

# Anwendung der zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsspektroskopie auf zeolithische Systeme der heterogenen Katalyse

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Ulrich Hatje**  
aus Hamburg

Hamburg  
1999

---

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. h.c. H. Förster angefertigt.

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Dr. h.c. H. Förster  
Prof. Dr. B. Sonntag

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Dr. h.c. H. Förster  
Prof. Dr. R.L. Johnson

Datum der Disputation: 12.01.2000

Dekan des Fachbereiches  
Physik und Vorsitzender des  
Promotionsausschusses: Prof. Dr. F.-W. Büßer





## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Anwendung der zeitaufgelösten *in situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie auf Systeme der heterogenen Katalyse anhand einiger ausgewählter Beispiele.

Bei platin- und palladiumhaltigen Y-Zeolithen wurde die Formierung von Platin- bzw. Palladiumclustern untersucht, welche für eine ganze Reihe von katalytischen Reaktionen die aktive Spezies darstellen. Neben einem deutlichen Einfluß einer Protonierung der Zeolithproben wurden vor allem die Aktivierungsbedingungen selbst als entscheidender Faktor für den erzielten aktivierten Endzustand des Katalysators ausgemacht. Hierbei führte eine Aktivierung im Vakuum oder Inertgasstrom stets zu großen metallischen Clustern, während eine in Sauerstoffatmosphäre vorgenommene Aktivierung zu hochdispersiv verteilten  $\text{Pt}^{2+}$ - bzw.  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen führte. Nachfolgende Untersuchungen zur definierten Reduktion der Proben mit Wasserstoff bildeten den Ausgangspunkt für einen Einsatz der Proben bei der katalytischen Verbrennung umweltschädlicher Chloraromaten.

Hier konnten durch die Kombination von Röntgenabsorptions- und chemischer Reaktoruntersuchungen sowie durch infrarotspektroskopische Messungen eine Reihe von Fragen aufgeklärt werden. So wurden als desaktivierende Spezies in der Verbrennungsreaktion chlorhaltige aromatische Ablagerungen ausgemacht, die sich jedoch zumindest bei den protonierten Pt-Y-Katalysatoren reaktiv wieder vollständig abbauen ließen. Für die bei den Palladiumproben beobachtete starke Umchlorierung konnte ein erst im Verlauf der Reaktion auftretender Pd-Cl-Komplex verantwortlich gemacht werden.

Ein weiterer Aspekt der Untersuchungen war der Festphasenionenaustausch von  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  in Zeolith Y, der mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie zeitaufgelöster Diffraktion verfolgt wurde. Hierbei konnte in allen Fällen ein erfolgreicher Ionenaustausch unter Erhalt der Oxidationsstufe des jeweiligen Metalls nachgewiesen werden, was insbesondere für das Kupfer(I) von entscheidender Bedeutung war, da dieses nicht auf konventionelle Weise aus wäßriger Lösung in den Zeolithen eingetauscht werden kann.

## Abstract

Time-resolved *in situ* X-ray absorption spectroscopy was applied to a number of selected systems in heterogeneous catalysis.

The formation of platinum and palladium clusters in Pd and PtY-zeolite has been studied since these particles play an important role in a number of catalytic reactions. A significant influence of protonation prior to activation on the final active state of the catalytic samples could be shown. Also, the activation reaction itself revealed some important effects. While inert gas or vacuum applied to the catalytic sample during activation always lead to metallic clusters, highly dispersed Pd (II) or Pt (II) was found when performing the activation in oxygen. A subsequent reduction in hydrogen showed the reproducible formation of defined metal clusters for all samples investigated. This was the starting point for an investigation of the Pt and Pd samples in the catalytic combustion of ecologically harmful chloro-aromatic compounds.

Using combined X-ray absorption spectroscopy and chemical reaction investigations as well as infrared spectroscopy a number of questions could be answered for this catalytic system. The species responsible for deactivation of the catalyst in the combustion reaction could be identified as chlorine containing coke. In the case of the protonated PtY a treatment with hydrogen completely removed this deposit and the activity of the sample was fully restored. For the palladium catalysts a strong Pd-Cl interaction could be identified during the combustion reaction, which holds responsible for the formation of dichlorobenzene observed in the reactor experiments.

The solid-state ion exchange of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pt}^{2+}$  into zeolite Y has also been studied using *in situ* X-ray absorption spectroscopy and time-resolved X-ray diffraction. The ion exchange could be proved for all of the four ions, while no change in the oxidation state of the corresponding metal was observed. This is an important issue in case of  $\text{Cu}^+$ , as it cannot be exchanged conventionally from aqueous solution due to its solubility.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>11</b>
<b>2. Grundlagen .....</b>	<b>15</b>
2.1 Zeolithe .....	15
2.2 Synchrotronstrahlung .....	20
<b>3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie ....</b>	<b>26</b>
<b>4. Experimentelles .....</b>	<b>36</b>
4.1 Die verwendeten Spektrometer .....	36
IR-Spektrometer .....	36
Massenspektrometer .....	37
Röntgenabsorptionsspektrometer .....	39
4.2 Präparation der Zeolithproben .....	47
<b>5. Ergebnisse .....</b>	<b>49</b>
5.1 Bildung von Metallclustern als aktive Zentren in PdY, HPdY, PtY und HPtY .....	49
Überblick .....	49
Experimentelles .....	52
Der Pd <sup>2+</sup> /Pt <sup>2+</sup> -Tetramminkomplex im Y-Zeolithen .....	53
Aktivierung des Pd <sup>2+</sup> /Pt <sup>2+</sup> -Y .....	55
Redoxverhalten der aktivierten Spezies .....	60

<b>5.2 Anwendung des PdY, HPdY, PtY und HPtY für die oxidative, katalytische Spaltung von chlorierten Aromaten .....</b>	<b>71</b>
Überblick .....	71
Experimentelles .....	72
Ergebnisse der Reaktorexperimente .....	74
Ergebnisse der XAS-Untersuchungen .....	78
Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen im mittleren Infrarot (MIR) .....	84
Zusammenfassung .....	88
<b>5.3 XAS-Untersuchung des Festphasenionenaustausches von Ni<sup>2+</sup>-, Cu<sup>+</sup>-, Zn<sup>2+</sup>- und Pt<sup>2+</sup>- Ionen in den Zeolith Y .....</b>	<b>89</b>
Überblick .....	89
Experimentelles .....	91
Der Austausch von Ni <sup>2+</sup> in Zeolith NH <sub>4</sub> Y .....	93
Der Austausch von Cu <sup>+</sup> in Zeolith NH <sub>4</sub> Y .....	96
Der Austausch von Zn <sup>2+</sup> in Zeolith NH <sub>4</sub> Y .....	100
Der Austausch von Pt <sup>2+</sup> in Zeolith NH <sub>4</sub> Y .....	103
Zusammenfassung .....	107
<b>6. Zusammenfassung .....</b>	<b>108</b>
<b>7. Literatur .....</b>	<b>111</b>

---

---

---

---

# 1. Einleitung

Spätestens seit die sogenannten *Abgaskatalysatoren* zur Reduzierung der schädlichen Abgase von Ottomotoren Mitte der achtziger Jahre auch in Europa eingeführt wurden, ist das Wort *Katalysator* jedermann ein Begriff. Chemisch gesehen ist ein Katalysator ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflusst. In der Regel wird man bei der Katalyse an die Beschleunigung chemischer oder biologischer Reaktionen denken. Es gibt jedoch auch Fälle, wie etwa den des Antiklopfmittels in Benzin, bei dem ein Katalysator eine normalerweise ablaufende Reaktion verlangsamt oder gar hemmt. Man spricht in diesem Fall von negativer katalytischer Wirkung.

Der deutsche Chemiker Johann Wolfgang Döbereiner entdeckte 1823 erstmals die katalytische Wirkung fein verteilten Platins, an welchem sich Wasserstoff ohne weiteres Zutun entzündet (*Döbereiner-Feuerzeug*).

Generell wird zwischen *homogener* und *heterogener* Katalyse unterschieden. Während bei der homogenen Katalyse der Katalysator und die reagierenden Stoffe eine Phase bilden (gleicher Aggregatzustand), befinden sich bei der heterogenen Katalyse Katalysator und Reaktionsgemisch in verschiedenen Phasen.

Ein Beispiel für eine *homogene* Katalyse ist z.B. die *Ziegler-Natta-Polymerisation* von Ethen zu Polyethylen unter  $\text{TiCl}_4$  Katalyse. Im Gegensatz hierzu stellt die oben erwähnte selbsttätige Entzündung von Wasserstoff an hochdispersivem Platin eine *heterogene* katalytische Reaktion dar, da hier der molekulare Wasserstoff am Platin adsorbiert und dabei die H-H Bindung soweit gelockert wird, daß beim nachfolgenden Zusammenstoß mit einem  $\text{O}_2$ -Molekül eine Reaktion stattfindet.

Auch die in dieser Arbeit untersuchten zeolithischen Systeme stellen heterogene Katalysatoren dar, die heute aus einer Vielzahl von chemisch-großtechnischen Verfahren nicht mehr wegzudenken sind. Dabei wirken die Zeolithe zum einen als Träger für die eigentlichen katalytisch aktiven Spezies wie Metallatome oder Cluster, zum anderen sind sie jedoch

---

## 1. Einleitung

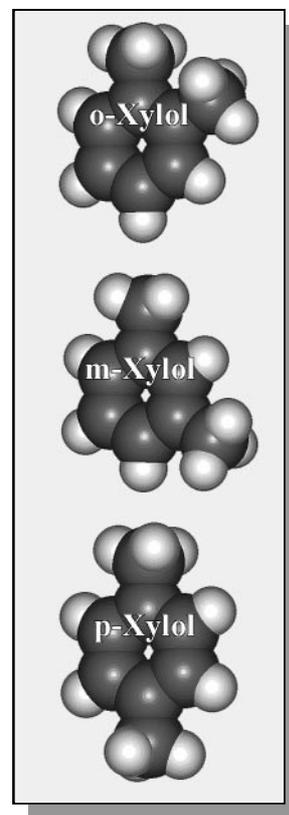
---

auch selbst in der Lage, durch ihre definierte, kristalline Struktur mit mikroskopischen Hohlräumen und Kanälen, viele Reaktionen in ihrem Ablauf entscheidend zu beeinflussen.

Entsteht z.B. bei einer zeolithkatalysierten Reaktion Xylol (Dimethylbenzol), so wird bei einem Zeolithen mit einer engporigen Kanalstruktur die Bildung des para-Xylols bevorzugt stattfinden, da die Bildung der „sperrigeren“ Isomere, ortho- bzw. meta-Xylol, aus geometrischen Gründen in der engporigen Struktur des Zeolithsystems gehemmt ist.

Diese, auch *Formselektivität* genannte Eigenschaft zeolithischer Katalysatoren, erlaubt heute die Durchführung einer ganzen Reihe von Reaktionen, die noch vor 20 Jahren praktisch undenkbar waren.

Trotz des ungeheuren Erfolges zeolithischer Systeme in der angewandten Katalyse ist über die Wechselwirkungen und die Mechanismen auf atomarem Niveau vergleichsweise wenig bekannt.



Neue Katalysatoren werden in der Regel durch sogenanntes *Screening* auf eine bestimmte Anwendung hin optimiert, wobei oft hunderte leicht modifizierter Katalysatoren im praktischen Einsatz in chemischen Reaktoren untersucht und miteinander verglichen werden.

Trotz des nicht abzustreitenden Erfolges dieser rein empirischen Methode stößt diese bei komplexeren Systemen verständlicherweise recht schnell an ihre Grenzen. Da beim *Screening* die Zahl der nötigen Untersuchungen exponentiell mit der Anzahl der zu variierenden Parameter ansteigt, wird man hier stets einen Kompromiß eingehen müssen. Auch wird man fundamentale Probleme, wie etwa die der Katalysatordeaktivierung, mit Hilfe des Screenings zwar symptomatisch, nicht jedoch von ihrer wirklichen Ursache her bekämpfen können.

In der vorliegenden Arbeit soll daher anhand einiger ausgewählter aktueller Fragestellungen der heterogenen Katalyse die Anwendung insbesondere der zeitaufgelösten

---

## 1. Einleitung

---

Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie einiger anderer Methoden bei der *in situ*-Charakterisierung zeolithischer, katalytischer Systeme aufgezeigt werden.

Der zeitaufgelösten *in situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie kommt dabei als element-spezifische Methode in den hier durchgeführten Untersuchungen vornehmlich edel-metallhaltiger Katalysatoren eine besondere Rolle zu.

Seit ihrer Entwicklung zu Beginn der 70er Jahre durch Sayers, Stern und Lytle [SSL71] hat sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie inzwischen zu einer allgemein anerkannten Methode zur Strukturaufklärung insbesondere von amorphen oder stark ungeordneten Systemen entwickelt. Eine entscheidende Bedeutung kommt hierbei der *Synchrotronstrahlung* zu, die bei der Beschleunigung elektrisch geladener Teilchen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit an großen Teilchenbeschleunigern entsteht.

Erst die gegenüber der Röntgenstrahlung einer klassischen Röntgenröhre um viele Größenordnungen höhere Intensität dieser Synchrotronstrahlung brachte für die Röntgenabsorptionsspektroskopie den Durchbruch. Die Meßdauer eines Röntgenabsorptionsspektrums sank von mehreren Tagen auf wenige Minuten bei gleichzeitiger drastischer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Neuere, in dieser Arbeit ebenfalls angewendete Verfahren erlauben sogar zeitliche Auflösungen im Millisekundenbereich.

Die viele Jahre recht problematische Auswertung der mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie gewonnenen Daten wurde dabei durch die enorme Leistungssteigerung moderner Computersysteme erheblich vereinfacht. So stehen inzwischen mehrere Programmpakete zur Verfügung, die auf einem PC innerhalb weniger Minuten das Röntgenabsorptionsspektrum praktisch beliebiger Strukturen *ab initio* berechnen und somit wertvolle Unterstützung bei der Interpretation komplizierterer Systeme leisten.

Durch die Entwicklung spezieller Meßzellen sind hierbei Untersuchungen an den Katalysatorsystemen unter Reaktionsbedingungen (*in situ*) möglich, was insbesondere durch die Vergleichbarkeit mit anderen *in situ*-Methoden (wie z.B. chemische Reaktoruntersuchungen mit Produktanalyse) zu sehr zuverlässigen Ergebnissen führte.

---

## 2. Grundlagen

### 2.1 Zeolithe

Der Name *Zeolith* kommt aus dem Griechischen von *zein* = Sieden und *lithos* = Stein. Der schwedische Chemiker und Mineraloge A.F. Cronstedt berichtete erstmals 1756 von der Existenz natürlich vorkommender *Zeolithe* [Bar53], welche bei Raumtemperatur das Erscheinungsbild eines *Steins* vermitteln, dann jedoch bei Erwärmung große Mengen von Wasser abgeben und sozusagen in ihrem eigenen Kristallwasser *sieden*.

Die enorme Wasserspeicherfähigkeit der Zeolithe liegt in ihrer Struktur begründet, die bei einigen Zeolithtypen zu fast 50% aus Hohlräumen besteht, welche ihrerseits durch ein Netzwerk von Kanälen miteinander verbunden sind und die verschiedensten Moleküle als Gast beherbergen können.

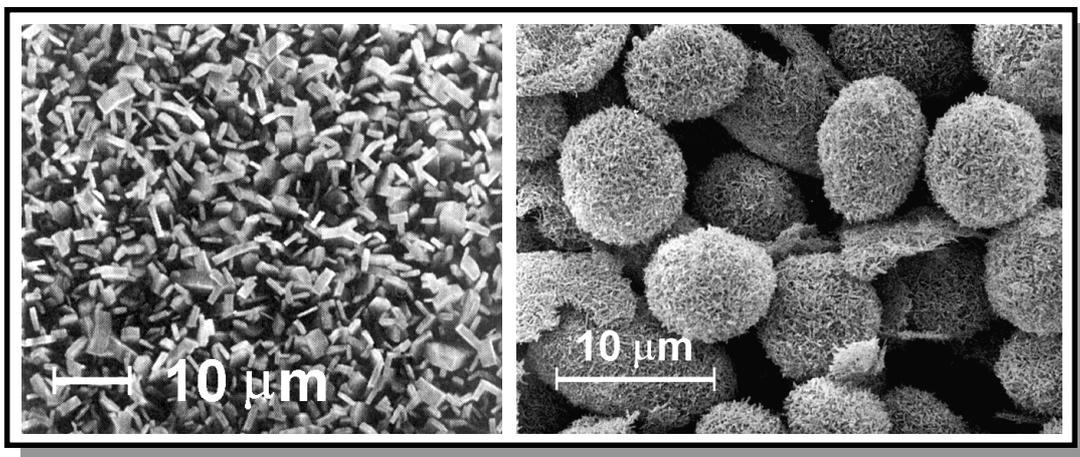


Abb. 2.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zeolithkristallen des Typs ZSM-5 (links, JNB93) sowie ZSM-23 (rechts, EKW93).

Während die natürlich vorkommenden, über Tausende von Jahren in Basaltgestein gewachsenen Zeolithkristalle durchaus makroskopische Größen von einigen Zentimetern erreichen können, liegt die Kristallitgröße bei den industriell hergestellten Varianten meistens im Mikrometerbereich. Die eigentlich kristalline Struktur ist daher bei den künstlichen Zeolithen normalerweise erst im Mikroskop erkennbar. Abbildung 2.1 zeigt das typische Erscheinungsbild zweier im Labor synthetisierter Zeolithproben ZSM-5 und ZSM-23.

---

## 2. Grundlagen

---

Chemisch gesehen handelt es sich bei den Zeolithen um kristalline, hydratisierte Alumosilikate [Bre74], deren kleinste Baueinheiten die  $\text{SiO}_4$ - bzw.  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraedereinheiten bilden (Primärbausteine). Eine Verknüpfung der Primärbausteine über Sauerstoffkanten führt zu den Sekundärbausteinen, die wiederum zu tertiären Baueinheiten verbunden werden können und die bekannten Zeolithstrukturen bilden. Nach einer von *Loewenstein* aufgestellten Regel [Loe54] ist dabei ein Aluminiumatom stets über einen verbrückenden Sauerstoff mit einem Siliziumatom verbunden, niemals jedoch mit einem weiteren Aluminiumatom. Hieraus ergibt sich hinsichtlich des Silicium-zu-Aluminium-Verhältnisses (Si/Al-Verhältnis), der praktisch wichtigsten Kenngröße eines Zeolithen, die Einschränkung, daß dieses stets größer als eins sein muß ( $\text{Si/Al} > 1$ ).

