oxidation von Methanol erklärt werden, wobei als mögliche Sauerstoffquellen ein teilweise oxidiertes Kupfer, das Trägermaterial oder eine verunreinigte Atmosphäre in Frage kommen. Eine Kohlenstoffbilanz konnte in diesem Aufbau nicht erfolgreich aufgestellt werden, da der Gehalt an Formaldehyd nicht quantifiziert werden konnte (Peaküberlagerung), und eventuelle Kohlenstoffablagerungen im Aufbau nicht mit dem GC detektiert werden konnten. Da in den hier vorgestellten Experimenten im XAS-Aufbau CO mit dem GC nicht detektiert werden konnte, wurde die Beobachtung der Unterschiede zwischen den Proben ZO_c und NZO_c - wie sie in Kapitel 4.2.2 (Seite 103ff.) in den Daten aus der XRD-Zelle deutlich

4 Versuchsergebnisse und Diskussion

4.3 Katalyseuntersuchungen in dem XAS-Aufbau

wurden - in dem XAS-Aufbau verhindert. Allein aus den bestimmten Umsätzen des Methanols kann nicht auf unterschiedliche Reaktionsprodukte geschlossen werden.

Die Bestimmung von Selektivitäten in dem hier verwendeten Aufbau ist andererseits dadurch erschwert, daß allgemein der Volumenanteil an Reaktionsgas in der Reaktionszelle gering ist, so daß kleine Gasmengen identifiziert werden müssen. Die Menge an Reaktionsgas in der XAS-Zelle im vorliegenden Aufbau (vgl. Abb. 16, Seite 50) ist durch zwei Faktoren begrenzt: durch die Sättigung von H₂O und CH₃OH in He, die auch von der Temperatur abhängt (für eine 1:1-Gasmischung sind je maximal 2,6 vol% bei einer Temperatur von 298 K erreichbar), sowie von der im Fall eines XAS-Experiments störenden höheren Absorption der Röntgenstrahlung in den Gasen CH₃OH bzw. H₂O gegenüber dem Gas Helium, das in den Experimenten als Inertgas mit niedriger Absorption verwendet wird. Um höhere Umsätze mit den untersuchten Proben in der hier verwendeten Reaktionszelle zu erzielen und damit den relativen Fehler verringern zu können, könnte man zum Beispiel mehr Probe einbringen. Dadurch würde man die Zahl der verfügbaren aktiven Zentren für die Reaktion erhöhen. Im Fall eines XAS-Experiments würde man dadurch allerdings die Absorption der Röntgenstrahlung durch die Pille erhöhen und damit (in den meisten Fällen) das Scheitern eben jenes Experiments verursachen. Ein anderer Weg zur Erhöhung des Umsatzes wäre die Verringerung des Gasflusses, wodurch man ebenfalls die Zahl nichtreagierender Gasmoleküle verringern würde. Die Quantifizierung des Methanolumsatzes mit dem μ -GC war im vorgestellten Aufbau nur mit größerem Fehler möglich, so daß die Probe einen höheren Umsatz als die hier untersuchten Proben erzeugen muß, um eine unterscheidbare Bestimmung des Umsatzes gegenüber einer Blindprobe zu ermöglichen.

Diesen Teil der Arbeit kurz zusammenfassend kann gesagt werden, daß trotz der diskutierten Begrenzungen der Experimente erkannt werden konnte, daß die Proben Nano-SA und C_c Umsätze in der gleichen Größenordnung erzeugen, wahrscheinlich durch die in beiden Proben vorliegende feinverteilte Cu-Phase auf einem Träger aus tetragonalem ZrO₂.

5 Zusammenfassung

Die Reaktion der Methanoldampfreformierung wird in der Literatur besonders oft an kupferbasierten Katalysatoren untersucht ([158] und Referenzen darin). Zr-haltige Trägermaterialien in diesen Katalysatoren sind bereits seit etwa 25 Jahren Thema unterschiedlicher Forschungsarbeiten ([4] - [12]). Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit wurden Kupferkatalysatoren mit modifizierten Zirconiumdioxiden als Träger verwendet. Im ersten Teil der Arbeit wurde das Kationengitter mit Cer modifiziert, so daß ein $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -Mischkristall als Träger im Katalysator vorlag. Im zweiten Teil der Arbeit wurden durch unterschiedliche Mengen Stickstoff im Anionengitter modifizierte Zirconiumdioxide als Trägermaterial für das Kupfer eingesetzt.

Die Reaktionen über bzw. in den Proben wurden in-situ mit Röntgenbeugung, Röntgenabsorptionsspektroskopie und thermoanalytischen Methoden untersucht. Während dieser Experimente wurde die Gasphase mittels Massenspektrometrie und zum Teil auch mittels Gaschromatographie charakterisiert. Zur weiteren ex-situ Charakterisierung der Proben wurden die Transmissions-elektronenmikroskopie, die Infrarotspektroskopie, die BET-Methode und die Trägergasheißextraktion verwendet.

5.1 Kupfer auf einem $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -Träger

Die Katalysatoren mit dem $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -Träger wurden bereits in einer Veröffentlichung von Mastalir et al. [13] vorgestellt. Die Autoren hatten neben einigen ex-situ Charakterisierungen die katalytische Aktivität von vier Proben mit unterschiedlichem Cu-Gehalt untersucht.

Aus der Kombination der hier durchgeführten Experimente konnten weitere Informationen zur Struktur und deren Korrelation zur Aktivität gewonnen werden. So konnte gezeigt werden, daß im Trägermaterial Mischkristalle vorlagen, in deren tetragonaler Struktur eng begrenzte Ce- und Zr-reiche Domänen auftraten, und deren Ce/Zr-Verhältnis sich im Ce-O-Abstand widerspiegelte.

5 Zusammenfassung

5.1 Kupfer auf einem CeO₂-ZrO₂-Träger

Die CuO-Phase in den Präkursoren mit mehr als 5 mol% Cu bestand aus zwei unterschiedlichen CuO-Spezies. Ein hochdisperses, stärker an den Träger gebundenes CuO trat in der Probe mit 5 mol% Cu als einzigste CuO-Spezies auf und führte nach der Reduktion in dieser Probe zu epitaktisch mit dem Trägermaterial verbundenen, flachen Cu-Kristalliten. In den Proben mit größerem Cu-Gehalt wurde als zweite Spezies ein weniger stark an das Trägermaterial gebundenes CuO beobachtet, das in diesen Proben nach der Reduktion zusammen mit dem hochdispersen CuO größere Cu-Kristallite ausbildete.

Ein stabiler Umsatz nach einigen Tagen [13] konnte nur im letzteren Fall der größeren Cu-Kristallite erreicht werden. Dort bildete sich wahrscheinlich eine stabile Oberfläche aus, die im Fall der flachen Cu-Kristallite nicht entstand. Außerdem konnte sich in der Probe mit dem geringsten Cu-Gehalt die größte Cu⁰-Oberfläche pro Kupfermasse ausbilden, die über diesem Katalysator die größten Umsätze unter diesen Katalysatoren ermöglichte. Mit steigendem Cu-Gehalt verringerte sich durch die größeren Kristallite die Cu⁰-Oberfläche pro Kupfermasse, und der Umsatz verringerte sich. Allerdings konnte der vergrößerte Umsatz bei abnehmender Cu⁰-Oberfläche für die Probe mit 35 mol% Cu durch den höheren Ce-Gehalt an der Oberfläche des Trägermaterials und die dadurch in die Cu-Phase induzierten höheren Spannungen erklärt werden. Die steigenden Aktivierungsenergien für die Methanoldampfreformierung mit abnehmenden Cu-Gehalten konnten durch kürzere Abstände zwischen den Cu-Atomen erklärt werden.

5.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Die Katalysatoren mit den im Anionengitter modifizierten Zirconiumdioxiden waren Untersuchungsgegenstand im zweiten und dritten Teil der Arbeit. Die Katalyseuntersuchungen, die in der XAS-Zelle durchgeführt wurden, ermöglichten keine Quantifizierung der auftretenden Reaktionen, weil im GC nicht alle Produkte der Reaktion nachgewiesen werden konnten. Daher bieten diese Ergebnisse nur eine grobe Orientierung für den Einfluß der Modifikation des Anionengitters auf die Reaktionen.

5 Zusammenfassung

5.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Zunächst wurde ein yttriumstabilisiertes ZrO_2 als Trägermaterial für die Imprägnierung mit zwei unterschiedlichen Kupferquellen verwendet. Das Cu-Nitrat stellte sich dabei als nachteilig heraus, da sich nach der Imprägnierung Gerhardtit-Kristallite bildeten, aus denen nach der Kalzinierung größere, nadelförmige CuO-Kristallite entstanden. Die nach der Reduktion dieser Kristallite dargebotene kleinere Cu^0 -Oberfläche führte zu den geringeren Umsätzen in der Probe aus der Imprägnierung mit Cu-Nitrat im Vergleich zur Probe aus der Imprägnierung mit Cu-Citrat.

Im Fall der Imprägnierung mit dem Cu-Citrat bildete sich hingegen nach der Imprägnierung eine Cu-haltige Spezies, die im XRD keine Reflexe erzeugte, deren Masse aber anhand des beobachteten Masseverlustes im TG-Experiment und deren Chemie anhand der IR-Banden mit einem Cu-Citrat Monohydrat, das Reste des Cu-Ammin-Komplexes enthält, verglichen werden konnte. Durch die Kalzinierung bildeten sich feinverteilte CuO-Kristallite, so daß über diesem Katalysator durch die größere Cu^0 -Oberfläche der höhere Umsatz erzeugt wurde. In den Vergleichen, die - trotz einiger Einschränkungen - aus den Katalyseuntersuchungen im XAS-Setup gezogen werden konnten, zeigte diese Probe aus der Imprägnierung mit Cu-Citrat einen vergleichbaren Umsatz mit der Probe, die in der Arbeit von Alexandra Szizybalski [14] untersucht wurde. Beide Proben hatten als Träger ein tetragonales ZrO_2 (z.T. modifiziert und z.T. nicht modifiziert).

Beim Vergleich der beiden Proben mit dem ZrO_2 (monoklin)- und dem ZrON-Träger wurden in der Cu-Phase keine signifikanten Unterschiede beobachtet, so daß die unterschiedlichen Beobachtungen bezüglich der Reaktion durch die unterschiedliche Struktur des Trägers begründet sein muss. Da durch die Kalzinierung in der O_2 -haltigen Atmosphäre in dem ZrON-Träger tetragonales ZrO_2 als neue, zusätzliche Phase auftrat, wurde anhand verschiedener Artikel der Einfluß der Oberflächeneigenschaften von monoklinem und tetragonalem ZrO_2 diskutiert, wobei der Vorteil des tetragonalen ZrO_2 für die Methanoldampfreformierung herausgearbeitet werden konnte.

5 Zusammenfassung

5.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

Weiterhin wurden zwei Proben miteinander verglichen, die durch die Imprägnierung des ZrON-Trägermaterials mit Cu-Citrat und einer anschließenden Kalzinierung hergestellt. Im ersten Fall wurde in einer O₂-haltigen Atmosphäre kalziniert, wohingegen im zweiten Fall eine CO₂-haltige Atmosphäre für die Kalzinierung verwendet wurde. Die Kalzinierung in O₂-haltiger Atmosphäre führte zu einer veränderten Zusammensetzung des Trägermaterials, d.h. es wurde tetragonales ZrO₂ als Umwandlungsprodukt detektiert. Die andere Kalzinierung rief hingegen keine Veränderung des Trägermaterials hervor. Durch die Sauerstoffbehandlung bei 523 K in der Methanol-Wasserdampf-Atmosphäre konnte sowohl in der Probe aus der Kalzinierung in O₂-haltiger Atmosphäre als auch in der bis dahin noch unveränderten Probe aus der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre eine Änderung der Zusammensetzung durch die Umwandlung eines Teils der ZrON-Phase/n in tetragonales ZrO₂ erzwungen werden. In dem TG/DSC-Experiment zeigte sich, daß selbst kleine Spuren von Sauerstoff / Luft ausreichend waren, um die Phasenumwandlung zu starten.