Diese Regel ist auch intuitiv leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß die durch das Aluminium in die Gitterstruktur eingebrachten zusätzlichen negativen Ladungen durch Kationen in den Hohlräumen kompensiert werden müssen, was bei hohem Aluminiumgehalt des Zeolithen aufgrund der dann ebenfalls nötigen großen Zahl von Kationen bereits aus rein geometrischen Gründen problematisch werden dürfte.

Die meisten Zeolithe setzen sich aus einer recht kleinen Zahl von Untereinheiten zusammen, die lediglich unterschiedlich miteinander kombiniert werden müssen. Eine dieser Untereinheiten, die zugleich in einer ganzen Reihe von Zeolithen vorkommt, ist in Abbildung 2.2 auf der linken Seite dargestellt: der

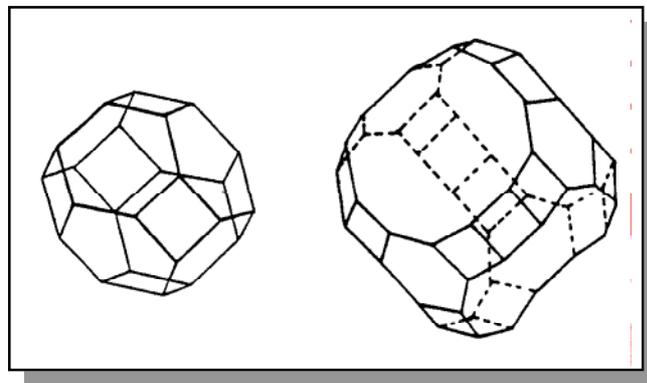


Abb. 2.2: Vereinfachte Darstellung des  $\beta$ -Käfigs (links) sowie des  $\alpha$ -Käfigs des Y-Zeolithen.

Kubooktaeder oder auch Sodalitheinheit, Sodalith- oder  $\beta$ -Käfig genannt. Zur Vereinfachung sind bei dieser Darstellung lediglich die Verbindungslinien der T-Atome (Si bzw. Al) eingezeichnet; sämtliche Sauerstoffe sowie eventuelle Kationen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. In der Praxis verursachen die Kationen allerdings zum Teil erhebliche Verzerrungen der so dargestellten Idealstrukturen.

---

## 2. Grundlagen

---

Der  $\beta$ -Käfig bietet mit einem freien Innendurchmesser von 6.6 Å zwar auch mehratomigen Molekülen ausreichend Platz, seine größte Öffnung, das Sechsringfenster, mißt jedoch lediglich 2.2 Å, was bei den im Sodalithkäfig ablaufenden Reaktionen die Edukt- bzw. Produktmolekülgröße entscheidend einschränkt.

Der im Rahmen dieser Arbeit vornehmlich untersuchte Zeolith ist der vom Typ Y, dessen Struktur genau wie die des X-Zeolithen exakt mit der Struktur des natürlich vorkommenden Faujasiten übereinstimmt. Sowohl der X- als auch der Y-Zeolith werden jedoch in großtechnischem Maßstab künstlich hergestellt. Beide Typen unterscheiden sich lediglich in ihrem Si/Al-Verhältnis, welches im X-Zeolithen zwischen 1 und 1.5 liegt, in den Zeolithen vom Typ Y hingegen stets größer als 1.5 ist.

Da sowohl die thermische Stabilität als auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren mit steigendem Si/Al-Verhältnis (abnehmender Aluminiumgehalt) zunimmt, finden in zunehmendem Maße auch sogenannte dealuminierte Y-Zeolithe Anwendung, deren Si/Al-Verhältnis auch 20 oder sogar noch mehr betragen kann.

Sämtliche Zeolithe der Faujasitgruppe enthalten neben den Sodalitheinheiten sogenannte  $\alpha$ -Käfige (Abbildung 2.2, rechts), die einen freien Innendurchmesser von 11.6 Å aufweisen und durch ein 7.4 Å messendes Zwölfringfenster auch für größere Moleküle gut zugänglich sind. Insbesondere dieses weitporige, dreidimensionale Kanalsystem (kinetischer Durchmesser des Kanalsystems ist bei Raumtemperatur 8.1 Å) zusammen mit der erwähnten hohen Stabilität machen den Y-Zeolithen neben dem ZSM-5 zum bedeutensten Vertreter der Zeolithspezies in der industriell angewandten Katalyse.

Wie bereits erwähnt wurde, muß der durch die Aluminiumatome bedingte Ladungsüberschuß des Zeolithgerüsts durch Kationen in den Hohlräumen ausgeglichen werden. Bei der Synthese der Zeolithe wird meist Natrium als Kation eingesetzt, so daß dieses zunächst dann auch die Kationenpositionen innerhalb der Zeolithkristalle besetzt.

Die Natriumionen lassen sich jedoch leicht gegen andere ein- oder mehrwertige Kationen austauschen, was unmittelbar in der weitaus größten praktischen Anwendung der Zeolithe als Wasserenthärter in modernen Waschmitteln ausgenutzt wird. Die im Leitungswasser

---

## 2. Grundlagen

---

enthaltenen Magnesium- und Calciumionen, die für die unerwünschten Kalkablagerungen verantwortlich sind, werden dabei gegen die im Zeolith (meist Zeolith A) befindlichen Natriumionen ausgetauscht. Der Zeolith hat somit als Ionenaustauscher die Entwicklung phosphatfreier Waschmittel erst möglich gemacht [UKBWS92].

Die Natriumkationen können jedoch auch gezielt gegen andere Ionen ausgetauscht und somit die katalytisch-chemische Eigenschaft des Zeolithen in weiten Bereichen den jeweiligen Bedürfnissen angepaßt werden.

Das Zeolithgerüst des Faujasiten ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Ebenfalls dargestellt sind einige der möglichen Kationenpositionen, wie sie im Zeolith Y mit Natrium als Kation (NaY) in Röntgenstruktur-

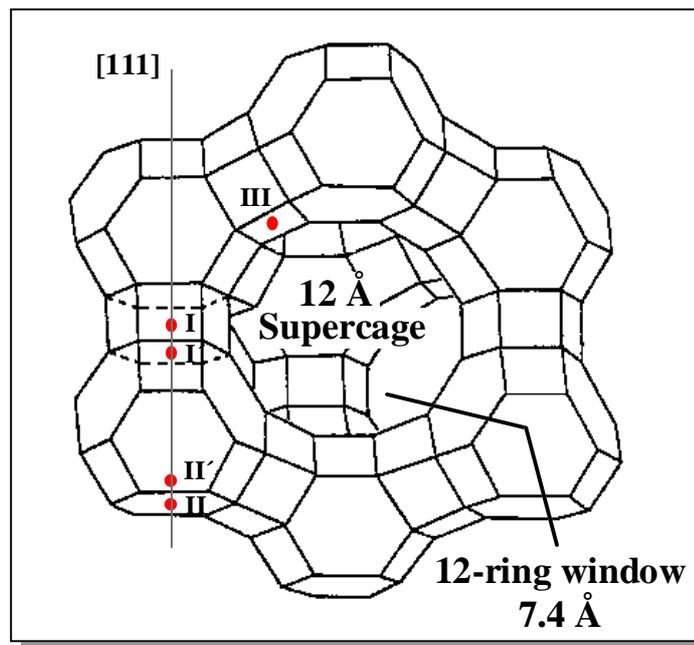


Abb. 2.3: Vereinfachte Darstellung der Struktur des Y-Zeolithen mit verschiedenen Kationenplätzen.

untersuchungen gefunden wurden [Mor82, Smi70]. In der Literatur finden sich meist auch heute noch die von Smith [Smi70] eingeführten Bezeichnungen für die Positionen der Kationen im Zeolithen Y (SI, SI', SII, SIII, SIV und SV). Dabei befinden sich die SI-Kationen in den hexagonalen Prismen zwischen zwei Sodalithkäfigen und sind sechsfach mit Sauerstoff koordiniert. Die alternativ zu den SI-Positionen besetzten SI' Plätze befinden sich vor dem Sechsringfenster der Sodalitheinheiten zu den hexagonalen Prismen während die SII- und SII'- Plätze in den Sodalitheinheiten an der Grenze zum großen Hohlraum lokalisiert, und wie die SI' von 3 Sauerstoffatomen unmittelbar umgeben sind. Die übrigen Kationenpositionen schließlich befinden sich an verschiedenen Stellen im großen Hohlraum.

Die vorgestellten Positionen stellen allerdings lediglich die möglichen Plätze der Kationen innerhalb des Zeolithen dar. Durch Hydratisierung werden insbesondere die im

---

## 2. Grundlagen

---

großen Hohlraum lokalisierten Kationen beweglich und sind mit Methoden der Röntgendiffraktometrie kaum noch zu lokalisieren. Darüberhinaus ist insbesondere nach Austausch der Natriumkationen gegen andere (z.B. die u.a. für die Katalyse relevanten Elemente Kupfer, Palladium oder Platin) mit starken lokalen Verzerrungen der Zeolithgeometrie im Umfeld der eingebrachten Kationen zu rechnen, da insbesondere bei zweiwertigen Kationen die einfache 1:1 Kompensation der durch die Aluminiumatome in das Zeolithgitter eingebrachten Ladungen nicht mehr aufgeht.

So finden sich sowohl in dieser als auch in anderen Arbeiten [Pif92, Var93] durchweg kleinere Kation - Sauerstoff-Abstände als bei Kationen auf obigen Positionen zu erwarten wäre. Dabei liefern die hierbei verwendeten elementspezifischen Nahordnungsmethoden wie EXAFS (siehe Kapitel 3) gerade für die Abstände zwischen den als Absorber verwendeten Kationen und seinen jeweiligen nächsten Nachbarn sehr zuverlässige und mit einem geringen Fehler behaftete Werte (typisch ist z.B. bei exakt durchgeführter EXAFS-Messung und -Analyse ein Fehler in der Abstandsmessung zur ersten Koordinationsschale von einem Prozent).

Einen Sonderfall stellt der Austausch der ursprünglichen Natriumkationen gegen Protonen ( $H^+$ ) dar. Dieser wird meist indirekt durch Austausch des Natriums gegen  $NH_4^+$  (z.B. aus Ammoniumnitratlösung) und anschließendem Ausheizen der Probe hergestellt, wobei sich das  $NH_4^+$  nach folgender chemischer Gleichung zersetzt:  $NH_4^+ \longrightarrow NH_3 + H^+$ .

Der resultierende Zeolith, bei dem Protonen die Plätze der Kationen einnehmen, ist chemisch gesehen eine starke *Brønsted*-Säure, bei der die Konzentration an Protonen (und damit die Säurestärke) die aller bekannten klassischen Säuren um ein Vielfaches übersteigt. Dieses ist auch der Grund für den überaus erfolgreichen Einsatz der protonierten Zeolithe als Crack-Katalysator für Gasöl (Hydrocracking) in der Petrochemie.

Obwohl die Zeolithe aus der großtechnischen Katalysatorchemie nicht mehr wegzudenken sind, ist doch über ihre Wirkungsweise auf physikalisch-chemischer Ebene noch immer nicht allzuviel bekannt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher insbesondere mit den grundlegenden Schritten zur Katalysatorformierung bei einigen edelmetallhaltigen Zeolithen, wobei hier vor allem elementspezifische Meßmethoden zum Einsatz kamen.

---

## 2.2 Synchrotronstrahlung

Die klassische Methode, Röntgenstrahlen zu erzeugen geht auf W.C. Röntgen (1845 - 1923) zurück. Dabei werden von einer Wolframkathode thermisch emittierte Elektronen mit einer hohen Spannung zu einer Anode hin beschleunigt und dort beim Auftreffen abgebremst. Die hierbei entstehende *Bremsstrahlung* findet heute als Röntgenstrahlung sowohl in der Medizin als auch in der Technik vielfältige Anwendungen.

Die spektrale Verteilung der ausgesandten elektromagnetischen Strahlung ist dabei im wesentlichen abhängig von der zwischen Kathode und Anode (auch *Antikathode*) angelegten Beschleunigungsspannung. In der Praxis finden hierbei je nach Anwendungsgebiet Spannungen zwischen 10 kV und etwa 800 kV Verwendung.

Um die thermische Belastung der An-

ode besser zu verteilen, wird diese heute oft als sich sehr schnell drehende Wolframscheibe ausgelegt. Dadurch wurde eine Steigerung der emittierten Strahlungsleistung um fast eine Größenordnung gegenüber den klassischen Röntgenröhren mit starrer, wassergekühlter Anode möglich (Leistung im Dauerbetrieb ca. 300 W, im Pulsbetrieb bis 50 kW). Die schematische Darstellung einer Drehanodenröhre findet sich in Abbildung 2.4.

Da die mit einer Röntgenröhre erzielbare maximale Strahlungsleistung aus technischen Gründen begrenzt ist und die Röntgenstrahlung aus einer Röhre zudem in einem sehr breiten Winkelbereich abgegeben wird, ist diese Strahlungsquelle für viele meßtechnische Anwendungen, welche eine hohe Energiedichte in einem kleinen Winkelbereich benötigen, kaum zu verwenden. Es sei noch daran erinnert, daß Röntgenstrahlen sich nicht wie normales Licht fokussieren, spiegeln oder umlenken lassen. Durch spezielle und zumeist sehr teure röntgenoptische Elemente (z.B. Zonenplatten) ist lediglich in eingeschränktem

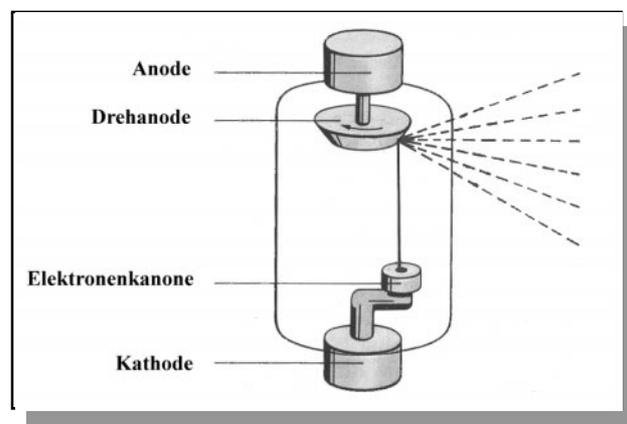


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer modernen Röntgenröhre mit Drehanode.

## 2. Grundlagen

Maße und unter besonderen Bedingungen eine Spiegelung oder Fokussierung von Röntgenstrahlen möglich.

Die Entstehung der Synchrotronstrahlung beruht auf der Tatsache, daß beschleunigte, geladene Teilchen elektromagnetische Strahlung aussenden. Bei nichtrelativistisch beschleunigten Ladungen geschieht das Aussenden dieser Strahlung in einem großen Winkelbereich um das beschleunigte Teilchen herum (Abbildung 2.5 links). Wird das geladene Teilchen hingegen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt, so spielen relativistische Effekte eine Rolle und zur physikalischen Beschreibung muß zwischen dem Ruhesystem des geladenen Teilchens und dem Laborsystem die Lorentztransformation beachtet werden (Abbildung 2.5 rechts).

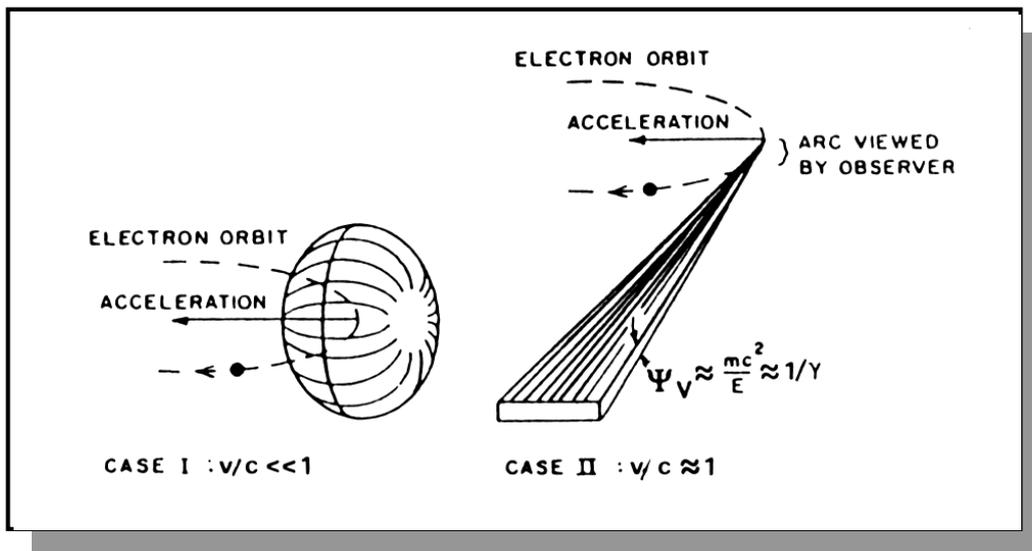


Abb. 2.5: Emittierte Strahlung eines Elektrons auf einer Kreisbahn. Links: nicht-relativistischer Fall. Rechts: relativistischer Fall mit  $v_{\text{Elektron}} \approx c$  [Win81].

Die Lorentztransformation bewirkt, daß die in der horizontalen Ebene auf einer Kreisbahn beschleunigten relativistischen Elektronen für einen im Labor ruhenden Beobachter ihre Strahlung vertikal lediglich in einem sehr schmalen Winkelbereich um die Ringebene herum abgeben.

Wendet man die Lorentztransformation auf die durch die klassische Elektrodynamik beschriebene elektromagnetische Strahlung beschleunigter, geladener Teilchen an, so erhält

## 2. Grundlagen

---

man schließlich für den vertikalen Öffnungswinkel  $\Psi$  der Synchrotronstrahlung im Laborsystem:

$$\Psi = \frac{1}{\gamma}, \text{ wobei } \frac{1}{\gamma} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \text{ mit } v = \text{Geschwindigkeit des Elektrons, } c = \text{Lichtgeschwindigkeit} \quad (2.1)$$

Bei einem Synchrotron mit 4.5 GeV-Elektronen oder Positronen ergibt sich so ein vertikaler Öffnungswinkel der emittierten Synchrotronstrahlung von 113  $\mu\text{rad}$ , was in 10 m Entfernung vom Speicherring einer vertikalen Ausdehnung des Strahls von nur etwa 1 mm entspricht. Da in den schmalen Strahlfächer dennoch die gesamte abgestrahlte Leistung projiziert wird, steht so eine Strahlungsquelle mit einem extrem hohen energetischen Fluß zur Verfügung.

Bei der Beurteilung einer Synchrotronstrahlungsquelle finden verschiedene Fachtermini Verwendung, die im folgenden kurz erläutert werden sollen. Da die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung ein sehr breites Kontinuum darstellt („weißes Licht“), werden üblicherweise sämtliche Ausdrücke für einen Energiebereich von 0.1% Bandbreite (engl. Band Width = BW) um eine bestimmte interessierende Energie herum angegeben ( $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10^{-3}$  oder auch 0.1% BW).

Der auf den Strahlstrom  $I$  des Speicherringes normierte *Energiefluß* oder *Flux* ist somit wie folgt definiert:

$$F = \frac{\text{Photonen}}{t \cdot 0,1\% \text{ BW} \cdot I} \quad (2.2)$$

Ein Nutzer eines Synchrotronstrahlungslabors wird normalerweise an dem Photonenfluß auf seiner Probe interessiert sein, welcher vom energetischen Fluß pro Raumwinkel abhängt. Auf diese Weise wird eine weitere Größe definiert, die *Leuchtdichte* oder *brightness*:

$$L = \frac{\text{Photonen}}{t \cdot 0,1\% \text{ BW} \cdot I \cdot \Delta\Omega} \quad (2.3)$$

In vielen Fällen werden an den Messplätzen der Synchrotronstrahlungslabors röntgenoptische Elemente verwendet, die den Strahl weiter fokussieren (gebogene Röntgenspiegel oder Monochromatoren). In diesem Fall wird die eigentliche Synchrotronstrahlungsquelle durch die Optik abgebildet, und es kommt aus der Sicht der Probe zur Ausbildung einer

---

## 2. Grundlagen

---

virtuellen Quelle. Hierbei ist zusätzlich noch die Fläche  $QF$  des resultierenden Strahls im Fokus der Optik von Interesse, so daß als dritte Größe meist auch die *Brillanz* oder *brilliance* angegeben wird:

$$B = \frac{\text{Photonen}}{t \cdot 0,1\% \text{ BW} \cdot I \cdot \Delta\Omega \cdot QF} \quad (2.4)$$

Vergleicht man die Brillanzen verschiedener Strahlungsquellen, so offenbart sich die ungeheure Steigerung um fast 12 Zehnerpotenzen in den letzten 50 Jahren. Meßstatistisch betrachtet bedeutet dies, daß heute theoretisch innerhalb einer Sekunde Messungen möglich sind, für die noch vor 20 Jahren das vermutliche Alter des Universums nicht ausgereicht hätte. Eine Gegenüberstellung der Brillanzen verschiedener Röntgenstrahlungsquellen findet sich in Abbildung 2.6.

Um die relativistischen Elektronen oder Positronen auf ihrer Bahn zu halten, werden sogenannte Ablenkmagnete (*bending magnets*) verwendet, die durch ein senkrechtes Feld die geladenen Teilchen in der horizontalen Ebene ablenken. Hierbei senden die geladenen Teilchen Synchrotronstrahlung aus, die in einem engen vertikalen Fächer tangential abgestrahlt wird.

Um Synchrotronstrahlung mit noch höherer Leuchtdichte und Brillanz zu erhalten, wurden sogenannte *Wiggler* und *Undulatoren* entwickelt, bei denen ein alternierendes magnetisches Feld die geladenen Teilchen sozusagen auf schlangenlinienförmige Bahnen lenkt. Auf jeder dieser gekrümmten Bahnen strahlen die geladenen Teilchen tangential in einem engen vertikalen Fächer Synchrotronstrahlung ab.

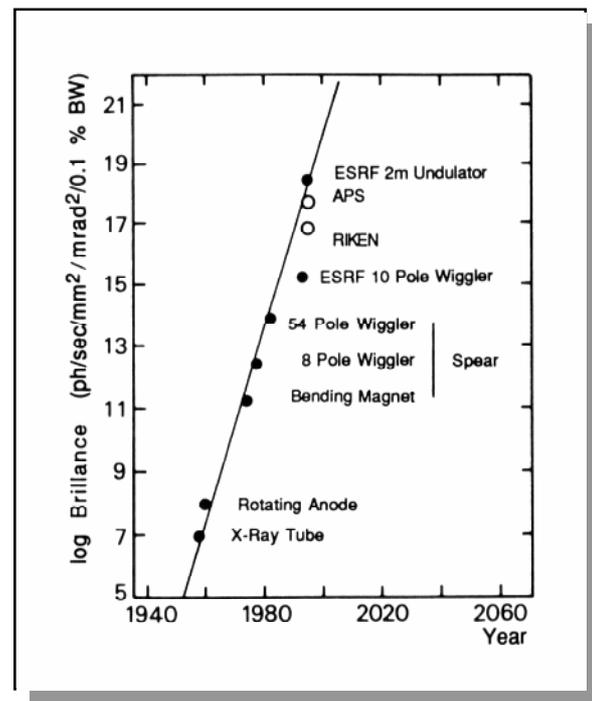


Abb. 2.6: Brillanzen verschiedener Röntgenstrahlungsquellen [Rao93].

## 2. Grundlagen

Ist hierbei die Auslenkung der geladenen Teilchen klein, so erfolgt die Abstrahlung des Synchrotronlichtes in einem engen Kegel nach vorn, und die einzelnen Moden können sich kohärent überlagern. In diesem Fall spricht man von einem *Undulator*. Werden die Teilchen hingegen stärker ausgelenkt, so kommt es zu keiner kohärenten Überlagerung der einzelnen Moden mehr und man spricht von einem *Wiggler*. Beide Fälle sind in Abbildung 2.8 noch einmal schematisch dargestellt. Abbildung 2.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Ablenkmagneten und eines Multipol-Wigglers.

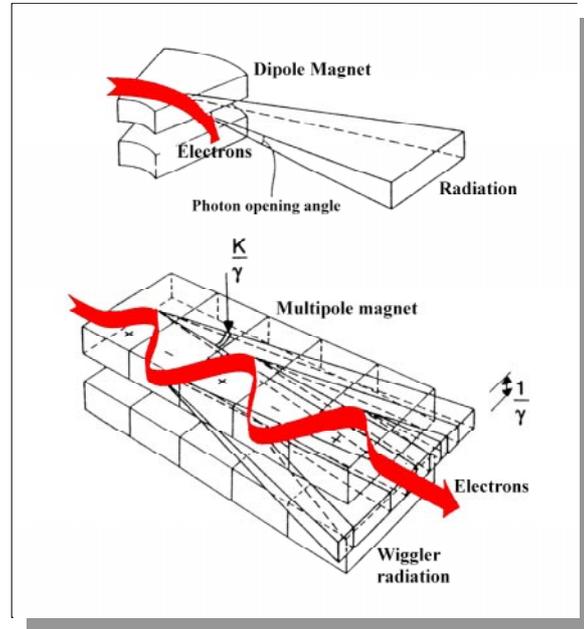


Abb. 2.7: Entstehung der Synchrotronstrahlung bei einem Ablenkmagneten (oben) und einem Wiggler (unten) [Ell86].

Im Falle des Undulators kommt es durch die kohärente Überlagerung zur Ausbildung energetisch recht scharfer Interferenzlinien (Grundlinie mit mehreren Harmonischen), die dann durch Anpassen des magnetischen Feldes auf die jeweiligen experimentellen Bedürfnisse abgestimmt werden können. Da zur Ablenkung der Elektronen bzw. Positronen in den Wigglern und Undulatoren normalerweise Permanentmagnete eingesetzt werden, erfolgt die Anpassung der magnetischen Feldstärke meist durch Verändern des vertikalen Abstandes (*gap*) zwischen den Multipolmagneten.

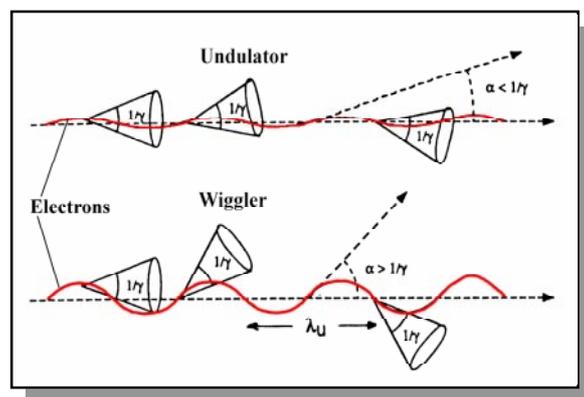


Abb. 2.8: Schematische Darstellung des multipol Undulator und Wiggler [Rao93].

## 2. Grundlagen

Das energetische Spektrum der von einem Ablenkmagneten erzeugten Synchrotronstrahlung ist kontinuierlich und reicht vom fernsten Infrarot (Wellenlänge ca. 1 mm) bis zu sehr harter Röntgenstrahlung mit Wellenlängen von 1 Å oder noch kleiner. Die Umrechnung zwischen den in der Infrarot- und UV-VIS-Spektroskopie üblichen Einheiten der Wellenlänge (in der IR-Spektroskopie findet auch deren reziproke Einheit, die Wellenzahl Verwendung) und der für die Messung von Gammastrahlung üblichen Einheit des Elektronenvolts (eV) kann leicht durch Multiplikation mit dem entsprechenden Faktor vorgenommen werden:

$$1 \text{ eV entspricht } 8065 \text{ cm}^{-1} \text{ (Wellenzahlen)}. \quad (2.5)$$

Sichtbares Licht mit einer Wellenlänge zwischen 800 nm und 400 nm entspricht somit einer Photonenenergie von 1.55 eV bis 3.1 eV.

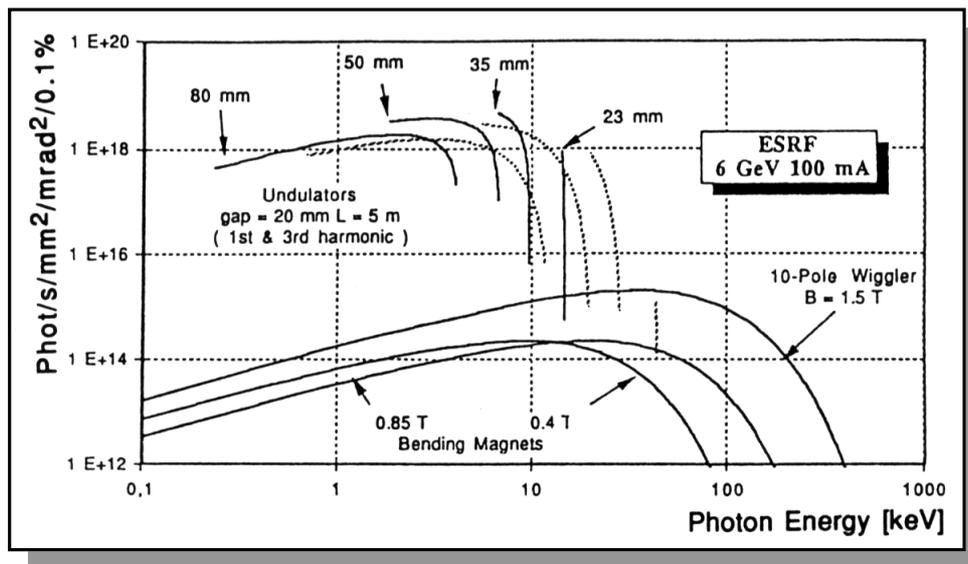


Abb. 2.9: Brillanz in Abhängigkeit von der Energie für verschiedene Feldstärken eines Ablenkmagneten, sowie für einen Wiggler und Undulator.

Eine Zusammenstellung verschiedener Synchrotronstrahlungsquellen findet sich in Abbildung 2.9. Es handelt sich hierbei um Strahlungsquellen am 6 GeV-Speicherring der **Electron Synchrotron Radiation Facility (ESRF)** in Grenoble, wo einige der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an der Undulatorbeamline ID24 (DEXAFS) durchgeführt wurden. Weitere Messungen wurden am **Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB)** an den Beamlines E4 und X1 an einem Ablenkmagneten vorgenommen, der einen Synchrotronstrahl ähnlicher Brillanz wie die in Abbildung 2.9 dargestellten Ablenkmagneten der ESRF liefert.

## 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Der Energiebereich, in dem allgemein von *Röntgenstrahlung* gesprochen wird, ist nicht klar definiert. Ein Spektroskopiker wird den Energiebereich auf die für ihn durchführbaren und aussagekräftigen Experimente einschränken und somit vermutlich meist einen Bereich von einigen 100 eV bis etwa 40 keV meinen.

Trifft nun ein Photon in diesem Energiebereich auf einen Festkörper, so wird dieses aller Wahrscheinlichkeit nach mit den Elektronen des Festkörpers wechselwirken, da seine Energie für eine Kernanregung bei weitem nicht ausreicht.

Neben der kohärenten Rayleigh- oder auch Thomson-Streuung des Photons an den Elektronen des Festkörpers wird auch die inkohärente Compton-Streuung beobachtet, bei der ein Teil der Energie und des Impulses des Photons auf das Elektron übertragen wird und dieses somit an Energie und Impuls verliert. Bei weitem (um zwei bis drei Größenordnungen) dominierend ist in dem als Röntgenstrahlung bezeichneten Energiebereich bei einer Photon-Elektron-Wechselwirkung jedoch die Photoionisation, bei der ein Elektron

des Festkörpers von einem gebundenen Zustand ins Kontinuum befördert wird. Die Photoemissionsspektroskopie bedient sich genau dieser Tatsache und detektiert die aufgrund des Photoeffektes austretenden Primärelektronen. Neben diesen können auch Sekundärelektronen aus elektronischen Umordnungsprozessen austreten (z.B. Auger-Elektronen). Eine Übersicht der auftretenden Effekte gibt Abbildung 3.1, wobei auch die hier nicht

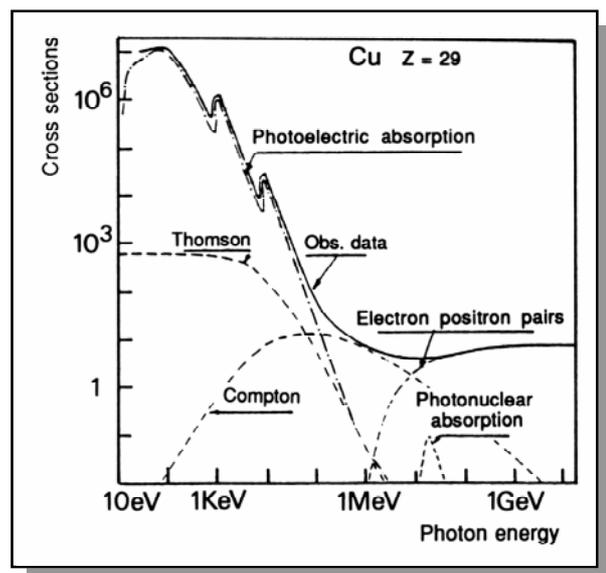


Abb. 3.1: Wirkungsquerschnitte verschiedener Photon-Elektron Wechselwirkungen.

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

---

diskutierten Effekte wie z.B. Paarbildung dargestellt sind, da diese erst bei höheren Photonenergien auftreten.

Betrachtet man Abbildung 3.1 genauer, so erkennt man im Wirkungsquerschnitt der Photoionisation des Kupfers und damit auch im totalen Wirkungsquerschnitt „Zacken“, die sogenannten Röntgenabsorptionskanten. Diese resultieren aus einer starken Veränderung des Absorptionsquerschnittes beim Überschreiten bestimmter Energien, die zur Ionisation von Elektronen in tiefen Energieniveaus notwendig sind.

Dabei spricht man bei der zur Ionisationsenergie des 1s-Elektrons korrespondierenden Kante von der K-Absorptionskante, die zur 2s- bzw. 2p-Ionisierung korrespondierenden Kanten werden mit  $L_I$  ( $2s \rightarrow$  Kontinuum) bzw.  $L_{II}$  ( $2p_{1/2} \rightarrow$  Kontinuum) und  $L_{III}$  ( $2p_{3/2} \rightarrow$  Kontinuum) bezeichnet.

Die austretenden Elektronen werden an den Nachbaratomen vorzugsweise in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gestreut, wobei sich die Wahrscheinlichkeitswellen der auslaufenden und rückkehrenden Elektronen überlagern. Hierbei kommt es durch Interferenzeffekte zu einer Feinstruktur in der beobachteten Absorption. Erste Hinweise hierfür finden sich bereits 1920 in Arbeiten von Fricke [Fri20] und Hertz [Her20].

Die auftretenden Feinstrukturen wurden lange Zeit als *Kronig-Oszillationen* bezeichnet (nach L. Kronig [Kro32]), erst zu Beginn der 70er Jahre gelang es D. Sayers in der Arbeitsgruppe von E. Stern einen direkten Zusammenhang zwischen den in der Feinstruktur beobachteten Oszillationen und der Nahordnung des Absorberatoms herzustellen [SSL71, SSL75]. Sayers konnte erstmals die Möglichkeit aufzeigen, mittels einer Fouriertransformation aus den *Kronig-Oszillationen* eine radiale Verteilungsfunktion des Absorberatoms zu erhalten. Seit dieser Zeit spricht man von **Extended X-ray Absorption Fine Structure** (EXAFS).

Da zur Zeit von Sayers ersten Experimenten noch keine Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung standen, führte er seine Messungen mit der Bremsstrahlung einer konventionellen Röntgenröhre durch. Die Meßdauer für ein nach heutigen Maßstäben sehr bescheidenes Spektrum lag bei mehreren Tagen.

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Erst die Entwicklung von Synchrotronstrahlungsquellen an den Speicherringen ADONE (Frascati), ACO (Orsay) und SPEAR (Stanford) brachte Ende der 70er Jahre den Durchbruch für die moderne XAS-Spektroskopie. An einer Synchrotronstrahlungsquelle beträgt die typische Meßdauer eines kompletten EXAFS-Spektrums statt mehrerer Tage nur noch wenige Minuten; mit speziellen Techniken (siehe das folgende Kapitel) sind heutzutage sogar Zeitauflösungen im ms-Bereich möglich.