In den unterschiedlichen Kalzinierungsatmosphären wurden unterschiedliche Produkte aus dem Citrat erhalten. Bei beiden Kalzinierungen bildeten sich so große Kristallite einer Cu-haltigen Phase, daß diese in den Röntgendiffraktogrammen deutliche Reflexe erzeugten. Im Fall der Kalzinierung in O₂-haltiger Atmosphäre wurde das Cu-Citrat oxidativ zersetzt, so daß anschließend CuO vorlag. Nach der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre wurde hingegen Cu gebildet, so daß hier eine Reduktion stattgefunden haben muß. Durch die Lagerung unter normalen Bedingungen (d.h. Luftkontakt) wurde das Cu allerdings mit der Zeit wieder oxidiert. Außerdem befanden sich in der Probe aus der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre auch noch verbliebene C-haltige Verbindungen aus der Zersetzung des Citrates. Bei einer Reduktion der Probe aus der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt wurde aus der Mischung von Cu mit diesen verbliebenen Verbindungen CH₄ freigesetzt, bei Anwesenheit von CuO im Gemisch wurden hingegen Oxidationsprodukte C-haltiger Verbindungen detektiert. Nach der Reduktion zeigten sich anhand der EXAFS-Anpassungen deutliche Unterschiede

5 Zusammenfassung

5.2 Kupfer auf Zirconiumoxidnitridträgern

in der Mikrostruktur der Cu-Phase der beiden Proben (Tab. 27, Seite 133.). Sowohl der Debye-Waller-Faktor des 1. Cu-Cu-Abstandes als auch jener des Mehrfachstreupfades waren in der Probe aus der Kalzinierung in O₂-haltiger Atmosphäre größer, was auf größere Mikrospannungen in dem Cu dieser Probe hinweist.

Durch die Sauerstoffbehandlung wurde auch im Cu der Probe aus der Kalzinierung in CO₂-haltiger Atmosphäre eine Mikrospannung erzeugt. Da diese mit dem Auftreten und der Menge an tetragonalem ZrO₂ korrelierte (Abb. 77, Seite 140), wurde darauf geschlossen, daß zwischen Cu und tetragonalem ZrO₂ eine stärkere Metall-Träger-Wechselwirkung vorliegt als zwischen Cu und den anderen Phasen im Trägermaterial. Diese Idee kann von der beobachteten Zunahme des Cu-O-Anteils im FT-XAS-Spektrum der Cu K-Kante gestützt werden, unter der Annahme, daß dieser Abstand durch einen besseren / engeren Kontakt zwischen dem Träger und dem Cu hervorgerufen wird. Aus der Zunahme des Debye-Waller-Faktors des 1. Cu-Cu-Abstandes kann zusätzlich eine Verringerung der Partikelgröße durch die Sauerstoffbehandlung nahegelegt werden, die mit einer Vergrößerung der Cu⁰-Oberfläche einhergehen könnte.

5.3 Schlußfolgerungen

Zwei verschiedene Ansätze zur Strukturmodifikation des Trägermaterials wurden in dieser Arbeit zur Präparation der Katalysatoren für die Methanoldampfreformierung verwendet. Mit beiden Ansätzen konnte aktive Katalysatoren hergestellt werden, auch wenn dies im Fall der Modifikation des Anionengitters mit dem Stickstoff nicht in allen Proben erfolgreich war.

Im ersten Teil der Arbeit wurde gezeigt, daß die Verteilung der Cu-Phase und die dadurch dargebotene Cu⁰-Oberfläche von wesentlicher Bedeutung ist. Eine stärkere Wechselwirkung zwischen Metall und Träger konnte dabei als Vorteil aufgezeigt werden, und daß diese Verstärkung bei den geringen Cu-Gehalten am größten war. Eine stärkere Metall-Träger-Wechselwirkung konnte auch im zweiten Teil der Arbeit für die Proben gezeigt werden, die eine tetragonale Struktur im Träger aufwiesen. Unter den stickstoffmodifizierten Proben zeigte die Probe mit

5 Zusammenfassung

5.3 Schlußfolgerungen

dem tetragonalen, yttriumstabilisierten Träger und den feinverteilten Cu-Spezies den höchsten Umsatz von Methanol, vor allem weil in dieser Probe der größte Anteil an tetragonalem Trägermaterial vorlag. Ein höherer Umsatz von Methanol wurde beobachtet bei einer Vergrößerung des Anteils an tetragonaler Phase im Träger, parallel zu dieser Vergrößerung wurde aus den FT-XAS-Anpassungen auch eine vergrößerte Cu⁰-Oberfläche nahegelegt.

Beim Vergleich aller Proben zeigte sich, daß alle Proben, die einen Umsatz von Methanol in Verbindung mit der Bildung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid erbrachten, in der Anpassung der FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante den Ansatz des dritten Kumulanten benötigen. In der Struktur des tetragonalen ZrO₂ ist das Zirconium von 8 Sauerstoffen umgeben, bestehend aus 2 Gruppen von je 4 Atomen. Für die zweite Gruppe der Sauerstoffatome mußte in der Anpassung auch der 3. Kumulant verwendet werden, der zusätzlich zum symmetrischen Anteil des Debye-Waller-Faktors einen asymmetrischen Anteil auf die Schwingung der Bindungslänge bringt. Diese Atome weisen also ein anharmonisches Verhalten auf, das möglicherweise ein wichtiger Grund für das Funktionieren der Reaktion ist. So wurden z.B. in einem Artikel von Gallego et al. [159] die magnetischen Momente auf verschiedenen O-belegten Oberflächen der verschiedenen Zirconiumdioxide berechnet, wobei für die tetragonale Phase kleinere magnetische Momente erhalten wurden – besonders kleine für die 2. Gruppe der Sauerstoffatome.

Die Anharmonizität könnte verschiedene Einflüsse im Katalysator haben. Eventuell könnte die Cu-Phase durch die abweichenden Eigenschaften dieser Sauerstoffatome stärker an den Träger gebunden sein, was sich durch die XAS-Daten der Cu K-Kante untermauern ließe. Dadurch könnten sich auch die Oberflächeneigenschaften des Kupfers verändern. Andererseits könnten diese andersartigen Sauerstoffatome im tetragonalen ZrO₂ auch die Möglichkeit zur Bildung von Karbonat bieten, aus dem dann CO₂ freigesetzt wird [144]. Auch die Nähe dieser andersartigen Sauerstoffatome zur Cu-Phase könnte entscheidend sein. Eine Unterscheidung der Einflüsse ist anhand der hier durchgeführten Experimente nicht möglich.

5 Zusammenfassung

5.3 Schlußfolgerungen

In der hier vorgelegten Arbeit konnte aus den Beobachtungen geschlossen werden, daß die durch den Stickstoffeinbau induzierten Sauerstoffleerstellen in der Struktur des Trägermaterials keinen vorteilhaften Einfluß haben. Als wichtigere Charakteristika stellten sich eine große, stabile Cu⁰-Oberfläche und die passenden Oberflächeneigenschaften des Trägermaterials heraus.

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
BET	Brunauer, Emmett, Teller; Methode zur Oberflächenbestimmung
β , β' , β''	Trigonale Phasen in System ZrO_2 - $ZrN_{4/3}$
C	Probenbezeichnung, vgl. Tab. 6, Seite 41
CCD	Charge-coupled Device; Sensortyp
CZC	Probenbezeichnung, vgl. Tab. 6, Seite 41
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E4	Beamline am HASYLAB, Hamburg
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structures
FIR	Fernes Infrarot
FT-XAS-Spektrum	Fourier Transformiertes Röntgenabsorptionsspektrum
GC	Gaschromatographie
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarot
IT	International Tables for Crystallography [160]
Kap.	Kapitel
Lvol-IB	Teilchengröße, berechnet aus der integralen Breite der Reflexe im Röntgendiffraktogramm
MIR	Mittleres Infrarot
MOF	Metallorganische Gerüstmaterialien
MS	Massenspektrometer
MSR	Methanoldampfreformierung (von englisch: methanol steam reforming)
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
N	Probenbezeichnung, vgl. Tab. 6, Seite 41
NIR	Nahes Infrarot
Nr.	Nummer
NYSZ	Probenbezeichnung, vgl. Tab. 6, Seite 41
NZ, NZO, NZC	Probenbezeichnungen, vgl. Tab. 6, Seite 41

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

PCA	Principal Component Analysis
PE	Polyethylen
gew%	Gewichtsprozent
mol%	Molprozent
vol%	Volumenprozent
t, t', t''	Tetragonale Strukturen im System ZrO ₂ -CeO ₂
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TGHE	Trägergasheißeextraktion
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
X1	Beamline am HASYLAB, Hamburg
XANES	X-ray absorption near-edge structures
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
YSZ	Probenbezeichnung, vgl. Tab. 6, Seite 41
Z, ZO, ZC	Probenbezeichnungen, vgl. Tab. 6, Seite 41
ZrON	Zirconiumoxidnitrid

Symbole und Einheiten:

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A		Absorptionsfaktor
a, b, c	Å	Gitterparameter (bestehend aus den Gitterkonstanten a, b und c, sowie den zwischen ihnen auftretenden Winkeln α , β , γ)
α , β , γ	°	
β	K/min	Heizrate
B	°	Reflexbreite
B _N		Isotroper Temperaturfaktor des Atoms N
$\chi(k)$		EXAFS-Funktion
d	cm, mm	Dicke der Probe
d	Å	Netzebenenabstand
ΔH^0	[kJ mol ⁻¹]	Standardenthalpie der Reaktion
D _{hkl}	nm	Ausdehnung des beugenden Kristallites
$\delta_j(k)$	Å	Phasenverschiebung
DW		Durbin-Watson-Test
E	keV, eV	Photonenenergie

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

e	C	Elektronenladung (1,602176487(40)*10 ⁻¹⁹ C)
E ₀	keV, eV	(Photonen-) Energie der Absorptionskante
F ₀		Beobachteter Strukturfaktor
F _{c(hkl)} ²		Quadrat des berechneten Strukturfaktors
F _{j(k)}		Streuamplitude
f _N		Atomformfaktor des Atoms N
G		Geometrische Strahlengangeinflüsse
GOF		Übereinstimmungsfaktor
H		Flächenhäufigkeitsfaktor
h	Js	Plancksche Konstante / Plancksches Wirkungsquantum (6,62606896(33)*10 ⁻³⁴ Js)
ħ	Js	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum (1,054571628(53)*10 ⁻³⁴ Js)
h, k, l		Millersche Indizes
I	W m ⁻²	Intensität der Strahlung nach der Proben
I ₀	W m ⁻²	Intensität der Strahlung vor der Proben
I _{hkl}		Relative Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen
k	Å ⁻¹	Wellenvektor
K ²		Angleichskonstante relativer F ₀ -Werte an Absolutgrößen
λ	Å	Wellenlänge der Röntgenstrahlung / Elektronenstrahlen
λ ⁻¹	cm ⁻¹	Wellenzahl
λ(k)	Å	Mittlere freie Weglänge
LP		Zusammenfassung aus Lorentz- und Polarisationsfaktor
m	kg, g, mg	Masse
m _e	kg	Masse eines Elektrons (9,10938215(45)*10 ⁻³¹ kg)
N		Zahl der Daten- / Meßpunkte
n		Ordnung der Interferenz
N _j		Pfadmultiplizität
n _{N₂}	[mol/g]	Entstandene Stoffmenge Stickstoff pro Katalysatorprobenmasse
n _{N₂} (max)	mol/m ²	Maximal durch die N ₂ O-Zersetzung entstehbare Stoffmenge Stickstoff pro m ² Cu-Oberfläche
P		Anzahl der verfeinerten Parameter
p	bar, atm, Pa	Dampfdruck
p ₀	bar, atm, Pa	Gleichgewichtsdampfdruck
θ	°	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
Ḡ	mW	Wärmestrom (als DSC-Signal: mW/mg)