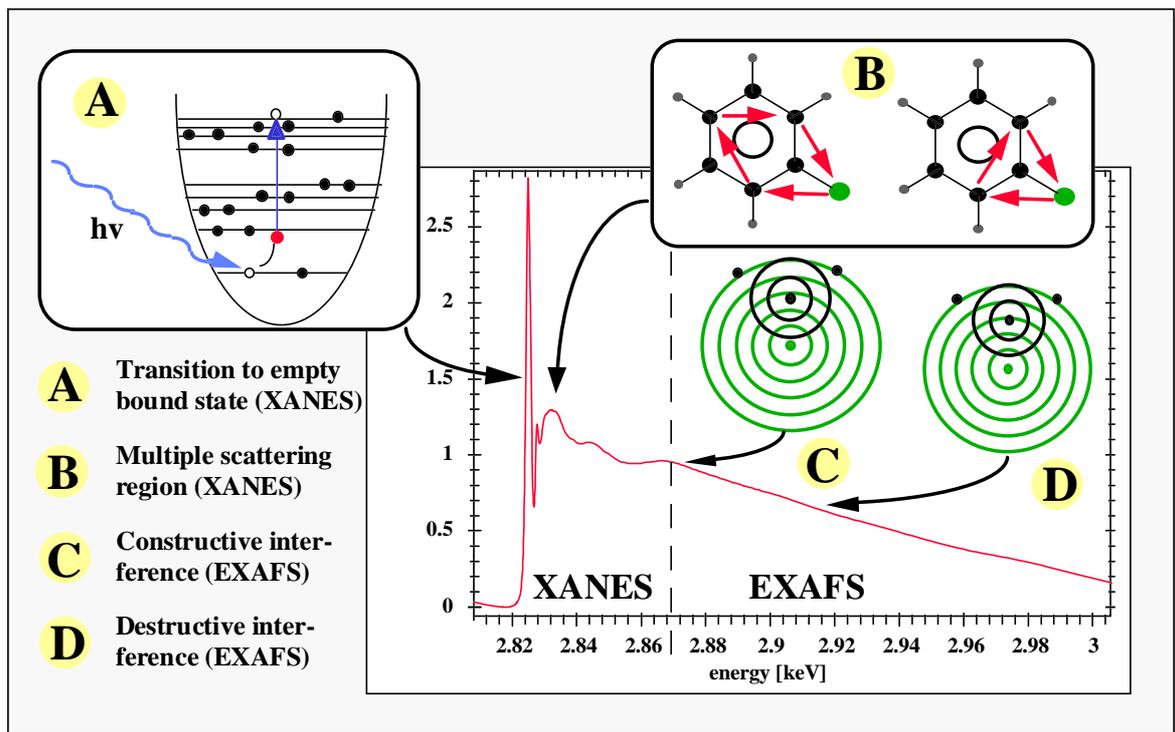


Abb. 3.2: Veranschaulichung der verschiedenen Beiträge zu einem Röntgenabsorptionsspektrum, hier anhand des Chlorbenzolspektrums an der Cl-K-Absorptionskante.

Die zu einem Röntgenabsorptionsspektrum beitragenden Effekte sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Neben Übergängen des Elektrons in gebundene unbesetzte Zustände, die meist sehr scharfe und intensive Absorptionslinien hervorrufen (vgl. Abbildung 3.2 A), treten im Bereich bis etwa 50 eV nach der Absorptionskante sog. Mehrfachstreuungsprozesse auf, bei denen es erst nach Streuung der Elektronenwellen an mehreren Nachbaratomen zur Interferenz kommt. Der Bereich bis etwa 50 eV hinter der Absorptionskante wird auch als **X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)** bezeichnet.

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

---

Oberhalb von 50 eV nach der Absorptionskante spricht man dann von EXAFS, da dieser Bereich fast ausschließlich durch Einfachstreuereprozesse bestimmt wird. Um Verfälschungen durch die erwähnten XANES-Prozesse zu vermeiden, wird mit der Analyse der EXAFS-Daten, die in der Regel eine Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion zum Ziel hat, meist erst 50 eV hinter der Absorptionskante begonnen.

Um die beobachteten Effekte auch mathematisch zu beschreiben, wird für die Absorption die Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes zugrunde gelegt:

$$\mu(E) \cdot d = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.1)$$

wobei  $I$  und  $I_0$  die vor bzw. hinter der Probe energieabhängig gemessene Intensität der Röntgenstrahlung darstellen,  $d$  die Probendicke und  $\mu(E)$  den energieabhängigen Absorptionskoeffizient der Probe beschreibt. Wie aus Abbildung 3.1 ersichtlich, gehen in den so bestimmten Absorptionskoeffizienten neben der Photoionisation streng genommen auch noch geringe Anteile von Raleigh- bzw. Comptonstreuereprozessen ein, die hier jedoch aufgrund ihres um einige Größenordnungen geringeren Wirkungsquerschnittes vernachlässigbar sind.

Den Elektronen kann dann nach der Dispersionsrelation eine Wellenzahl  $k$  zugeordnet werden:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot (E - E_0)} \quad (\text{nicht relativistisch}) \quad (3.2)$$

wobei  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons und  $E_0$  seine Ionisierungsenergie darstellt.

Die eigentliche EXAFS  $\chi(k)$  ergibt sich dann als normierte Differenz zwischen dem beobachteten Absorptionsspektrum und dem Beitrag des freien Atoms  $\mu_0$ , welcher den Verlauf der Absorption bei gänzlichem Fehlen rückstreuender Nachbaratome beschreibt:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (3.3)$$

Für das  $\chi(k)$  kann nun eine Formel abgeleitet werden, aus der direkt die praktisch relevanten Größen wie die Abstände zu den nächsten Nachbaratomen sowie deren Zahl ermittelt

---

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

---

werden kann. Die Ableitung des Ausdrucks für  $\chi(k)$  wird meist unter folgenden vereinfachenden Annahmen durchgeführt: Ist der Abstand  $R_j$  zwischen Absorber und rückstreuendem j-ten Nachbaratom groß im Verhältnis zum Atomradius  $r_i$  des Absorbers, so können die interferierenden Elektronenwellen als eben ( $k \cdot R_j \gg 1$ ) betrachtet werden (*plane wave approximation*). Berücksichtigt man ferner lediglich kleine, Gaussche Fehlernungen in der Nahordnungsstruktur der Probe, so ergibt sich für die EXAFS folgender bekannter Ausdruck:

$$\chi(k) = \sum_j N_j \cdot A_j^*(k) \cdot \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (3.4)$$

mit der effektiven Rückstreuamplitude  $A_j^*$ :

$$A_j^* = \frac{1}{kR_j^2} \cdot S_0^2(k) \cdot F_j(k) \cdot e^{-2k^2 \cdot \sigma_j^2} \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \quad (3.5)$$

$N_j$	Koordinationszahl der j-ten Schale
$R_j$	Mittlerer Abstand zwischen Absorber und j-ter Schale
$F_j(k)$	Rückstreuamplitude des j-ten Streuers
$\delta_j(k)$	Phasenverschiebung durch das atomare Potential
$S_0^2$	Amplitudenreduktionsfaktor
$\lambda$	Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
$\sigma_j^2$	Mittlere quadratische Auslenkung des Rückstreueratoms
$k$	Wellenzahl des Photoelektrons (vgl. 3.2)
$E_0$	Ionisationsenergie des Photoelektrons

In der Praxis werden die Voraussetzungen für diese Näherungen nur selten erfüllt. So ist z.B. bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen von kleinsten Metallclustern kaum von einer Gausschen Fehlernung in der Nahordnungsstruktur der Proben auszugehen. In diesem Fall würde die direkte Anwendung von Gleichung 3.4 in zu kleinen Abständen und Koordinationszahlen für die Metallcluster resultieren. Auch die Näherung der ebenen Elektronenwellen ist sicher nicht unkritisch, da bei Abständen des Absorberatoms zu benachbarten Atomen von ca. 3 Å die Näherung  $R_j \gg r_i$  kaum zulässig sein dürfte.

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

---

In der Vergangenheit hat die Anwendung von Gleichung 3.4 dennoch zu oft erstaunlich guten Ergebnissen geführt. Dies ist insbesondere darin begründet, daß nicht alle obigen Parameter aus einzelnen gemessenen Daten ermittelt wurden, sondern vielmehr ein „*least square fit*“ der unbekanntem Meßdaten an zuvor ermittelte Rückstreuphasen und -amplituden einer bekannten Referenzsubstanz vorgenommen wurde.

Entstammen die verwendeten Rückstreuphasen und -amplituden hierbei ihrerseits aus realen Meßdaten, so enthalten diese auch alle Informationen über die verwendete Referenzsubstanz. Implizit werden also trotz Anwendung von Gleichung 3.4 dennoch gekrümmte Wellenfronten, nicht-Gaussche Fehlordnung oder atomare Mehrfachanregungen berücksichtigt, wobei der durch Gleichung 3.4 eingebrachte Fehler umso größer ist, je mehr die Geometrie des Referenzsystems von der des zu untersuchenden Systems abweicht.

Die Frage nach geeigneten Referenzsubstanzen konnte gerade bei den in dieser Arbeit untersuchten amorphen oder stark ungeordneten Systemen oft nur unbefriedigend gelöst werden, da meist keine bekannten oder definierten Substanzen zur Verfügung standen, die obiges Geometriekriterium erfüllten.

In den letzten Jahren ist mit dem Aufkommen leistungsfähiger Computer jedoch auch die theoretische *ab initio*-Behandlung praktisch beliebiger Strukturen unter Einbeziehung von Mehrfachstreuprozessen und gekrümmten Elektronenwellenfronten (*curved wave approximation*) möglich geworden. Mittlerweile stehen hierfür mehrere Programmpakete wie FEFF7 [RANS86] oder EXCURVE90 [BCEGP87] zur Verfügung, die auch auf einem handelsüblichen PC in wenigen Minuten die gewünschten Daten berechnen.

So wurden auch bei vielen hier vorgestellten Ergebnissen zunächst Simulationsrechnungen mit FEFF7 durchgeführt, um daraus möglichst gut angepaßte Phasen und Amplitudenfunktionen für die weitere EXAFS-Analyse zu erhalten.

Ausgehend von den nach Gleichung 3.1 gewonnenen Rohdaten wird an diesen zunächst eine sogenannte Untergrundkorrektur (*background correction*) vorgenommen. Damit wird der Absorption sämtlicher nicht an dem Photoionisationsprozeß beteiligter Atome in der untersuchten Probe sowie den Elektronen in den äußeren Schalen des Absorberatoms Rechnung getragen.

---

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Fern der Absorptionskante läßt sich der energieabhängige Massenabsorptionskoeffizient  $\mu_v$  recht gut durch die *Victoreen*-Formel beschreiben [Vic48]:

$$\mu_v(E) = A + B \cdot E^{-3} + C \cdot E^{-4}$$

wobei die Koeffizienten A, B und C durch einen least-square-Fit aus dem monotonen Abfall der Absorption im Vorkantenbereich gewonnen werden. Anschließend wird dieser Bereich auf die Region hinter der Absorptionskante extrapoliert und vom gesamten Spektrum abgezogen.

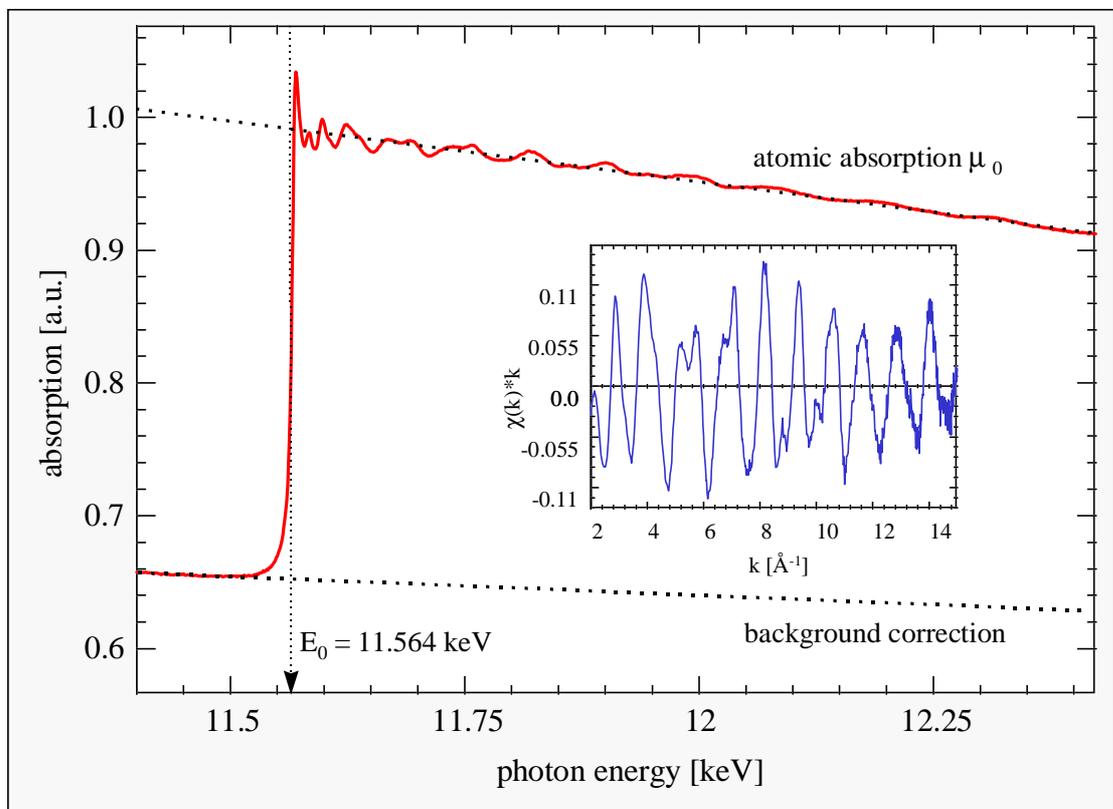


Abb. 3.3: Veranschaulichung der verschiedenen Schritte von den Rohdaten bis zur  $\chi(k)$  am Beispiel von  $Pt^0$  (Platinfolie).

Um Absorptionsspektren von Proben unterschiedlicher Dicke miteinander vergleichen zu können, wird die Höhe der Absorptionskante auf Eins normiert, indem eine Gerade an den Bereich hinter der Kante angefitet und der entsprechende Korrekturfaktor bestimmt wird. Der kritischste Schritt der EXAFS Analyse liegt in einer möglichst genauen Bestimmung der atomaren Absorption  $\mu_0$ . Dabei werden normalerweise ein oder mehrere Polynome an

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

---

einen ausgewählten Bereich der Daten hinter der Absorptionskante angefitet. Da die EXAFS-Schwingungen um die atomare Absorption jedoch relativ schwach ausgeprägt sind und zudem ihre Amplitude mit steigender Energie exponentiell abfällt, kann eine falsch angenommene atomare Absorption an dieser Stelle die gesamte EXAFS-Auswertung zu nichte machen.

Das zur Auswertung verwendete Programm *WinXAS* [Res98] bietet daher gerade für diesen Schritt umfangreiche Unterstützungen an. So wird z.B. bei der Verfeinerung der als  $\mu_0$  ermittelten Funktion gleich die sich daraus ergebende  $\chi(k)$  sowie ihre Fouriertransformierte dargestellt, so daß dem Anwender bereits an dieser Stelle die spätere Auswirkung seiner Eingaben vor Augen geführt wird. Ziel ist es nun, durch geschickte Wahl der Parameter wie Anzahl und Grad der Polynome sowie Grenzen des  $\mu_0$ -Fits die atomare Absorption möglichst genau anzupassen, so daß spätere Artefakte (wie etwa Rückstreuer mit einem unsinnig kleinen Abstand in der mittels Fouriertransformation aus der  $\chi(k)$  ermittelten radialen Verteilungsfunktion) minimiert werden.

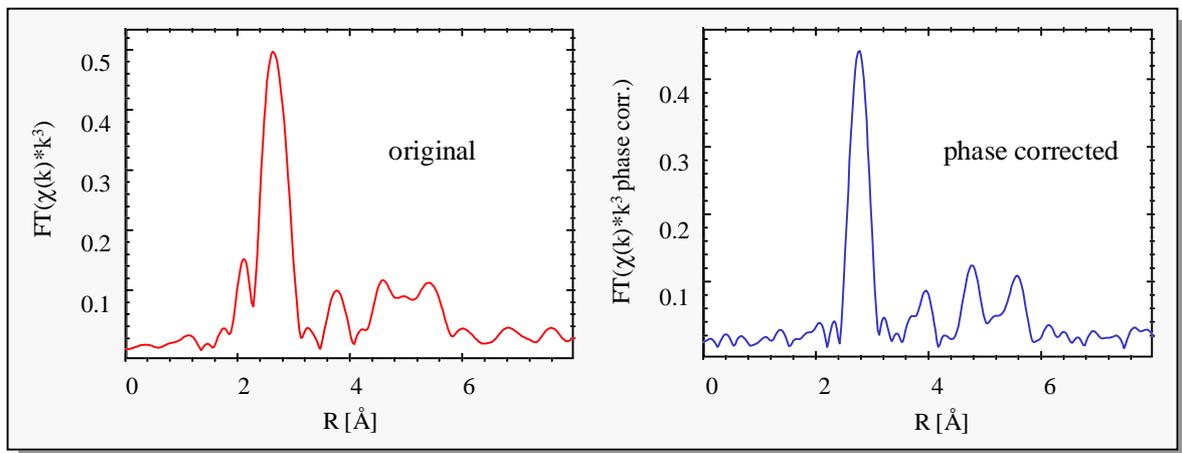


Abb. 3.4: Radiale Verteilungsfunktion von Platin ohne (links) und mit Phasenkorrektur (rechts).

Die Anwendung der Fouriertransformation (FT) zur Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion aus der  $\chi(k)$  geht bereits auf Sayers zurück [SSL71]. Die Positionen der aus der  $\chi(k)$  ermittelten FT(R) entsprechen den Abständen der nächsten Nachbaratome, verschoben um einen bestimmten Wert  $\alpha$ , der sich aus der Phasenverschiebung  $\delta_j(k)$  (Gleichung 3.4) ermitteln läßt. Für die erste Koordinationsschale von Platin, Palladium und Kupfer

---

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

---

liegt diese Verschiebung der Abstandswerte z.B. bei etwa  $0.5 \text{ \AA}$ , ist also bei einem wahren Abstand der ersten rückstreuenden Schale von etwa  $2.7 \text{ \AA}$  keinesfalls vernachlässigbar.

Ist die Phasenfunktion  $\delta_j(k)$  hingegen bekannt, so kann diese während der Fouriertransformation als Korrektur eingebracht werden, und man erhält mit der radialen Verteilungsfunktion die wahren Abstände der Rückstreuer (Abbildung 3.4). Mit dem Abstand werden bei diesem Verfahren auch die durch die Phasenverschiebung verursachten Artefakte korrigiert.

Während die radiale Verteilungsfunktion zwar auch schon rein optisch einen qualitativen Eindruck der Koordinationssphäre um das Absorberatom einer Substanz vermittelt, bedarf es zur Bestimmung der genauen Abstandswerte und Koordinationszahlen einiger weiterer Schritte. Die klassische Methode besteht in einer Rücktransformation einer bestimmten Schale der radialen Verteilungsfunktion (meist der ersten) und anschließendem Fit mit einer aus Referenzsubstanzen gewonnenen Amplitudenfunktion im  $k$ -Raum. Während dieses Verfahren für einfache Substanzen (z.B. bei nur einem Rückstreuer mit stets gleichem Abstand zum Absorberatom) gute Ergebnisse liefert, bietet sich für kompliziertere Systeme, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, eine andere Vorgehensweise an.

Wie schon erwähnt, gibt es seit einigen Jahren verschiedene Softwarepakete, die auch auf einem Standard PC theoretische Phasen- und Amplitudenfunktionen berechnen. Es soll hier kurz auf die Grundlagen dieser Programme eingegangen werden. Eine genaue Beschreibung des in dieser Arbeit vornehmlich verwendeten Programms FEFF findet sich in verschiedenen Artikeln [RANS86, LRZA91, FR93].

FEFF, EXCURV90 [BCEGP87] und das ebenfalls noch gelegentlich verwendete Programm MUF POT [Pen74] führen ihre Berechnungen *ab initio*, d.h. ohne Verwendung von empirisch ermittelten Daten durch. Während alle drei Programme mit gekrümmten Elektronenwellen rechnen, gibt es hinsichtlich der von den jeweiligen Programmen verwendeten Atompotentiale Unterschiede. MUF POT und EXCURVE90 verwenden für die Berechnungen Grundzustandspotentiale und vernachlässigen die Energieabhängigkeit des Elektrons.

---

### 3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

---

Bei einer EXAFS-Analyse muß bei Verwendung dieser Programme daher auch die Referenzenergie  $E_0$  („inneres Potential“) als freier Parameter angepaßt werden.

Das von FEFF verwendete muffin-tin Potential, welches relativistisch nach Dirac-Fock-Slater berechnet wird [Des75, Mat64], enthält zusätzlich einen energieabhängigen Anteil (Hedin-Lundqvist plasmon-pole Modell) sowie eine Korrektur für Elektronenlöcher [Qui62].

Koningsberger *et al.* konnten zeigen, daß die von FEFF verwendete energieabhängige Eigenenergie der Elektronen zu besseren Resultaten führt [VDOSK94]. Versionen seit FEFF6 implementieren darüber hinaus Mehrfachstreuprozesse (multiple scattering), wodurch nun auch im Nahkantenbereich (XANES) eine wesentlich bessere Übereinstimmung der simulierten mit gemessenen Daten erzielt wird [DTAB93].

Als Eingabe dient allen Programmen ein geometrisches Modell, welches der untersuchten Struktur bereits möglichst ähnlich sein sollte. So wurden in der vorliegenden Arbeit z.B. mit FEFF6 die Spektren verschiedener Metallcluster unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuprozessen berechnet. Diese theoretischen Daten dienen als Grundlage für einen Fit von gemessenen Daten einer unbekanntem Struktur. Die daraus ermittelten Fit-Parameter können wiederum in ein verfeinertes Modell der Substanz gesteckt werden, welches dann abermals theoretisch berechnet wird.

Der Fit der Amplitudenfunktionen kann dabei wahlweise im R- oder im k-Raum erfolgen, wobei bei einem Fit direkt an der radialen Verteilungsfunktion (Fit im R-Raum) der fehleranfällige Schritt des Ausschneidens und Rücktransformierens einer Schale entfällt. Daher wurde diese Methode auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen vorgezogen.

Wenn die Zahl der freien Parameter nicht zu groß gewählt wurde, sollte dieser Prozeß nach einigen Iterationen konvergieren und genaue Strukturdaten liefern. Die maximale Zahl der freien Parameter eines Fits bei gegebenem Datenbereich wird dabei durch das Nyquist Theorem beschränkt [LSS89]:

$$P_{frei} \approx \frac{2}{\pi} \Delta k \cdot \Delta R$$

wobei  $\Delta k$  der zur Fouriertransformation verwendete Bereich im k-Raum und  $\Delta R$  dem rücktransformierten Bereich in R entspricht.

---

### *3. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie*

---

Bei sorgfältiger Auswertung qualitativ guter Meßdaten bietet dieses Verfahren der EXAFS-Analyse die Möglichkeit, Informationen über die Nahordnung von Systemen zu erlangen, wie sie mit keiner anderen Methode zugänglich sind. Dennoch sollten die Ergebnisse stets kritisch mit anderen Verfahren (bei den hier untersuchten Katalysatoren z.B. mit Hilfe chemischer Experimente) auf ihre Plausibilität überprüft werden, da eine Methode allein nur selten alle Aspekte einer Strukturaufklärung hinreichend zu berücksichtigen vermag.

## 4. Experimentelles

### 4.1 Die verwendeten Spektrometer

#### IR-Spektrometer

Die in dieser Arbeit vorgestellten Infrarot (IR-) Messungen wurden im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsvorhabens an der Technischen Universität in Dresden durchgeführt.

Dabei kam ein Fourier-Transformations IR-Spektrometer vom Typ IFS 88 der Firma Bruker zum Einsatz, welches für die Messungen im mittleren Infrarot (MIR) mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (MCT) ausgestattet war. Dieser Detektor wird auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt (77K) und bietet so ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis als z.B. ein Triglycinsulfat-Detektor (TGS), der bei Raumtemperatur betrieben wird. Eine Keramikquelle diente dabei als IR-Strahlungsquelle.

Da sich zur besseren Vergleichbarkeit sämtliche Untersuchungsmethoden soweit wie möglich an den in den chemischen Reaktoren gegebenen Bedingungen orientieren sollten, wurden die Infrarotmessungen in sogenannter *diffuser Reflexion* durchgeführt (Abbildung 4.1). Hierbei wird die zu untersuchende Probe im Fokus einer IR-Strahlungsquelle positioniert und die von der

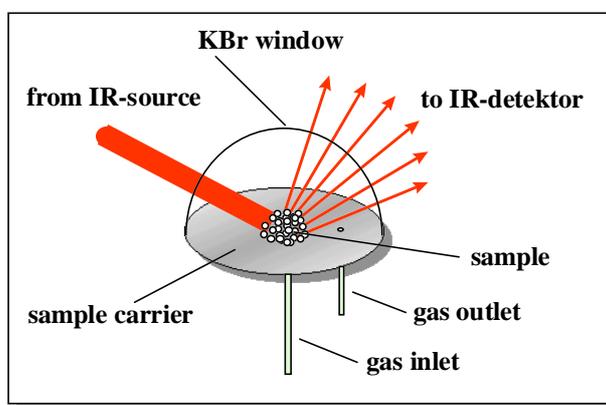


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der IR-Meßanordnung in diffuser Reflexion.

Probe reflektierte bzw. gestreute Strahlung mit einer Spiegeloptik aufgefangen und analysiert. Diese Meßanordnung erlaubt *in situ*-Messungen an pulverförmigen Katalysatorproben, wie sie auch für die Reaktoruntersuchungen eingesetzt wurden. Als Meßzelle kam eine

#### 4. Experimentelles

kommerzielle Entwicklung der Firma Harrick zum Einsatz, welche sich seit vielen Jahren auf dem Markt befindet und für verschiedene Spektrometer erhältlich ist.

Da die Halbwertsbreite der hier untersuchten Festkörper-IR-Banden weit mehr als 20 Wellenzahlen beträgt, wurden sämtliche Spektren mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Die etwa im Sekundentakt aufgenommenen Spektren wurden zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses jeweils in Gruppen aufaddiert, so daß schließlich Spektren in der gewünschten Zeitauflösung zur Auswertung zur Verfügung standen.

### Massenspektrometer

Für die Untersuchung der bei den Reaktorexperimenten auftretenden chemischen Reaktionsprodukte sowie zur Bestimmung des Umsatzes während der Reaktion wurde eine vorhandene und erprobte Thermodesorptionsapparatur (TDS) verwendet [Hat92, Pet94].

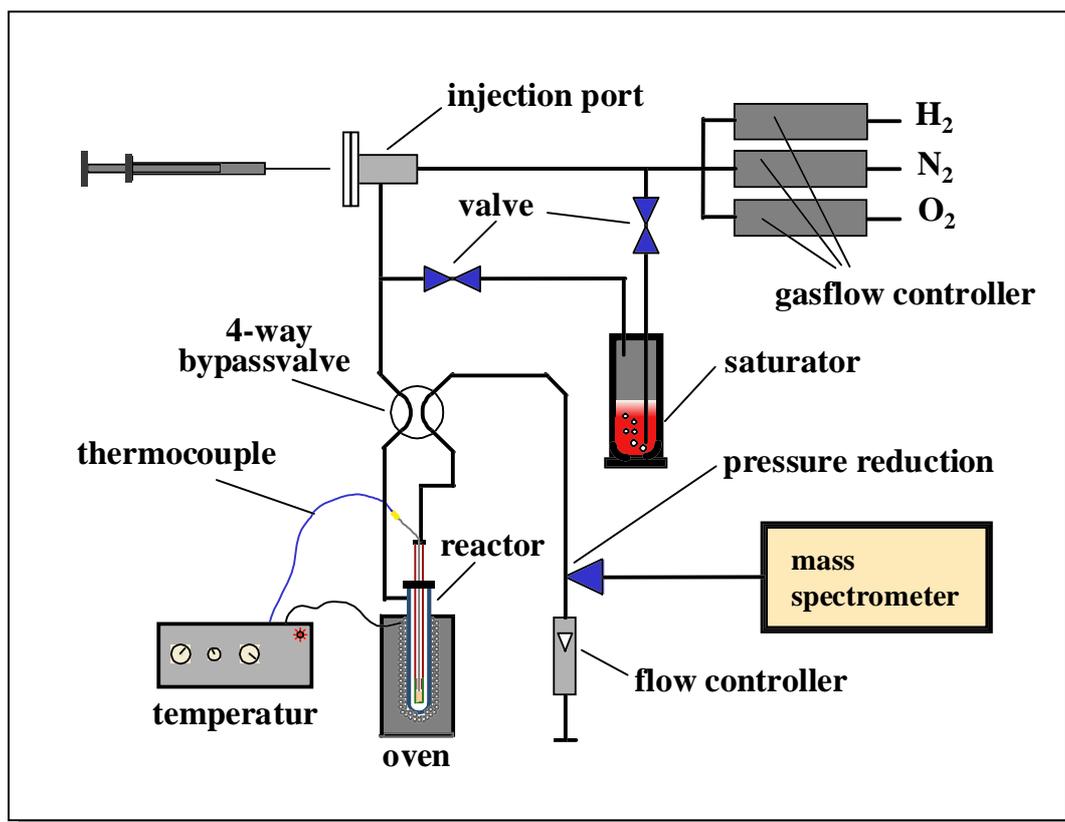


Abb. 4.2 Schematischer Aufbau der verwendeten Trägergasapparatur mit massenspektroskopischer Analyse der Reaktionsprodukte.

#### 4. Experimentelles

---

Die TDS-Apparatur war dabei mit einem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer der Firma Finnigan MAT gekoppelt, welches eine computergestützte Analyse und Quantifizierung der Reaktionsprodukte erlaubte.

Als Trägergase kamen Wasserstoff, Sauerstoff sowie Inertgase ( $N_2$ , He) zum Einsatz, welche mittels Gasflußreglern in praktisch beliebigen Verhältnissen gemischt werden konnten. Dies ermöglichte neben einer Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit die Einstellung verschiedener Partialdrücke an  $O_2$  und  $H_2$  im Trägergas der Probe.

Flüssige Substanzen wie z.B. Chlorbenzol wurden über einen Sättiger in den Gasstrom eingebracht oder direkt über einen geheizten Block mit einer Mikroliter-spritze in hoher Konzentration eingespritzt und verdampft. Um eine Kondensation in der Apparatur zu verhindern, konnte hierbei die gesamte Strecke vom Einspritzblock bis zum Reaktor geheizt werden.

Ein zusätzliches Vierwege-Ventil erlaubte ein Umgehen des Reaktors, womit Eichmessungen für die spätere Quantifizierung der Reaktionsprodukte sowie eine Bestimmung des Umsatzes möglich waren.

Der eigentliche Reaktor ist aus Edelstahl gefertigt und konnte so in einem sehr weiten Temperaturbereich von 77 K bis etwa 800 K verwendet werden (Abb. 4.3). Die pulverförmige Katalysatorprobe befindet sich dabei auf einem abnehmbaren Sieb und wird von unten von dem Trägergas durchströmt. Ein in die Probe hineinreichendes Thermoelement dient zur genauen Messung der Proben temperatur sowie zur computergesteuerten Regelung der Reaktionstemperatur.

Während einiger *in-situ* Röntgenabsorptionsmessungen, die am HASYLAB durchgeführt wurden, erfolgte ebenfalls eine massenspektroskopische Analyse der Reaktionsprodukte. Hier stand jedoch lediglich ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Leybold zur

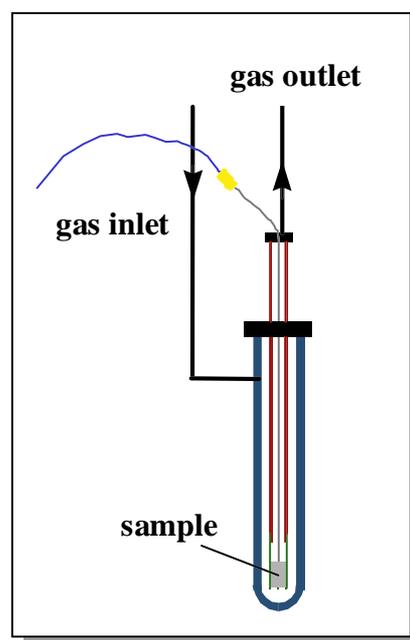


Abb. 4.3 Schematische Darstellung des Edelstahlreaktors.

#### 4. Experimentelles

---

Verfügung, welches bauartbedingt eine relativ geringe Auflösung aufwies (nominell eine atomare Masseneinheit). Zudem war der detektierbare Massenbereich bei dem verwendeten Gerät auf 100 u begrenzt, so daß hier lediglich eine Analyse der leichten Reaktionsprodukte ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  etc.) in Frage kam.

Dennoch leistete das Gerät bei zahlreichen Untersuchungen wertvolle Dienste, da eine zuverlässige Aussage über die an der Probe ablaufenden chemischen Reaktionen ohne Kontrolle der Reaktionsprodukte oft nur sehr schwer möglich ist.

## Röntgenabsorptionsspektrometer

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in *in situ*-röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen. Hierbei kamen zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren zum Einsatz. Zum einen wurden an den Doppelkristallspektrometern EXAFSII und RÖMOII des HASYLAB in Hamburg Röntgenabsorptionsspektren im Standard- sowie im sog. *Quexafs*verfahren [Fra89] aufgenommen, zum anderen wurden am energiedispersiven Röntgenabsorptionsspektrometer (DEXAFS) des HASYLAB [Hag89] sowie der ESRF in Grenoble zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die einer hohen Zeitauflösung oder Energiestabilität bedurften.

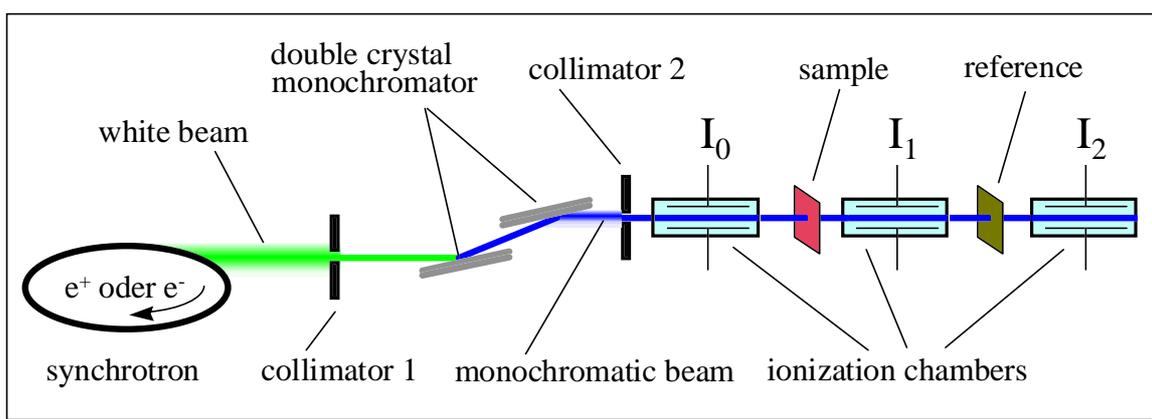


Abb. 4.4: Aufbau eines konventionellen Röntgenabsorptionsspektrometers mit Doppelkristall-Monochromator und Ionisationszählkammern.

#### 4. Experimentelles

---

Der Aufbau eines konventionellen Röntgenabsorptionsspektrometers ist vom Prinzip her an allen Synchrotroneinrichtungen gleich (Abb. 4.4). Der polychromatische, "weiße" Strahl des Synchrotronlichts fällt auf einen in der Energie variablen Monochromator (in der Regel wird aus geometrischen und Qualitätsgründen ein Doppelkristallmonochromator verwendet).