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

6 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

ρ	g/l	Gasdichte
R_{exp}		Erwartungswert
R_j	Å	Streulänge / Abstand zu benachbarten Atom(en)
r_j	nm	Ionen- / Atomradius
R_{wp}		Profilübereinstimmungsindex
S		Physikalische Parameter
σ'	Å ³	3. Kumulant
σ''	Å ⁴	4. Kumulant
S_0^2		Amplitudenverringerngsfaktor
S_{BET}	m ² /g	BET-Oberfläche
S_{Cu}	m ² /g _{Cat} , m ² /g _{Cu}	Cu ⁰ -Oberfläche
σ_j^2	Å ²	Mittlere quadratische Verschiebung / Debye-Waller-Faktor
S_{red}	m ² /g	Gesamte reduzierbareierbare Oberfläche
T	K	Temperatur
t	h, min, sec	Zeit
U	kV	Beschleunigungsspannung
v	cm ³ , ml	Totales adsorbiertes Gasvolumen
\dot{V}	ml/min, l/h	Volumenstrom eines Gases
W		Emissionsprofil der Röntgenröhre
w_i		Wichtungsfaktor
x_N, y_N, z_N		Koordinaten des Atoms N
y_{ic}		Wert berechneter Datenpunkte
y_{io}		Wert beobachteter Datenpunkte
μ		Röntgenabsorptionskoeffizient
$\mu(k)$		Gemessene Absorption
$\mu_0(k)$		Atomare Absorption
ϵ		Gitterverspannungen

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [1] P. K. Cheekatamarla, C. M. Finnerty: "Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications"; *Journal of Power Sources* **160** (2006) 490-499
- [2] J. Agrell, B. Lindström, L. J. Pettersson, S. G. Järås "Catalytic Hydrogen Generation from Methanol" 67-133 in J. J. Spivey, *Catalysis - A Specialist Periodical Reports*, Vol. 16 (2002) The Royal Society of Chemistry
- [3] F. Joensen, J. R. Rostrup-Nielsen: "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells"; *Journal of Power Sources* **105** (2002) 195-201
- [4] H. Kobayashi, N. Takezawa, M. Shimokawabe, K. Takahashi: "PREPARATION OF COPPER SUPPORTED ON METAL OXIDES AND METHANOL STEAM REFORMING REACTION"; *Studies in Surface Science and Catalysis* **16** (1983) 697-707
- [5] N. Takezawa, M. Shimokawabe, H. Hiramatsu, H. Sugiura, T. Asakawa, H. Kobayashi: "STEAM REFORMING OF METHANOL OVER Cu/ZrO₂. ROLE OF ZrO₂ SUPPORT"; *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **33** (1987) 191-196
- [6] J. P. Breen, J. R. H. Ross: "Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts"; *Catalysis Today* **51** (1999) 521-533
- [7] I. Ritzkopf, S. Vukojevic, C. Weidenthaler, J.-D. Grunwaldt, F. Schüth: "Decreased CO production in methanol steam reforming over Cu/ZrO₂ catalysts prepared by the microemulsion technique"; *Applied Catalysis A: General* **302** (2006) 215-223
- [8] H. Oguchi, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, S. Imamura: "Cu₂O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO₂ catalysts"; *Applied Catalysis A: General* **293** (2005) 64-70
- [9] C. Yao, L. Wang, Y. Liu, G. Wu, Y. Cao, W. Dai, H. He, K. Fan: "Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts"; *Applied Catalysis A: General* **297** (2006) 151-158
- [10] L.-C. Wang, Q. L. Miao Chen, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan: "Structural Evolution and Catalytic Properties of Nanostructured Cu/ZrO₂ Catalysts Prepared by Oxalate Gel-Coprecipitation Technique"; *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 16549-16557

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [11] H. Purnama, F. Girgsdies, T. Ressler, J. H. Schattka, R. A. Caruso, R. Schomäcker, R. Schlögl: "Activity and selectivity of a nanostructured CuO/ZrO₂ catalyst in the steam reforming of methanol"; *Catalysis Letters* **94** (2004) 61 - 68
- [12] A. Szizybalski, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, T. Ressler: "In situ investigations of structure-activity relationships of a Cu/ZrO₂ catalyst for the steam reforming of methanol"; *Journal of Catalysis* **233** (2005) 297-307
- [13] A. Mastalir, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Desphande, M. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler: "Steam reforming over Cu/ZrO₂/CeO₂ catalysts: a kinetic study"; *Journal of Catalysis* **230** (2005) 464 - 475
- [14] A. Szizybalski: "Zirconium dioxide supported Copper Catalysts for the Methanol Steam Reforming" (2005) Dissertation
- [15] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp: "Handbook of Heterogeneous Catalysis" (2008) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [16] Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz: "Römpp Chemie Lexikon" (1995) Georg Thieme Verlag, 2732-2734
- [17] <http://www.methanol.org/pdf/WrldSD.pdf> (2008)
- [18] K.-O. Hinrichsen, J. Strunk: "Basischemikalie Methanol"; *Nachrichten aus der Chemie* **54** (2006) 1080-1085
- [19] http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/2_Technologie/deutsch/17-Methanol-DE.pdf (2008)
- [20] <http://www.methanex.com/products/methanollives.html> (2008)
- [21] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash: "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy" (2006) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 173-208
- [22] D. H. Bolton: "Methanol-Herstellung nach dem Niederdruck-Verfahren der ICI"; *Chemie Ingenieur Technik* **41** (1969) 129-134
- [23] Anon. in *Hydrocarbon Processing* **56 (11)** (1977) 182
- [24] Anon. in *Hydrocarbon Processing* **56 (11)** (1977) 183
- [25] E. Supp: "Improved methanol process"; *Hydrocarbon Processing* **60 (3)** (1981) 71-75
- [26] Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz: "Römpp Chemie Lexikon" (1995) Georg Thieme Verlag, 5005-5008
- [27] <http://www.iea.org/textbase/techno/essentials5.pdf> (2007)

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [28] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash: "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy" (2006) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 133-167
- [29] F. Schüth: "Mobile Wasserstoffspeicher mit Hydriden der leichten Elemente"; Nachrichten aus der Chemie **54** (2006) 24-28
- [30] J. A. Christiansen: "A REACTION BETWEEN METHYL ALCOHOL AND WATER AND SOME RELATED REACTIONS"; Journal of the American Chemical Society **43** (1921) 1670-1672
- [31] E. Santacesaria, S. Carrá: "Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a cstr reactor"; Applied Catalysis **5** (1983) 345-358
- [32] J. C. Amphlett, K. A. M. Creber, J. M. Davis, R. F. Mann, B. A. Peppley, D. M. Stokes: "HYDROGEN PRODUCTION BY STEAM REFORMING OF METHANOL FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS"; International Journal of Hydrogen Energy **19** (1994) 131-137
- [33] C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant: "Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst"; Applied Catalysis A: General **97** (1993) 145-158
- [34] C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N. W. Cant: "Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts"; Applied Catalysis A: General **93** (1993) 245-255
- [35] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet: "Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation"; Journal of Power Sources **106** (2002) 249-257
- [36] H. Purnama, T. Ressler, R. E. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schlögl, R. Schomäcker: "CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst"; Applied Catalysis A: General **259** (2004) 83-94
- [37] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann: "Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network"; Applied Catalysis A: General **179** (1999) 21-29
- [38] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann: "Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model"; Applied Catalysis A: General **179** (1999) 31-49
- [39] I.-K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda: "High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction"; Journal of Materials Science **23** (1988) 757-760

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [40] J. Mustre, Y. Yacoby, E. A. Stern, J. J. Rehr: "Analysis of experimental extended x-ray-absorption fine-structure (EXAFS) data using calculated curved-wave, multiple-scattering EXAFS spectra"; *Physical Review B: Condensed Matter* **42** (1990) 10843-10851
- [41] S. Åsbrink, L.-J. Norrby: "A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of Some Exceptional E.s.d.'s"; *Acta Crystallographica B* **26** (1970) 8-15
- [42] A. Kirpfel, K. Eichhorn: "Accurate Structure Analysis with Synchrotron Radiation. The Electron Density in Al_2O_3 and Cu_2O "; *Acta Crystallographica Section A: Foundations* **46** (1990) 271-284
- [43] R. Guan, H. Hashimoto, T. Yoshida: "Electron-microscopic study of the structure of a metastable oxide formed in the initial stage of copper oxidation. I. Cu_4O "; *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **40** (1984) 109-114
- [44] R. Guan, H. Hashimoto, K. H. Kuo: "Electron-microscopic study of the structure of metastable oxides formed in the initial stage of copper oxidation. II. Cu_8O "; *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **40** (1984) 560-566
- [45] R. Guan, H. Hashimoto, K. H. Kuo: "Electron-microscopic study of the structure of metastable oxides formed in the initial stage of copper oxidation. III. Cu_{64}O "; *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **41** (1985) 219-225
- [46] L. Fletcher: "Geikielite and Baddeleyite, two new mineral species"; *Nature* **46** (1892) 620-621
- [47] P. Li, I. Chen, J. E. Penner-Hahn: "X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures"; *Physical Review B* **48** (1993) 10063-10073
- [48] B. Bondars, G. Heidemane, J. Grabis, K. Laschke, H. Boysen, J. Schneider, F. Frey: "Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia"; *Journal of Materials Science* **30** (1995) 1621-1625
- [49] E. L. Sham, M. A. G. Aranda, E. M. Farfan-Torres, J. C. Gottifredi, M. Martínez-Lara, S. Bruque: "Zirconium Titanate from Sol-Gel Synthesis: Thermal Decomposition and Quantitative Phase Analysis"; *Journal of Solid State Chemistry* **139** (1998) 225-232
- [50] P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, T. Le Bihan: "High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia"; *Physical Review B* **62** (2000) 8731-8737
- [51] R. D. Shannon: "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides"; *Acta Crystallographica Section A: Foundations* **32** (1976) 751-767

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [52] R. Di Monte, J. Kaspar: "Nanostructured CeO₂-ZrO₂ mixed oxides"; *Journal of Materials Chemistry* **15** (2005) 633 - 648
- [53] D. G. Lamas, R. O. Fuentes, I. O. Fabregas, M. E. Fernandez de Rapp, G. E. Lascalea, J. R. Casanova, N. E. Walsöe de Reca, A. F. Craievich: "Synchrotron X-ray diffraction study of the tetragonal-cubic phase boundary of nanocrystalline ZrO₂-CeO₂ synthesized by a gel-combustion process"; *Journal of Applied Crystallography* **38** (2005) 867-873
- [54] I. O. Fabregas, R. O. Fuentes, D. G. Lamas, M. E. Fernandez de Rapp, N. E. Walsöe de Reca, M. C. A. Fantini, A. F. Craievich, R. J. Prado, R. P. Millen, M. L. A. Temperini: "Local structure of the metal-oxygen bond in compositionally homogeneous, nanocrystalline zirconia-ceria solid solutions synthesized by a gel-combustion process"; *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) 7863-7881
- [55] A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Jolly, J. Sanz: "Structural characterization of Ce_{1-x}Zr_xO₂ (0≤x≤1) samples prepared at 1650°C by solid state reaction: A combined TEM and XRD study"; *Journal of the European Ceramic Society* **27** (2007) 3677-3682
- [56] T. Wakita, M. Yashima: "In situ observation of the tetragonal-cubic phase transition in the CeZrO₄ solid solution - a high-temperature neutron diffraction study"; *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **63** (2007) 384-389
- [57] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura: "Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in Zr_{1-x}Ce_xO₂ Solid Solution"; *Journal of the American Ceramic Society* **77** (1994) 1067-1071
- [58] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura: "Zirconia-Ceria Solid Solution Synthesis and the Temperature-Time-Transformation Diagram for the 1 : 1 Composition"; *Journal of the American Ceramic Society* **76** (1993) 1745-1750
- [59] J. Kaspar, P. Fornasiero "Structural" 217-241 in G. J. Hutchings, A. Tovaralli, *Catalytic Science Series - Vol. 2: Catalysis by Ceria and Related Materials* (2002) Imperial College Press
- [60] D. G. Lamas, N. E. Walsöe de Reca: "X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders"; *Journal of Materials Science* **35** (2000) 5563-5567
- [61] Y.-B. Cheng, D. P. Thompson: "Role of Anion Vacancies in Nitrogen-Stabilized Zirconia"; *Journal of the American Ceramic Society* **76** (1993) 683-688

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [62] J. Wendel, M. Lerch, W. Laqua: "Novel Zirconia-Based Superionic Conductors: The Electrical Conductivity of Y-Zr-O-N Materials"; *Journal of Solid State Chemistry* **142** (1999) 163-167
- [63] M. Lerch: "Neue Anionendefizit-Materialien auf der Basis von ZrO_2 : Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von ternären und quaternären Nitridoxiden des Zirconiums" (1997) Habilitationsschrift
- [64] H. Dachs: "Die Kristallstruktur des Bixbyits $(Fe,Mn)_2O_3$ "; *Zeitschrift für Kristallographie* **107** (1956) 370-395
- [65] E. Füglein, R. Hock, M. Lerch: "Über Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten von Zr_2ON_2 "; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **623** (1997) 304-308
- [66] M. R. Thornber, D. J. M. Bevan, J. Graham: "Mixed Oxides of the Type MO_2 (Fluorite)- M_2O_3 . III. Crystal Structures of the Intermediate Phases $Zr_5Se_2O_{13}$ and $Zr_3Se_4O_{12}$ "; *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **24** (1968) 1183-1190
- [67] T. Bredow, M. Lerch: "On the Anion Distribution in $Zr_7O_8N_4$ "; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **633** (2007) 2598-2602
- [68] F. W. Lytle: "The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure"; *Journal of Synchrotron Radiation* **6** (1999) 123-134
- [69] B. K. Teo: "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis" (1986) Springer-Verlag
- [70] J. E. Penner-Hahn: "X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry"; *Coordination Chemistry Reviews* **190-192** (1999) 1101-1123
- [71] P. Fornasini, F. Monti, A. Sanson: "On the cumulant analysis of EXAFS in crystalline solids"; *Journal of Synchrotron Radiation* **8** (2001) 1214-1220
- [72] T. Ressler: "WinXAS: a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows"; *Journal of Synchrotron Radiation* **5** (1998) 118-122
- [73] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij: "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials" (2005) Springer Science+Business Media, LLC
- [74] H. Krischner: "Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse" (1990) Vieweg
- [75] Topas Version 3.1, BRUKER AXS

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [76] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert: "Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker" (2005) B. G. Teubner Verlag
- [77] DIFFRACplus - TOPAS/TOPAS R/TOPAS P Version3.0 - User's Manual (2005) BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS
- [78] R. A. Young "Introduction to the Rietveld method" 1-38 in R. A. Young, The Rietveld Method, (1993) Oxford University Press
- [79] M. v. Heimendahl in E. Macherauch, V. Gerold, Werkstoffkunde - Grundlagen, Forschung, Entwicklung (1970) Vieweg, 2
- [80] M. v. Heimendahl: "Einführung in die Elektronenmikroskopie - Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen und anderen Festkörpern" (1970) Vieweg
- [81] D. A. Skoog, J. J. Leary: "Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen" (1996) Springer, 611-622
- [82] K. Cammann (Hrsg.): "Instrumentelle Analytische Chemie - Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung" (2001) Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg - Berlin
- [83] E.-G. Schlosser: "Automatisch arbeitende Apparatur zur Oberflächenbestimmung nach BET"; Chemie Ingenieur Technik **31** (1959) 799-805
- [84] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers"; Journal of the American Chemical Society **60** (1938) 300-319
- [85] W. Gruner: "Trägergas-Heißextraktionsmethoden"; Erzmetall **55** (2002) 151-157
- [86] N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, B. D. McNicol: "Temperature Programmed Reduction"; Catalysis Reviews - Science and Engineering **24** (1982) 233-309
- [87] A. S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger: "Synthesis and Characterization of Stable and Crystalline Ce_{1-x}Zr_xO₂ Nanoparticle Sols"; Chemistry of Materials **16** (2004) 2599-2604
- [88] M. M. Günter: "Structure and Activity of Copper/Zinc Oxide Catalysts studied using X-ray Diffraction and Absorption Spectroscopy" (2001) Dissertation
- [89] T. Ressler, S. L. Brock, J. Wong, S. L. Suib: "Multiple-Scattering EXAFS Analysis of Tetraalkylammonium Manganese Oxide Colloids"; Journal of Physical Chemistry B **103** (1999) 6407-6420

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [90] S. H. Overbury, D. R. Huntley, D. R. Mullins, G. N. Glavee: "XANES studies of the reduction behavior of $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ and $\text{Rh}/(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ "; *Catalysis Letters* **51** (1998) 133-138
- [91] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura: "Local structure analyses of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ mixed oxides by XAFS"; *Journal of Synchrotron Radiation* **8** (2001) 616-618
- [92] G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, M. Graziani: "Redox Property-Local Structure Relationships in the Rh-Loaded CeO_2 - ZrO_2 Mixed Oxides"; *Journal of Catalysis* **182** (1999) 378-389
- [93] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan: "Reduction of Cerias with Different Textures by Hydrogen and their Reoxidation by Oxygen"; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90** (1994) 773-781
- [94] T. Ressler, J. Wog, J. Roos, I. L. Smith: "Quantitative Speciation of Mn-Bearing Particulates Emitted from Autos Burning (Methylcyclopentadienyl)manganese Tricarbonyl-Added Gasolines Using XANES Spectroscopy"; *Environmental Science and Technology* **34** (2000) 950-958
- [95] J. C. Conesa, M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias "Structural Properties and Thermal Stability of Ceria-Zirconia and Related Materials" 169-216 in G. J. Hutchings (Series Editor), A. Tovarrelli, *Catalytic Science Series - Vol. 2: Catalysis by Ceria and Related Materials* (2002) Imperial College Press
- [96] S. T. Aruna, K. C. Patil: "COMBUSTION SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CERIA-ZIRCONIA SOLID SOLUTIONS"; *NanoStructured Materials* **10** (1998) 955-964
- [97] B. A. Hunter, C. J. Howard, D.-J. Kim: "Bond Valence Analysis of Tetragonal Zirconias"; *Journal of Solid State Chemistry* **146** (1999) 363-368
- [98] S. Lemaux, A. Bensaddik, A. M. J. van der Eerden, J. H. Bitter, D. C. Koningsberger: "Understanding of Enhanced Oxygen Storage Capacity in $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: The Presence of an Anharmonic Pair Distribution Function in the Zr- O_2 Subshell as Analyzed by XAFS Spectroscopy"; *Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001) 4810-4815
- [99] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura: "X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO_2 - ZrO_2 mixed oxides with the same composition ratio ($\text{Ce}/\text{Zr} = 1$)"; *Catalysis Today* **74** (2002) 225-234

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [100] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura: "XAFS and XRD Analysis of Ceria-Zirconia Oxygen Storage Promoters for Automotive Catalysts"; *Topics in Catalysis* **47** (2008) 137-147
- [101] L. Douillard, M. Gautier, N. Thromat, M. Henriot, M. J. Guittet, J. P. Duraud, G. Tourillon: "Local electronic structure of Ce-doped Y_2O_3 : An XPS and XAS study"; *Physical Review B* **49** (1994) 16171-16180
- [102] L. Douillard, M. Gautier, N. Thromat, J. P. Duraud: "Influence of the cerium - oxygen charge transfer energy on the cerium excitation spectra of oxides. A Ce L_3 XAS study of cerium doped yttrium oxide"; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **97** (1995) 133 - 136
- [103] W. Kleber: "Einführung in die Kristallographie" (1990) Verlag Technik GmbH Berlin
- [104] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos: "Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems"; *Applied Catalysis A: General* **171** (1998) 13-29
- [105] Y. Liu, T. Hayakawa, T. Tsunoda, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata, R. Shiozaki, T. Ishii, M. Kumagai: "Steam reforming of methanol over Cu-CeO₂ catalysts studied in comparison with Cu/ZnO and Cu/Zn(Al)O catalysts"; *Topics in Catalysis* **22** (2003) 205-213
- [106] I. Kasatkin, F. Girgsdies, T. Ressler, R. A. Caruso, J. H. Schattka, J. Urban, K. Weiss: "HRTEM study of Cu/ZrO₂ catalyst. An evidence of a new perovskite-like oxide ZrCuO₃"; *Journal of Materials Science Letters* **22** (2003) 335 - 337
- [107] V. Ramaswamy, M. Bhagwat, D. Srinivas, A. V. Ramaswamy: "Structural and spectral features of nano-crystalline copper-stabilized zirconia"; *Catalysis Today* **97** (2004) 63-70
- [108] F. Huber, H. Venvik, M. Ronning, J. Walmsley, A. Holmen: "Preparation and characterization of nanocrystalline, high-surface area Cu-Ce-Zr mixed oxide catalysts from homogeneous co-precipitation"; *Chemical Engineering Journal* **137** (2008) 686-702
- [109] X. Wang, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia: "Unusual Physical and Chemical Properties of Cu in Ce_{1-x}Cu_xO₂ Oxides"; *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 19595-19603
- [110] C. Lamonier, A. Bennani, A. D'Huysser, A. Aboukais, G. Wrobel: "Evidence for different copper species in precursors of copper-cerium oxide catalysts for hydrogenation reactions - An X-ray diffraction, EPR and X-ray photoelectron spectroscopy study"; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **92** (1996) 131-136