Vor und nach jeder zu vermessenden Probe wird dann die Intensität der Strahlung gemessen (z.B. mit gasgefüllten Ionisationszählkammern), so daß aus dem Logarithmus des Verhältnisses der Intensitäten die Absorption der Probe in Abhängigkeit von der Monochromatorenergie bestimmt werden kann.

An vielen Röntgenabsorptionsspektrometern wird die Abbildungsgeometrie und der energetische Fluß (Energie pro Fläche) auf der zu vermessenden Probe durch weitere, im Strahlengang befindliche Komponenten verbessert. So befinden sich z.B. im EXAFSII-Spektrometer zwischen Synchrotron und Monochromator zwei alternativ einsetzbare, leicht gekrümmte Spiegel (Nickel- bzw. Gold auf Quarz). Die Nickel- bzw. Goldschicht wirkt als energetischer Bandpaß (Ni: 2.8 - 7.5 keV, Au:  $\geq 6.5$  keV) und unterdrückt im Falle des Ni auch wirkungsvoll die höheren Harmonischen der jeweiligen Monochromatorenergie. Durch die Krümmung der Spiegel wird eine Fokussierung der Synchrotronstrahlung und damit eine Erhöhung des Strahlungsflusses auf der Probe erreicht.

Das RÖMOII-Spektrometer enthält keine Spiegel oder fokussierenden Elemente, zudem befindet sich die gesamte Strahlstrecke vom Monochromator an (in Richtung Probe) in Luft. Dies hat zwar den Nachteil, daß bei diesem Spektrometer die minimale Energie auf etwa 7.5 keV (Eisen-K-Kante) limitiert ist, da unterhalb dieser Energie die Luftabsorption stark zunimmt. Ein großer Vorteil dieser Anordnung ist jedoch die hohe Flexibilität, die sich aus den an Luft bei Normaldruck befindlichen Ionisationskammern ergibt. So können hier z.B. chemische Reaktionszellen für *in situ*-Experimente und weitere Komponenten leicht im Strahlengang installiert werden.

Beim EXAFSII-Spektrometer ist die Verwendung von *in situ*-Meßzellen aufgrund des zwischen den Ionisationskammern befindlichen Vakuums und der damit vorgegebenen Meßanordnung stark eingeschränkt.

---



#### 4. Experimentelles

---

Wie schon aus dem für Röntgenabsorptionsmessungen am DEXAFS-Spektrometer geeigneten Energiebereich zu erkennen ist, befindet sich auch hier die gesamte Strecke vom Monochromator bis zum Detektor in Luft. Dies bringt für dieses Spektrometer die gleichen Vor- und Nachteile mit sich, wie sie beim RÖMOII diskutiert wurden (s.o.).

Aufgrund des unterschiedlichen Meßprinzips gibt es jedoch zwischen den konventionellen Röntgenabsorptionsspektrometern und den energiedispersiven DEXAFS-Meßständen einige grundlegende Unterschiede.

Während bei einem normalen Röntgenabsorptionsspektrometer der Energiebereich durch Bewegen der Monochromatorkristalle mehr oder weniger schnell durchgeföhren wird, beruht das Meßverfahren des DEXAFS-Spektrometers auf einem anderen Prinzip, bei dem während der Messung kein Teil mechanisch oder piezoelektrisch bewegt werden muß.

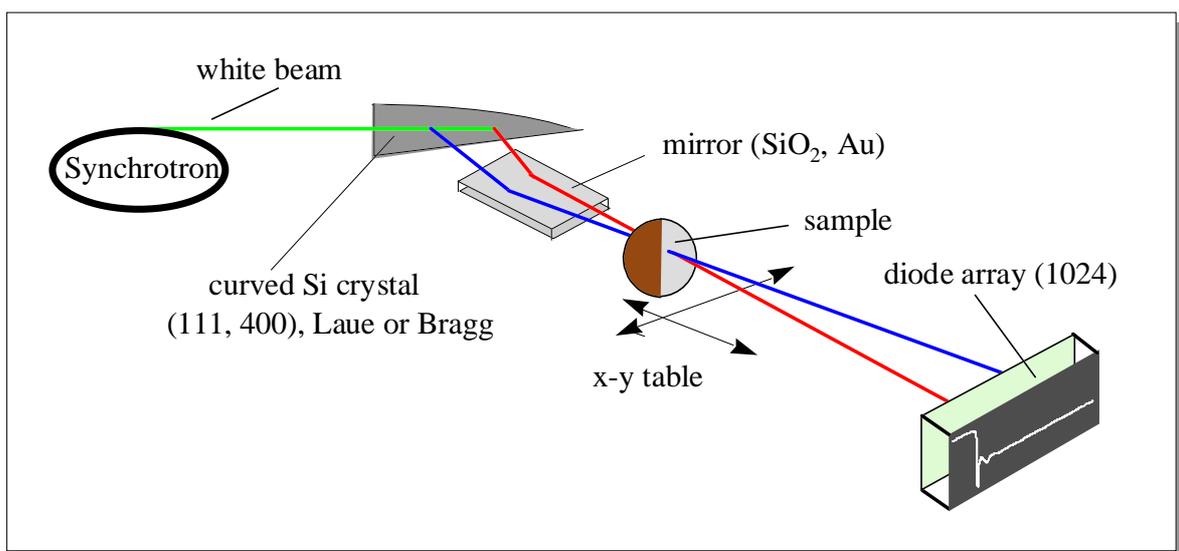


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des energiedispersiven Röntgenabsorptionsspektrometers (DEXAFS) am HASYLAB in Hamburg.

Hier wird durch den Einsatz eines gebogenen Silizium-Einkristalls eine energiedisperive Aufspaltung der "weißen" Synchrotronstrahlung an den Netzebenen des Monochromators erreicht. Der gebogene Kristall bewirkt zugleich eine Fokussierung der Röntgenstrahlung und erlaubt so das Vermessen recht kleiner Proben. Allerdings müssen sich die zu untersuchenden Proben bedingt durch geometrische Abbildungsfehler stets genau im Fokus der Röntgenoptik befinden und dürfen keine großen Inhomogenitäten aufweisen.

---

#### 4. Experimentelles

---

Hinter dem Fokus wird der divergierende Strahl schließlich von einem ortsauflösenden Detektor mit Computeranbindung aufgezeichnet. Eine schematische Darstellung der Strahlführung sowie die optischen Komponenten des DEXAFS-Spektrometers am Strahl X1.2 des HASYLAB in Hamburg ist in Abbildung 4.6 gegeben.

Bei dem hier vorgestellten DEXAFS-Spektrometer des HASYLAB kam als Detektor ein Photodiodenarray der Firma Reticon mit 1024 zu einer Zeile angeordneter Photodioden zum Einsatz. Diese Diodenarrays können problemlos die typischerweise an einem Ablenkmagneten zu erwartenden  $10^8$  bis  $10^9$  Photonen / s  $\text{mm}^2$  linear detektieren. Ein Nachteil ist jedoch die aufgrund der hohen Belastung mit energiereicher Strahlung recht begrenzte Lebensdauer dieses Detektortyps (etwa 50 h).

An der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble wurde daher ein anderer Detektortyp entwickelt und an dem dort befindlichen DEXAFS-Spektrometer (Beamline 8, ID24) bereits mehrfach erfolgreich eingesetzt [HFHRM95, RHHM97]. Bei dem entwickelten Detektor wird das Spektrum zunächst auf einem Phosphoreszenzschirm abgebildet und anschließend mittels einer CCD-Kamera in elektrische Signale umgewandelt (etwa analog zu den in der Medizin eingesetzten Bildwandlern, siehe auch Abb. 4.7).

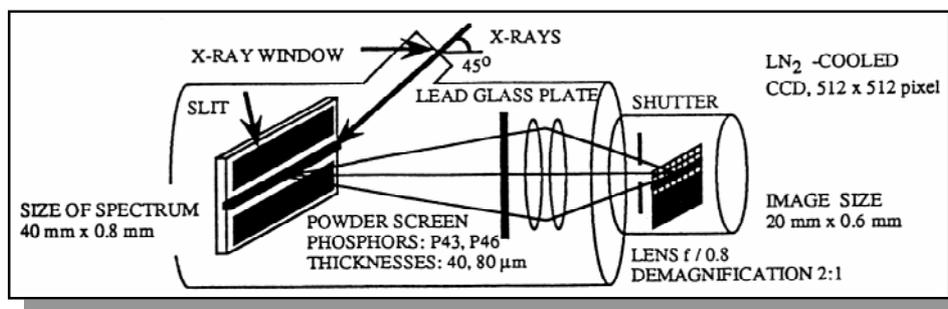


Abb. 4.7: Schematische Darstellung eines Szintillator-XAS-Detektors.

Hierbei treten lediglich an der leicht austauschbaren Phosphoreszenzschicht Strahlenschäden auf, was den Detektor auch für höhere Photonenflüsse geeignet erscheinen läßt. Dieses war u.a. für die Konstruktion des DEXAFS-Spektrometers an der ESRF ein sehr wichtiger Gesichtspunkt, da hier als Synchrotronstrahlungsquelle kein Ablenkmagnet sondern ein Undulator mit einem um etwa den Faktor 10 - 100 höheren Photonenfluß zum Einsatz kommt.

---

#### 4. Experimentelles

Am DEXAFS -Spektrometer des HASYLAB wurde als Monochromator für Photonenergien bis etwa 17 keV ein Si (111)-Kristall in Bragg-Geometrie eingesetzt (entspricht der in Abbildung 4.6 dargestellten Strahlgeometrie). Für die Messungen an der Palladium-K-Absorptionskante bei 24.35 keV zeigte der Bragg-Monochromatortyp jedoch gravierende Schwächen, da bei hohen Energien durch eine asymmetrische Verbreiterung des Kristallreflexionsprofils ein starker Auflösungsverlust zu verzeichnen ist (Abbildung 4.8).

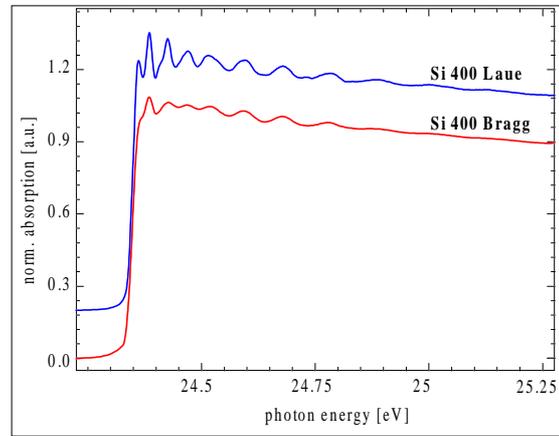


Abb. 4.8: Vergleich eines Laue- mit einem Bragg-Monochromator (bei 24keV).

Daher mußte für die Messungen an der Pd-K-Absorptionskante auf einen an der ESRF konstruierten Laue-Monochromator (Si (400)-Kristall) zurückgegriffen werden. Der in der Laue-Geometrie eingesetzte Kristall behält bei Energien von 24 keV auch während der Biegung sein rechteckiges Reflexionsprofil nahezu bei und führt damit nicht zu einem Verlust an Energieauflösung [HFHRM95].

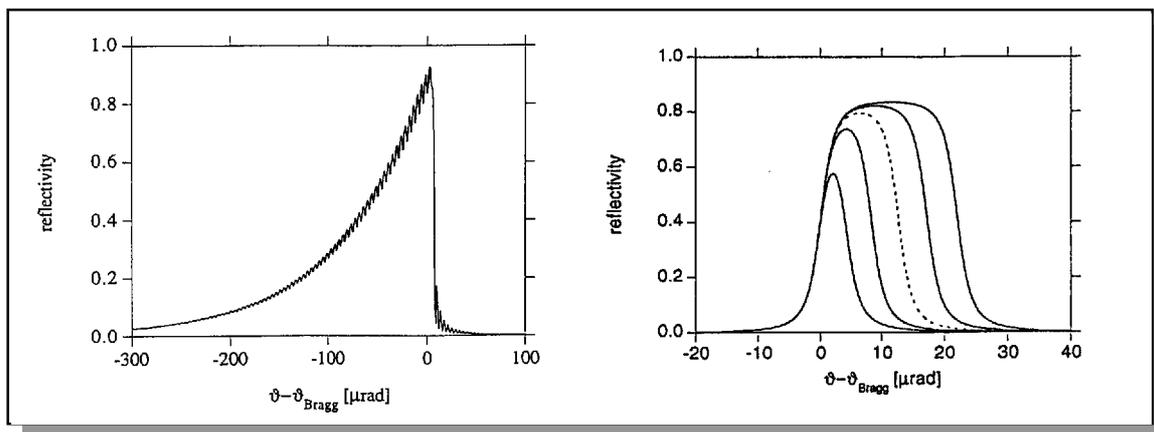


Abb. 4.9: Reflexionsprofil eines gebogenen Si (400)-Kristalls an der Pd-K-Kante in Bragg- (links) sowie in Laue-Geometrie für verschiedene Asymmetriewinkel  $\alpha$  (rechts).

Abbildung 4.9 zeigt die theoretisch berechneten Reflexionsprofile für die Bragg- und die Laueanordnung. Im Lauefall erlaubt ein asymmetrischer Schnitt des Monochromatorkristalls eine Anpassung der Energieauflösung und damit eine Optimierung der Reflektivität.

#### 4. Experimentelles

---

Neben dem Strahlungsfluß haben auch der Aufbau des Spektrometers sowie die Probe selbst einen erheblichen Einfluß auf die für ein bestimmtes Signal/Rausch-Verhältnis erreichbare zeitliche Auflösung einer Absorptionsmessung.

Während der Primärstrahlungsfluß im wesentlichen durch den Meßplatz und damit letztlich durch den Elektronen- bzw. Positronenstrom im Speicherring bestimmt wird, beträgt der für die eigentliche Messung zur Verfügung stehende Fluß meist nur einen Bruchteil, da diverse Blenden, optische Elemente und nicht zuletzt der Monochromator selbst den Strahlungsfluß reduzieren. Ferner hat auch das verwendete Meßverfahren großen Einfluß auf die Zeitauflösung.

So beträgt die durchschnittliche Meßdauer eines Röntgenabsorptionsspektrums an den konventionellen EXAFS-Meßplätzen RÖMOII und EXAFSII etwa 20 Minuten. Diese kann im sogenannten *QUEXAFS*-Modus [Fra 89], bei dem die Monochromatorkristalle nicht schrittweise, sondern kontinuierlich gedreht werden, auf einige Minuten verkürzt werden.

Das DEXAFS-Spektrometer des HASYLAB erlaubt eine zeitliche Auflösung von 10ms, entsprechend 100 Spektren pro Sekunde. An der Beamline 8 der ESRF kann sogar mit einigen Mikrosekunden Auflösung gemessen werden. Berücksichtigt man lediglich den energetischen Fluß in einem bestimmten Energiebereich, so hat das DEXAFS Meßverfahren den Vorteil, daß der gesamte zu vermessende Energiebereich mit dem ortsauflösenden Detektor gleichzeitig ausgewertet werden kann.

Kleine Aberrationen des Strahls hinter dem gebogenen Kristall machen dieses Meßverfahren jedoch recht empfindlich auf Probeninhomogenitäten. Da für alle in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen eine Zeitauflösung von etwa 20 Sekunden vollkommen ausreichend war, wurde jedoch über entsprechend viele Spektren integriert, was in einer dem Standard-EXAFS-Verfahren äquivalenten Qualität der Spektren resultierte.

Im Gegensatz zu den IR-Messungen in diffuser Reflexion konnten bei sämtlichen Röntgenabsorptionsuntersuchungen lediglich Proben von sehr hoher Homogenität verwendet werden, da eine leichte Veränderung der Probenposition (z.B. bedingt durch Strahllage-schwankungen) bei keinem hier vorgestellten Verfahren ausgeschlossen werden konnte.

---

#### 4. Experimentelles

Eine optimale Probenhomogenität läßt sich durch intensives Vermischen im Mörser und anschließendes Verpressen der hier untersuchten pulverförmigen Katalysatorproben erreichen. Speziell für die Röntgenabsorptionsuntersuchungen am RÖMOII sowie den DEXAFS-Meßständen am HASYLAB und der ESRF wurde eine *in situ*-Meßzelle entwickelt, die Untersuchungen der Probe unter chemischen Reaktionsbedingungen ermöglicht.

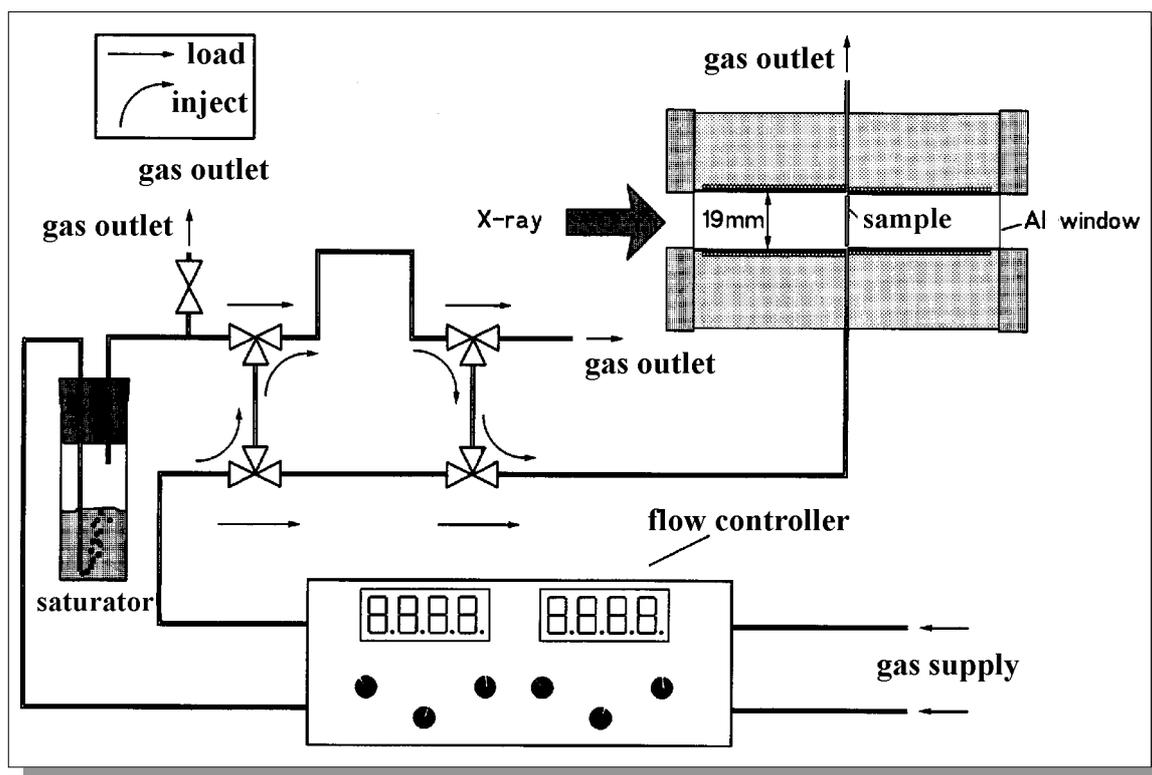


Abb. 4.10: Schematische Darstellung der für die Röntgenabsorptionsspektroskopie entwickelten *in situ* Meßzelle mit Probendosierung und Gasflußreglern.