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [111] P. Nachimuthu, W.-C. Shih, R.-S. Liu, L.-Y. Jang, J.-M. Chen: "The Study of Nanocrystalline Cerium Oxide by X-Ray Absorption Spectroscopy"; *Journal of Solid State Chemistry* **149** (2000) 408-413
- [112] M. M. Günter, T. Ressler, R. E. Jentoft, B. Bems: "Redox Behavior of Copper Oxide/Zinc Oxide Catalysts in the Steam Reforming of Methanol Studied by in Situ X-Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy"; *Journal of Catalysis* **203** (2001) 133-149
- [113] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, R. Lavecchia, F. Gioci: "A Study of Anomalous Temperature-Programmed Reduction Profiles of Cu₂O, CuO, and CuO-ZnO Catalysts"; *Journal of Catalysis* **148** (1994) 709-721
- [114] K. V. R. Chary, G. Vidya Sagar, C. S. Srikanth, V. Venkat Rao: "Characterization and Catalytic Functionalities of Copper Oxide Catalysts Supported on Zirconia"; *Journal of Physical Chemistry B* **111** (2007) 543-550
- [115] P. Kurr: "Microstructural characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for the synthesis and steam reforming of methanol" (2008) Dissertation
- [116] A. Tschöpe, J. Markmann, P. Zimmer, R. Birringer: "N₂O Temperature-Programmed Oxidation and EXAFS Studies on the Dispersion of Copper in Ceria-Supported Nanocatalysts"; *Chemistry of Materials* **17** (2005) 3935-3943
- [117] G. C. Chinchén, C. M. Hay, H. D. Vandervell, K. C. Waugh: "The Measurement of Copper Surface Areas by Reactive Frontal Chromatography"; *Journal of Catalysis* **103** (1987) 79-86
- [118] B. S. Clausen, L. Grabaek, H. Topsoe, L. B. Hansen, P. Stoltze, J. K. Norskov, O. H. Nielsen: "A New Procedure for Particle Size Determination by EXAFS Based on Molecular Dynamics Simulations"; *Journal of Catalysis* **141** (1993) 368-379
- [119] J. Yoshihara, C. T. Campbell: "Methanol Synthesis and Reverse Water-Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structural Sensitivity"; *Journal of Catalysis* **161** (1996) 776-782
- [120] M. Lerch, J. Wrba, J. Lerch: "Vacancy Ordering in the ZrO₂ Rich Part of the Systems Ca-Zr-O-N, Mg-Zr-O-N, and Y-Zr-O-N"; *Journal of Solid State Chemistry* **125** (1996) 153-158
- [121] M. Lerch, O. Rahäuser: "Subsolidus phase relationships in the ZrO₂-rich part of the ZrO₂-Zr₃N₄ system"; *Journal of Materials Science* **32** (1997) 1357-1363
- [122] A. A. Davydov: "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides" (1990) John Wiley & Sons Ltd., 27

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [123] J. Coates "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach" 10815-10837 in R. A. Meyers, Encyclopedia of Analytical Chemistry, (2000) John Wiley & Sons Ltd
- [124] S. P. Newman, W. Jones: "Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions"; Journal of Solid State Chemistry **148** (1999) 26-40
- [125] I. Schildermans, J. Mullens, B. J. Van der Veken, J. Yperman, D. Franco, L. C. Van Poucke: "Preparation and thermal decomposition of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ "; Thermochimica Acta **224** (1993) 227-232
- [126] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie" (2005) Georg Thieme Verlag, 48
- [127] T. A. Green, A. E. Russell, S. Roy: "The Development of a Stable Citrate Electrolyte for the Electrodeposition of Copper-Nickel Alloys"; Journal of the Electrochemical Society **145** (1998) 875-881
- [128] D. Mastropaolo, D. A. Powers, J. A. Potenza, H. J. Schugar: "Crystal Structure and Magnetic Properties of Copper Citrate Dihydrate, $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "; Inorganic Chemistry **15** (1976) 1444-1449
- [129] G. V. Rama Rao, D. S. Surya Narayana, U. V. Varadaraju, G. V. N. Rao, S. Venkadesan: "Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ through different gel routes"; Journal of Alloys and Compounds **217** (1995) 200-208
- [130] R. C. Bott, D. S. Sagatys, D. E. Lynch, G. Smith, C. H. L. Kennard, T. C. W. Mak: "The Preparation and Crystal Structure of Ammonium Bis[citrato(3-)]cuprate(II)"; Australian Journal of Chemistry **44** (1991) 1495-1498
- [131] D. Walter, M. Lerch, W. Laqua: "THERMAL STABILITY OF THE β " PHASE IN THE $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$ SYSTEM"; Journal of Thermal Analysis **48** (1997) 709-716
- [132] W.-P. Dow, Y.-P. Wang, T.-J. Huang: "Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction"; Journal of Catalysis **160** (1996) 155-170
- [133] Y. Kawamura, K. Yamamoto, N. Ogura, T. Katsumata, A. Igarashi: "Preparation of $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst for a micro methanol reformer"; Journal of Power Sources **150** (2005) 20-26
- [134] G. C. Chinchin, K. C. Waugh, D. A. Whan: "THE ACTIVITY AND STATE OF THE COPPER SURFACE IN METHANOL SYNTHESIS CATALYSTS"; Applied Catalysis **25** (1986) 101-107

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [135] A. T. Tham, C. Rödel, M. Lerch, D. Wang, D. S. Su, A. Klein-Hoffmann, R. Schlögl: "Electron microscopy investigations on structures of ZrO₂-rich phases in the quasibinary system ZrO₂-Zr₃N₄"; *Crystal Research and Technology* **39** (2004) 421-428
- [136] G. R. Meima, B. G. Dekker, A. J. van Dillen, J. W. Geus, J. E. Bongaarts, F. R. van Buren, K. Delcour, J. M. Wigman "Application of Precursors of Catalytically Active Materials on Preshaped Supports by Impregnation with Solutions of Badly Crystallizing Compounds" 83-102 in B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet, *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 31, Preparation of Catalysts IV* (1987) Elsevier
- [137] M.-H. Looi, S.-T. Lee, S. B. Abd-Hamid: "Use of Citric Acid in Synthesizing a Highly Dispersed Copper Catalyst for Selective Hydrogenolysis"; *Chinese Journal of Catalysis* **29** (2008) 566-570
- [138] J. W. Geus, A. J. van Dillen "Supported Catalysts" 428-467 in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (2008)
- [139] M. M. Günter, B. Bems, R. Schlögl, T. Ressler: "In situ studies on the structure of copper oxide/zinc oxide catalysts"; *Journal of Synchrotron Radiation* **8** (2001) 619-621
- [140] J. Nawrocki, M. P. Rigney, A. McCormick, P. W. Carr: "Chemistry of zirconia and its use in chromatography"; *Journal of Chromatography A* **657** (1993) 229-282
- [141] K. T. Jung, A. T. Bell: "The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia"; *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical* **163** (2000) 27-42
- [142] B. Frank, F. C. Jentoft, H. Soerijanto, J. Kröhnert, R. Schlögl, R. Schomäcker: "Steam reforming of methanol over copper-containing catalysts: Influence of support material on microkinetics"; *Journal of Catalysis* **246** (2007) 177-192
- [143] I. A. Fisher, A. T. Bell: "A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over Cu/SiO₂, ZrO₂/SiO₂, and Cu/ZrO₂/SiO₂"; *Journal of Catalysis* **184** (1999) 357-376
- [144] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell: "Investigation of CO and CO₂ Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia"; *Langmuir* **17** (2001) 4297-4303
- [145] A. Ignatchenko, D. G. Nealon, R. Dushane, K. Humphries: "Interaction of water with titania and zirconia surfaces"; *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical* **256** (2006) 57-74

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [146] C. W. Michie, J. B. Claridge, S. J. Clarke, M. J. Rosseinsky: "Zr₄O₅N₂ - Intergrowth of Fluorite and Bixbyite Anion Layers Formed by Coupled Site-Selective Anion and Vacancy Ordering"; *Chemistry of Materials* **15** (2003) 1547-1553
- [147] T. A. Delchar: "Oxygen Chemisorption on copper single crystals"; *Surface Science* **27** (1971) 11-20
- [148] R. C. Garvie: "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect"; *Journal of Physical Chemistry* **69** (1965) 1238-1243
- [149] R. C. Garvie: "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals"; *Journal of Physical Chemistry* **82** (1978) 218-224
- [150] A. K. Galwey, M. E. Brown: "Thermal Decomposition of Ionic Solids" (1999) Elsevier Ltd
- [151] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman "XXII. Die Kupfergruppe" 1433-1482 in Holleman ; Wiberg. Begr. von A. F. Holleman. Fortgef. von Egon und Nils Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, (2007) de Gruyter
- [152] K. T. Jung, A. T. Bell: "Effects of zirconia phase on the synthesis of methanol over zirconia-supported copper"; *Catalysis Letters* **80** (2002) 63-68
- [153] B.-L. Kniep: "Microstructural Modifications of Copper Zinc Oxide Catalysts as a Function of Precipitate Ageing" (2005) Dissertation
- [154] G. Schomburg: "Gaschromatographie: Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik" (1987) VCH
- [155] P. Kurr, I. Kasatkin, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, T. Ressler: "Microstructural characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming-A comparative study"; *Applied Catalysis A: General* **348** (2008) 153-164
- [156] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz: "Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs"; *Langmuir* **14** (1998) 3556-3464
- [157] K. Sekizawa, S.-I. Yano, K. Eguchi, H. Arai: "Selective removal of CO in methanol reformed gas over Cu-supported mixed metal oxides"; *Applied Catalysis A: General* **169** (1998) 291-297
- [158] D. R. Palo, R. A. Dagle, J. D. Holladay: "Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production"; *Chemical Reviews* **107** (2007) 3992-4021
- [159] S. Gallego, J. I. Beltran, J. Cerda, M. C. Munoz: "Magnetism and half-metallicity at the O surfaces of ceramic oxides"; *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) L452-L457

7 Literaturverzeichnis

7 Literaturverzeichnis

- [160] *International Tables for Crystallography* (2006). Vol. A. *Space-group symmetry*, 1st online ed., edited by Th. Hahn. Chester: International Union of Crystallography. [doi:10.1107/97809553602060000100]

8 Abbildungsverzeichnis

8 Abbildungsverzeichnis

8 Abbildungsverzeichnis	
Abbildung 1: Energiediagramm einer unkatalysierten und einer katalysierten Reaktion.....	5
Abbildung 2: Verwendung von Methanol im Jahr 2007 [17].....	6
Abbildung 3: Aufteilung der Quellen, aus denen Wasserstoff gewonnen wird (nach [27]).....	8
Abbildung 4: (a) Struktur von Cu entlang der Blickrichtung [111], (b) Diffraktogramm von Cu mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).....	13
Abbildung 5: Röntgendiffraktogramme von CuO und Cu ₂ O im Vergleich.....	15
Abbildung 6: Koordinationspolyeder um Zr ⁴⁺ im monoklinen ZrO ₂ (in Blickrichtung [111] dargestellt).....	17
Abbildung 7: Koordinationspolyeder um Zr ⁴⁺ im tetragonalen ZrO ₂ (Blick auf die Ebene (102) dargestellt).....	17
Abbildung 8: Koordinationspolyeder um Zr ⁴⁺ im kubischen ZrO ₂ (in Blickrichtung [112] dargestellt).....	17
Abbildung 9: Phasendiagramm des Systems CeO ₂ -ZrO ₂ , angelehnt an [57].....	19
Abbildung 10: bekannte Phasen im System ZrO ₂ -ZrN _{4/3} [63].....	22
Abbildung 11: Struktur von Zr ₇ O ₈ N ₄ - die Polyedergruppen gleicher Farbe sind durch einen Oktaeder (orange) miteinander verknüpft. Solch eine Gruppe aus 7 Polyedern wird als Bevancluster bezeichnet. Das Bild zeigt, wie sich Ketten dieser Bevancluster in der Elementarzelle des Zr ₇ O ₈ N ₄ anordnen.....	23
Abbildung 12: Schema des Aufbaus eines Meßplatzes für die Röntgenabsorptionsspektroskopie, wobei I ₀ , I ₁ und I ₂ die Ionisationskammer vor und nach der Probe sowie jene nach der Referenz darstellen.....	26
Abbildung 13: typisches Röntgenabsorptionsspektrum, am Beispiel der K-Kante einer Cu-Folie; der Kantenhub wurde nach der Untergundkorrektur bereits auf 1 normiert.....	27
Abbildung 14: a) gewichtete $\chi(k)$ einer Cu-Folie sowie b) deren Fouriertransformierte.....	29
Abbildung 15: Reflexion von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar (Symbolerklärungen: siehe Text).....	31

8 Abbildungsverzeichnis

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 16: Schema des XAS-Aufbaus; der Gaschromatograph (GC) war nur im Labor der TU Berlin angeschlossen, Massenspektrometer: MS, Massenflußregler: MFC ("50 N ₂ " bedeutet, daß der Massenflußregler einen Maximalgasfluß von 50 ml/min Stickstoff hat), die roten / dickeren Linien zeigen die beheizten Teile des Aufbaus.....	50
Abbildung 17: Umsätze der CZC-Proben, die von A. Mastalir et al. beobachtet wurden; Abbildung angelehnt an [13].....	53
Abbildung 18: Röntgendiffraktogramme der CZC-Proben, Abbildung angelehnt an [13].....	53
Abbildung 19: Position der ersten Nullstelle (während des Absorptionsanstiegs) in der 2. Ableitung der XANES-Spektren an der Cu K-Kante; zum Vergleich sind Referenzmaterialien angegeben, bei denen die Nullstelle auf gleiche Art und Weise bestimmt wurde. In der kleinen Abbildung ist am Beispiel der Probe CZC15 sowohl das normalisierte XANES-Spektrum (rot) als auch dessen Ableitung (grün) gezeigt.....	54
Abbildung 20: FT-XAS-Spektren der CZC-Proben und der CuO-Referenz, die an der Cu K-Kante aufgenommen wurden; als kleine Abbildung ist die Anpassung für die Probe CZC25 gezeigt.....	55
Abbildung 21: 2. Ableitung des normalisierten Ce L ₃ XANES-Spektrums der Probe CZC25 zusammen mit den 4 angepaßten Lorentzfunktionen. Die kleine Abbildung zeigt das normalisierte XANES-Spektrum.....	57
Abbildung 22: Graphische Darstellung der Fitergebnisse an den Ce L ₃ -XANES-Spektren; die Verhältnisse Zr/Ce sind aus den RFA-Daten berechnet (vgl. Tab. 8, Seite 53).....	57
Abbildung 23: FT-XAS-Spektren der CZC-Proben sowie einer CeO ₂ -Referenz (Ce L ₃ -Kante).....	58
Abbildung 24: XANES der Zr K-Kante, am Beispiel der Probe CZC25 gezeigt.....	59
Abbildung 25: FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante, die Probe YSZ ist hier als tetragonale ZrO ₂ -Referenz gezeigt.....	60
Abbildung 26: TG-Signal während der Reduktion der CZC-Proben.....	62
Abbildung 27: DSC-Signal während der Reduktion der CZC-Proben.....	62
Abbildung 28: Korrelation zwischen dem Masseverlust zwischen 573 K und 748 K sowie dem Ce/BET-Verhältnis.....	63
Abbildung 29: Korrelation der Dauer der Reduktion zum Cu-Gehalt.....	64
Abbildung 30: Veränderung der Kantenlage an der Cu K-Kante während der Reduktion in H ₂ /He.....	65
Abbildung 31: FT-XAS-Spektren der reduzierten CZC-Proben sowie der Cu-Folie, aufgenommen an der Cu K-Kante.....	66

8 **Abbildungsverzeichnis**

8 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 32: Abhängigkeit der neu berechneten Cu ⁰ -Oberfläche vom Umsatz nach 16 Tagen.....	79
Abbildung 33: Schematische Darstellung der Struktur in den CZC-Proben, Erläuterung im Text der Diskussion.....	84
Abbildung 34: aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmtes Volumen der Elementarzelle in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt für die Proben YSZ, NYSZ1 und NYSZ2	86
Abbildung 35: Röntgendiffraktogramme der imprägnierten Proben.....	87
Abbildung 36: Übersicht-IR-Spektrum der beiden imprägnierten und getrockneten Proben.....	88
Abbildung 37: Ausschnitt der IR-Spektren beider imprägnierter Proben (Bereich mit vielen Banden).....	88
Abbildung 38: FT-XAS-Spektren der imprägnierten Proben, zusätzlich sind zwei Referenzen abgebildet.....	89
Abbildung 39: FT-XAS-Spektren der kalzinierten Proben zusammen mit dem der CuO-Referenz.....	89
Abbildung 40: TG-Signal während der Simulation der Kalzinierung	89
Abbildung 41: DSC-Signal während der Simulation der Kalzinierung	89
Abbildung 42: FT-XAS-Spektren (Cu K) während der Kalzinierung in der Nitrat-Methode (aufgrund verringerter Datenqualität im Bereich hoher k-Werte in der $\chi(k)$ wurde für die FT nur der Bereich bis 7,2 Å ⁻¹ benutzt).....	90
Abbildung 43: TEM-Übersichtsbild der Probe C _c	92
Abbildung 44: CuO-Partikel in der Probe C _c	92
Abbildung 45: TEM-Bild der Probe N _c	92
Abbildung 46: TEM-Bild zeigt einen Teil einer CuO-Nadel in der Probe N _c	92
Abbildung 47: TPR-Profil während der Reduktion der beiden Proben C _c und N _c und der CuO-Referenz.....	93
Abbildung 48: beobachteter Umsatz nach Beenden der Heizrampe im Methanol-Wasserdampf, Daten mit GC am XAS-Aufbau ermittelt.....	94
Abbildung 49: Beginn der Methanoldampfreformierung während der Heizrampe im Methanol-Wasserdampf gezeigt am MS-Signal des Wasserstoffs. 95	
Abbildung 50: Diese Abbildung zeigt den beobachteten Massenverlust bis zur Temperatur von 523 K, der durch die Umwandlung der kupferhaltigen Phase verursacht ist. Als Vergleich sind die theoretischen Massenverluste relevanter Cu-Verbindungen angegeben.....	98
Abbildung 51: FT-XAS-Spektrum der Probe C _i zusammen mit dem FT-XAS-Spektrum des für die Präparation verwendeten Cu-Citrats.....	100

8 Abbildungsverzeichnis

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 52: FT-XAS-Spektren (Cu K-Kante) der imprägnierten Proben (rot: Z_i , schwarz: NZ_i).....	105
Abbildung 53: FT-XAS-Spektren (Cu K-Kante) der Proben ZO_c (rot), NZO_c (schwarz) und der CuO-Referenz (blau).....	105
Abbildung 54: Röntgendiffraktogramm der imprägnierten Probe NZ_i sowie der in O_2 -haltiger Atmosphäre kalzinierter Probe NZO_c ; Reflexpositionen der 3 Phasen sowie als Vergleich Reflexpositionen der monoklinen ZrO_2 -Phase gezeigt.....	106
Abbildung 55: MS-Signal des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses von 2 während der Heizrampe in reduzierender Atmosphäre.....	107
Abbildung 56: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der kalzinierter und dem der reduzierten Probe (NZO_c).....	109
Abbildung 57: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der kalzinierter und dem der reduzierten Probe (ZO_c).....	109
Abbildung 58: FT-XAS-Spektren der reduzierten Proben ZO_c (rot) und NZO_c (schwarz), sowie der Cu-Referenzfolie (blau) eines der Experimente; die Daten wurden nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur gesammelt.....	109
Abbildung 59: MS-Signale im Reaktionsgasgemisch während der Heizrampe und in den ersten Minuten nach Erreichen der 523 K; Teil a) zeigt die Daten der Probe NZO_c , Teil b) zeigt die Daten der Probe ZO_c ; Normierung erfolgte auf $m/e = 4$ (He); Korrekturen für die Anteile von CO_2 und CO wurden in die hier gezeigten Daten nicht eingearbeitet.....	110
Abbildung 60: TEM-Aufnahme der Probe NZ_i (MTPs = mehrfach verzwilligte Teilchen; von englisch: multiple twinned particles).....	116
Abbildung 61: Röntgendiffraktogramme der Proben NZO_c und NZC_c , sowie die Reflexpositionen der enthaltenen Phasen. Zum Vergleich sind zusätzlich die Lagen der Reflexe des monoklinen ZrO_2 gezeigt...	118
Abbildung 62: FT-XAS-Spektren der Proben NZO_c (schwarz) und NZC_c (rot) nach der Lagerung an Luft, sowie der CuO-Referenz (blau).....	119
Abbildung 63: TG-Signal während der Simulation der Kalzinierung der Probe NZ_i in unterschiedlichen Atmosphären.....	120
Abbildung 64: DSC-Signal während der Simulation der Kalzinierung der Probe NZ_i in unterschiedlichen Atmosphären.....	120
Abbildung 65: TG-Signal während der Simulation der Kalzinierung der Probe NZ_i mit unterschiedlichem Inertgas, ebenfalls dargestellt ist das Ergebnis der Cu-freien Probe NZ	121
Abbildung 66: DSC-Signal während der Simulation der Kalzinierung der Probe NZ_i mit unterschiedlichem Inertgas, ebenfalls dargestellt ist das Ergebnis der Cu-freien Probe NZ	121

8 **Abbildungsverzeichnis**

8 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 67: Übersichts-TEM-Aufnahme der Probe NZO _c	122
Abbildung 68: Übersichts-TEM-Aufnahme der Probe NZC _c	122
Abbildung 69: CuO-Partikel in der Probe NZO _c	122
Abbildung 70: Agglomeration von CuO-Partikeln in der Probe NZC _c	122
Abbildung 71: Fehlgeordnetes tetragonales ZrO ₂ in der Probe NZO _c , sowie das Powerspektrum dieses Bereichs.....	123
Abbildung 72: FT-XAS-Spektren der reduzierten Proben NZO _c und NZC _c , sowie der Cu-Referenz.....	125
Abbildung 73: MS-Signale, die während des MSR-Experiments in der XRD-Zelle mit der Probe NZO _c gesammelt wurden; in der nicht dargestellten Zeit wurde die Sauerstoffbehandlung durchgeführt; Normierung erfolgte auf m/e = 4 (He); Korrekturen für die Anteile von CO ₂ und CO wurden in die hier gezeigten Daten nicht eingearbeitet.....	128
Abbildung 74: MS-Signale, die während des MSR-Experiments in der XRD-Zelle mit der Probe NZC _c gesammelt wurden; in der nicht dargestellten Zeit wurde die Sauerstoffbehandlung durchgeführt; Normierung erfolgte auf m/e = 4 (He); Korrekturen für die Anteile von CO ₂ und CO wurden in die hier gezeigten Daten nicht eingearbeitet.....	129
Abbildung 75: FT-XAS-Spektren der Probe NZC _c bei 523 K an der Zr K-Kante aufgenommen; vor, während und nach der Sauerstoffbehandlung, wobei der Pfeil die aufgetretene Änderung anzeigt.....	131
Abbildung 76: FT-XAS-Spektren der Cu K-Kante in MSR-Atmosphäre bei 523 K	133
Abbildung 77: Korrelation zwischen dem Debye-Waller-Faktor des 1. Cu-Cu-Abstandes (aus den XAS-Fits) und dem Anteil des tetragonalen ZrO ₂ , der a) in den XAS-Anpassungen und b) aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt wurde; der Pfeil zeigt die Veränderung die durch die Sauerstoffbehandlung induziert wurde	140
Abbildung 78: Wasserstoffverbrauch während der Heizrampe und bei 523 K in H ₂ /He.....	144
Abbildung 79: HRTEM-Aufnahme der Probe NZ _i : ein Cu-Partikel auf monoklinem ZrO ₂ , links und rechts sind die Symmetrien der Atome auf den (-1 1 1)-Netz-ebenen des monoklinen ZrO ₂ bzw. auf den (1 1 1)-Netzebenen des Cu gezeigt.....	145
Abbildung 80: MS-Signal des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses von 18, das die Bildung von Wasser während der Reduktion widerspiegelt.....	149
Abbildung 81: MS-Signal des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses von 44, das die Bildung von Kohlenstoffdioxid während der Reduktion widerspiegelt	150

8 Abbildungsverzeichnis

8 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 82: Vergleich zwischen dem MS-Signal des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses von 44 (-) und den aus den GC-Flächen berechneten Volumenanteilen an CO₂ (o) während der Reduktion..... 152
- Abbildung 83: Der unter MSR-Atmosphäre detektierte Gehalt an CO₂ während der beiden Experimente mit Probe NZC_c sowie mit der probenfreien BN-Pille; Abstand zwischen 2 Meßpunkten: ca. 5 ½ Minuten..... 154