Die zu untersuchende Probe wird als selbsttragende Scheibe von 19 mm Durchmesser in die Zelle eingebracht und im Falle der DEXAFS-Untersuchungen genau im Fokus des Röntgenstrahls positioniert. Der Probenraum ist nach außen hin durch Aluminium- bzw. Berylliumfenster gasdicht verschließbar und kann durch eine integrierte Heizwicklung bis auf etwa 800 K geheizt werden. Durch kleine Öffnungen im Probenhalter läßt sich ein Gasfluß über der Probe einstellen. Auf diese Weise können verschiedene Gase bzw. verdampfte Flüssigkeiten in die Reaktionskammer eindosiert werden.

## 4.2 Präparation der Zeolithproben

Ausgangssubstanz für alle in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen bildete ein bereits mehrfach charakterisierter Faujasit vom Typ NaY, der von der Firma Akzo freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Die chemische Zusammensetzung wurde nach HCl-Aufschluß mittels Gravimetrie ( $\text{SiO}_2$ ), Atomabsorptionsspektrometrie (Na) und komplexometrischer Titration (Al) bestimmt [Bec93]. Der Wassergehalt wurde ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Aus den ermittelten Daten kann die Formel für die Elementarzelle wie folgt angegeben werden:



Dabei beträgt die molare Masse 16900 g/mol und das Si / Al-Verhältnis 2.5.

Für die sogenannten protonierten Proben, bei denen das Natrium des Zeolithen gegen Protonen ( $\text{H}^+$ ) ausgetauscht werden sollte, erfolgte eine wiederholte Behandlung des NaY mit dreifach molarem Überschuß an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in wäßriger Lösung bei 350 K über Nacht. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß bei diesem Verfahren nach der dritten Wiederholung ein praktisch vollständiger Austausch der Natrium- gegen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen vollzogen ist (Nachweis mit AAS, Natriumgehalt < 1%).

Die untersuchten konventionell ausgetauschten Platin- und Palladium-Y-Zeolithproben wurden aus dem NaY (nicht protonierte Proben) bzw. aus dem  $\text{NH}_4\text{Y}$  (protonierte Proben) durch Austausch mit dem jeweiligen Metall-Tetramminkomplex hergestellt.

Die edlen Übergangsmetalle Platin und Palladium werden dabei stets vollständig in den Zeolithen eingetauscht, so daß durch exakte Einwaage der Ausgangssubstanzen der gewünschte Austauschgrad recht genau eingestellt werden kann. Auch in diesem Fall erfolgte der Austausch bei 350 K aus praktischen Gründen über Nacht.

Nach sämtlichen Austauschprozeduren wurde der resultierende Zeolith bis zur Nitratfreiheit mit *aqua bidest.* gewaschen (Test mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / Diphenylamin-Reagenz), wobei sich zwischen den Waschvorgängen ein Abzentrifugieren der Waschlösung von der zu waschenden Probe als praktikabel und zeitsparend erwiesen hat.

#### *4. Experimentelles*

---

Für die Reaktor- und IR-Untersuchungen wurden aus dem Zeolithpulver mit Kristallitgrößen von etwa 1  $\mu\text{m}$  Körner von 0.3 - 0.5 mm hergestellt. Dazu wurde das Pulver zunächst bei 200 bar zu etwa 1 mm dicken Scheiben von 19 mm Durchmesser gepreßt und anschließend durch ein 0.5 mm weites Stahlsieb gedrückt. Mit einem darunter befindlichen 0.3 mm Sieb wurde dann die gewünschte Siebfraction aufgefangen. Das durch dieses Sieb hindurchgefallene Zeolithpulver wurde verworfen und der Entsorgung zugeführt.

Die Verwendung von gekörnten Katalysatorproben war insbesondere aufgrund der Strömungseigenschaften im Reaktor sowie der IR-Meßzelle notwendig. Das normalerweise staubartige Zeolithpulver weist in einer Schüttung eine derartige Dichte auf, daß durch diese bei praktikablen Drücken nahezu kein Gasfluß mehr zustandekommt.

Für die Röntgenabsorptionsuntersuchungen kam wegen der hohen Anforderung an die Probenhomogenität der Einsatz von Siebfractionen nicht in Frage. Diese Messungen mußten vielmehr an selbsttragenden scheibenförmigen Proben durchgeführt werden, welche ebenfalls durch Verpressen des Katalysatorpulvers bei 200 bar hergestellt wurden. Der Durchmesser dieser Proben orientierte sich an der jeweils verwendeten Probenzelle; bei der in Abbildung 4.10 dargestellten Meßzelle waren dies 19 mm.

Die Probendicke wurde hingegen weitgehend auf den Absorptionsquerschnitt der Probe abgestimmt, angestrebt wurde stets ein Unterschied in der Absorption vor und nach der Röntgenabsorptionskante von etwa einer Größenordnung (entspricht einem Kantenhub von 1). Praktisch war diese Forderung allerdings nicht in allen Fällen umzusetzen, da sich Proben mit mehr als 1 mm Dicke bei Anwendung des beschriebenen Preßverfahrens nicht reproduzierbar herstellen lassen und ihrerseits Inhomogenitäten aufweisen.

Bei den Röntgenabsorptionsmessungen mußte so insbesondere bei den Palladiumproben mit geringem Metallgehalt ein Kompromiß bezüglich der Probendicke und damit des Kantenhubes eingegangen werden. Durch leicht verlängerte Meßzeiten (Standard-EXAFS-Messungen) bzw. längere Integrationszeiten (DEXAFS-Messungen) konnte das aus der geringeren Probenabsorption resultierende schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis jedoch leicht wieder ausgeglichen werden.

## 5. Ergebnisse

### 5.1 Bildung von Metallclustern als aktive Zentren in PdY, HPdY, PtY und HPtY

#### Überblick

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, besteht das Grundgerüst des Y-Zeolithen im wesentlichen aus Silizium (Si), Aluminium (Al) und Sauerstoff (O). Si und Al bilden die sog. T-Atome, welche über jeweils 4 Sauerstoffbrücken miteinander vernetzt sind. Während beim Silizium die Valenzelektronen-Lücken durch die Elektronen der jeweils vier benachbarten Sauerstoffatome ausgeglichen werden, ergibt sich bei Aluminiumatomen auf T-Positionen ein Elektronenüberschuß, der durch am Gerüst angelagerte Kationen kompensiert werden muß. Die meisten Zeolithe werden in ihrer sog. Natrium-Form hergestellt, wobei, wie der Name schon sagt, Natrium die Aufgabe dieser Kationen übernimmt.

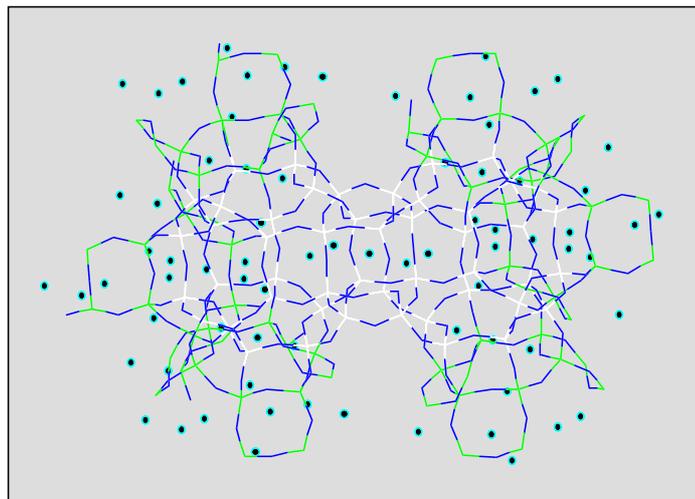


Abb. 5.1: Bravaiszelle des Y-Zeolithen mit T-Atomen (weiß grau), Sauerstoff-Atomen (schwarz), sowie möglichen Kationen (schwarze Punkte).

Eine ganze Reihe von Arbeiten hat sich in der Vergangenheit der Frage der Positionen dieser Kationen in den Hohlräumen des Zeolithen angenommen. Bemühungen, Zeolithkristalle in für klassische Röntgen- oder Neutronen-Einkristalluntersuchungen geeigneter Größe zu züchten, haben sich als außerordentlich schwierig erwiesen. Erst mit dem Aufkommen der Synchrotron-Strahlungsquellen konnten die Strukturdaten vieler

---

## 5. Ergebnisse

---

Zeolithstrukturen ermittelt, und damit auch die zugehörigen Kationenpositionen bestimmt werden [Cox91]. Die meisten Strukturdaten wurden dabei aus hochauflösenden Pulver- oder Einkristalldiffraktogrammen unter Zuhilfenahme der sog. Rietveldverfeinerung gewonnen [Rie69]. Hierbei wird ein (hinreichend genaues) Modell zugrundegelegt, das neben den Strukturparametern der zu untersuchenden Substanz auch die Gerätefunktion des zur Messung verwendeten Diffraktometers enthält. Dieses Modell wird an die experimentellen Daten angefitet und solange iterativ verfeinert, bis die gewünschte Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erreicht ist.

Neben den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden zur Positionsbestimmung der Kationen im Y-Zeolithen eine Reihe weiterer Verfahren entwickelt bzw. angewendet. Festkörper-NMR (Nuclear Magnetic Resonance)-Untersuchungen haben insbesondere seit der Entwicklung der sog. MAS- (Magic Angle Spinning) bzw. DOR- (Double Oriented Rotation) NMR Methoden, viele wertvolle Ergebnisse geliefert [HEKW93]. Beide Methoden beruhen auf einem physikalischen Trick, bei welchem die Festkörperproben während der Messung sehr schnell (10.000 Hz und mehr) um definierte Achsen gedreht werden, was eine erhebliche Auflösungsverbesserung der resultierenden Spektren bewirkt.

Aus Untersuchungen im fernen Infrarot (FIR) können direkte Informationen über die Schwingungsmoden und -frequenzen der Kationen gegen das Zeolithgerüst gewonnen, und so auf das elektrische Potential in ihrem Umfeld geschlossen werden [Pif92, Ese97].

Eine weitere, indirekte Methode zur Charakterisierung von Kationen in Zeolithen stellt die Infrarotspektroskopie im mittleren Infrarot (MIR) an Sondenmolekülen dar. Dabei wird die Frequenzverschiebung einer charakteristischen Schwingung eines Sondenmoleküls gemessen, die dieses nach Adsorption an einem Kation des Zeolithen erfährt. Diese Methode konnte besonders erfolgreich zur Bestimmung der Säurestärke an den H-Formen der Zeolithe angewendet werden, bei denen Protonen die Rolle der Kationen übernehmen [PSWJ94]. Da größere Sondenmoleküle nicht alle im Zeolithen befindliche Kationenpositionen erreichen können, kann durch geeignete Wahl der Sondenmoleküle eine selektive Messung bestimmter Kationenpositionen gezielt vorgenommen werden.

---

## 5. Ergebnisse

---

Als Sondenmoleküle wurden dabei in der Vergangenheit eine ganze Reihe verschiedener Verbindungen erfolgreich eingesetzt; u.a. Acetonitril, Ammoniak, Kohlenmonoxid, Pyridin, Stickoxide und Wasser.

Die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie (TPD) liefert ebenfalls indirekten Aufschluß über die chemische Umgebung verschiedener Kationenplätze. Dabei wird wiederum ein Sondenmolekül an den zu untersuchenden Kationen bei geringer Temperatur (in der Regel Raumtemperatur oder darunter) adsorbiert und durch sukzessive Temperaturerhöhung wieder desorbiert. Sowohl Adsorption als auch Desorption können dabei in einer Vakuum- oder Trägergasapparatur vorgenommen und untersucht werden. Als Detektionsmethode der adsorbierten Moleküle kommt dabei wiederum die MIR-Spektroskopie in Betracht [Bro 96, NK 94], wohingegen sich für die Detektion der in der Gasphase befindlichen, von den Kationen desorbierten Moleküle, eine zeitaufgelöste massenspektroskopische Untersuchung anbietet. Diese ist um so mehr prädestiniert, wenn neben einer einfachen Desorption auch Reaktionen an den Kationen im Zeolithen auftreten, deren Reaktionsprodukte dann durch die massenspektroskopische Trennung einzeln analysiert werden können.

In diesem Kapitel sollen Ergebnisse an palladium- und platinausgetauschten Zeolithen vorgestellt werden, die mit Hilfe von zwei weiteren Methoden, der zeitaufgelösten EXAFS- sowie DEXAFS-Spektroskopie gewonnen wurden. Die EXAFS- bzw. DEXAFS-Spektroskopie wurde im Detail bereits im Kapitel 3 dargestellt und ermöglicht die element-spezifische Untersuchung der Nahordnung der Palladium- bzw. Platinkationen bis zu einem Abstand von etwa 8 Å. Darüberhinaus kann mit dieser Methode auch die Ausbildung der für die späteren katalytischen Untersuchungen wichtigen aktiven Spezies innerhalb der Hohlräume des Zeolithen verfolgt und deren Beschaffenheit näher charakterisiert werden.

## Experimentelles

Für diese Untersuchung wurden im Hinblick auf die in Kapitel 5.2 dargestellte Erforschung realer katalytischer Systeme je zwei palladium- sowie platinausgetauschte Zeolithproben vom Typ Y mit einem Austauschgrad von 12% ausgewählt. Dies ergibt einen Edelmetallgehalt von 2.2 Gew.-% für die Palladium-, sowie 4.0 Gew.-% für die Platinproben und stellt einen guten Kompromiß dar zwischen der aus Kostengründen nach geringem Edelmetallgehalt strebenden praktischen Anwendung in der Katalyse, sowie der meßtechnisch bedingten Forderung eines möglichst hohen Metallgehaltes zur Erzielung qualitativ hochwertiger und aussagefähiger Meßdaten.

Das Palladium bzw. Platin wurde als Tetraminkomplex in zweiwertiger Form aus wäßriger Lösung gegen das im Zeolithen befindliche Kation eingetauscht. Bei jeweils einer der Proben wurden dabei zuvor die Natriumkationen des Y-Zeolithen durch Ammoniumkationen ( $\text{NH}_4^+$ ) ersetzt, die dann im Zuge der durchgeführten Aktivierung des metallhaltigen Zeolithen unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung zu Protonen ( $\text{H}^+$ ) reagieren sollten.

Chemisch gesehen stellt die protonhaltige Probe eine sehr starke Säure dar, die ihrerseits in vielen katalytischen Verfahren eine entscheidende Rolle spielt. So konnte auch bei den im folgenden Kapitel beschriebenen Untersuchungen zur oxidativen Spaltung der C-Cl-Bindung an den hier untersuchten Proben ein eindeutiger Einfluß der Protonen auf die Aktivität und Standzeit nachgewiesen werden.

Die hier vorgestellten Messungen wurden an den Beamlines X1 (RÖMOII-Spektrometer) und X2 (DEXAFS Spektrometer) des Hamburger Synchrotron-Strahlungslabors (HASYLAB), sowie an der Beamline BL18 (DEXAFS-Spektrometer, ID24) der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble durchgeführt.

Die Auswertung der gemessenen Daten wurde mit dem Softwarepaket WinXAS97 [Res98] vorgenommen, welches speziell zur Auswertung von zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsmessungen entwickelt wurde.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurde eine Reihe von *ab initio*-Berechnungen zur Simulation der EXAFS von Palladium- und Platinatomen auf Kationenpositionen, sowie von Palladium- bzw. Platinclustern im Zeolithen durchgeführt. Als Grundlage für die Simulation diente das Programm FEFF7 [RZA92], dessen Ausgabedaten in der Regel mit WINXAS97 weiterverarbeitet wurden. Die *ab initio*-Berechnungen lieferten für die hier vorgestellten Ergebnisse unverzichtbare Informationen, da für viele der untersuchten katalytisch aktiven Spezies keine geeigneten Modellsubstanzen als Referenz zur Verfügung standen. Insbesondere gilt dies für die nur wenige Atome umfassenden kleinen Metallcluster, die lediglich in spezieller Matrix wie etwa dem Zeolithen stabil existieren und untersucht werden können. Dabei treten gerade an Metallclustern, die von ihrer Teilchenzahl her zwischen einzelnen Atomen und Bulk-Metall liegen, außerordentlich interessante Phänomene auf, wobei für diese Metallcluster weder die für das Bulk-Metall gültige klassische Formulierung noch die quantenmechanische Formulierung für einzelne Atome eine zuverlässige Berechnung der physikalisch-chemischen Eigenschaften erlaubt. Man ist daher bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität derartiger Spezies weitestgehend auf experimentelle Daten angewiesen.

### **Der Pd<sup>2+</sup>/Pt<sup>2+</sup>-Tetramminkomplex im Y-Zeolithen**

Nach dem Austausch der Na<sup>+</sup>- bzw. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- Ionen gegen die Edelmetallkationen liegen diese als Tetramminkomplex in zweiwertiger Form im Zeolithen vor. Dabei verhindert die Größe des gesamten Metallkomplexes die Besetzung der in den Sodalithkäfigen des Y-Zeolithen befindlichen Kationenpositionen SI', da diese, obwohl in einem 6.6 Å großen Hohlraum gelegen, nur durch eine lediglich 2.2 Å messende Öffnung zu erreichen sind. Dies bedeutet, daß sich sämtliche eingetauschte Edelmetallkationen in den 11.6 Å großen α-Käfigen des Y-Zeolithen befinden müssen. Die Koordination des Platins bzw. Palladiums nach Eintausch der jeweiligen Tetramminkomplexe aus wäßriger Lösung in den Zeolithen ist in Abbildung 5.2 bzw. 5.3 dargestellt. Zu beachten ist, daß keine Phasenkorrektur der Daten vorgenommen wurde, daher ist der scheinbare, aus der radialen Verteilungsfunktion direkt abzulesende Abstand um ca. 0.5 Å kleiner als der tatsächliche.