9 Tabellenverzeichnis

9 Tabellenverzeichnis

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Methoden zur Speicherung und zum Transport von Wasserstoff.....	9
Tabelle 2: Einfachstreupfade im Kupfer.....	14
Tabelle 3: Mehrfachstreupfade im Kupfer.....	14
Tabelle 4: Die Einfachstreupfade im Kupfer(II)-oxid bis 4 Å.....	16
Tabelle 5: Die Einfachstreupfade im Kupfer(I)-oxid bis 4 Å.....	16
Tabelle 6: Auflistung der verschiedenen Proben, die in dieser Arbeit untersucht werden:.....	41
Tabelle 7: Energiebereiche der EXAFS-Scans an den verschiedenen Absorptionskanten.....	45
Tabelle 8: Eigenschaften der Proben CZC5, CZC15, CZC25 und CZC35; übernommen aus [13]; die Gehalte an Cu, Zr und Ce wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt; d_p ist der durchschnittliche Porendurchmesser, der aus den Desorptionsisothermen bestimmt wurde; die spezifischen Cu^0 -Oberflächen wurden durch N_2O -Zersetzung bestimmt.....	53
Tabelle 9: Ergebnisse der Anpassungen an der Cu K-Kante für die Präkursorproben; der Bereich zwischen 1,1 und 1,9 Å wurde mit den ersten beiden Cu-O-Pfaden aus der ICSD-Datei 16025 angepaßt, wobei die Änderung der beiden Abstände (ΔR) gleich gesetzt wurde, * E_0 wurde auf den Wert -1 festgelegt.....	56
Tabelle 10: Ergebnisse der Anpassung der FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante; CN ist die Koordinationszahl; * Werte wurden nicht angepaßt; $a \sigma^2$ der ersten beiden Zr-O-Abstände wurde gleichgesetzt.....	61
Tabelle 11: Masseverluste während der unterschiedlichen Reaktionsschritte, ermittelt mit dem Programm Proteus - Thermal Analysis der Firma Netzsch.....	64
Tabelle 12: Beginn und Ende der Reduktionsschritte in den TG/DSC-Experimenten	64
Tabelle 13: Ergebnisse der Anpassungen an der Cu K-Kante für die reduzierten Proben bei Raumtemperatur; der Bereich zwischen 1,5 und 5,7 Å wurde mit den Pfaden angepaßt, die aus der ICSD-Datei 53247 mit FEFF7 berechnet wurden (siehe Tab. 2 und 3, Seite 14); CN ist die Koordinationszahl; * Werte wurden nicht angepaßt; Werte in der Anpassung ^a gleichgesetzt oder ^b korreliert.....	67

9 Tabellenverzeichnis

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 14: Ergebnisse der Anpassung der FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante mit dem Ansatz des 3. Kumulanten für den zweiten Zr-O-Abstand; * Werte wurden nicht angepaßt; ^a Werte wurden gleich gehalten; CN ist die Koordinationszahl.....	71
Tabelle 15: Fit-Ergebnisse des Metall-Metall-Abstandes an der Y K- und an der Zr K-Kante.....	86
Tabelle 16: Ergebnisse der Heißgasextraktion und der BET-Methode (n.b. = nicht bestimmt).....	91
Tabelle 17: Durch Anpassung der FT-XAS-Spektren bestimmte Abstände nächster Nachbarn; die FT-XAS-Spektren, wurden bei 523 K unter in-situ Bedingungen gesammelt.....	96
Tabelle 18: Ergebnisse der Anpassungen an den Röntgendiffraktogrammen während der in-situ Experimente, (1) und (2) sind zwei Diffraktogramme, die unter gleichen Bedingungen nacheinander aufgenommen wurden (dazwischen wurde 60 min gewartet).....	97
Tabelle 19: Zusammensetzung der Proben NZ, NZ _i , NZ _c und NZO _c , bestimmt aus Röntgendiffraktogrammen (Probennomenklatur: siehe Tab. 6, Seite 41).....	103
Tabelle 20: Ergebnisse der Heißgasextraktion und der BET-Methode (n.b. = nicht bestimmt).....	104
Tabelle 21: Ergebnisse der Anpassung an die FT-XAS-Spektren der Abb. 58 (R_{ej} = Abstand; σ_{ej}^2 = Debye-Waller-Faktor, wobei der Index j die Nummer des Einzelstreupfades angibt, vgl. Tabelle 2, Seite 14; * E_0 wurde auf -8 festgelegt).....	108
Tabelle 22: Ergebnisse von ex-situ Charakterisierungen.....	117
Tabelle 23: Ergebnisse der Anpassung an die FT-XAS-Spektren der Abb. 72 (R_{ej} = Abstand; σ_{ej}^2 = Debye-Waller-Faktor, wobei der Index j die Nummer des Einzelstreupfades angibt; σ_{MS} = Debye-Waller-Faktor für die beiden letzten Mehrfachstreupfade in Tab. 3; vgl. Tabelle 2 und 3, Seite 14; * E_0 wurde auf -8 festgelegt).....	126
Tabelle 24: Die Zusammensetzung der Proben, ermittelt aus der Anpassung der Röntgendiffraktogramme, die bei 323 K vor und nach der Reduktion aufgenommen wurden (im Fall der reduzierten Proben sind in Klammern die Anteile bezogen auf die Cu-freie Trägerphase angegeben).....	126
Tabelle 25: Ergebnisse der Anpassung der Röntgendiffraktogramme, die bei 523 K vor und nach der Sauerstoffbehandlung (O ₂) in Methanoldampf-atmosphäre aufgenommen wurden; in den gezeigten Abschnitten wurden jeweils 2 Diffraktogramme aufgezeichnet und ausgewertet (vgl. Kap. 3.3.2, ab Seite 48).....	130

9 Tabellenverzeichnis

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 26: Ergebnisse der Anpassung der 2. Schale in den FT-XAS-Spektren der Zr K-Kante, die bei 523 K unter Reaktionsbedingungen aufgenommen wurden (vgl. auch Abb. 75); CN ist die Koordinationszahl, R ist der Abstand; der ZrO ₂ -Anteil wurde aus der Koordinationszahl berechnet	132
Tabelle 27: Ergebnisse der Anpassung der FT-XAS-Spektren (Abb. 76), die bei 523 K in Methanolwasserdampfatosphäre an der Cu K-Kante gesammelt wurden.....	133
Tabelle 28: Verwendete Gaszusammensetzungen während der Experimente im Labor der TU Berlin, in Abhängigkeit von der Temperatur im Labor. .	148
Tabelle 29: Übersicht zu den Proben, deren Präparation und Kalzinierung sowie die aus den Chromatogrammen der Säule „CP-4900 Column Module, 10m PPU Heated“ ermittelten Umsätze von Methanol in den unterschiedlich zusammengesetzten Atmosphären.....	153

10 Anhang

10 Anhang

10 Anhang

10.1 Quelltext der Makros

10.1.1 Makro 1 (für Excel)

```
Sub Macro1() 'CO2-Peak extrahieren, am Beispiel einer Probe „3454“ in
einem Experiment vom 15. März 2008
' Routine, um eine dreistellige Zahl von 0 bis auf 999 zu erhöhen; Zahl
als Konstrukt aus 3 Ziffern: "Zahl1 Zahl2 Zahl3"
    Dim Zahl1 As Integer
    Zahl1 = 0
    Dim Zahl2 As Integer
    Zahl2 = 0
    Dim Zahl3 As Integer
    Zahl3 = 0
    Do While Zahl1 < 10
        If Zahl3 < 9 Then
            Zahl3 = Zahl3 + 1
        Else
            If Zahl1 = 9 Then
                If Zahl2 = 9 Then
                    MsgBox "Fertig!" & Zahl1 & Zahl2 & Zahl3
                    Exit Do
                End If
            End If
            Zahl3 = 0
            If Zahl2 < 9 Then
                Zahl2 = Zahl2 + 1
            Else
                Zahl2 = 0
                If Zahl1 < 9 Then
                    Zahl1 = Zahl1 + 1
                End If
            End If
        End If
    End If
' ...Dateisuche definieren...
    Dim suche As FileSearch
    Set suche = Application.FileSearch
' Pfad definieren, unter dem sich die zu suchende Datei befindet
    Dim str_pfad As String
    str_pfad = "C:\3454_080315"
' Dateinamen zusammenstellen, nach dem gesucht werden soll
    Dim fname As String
    fname = str_pfad & "\" & Zahl1 & Zahl2 & Zahl3 & "*.asc"
' Wechsel in das Verzeichnis und Ausführen der Suche nach der Datei
    ChDir str_pfad
    With suche
        .LookIn = str_pfad
        .SearchSubFolders = False
        .Filename = Zahl1 & Zahl2 & Zahl3 & "*.asc"
```

10 Anhang

10.1 Quelltext der Makros

```
End With
If suche.Execute() > 0 Then
    flname = suche.FoundFiles(1)
' Öffnen der Datei mit definierten Parametern (z.B. welche Zeichen als
Trennzeichen in Zahlen benutzt werden...)
    Workbooks.OpenText Filename:= _
        flname _
        , Origin:=xlWindows, StartRow:=1, DataType:=xlDelimited,
TextQualifier _
        :=xlDoubleQuote, ConsecutiveDelimiter:=False, Tab:=True,
Semicolon:= _
        False, Comma:=False, Space:=False, Other:=False,
FieldInfo:=Array(Array _
        (1, 1), Array(2, 1)), ThousandsSeparator:="" "
' Tabellenblattnamen ermitteln, lesbar machen und ändern
    Dim sheetname As String
    sheetname = Application.Range("A1").Worksheet.Name
    ActiveCell.FormulaR1C1 = sheetname
    Sheets(sheetname).Select
    Sheets(sheetname).Name = "ASCII"
' Tabellenblatt (für Erzeugen der Skala zu den Meßdaten) hinzufügen und
Tabellenkopf erstellen
    Sheets.Add
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "Punkt"
    Range("B1").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "Frequenz"
    Range("C1").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "Ch3"
' Tabelle mit Werten füllen, dabei erste Spalte ab 1 hochzählen, in der
2. Spalte x-Werte erzeugen und in der 3. Spalte die Meßwerte (y-Werte von
Säulenmodul 3) aus dem Tabellenblatt „ASCII“ einfügen
    Range("A2").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "1"
    Range("A3").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "2"
    Range("A4").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "3"
    Range("B2").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = _
        "=RC[-1]/'ASCII'!R11C"
    Selection.AutoFill Destination:=Range("B2:B4")
    Range("C2").Select
    Sheets("ASCII").Select
    Range("A19718:A35918").Select
    Selection.Copy
    Sheets("Tabelle1").Select
    ActiveSheet.Paste
    Range("A4:B4").Select
    Application.CutCopyMode = False
    Selection.AutoFill Destination:=Range("A4:B16202")
    Range("A4:B16202").Select
' Tabellenblatt (für Ausschnitt des CO2-Peaks) hinzufügen und
entsprechenden Bereich aus dem ersten Tabellenblatt hineinkopieren
    Sheets.Add
    Sheets("Tabelle1").Select
    ActiveWindow.LargeScroll Down:=21
    Range("B751:C851").Select
```

10 Anhang

10.1 Quelltext der Makros

```
Selection.Copy
Sheets("Tabelle2").Select
Selection.PasteSpecial Paste:=xlValues, Operation:=xlNone,
SkipBlanks:= _
    False, Transpose:=False
Application.CutCopyMode = False
' Name für die neue, zu speichernde Datei ermitteln
Dim speichername As String
speichername = Zahl1 & Zahl2 & Zahl3 & "_3454_080315 .asc"
' bei Bedarf Unterordner „ ACSII-Export Ch3 CO2-Peak“ erzeugen
Dim speicherordner As String
speicherordner = str_pfad & "\ACSII-Export Ch3 CO2-Peak"
If Len(Dir(speicherordner, vbDirectory)) = 0 Then
    Mkdir (speicherordner)
End If
' Datei im neuen Ordner speichern
Dim speicherpfad As String
speicherpfad = str_pfad & "\ACSII-Export Ch3 CO2-Peak\" &
speichername
ActiveWorkbook.SaveAs Filename:= _
speicherpfad _
, FileFormat:=xlText, CreateBackup:=False
' Ausgangsdatei schließen ohne Änderungen zu speichern
ActiveWorkbook.Close SaveChanges:=False
Else
    MsgBox "Fertig! Die nächste Datei hätte die Nummer " & Zahl1
& Zahl2 & Zahl3
    Exit Sub
End If
Loop
End Sub
```

10.1.2 Makro 2 (für WinXAS)

```
' Für WinXAS, daher Kommentare nicht mit übernehmen
' zunächst 99 der erzeugten ASCII-Dateien zu einem Multicolumn-File in
WinXAS zusammenfügen (Name: CO2_Probenname_Datum_Filenummer.DXA) und in
einen Unterordner WinXAS einfügen
' Makro auf Multicolumn-File anwenden, Ergebnisse in
CO2_Probenname_Datum_Filenummer_BC.DXA speichern
' beide Multicolumn-Files mit WinXAS als ASCII-Files exportieren
' 7,7580349 bis 8,3989899 ist Bereich des Glitches
' 7,5 und 8,5 sind Beginn und Ende des Datenbereiches der Datei (wird zur
Bestimmung des Untergrund verwendet)
' die 3 am Ende des Makros ist der Grad des Polynoms zur
Untergrundbestimmung

Makro
613,7.7580349,8.3989899,0,7.5,8.5,0
0
0
1,7,3
```

10 Anhang

10.1 Quelltext der Makros

10.1.3 Makro 3 (für Excel)

```
Sub Macro3() ' Untergrundabzug
' Eingabe, welche Probe ausgewertet werden soll
  Dim Probenname As String
  Probenname = Application.InputBox("Probenname:")
' Eingabe, wann das Experiment durchgeführt wurde
  Dim Datum As String
  Datum = Application.InputBox("Datum des Experiments (Format
JJMMDD):")
' Eingabe, welcher Teil der Daten ausgewertet werden soll
  Dim Partition As String
  Partition = Application.InputBox("Partition (welcher Teil der WinXAS-
Daten vom Experiment?) :")
' Routine, um eine zweistellige Zahl von 0 bis auf 99 zu erhöhen; Zahl
als Konstrukt aus 2 Ziffern
  Dim Zahl1 As Integer
  Zahl1 = 0
  Dim Zahl2 As Integer
  Zahl2 = 0
  Do While Zahl1 < 10
    If Zahl2 < 9 Then
      Zahl2 = Zahl2 + 1
    Else
      If Zahl1 = 9 Then
        MsgBox "Fertig!"
        Exit Do
      End If
      Zahl2 = 0
      If Zahl1 < 9 Then
        Zahl1 = Zahl1 + 1
      End If
    End If
  End While
' ... Dateisuche definieren ...
  Dim suche As FileSearch
  Set suche = Application.FileSearch
' Pfad definieren, unter dem sich die zu suchende Datei befindet
  Dim str_pfad As String
  str_pfad = "C:\" & Probenname & "_" & Datum & "\" & WinXAS1"
' Dateiname zusammenstellen für die Datei mit den Rohdaten
  Dim Dateiname1 As String
  Dateiname1 = "CO2_" & Probenname & "_" & Datum & "_" & Partition
& "_0" & Zahl1 & Zahl2 & ".x_y"
' Dateiname zusammenstellen für die Datei mit dem Untergrund
  Dim Dateiname2 As String
  Dateiname2 = "CO2_" & Probenname & "_" & Datum & "_" & Partition
& "_BC_0" & Zahl1 & Zahl2 & ".x_y"
' nach Datei mit den Rohdaten suchen
  Dim flname1 As String
  flname1 = str_pfad & "\" & Dateiname1 ' CO2_3454_080315_1_001.x_y
  ChDir str_pfad
  With suche
    .LookIn = str_pfad
    .SearchSubFolders = False
    .Filename = Dateiname1
  End With
  If suche.Execute() > 0 Then
```

10 Anhang

10.1 Quelltext der Makros

```
        flname1 = suche.FoundFiles(1)
' nach Datei mit den Untergrunddaten suchen
    Dim flname2 As String
    flname2 = str_pfad & "\" & Dateiname2 '
CO2_3454_080315_1_001_BC.x_y
    ChDir str_pfad
    With suche
        .LookIn = str_pfad
        .SearchSubFolders = False
        .Filename = Dateiname2
    End With
    If suche.Execute() > 0 Then
        flname2 = suche.FoundFiles(1)
' Öffnen der Datei mit den Rohdaten mit definierten Parametern (z.B.
welche Zeichen als Trennzeichen in Zahlen benutzt werden...)
        Workbooks.OpenText Filename:= _
            flname1 _
            , Origin:=xlWindows, StartRow:=1,
DataType:=xlDelimited, TextQualifier _
            :=xlDoubleQuote, ConsecutiveDelimiter:=True,
Tab:=True, Semicolon:=False _
            , Comma:=False, Space:=True, Other:=False,
FieldInfo:=Array(Array(1, 1), _
            Array(2, 1)), DecimalSeparator:=".",
ThousandsSeparator:=" "
' Tabellenblatt umbenennen
    Dim sheetname As String
    sheetname = Application.Range("A1").Worksheet.Name
    ActiveCell.FormulaR1C1 = sheetname
    Sheets(sheetname).Name = "Original"
' 2 Tabellenblätter einfügen und benennen
    Sheets.Add
    Sheets.Add
    Sheets("Tabelle2").Select
    Sheets("Tabelle2").Name = "Untergrundkorrigierte Daten"
    Sheets("Tabelle1").Select
    Sheets("Tabelle1").Name = "Untergrund"
' Öffnen der Datei mit den Untergrunddaten mit definierten Parametern
(z.B. welche Zeichen als Trennzeichen in Zahlen benutzt werden...)
        Workbooks.OpenText Filename:= _
            flname2 _
            , Origin:=xlWindows, StartRow:=1,
DataType:=xlDelimited, TextQualifier _
            :=xlDoubleQuote, ConsecutiveDelimiter:=True,
Tab:=True, Semicolon:=False _
            , Comma:=False, Space:=True, Other:=False,
FieldInfo:=Array(Array(1, 1), _
            Array(2, 1)), DecimalSeparator:=".",
ThousandsSeparator:=" "
' Alle Zellen des aktuellen Tabellenblattes auswählen, kopieren und in
Tabelle 1, Datei 1 einfügen
        Cells.Select
        Selection.Copy
        Windows(Dateiname1).Activate
        ActiveSheet.Paste
' Datei mit Untergrunddaten schließen
        Windows(Dateiname2).Activate
```

10 Anhang

10.1 Quelltext der Makros

```
Application.CutCopyMode = False
ActiveWindow.Close
' Untergrundkorrigierte Daten berechnen
  Sheets("Untergrundkorrigierte Daten").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=Untergrund!RC"
  Range("B1").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=Original!RC-Untergrund!RC"
  Range("A1:B1").Select
  Selection.AutoFill Destination:=Range("A1:B101"),
Type:=xlFillDefault
  Range("A1:B47").Select
' Name für die neue, zu speichernde Datei ermitteln
  Dim speichername As String
  speichername = "CO2_" & Probenname & "_" & Datum & "_" &
Partition & "_" & Zahl1 & Zahl2 & ".asc"
' bei Bedarf Unterordner "ASCII-Export" erzeugen
  Dim speicherordner As String
  speicherordner = str_pfad & "\ASCII-Export"
  If Len(Dir(speicherordner, vbDirectory)) = 0 Then
    Mkdir (speicherordner)
  End If
' Datei speichern und schließen
  Dim str_speicherpfad As String
  str_speicherpfad = str_pfad & "\ASCII-Export\" &
speichername
  ActiveWorkbook.SaveAs Filename:= _
    str_speicherpfad _
    , FileFormat:=xlText, CreateBackup:=False
  ActiveWorkbook.Close SaveChanges:=False
  End If
  End If
  Loop
End Sub
```

10.1.4 Makro 4 (für WinXAS)

```
' Für WinXAS, daher Kommentare nicht mit übernehmen
' 200 - 300 ASCII-Dateien zu einem Multicolumn-File zusammenfassen
' Ergebnisse der Integration als Fitparameter speichern (autodex.par)
' Integration wurde am Datenfeld zwischen 7,5 und 8,48 durchgeführt
```

```
Makro
504,2,7.5,8.48,10
0
0
1,1,0
```

10 Anhang

10.2 Zuordnung der Probennummern

10.2 Zuordnung der Probennummern

Probenname	Probennummer in der AC-Datenbank
CZC5	2314, 2318
CZC15	2315, 2319
CZC25	2316, 2320
CZC35	2317, 2321
YSZ	2930
NYSZ1	2931
NYSZ2	3101
C _i	3400
C _c	3454
N _i	3439
N _c	3458
Z	3887
Z _i	4276
NZ	4405
NZ _i	4415
NZ _c	4751
NZO _c	4761
NZC _c	4775
ZO _c	4768
ZC _c	4777

10.3 Poster

26.01.2006 – 27.01.2006: Hamburg, Deutschland
HASYLAB Usermeeting and XAS Satellite meeting

Ternary Cu/ZrO₂/CeO₂ catalysts for methanol steam reforming
A. Dennstedt, R. Schlögl, T. Ressler, A. Deshpande, M. Niederberg

15.03.2006 – 17.03.2006: Weimar, Deutschland
XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker

Structure–activity relationships of ternary Cu/ZrO₂/CeO₂ catalysts for methanol steam reforming

A. Dennstedt, A. Mastalir, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, M. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler

10 Anhang

10.3 Poster

25.05.2006 – 27.05.2006: Erlangen, Deutschland
105. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für
Physikalische Chemie e.V.

*Structure–activity relationships of ternary Cu/ZrO₂/CeO₂ catalysts for
methanol steam reforming*

A. Dennstedt, A. Mastalir, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande,
M. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler

25.01.2007 – 26.01.2007: Hamburg, Deutschland
HASYLAB Usermeeting and XAS Satellite meeting

Zirconium oxynitride as new support for Cu in methanol steam reforming

A. Dennstedt, A. Trunschke, R. Schlögl, N. Frenzel, M. Lerch, T. Ressler

14.03.2007 – 16.03.2007: Weimar, Deutschland
XXXX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker

Zirconium oxynitride as novel support for Cu in methanol steam reforming

A. Dennstedt, A. Trunschke, R. Schlögl, N. Frenzel, M. Lerch, T. Ressler

26.08.2007 – 31.08.2007: Turku / Åbo, Finnland
Europacat VIII

*Characterization of Cu on Zirconium Oxynitride Catalysts for Methanol
Steam Reforming*

A. Dennstedt, N. Frenzel, A. Trunschke, R. Schlögl, M. Lerch, T. Ressler

25.01.2008: Hamburg, Deutschland
HASYLAB Usermeeting

*Cu on Zirconia and Zirconium Oxynitride as Catalyst for Methanol Steam
Reforming*

A. Dennstedt, N. Frenzel, M. Behrens, A. Trunschke, R. Schlögl, M.
Lerch, T. Ressler