---

## 5. Ergebnisse

Erst durch Fit mit den Daten einer Referenzsubstanz, von welcher die Koordinations- und Abstandsinformationen bekannt sind, kann der tatsächliche Abstand sehr genau bestimmt werden (methodenbedingter Fehler ca. 0.01 Å).

Die Bestimmung der Koordinationszahl einer Schale durch Fit mit den Daten einer Referenzsubstanz ist hingegen mit einem Fehler von etwa 15% des Absolutwertes behaftet.

Die für das Platin- bzw. Palladiumtetrammin nach Eintausch in den Zeolithen durch Fit mit simulierten FEFF-Daten ermittelten Werte für den Abstand Metall-Stickstoff, sowie die Koordinationszahl der ersten (Stickstoff-) Schale um das Metall stimmen jedoch sehr gut mit den Werten des freien Platin- bzw. Palladiumtetrammins überein. Es kann daher mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß nach Eintausch des Metall-Tetramminkomplexes dieser unverseht in den großen Hohlräumen des Y-Zeolithen vorliegt.

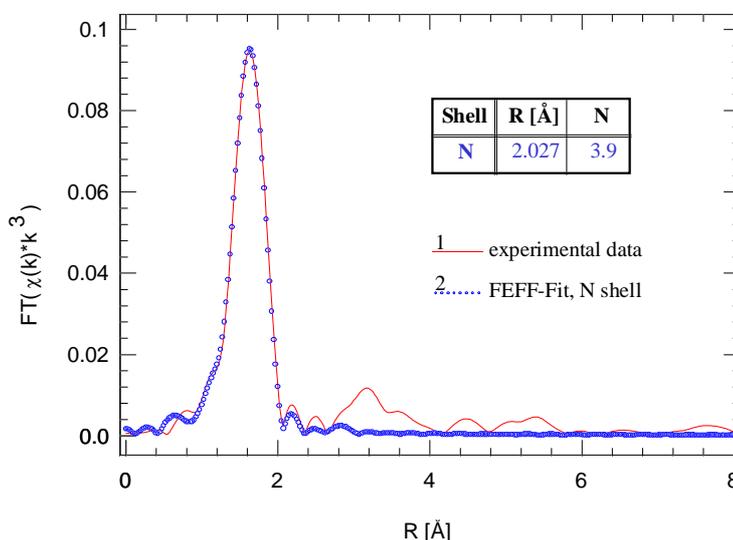


Abb.5.2: Radiale Verteilungsfunktion des eingetauschten Platintetramminkomplexes sowie Fit mit einer simulierten Stickstoffschale.

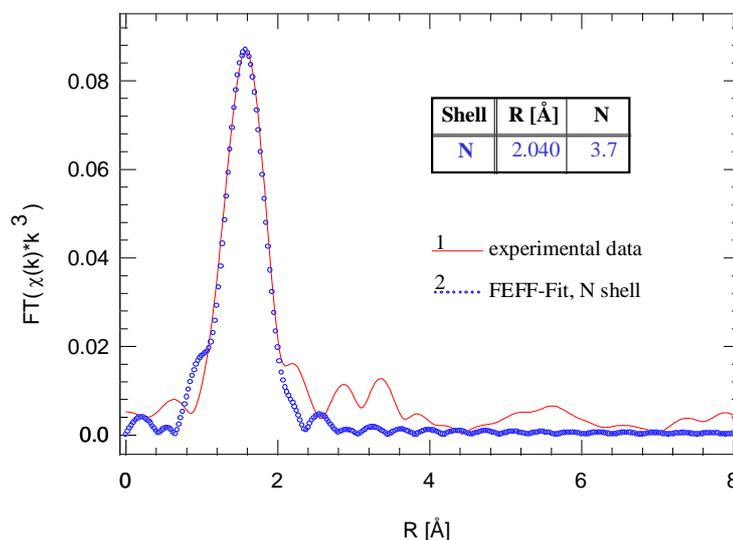


Abb.5.3: Radiale Verteilungsfunktion des eingetauschten Palladiumtetramminkomplexes sowie Fit mit einer simulierten Stickstoffschale.

## Aktivierung des Pd<sup>2+</sup>/Pt<sup>2+</sup>-Y

Um nun die als Metallkomplex in den  $\alpha$ -Käfigen des Y-Zeolithen vorliegenden Platin- bzw. Palladiumionen in katalytisch aktive Spezies zu überführen, muß eine Aktivierung der Proben vorgenommen werden. Dies geschieht durch Erhitzen der Proben auf etwa 673 K (400°C), wobei sich die im Zeolith befindlichen Metall-Ammin-Komplexe stufenweise zersetzen. Im Falle der Zeolithproben, bei denen die ursprünglichen Natriumkationen gegen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- Ionen ausgetauscht wurden (protonierte Proben), tritt hierbei zusätzlich eine Reaktion des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zu NH<sub>3</sub> und Protonen (H<sup>+</sup>) auf. Die Wahl der für die Aktivierung geeigneten Reaktionsbedingungen (Aufheizrate, Atmosphäre) ist dabei keinesfalls unkritisch. Wird die Aktivierung der Zeolithproben beispielsweise in Heliumatmosphäre oder Vakuum durchgeführt, so tritt neben der beschriebenen Zersetzung des Metall-Ammin-Komplexes eine weitere Reaktion auf, in deren Verlauf die Platin- bzw. Palladiumkationen zum Metall reduziert werden und anschließend Cluster bilden; näheres dazu auf Seite 55ff.

Ein Vergleich der radialen Verteilungsfunktionen der Metallpartikel vor und nach Aktivierung in unterschiedlicher Reaktionsatmosphäre ist repräsentativ anhand des Platins in Abbildung 5.4 dargestellt. Dabei ändert sich die ursprüngliche Koordination des Platins während der Aktivierung im Fall von oxidativer Reaktionsatmosphäre (O<sub>2</sub>) von Stickstoff im Tetramminkomplex hin zum Sauerstoff

des Zeolithen. In diesem Fall ist also davon auszugehen, daß die Metallionen tatsächlich die Stellung von Zeolithkationen einnehmen.

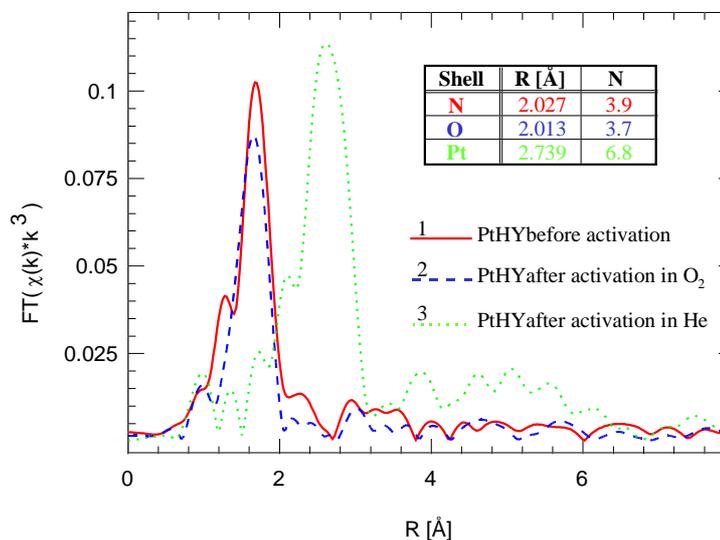
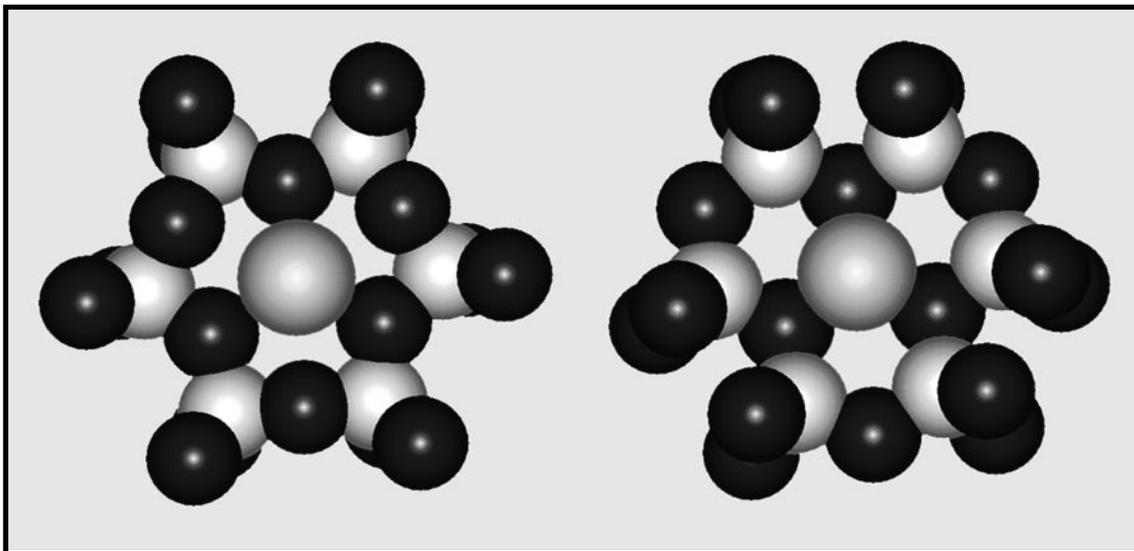


Abb.5.4: Radiale Verteilungsfunktion des eingetauschten Platintetramminkomplexes (1), sowie die der resultierenden Platinspezies nach Aktivierung der Probe in Sauerstoff- (2) und Heliumatmosphäre (3).

## 5. Ergebnisse

---

Hierbei steht die sich ergebende Sauerstoffkoordination gut mit der zu erwartenden Koordination zu 3 Sauerstoffatomen auf den SII-, bzw. 4 Sauerstoffen auf den SIII-Kationplätzen des Y-Zeolithen in Einklang.



*Abb.5.5: Geometrie eines Platinkations auf SII-Position vor dem Sechsringfenster zwischen großem Hohlraum und Sodalithkäfig im Y-Zeolith (links) sowie mögliche Geometrie nach Optimierung auf korrekten Platin-Sauerstoffabstand nahe der SII-Position (rechts).*

Die Geometrie des klassischen SII-Kationplatzes ist in Abbildung 5.5 auf der linken Seite schematisch dargestellt. Der ermittelte Abstand des Platins zum Sauerstoff weicht dabei allerdings erheblich von den zu erwartenden Kation-Sauerstoff-Abständen für die klassischen SII- bzw. SIII-Kationplätze im Y-Zeolithen ab. In praktisch allen EXAFS-Arbeiten liegen die Metall-Sauerstoff-Abstände stets erheblich unter den theoretischen Abstandswerten, die sich für die klassischen Kationpositionen ergeben [GCT91].

Dies läßt die Röntgenstrukturuntersuchungen, mit denen die Positionen ursprünglich ermittelt wurden, für nichtperiodisch besetzte Plätze, wie sie praktisch in jedem Zeolithen vorkommen, recht ungeeignet erscheinen. Darüber hinaus können bei Röntgenstrukturuntersuchungen ungeordnete Phasen in der untersuchten Probe zu Fehlern bei der späteren Strukturanalyse führen. Auffällig ist, daß alle klassischen Kationpositionen des Faujasiten (zu denen der Y-Zeolith gehört) auf hochsymmetrischen Kristallachsen liegen.

---

## 5. Ergebnisse

---

Bei statistischer Verteilung der Kationen um eine dieser Kristallachsen herum wird eine zur Strukturanpassung durchgeführte Rietveldverfeinerung ohne geeignetes Modell jedoch sämtliche Kationen auf diese Achse zurückprojizieren, wodurch die klassischen Kationenpositionen eher als gemittelte mögliche Aufenthaltsorte denn als definitive Plätze zu betrachten sind.

Die Röntgenabsorptionsmethoden sind im Gegensatz hierzu gerade für die Untersuchung der Nahordnung eines gewählten Absorberatoms besonders geeignet, da diese einen Blick sozusagen aus der Sicht des Absorberatoms erlauben. Die in dieser und auch vielen anderen EXAFS-Arbeiten ermittelten Abstände der Kationen zu den Zeolithsauerstoffen dürften daher weitestgehend den real anzutreffenden Abständen entsprechen [TTS88].

Um die mittels EXAFS bestimmten Metall-Sauerstoff-Abstände in der Struktur des Y-Zeolithen verwirklichen zu können, ist von einer mehr oder weniger starken lokalen Verzerrung der Zeolithgeometrie um das Kation herum auszugehen. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.5 auf der rechten Seite gegeben, wo die dargestellte Struktur für den Platin-Sauerstoff-Abstand exakt dem mittels EXAFS bestimmten Wert von 2.013 Å erlaubt.

Wie schon angedeutet, führt eine Aktivierung der im Zeolithen befindlichen Metall-Ammin-Komplexe in einer Inertgasatmosphäre wie z.B. Helium oder im Vakuum zu Metallclustern. Der Stickstoff des bei der Aktivierung freiwerdenden  $\text{NH}_3$  fungiert hierbei als Reduktionsmittel und wird zu  $\text{N}_2$  oxidiert. Die verbleibenden Protonen sorgen dabei an Stelle der Metallkationen für einen Ladungsausgleich im Zeolithen. Chemisch läßt sich die gesamte Reaktion folgendermaßen beschreiben:



Diese Reaktionsgleichung zeigt, daß an einer vollständigen Reduktion der Edelmetallkationen lediglich 17% des bei der Aktivierung freiwerdenden  $\text{NH}_3$  beteiligt sind. Dieses ist insbesondere für die protonierten Zeolithproben von Relevanz, da hier aus dem zuvor eingetauschten  $\text{NH}_4^+$  ein Vielfaches an  $\text{NH}_3$  zusätzlich freigesetzt wird.

## 5. Ergebnisse

---

Aus Abbildung 5.4 ist weiter ersichtlich, daß nach erfolgter Aktivierung in Helium lediglich eine Metall-Sauerstoff-Koordination von 0.4 zu verzeichnen ist. Gleichzeitig tritt eine Koordination zu weiteren Metallatomen in Erscheinung, welche die Bildung von Clustern belegt.

Der in diesem Beispiel zu 2.74 Å bestimmte Pt-Pt-Abstand ist rund 1% kleiner als beim freien Bulk-Platin, was auf spezielle Struktureffekte der resultierenden kleinen Metallcluster zurückzuführen ist. Deren Größe kann anhand theoretischer Überlegungen und Simulationsrechnungen aus der Koordinationszahl der ersten Platinschale zu etwa 12 Å ermittelt werden (siehe auch Abbildung 5.17), dies entspricht etwa 40 Platinatomen und füllt den großen Hohlraum des Y-Zeolithen nahezu vollständig aus. Eine Abschätzung des Anteils an derart besetzten  $\alpha$ -Käfigen im Y-Zeolithen aus der Summe der Kationen pro Elementarzelle sowie des Austauschgrades an Edelmetallkationen (12%) ergibt, daß bei 40 Atomen noch nicht einmal jeder 10.  $\alpha$ -Käfig einen Metallcluster enthält. Zur Kontrolle durchgeführte Röntgendiffraktionsexperimente an derart behandelten Proben zeigen keinen nennenswerten Reflex an der für Bulk-Platin typischen Position im  $2\Theta$ -Diagramm ( $\approx 40^\circ$ ), was das Auftreten größerer Platincluster (etwa an der Oberfläche der Zeolithkristalle) bei dieser Behandlungsmethode ausschließt.

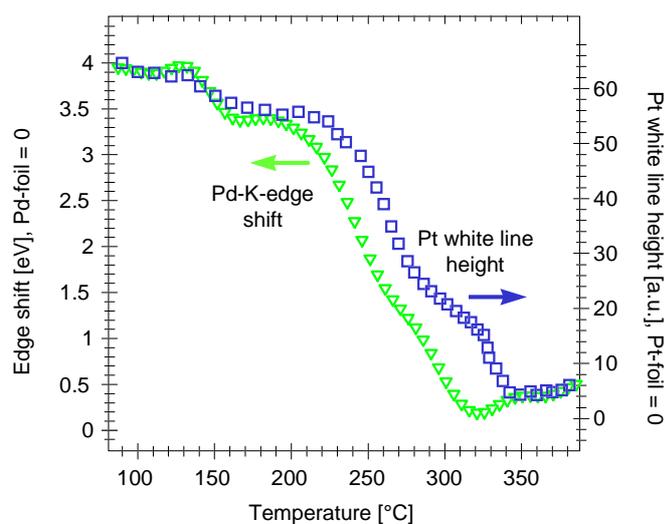


Abb.5.6: Kantenverschiebung, bzw. Abnahme der weißen Linie im Falle des Platins bei Aktivierung der Proben in Heliumatmosphäre.

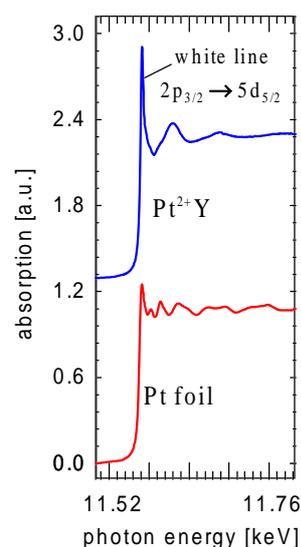
Die Reduktion des Platins bzw. Palladiums bei Aktivierung in Heliumatmosphäre ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Hierbei wurde im Falle des Palladiums die während der Reaktion auftretende Kantenverschiebung der Palladium-K-Röntgenabsorptionskante mittels zeit aufgelöster DEXAFS-Untersuchungen verfolgt.

## 5. Ergebnisse

---

Die korrespondierenden DEXAFS-Messungen der Platinprobe wurden an der  $L_{III}$ -Kante des Platins vorgenommen, da die Pt-K-Absorptionskante wegen ihrer energetisch sehr hohen Lage (78.395 keV) weder meßtechnisch zugänglich ist noch eine EXAFS Untersuchung erlaubt.

Die Lage der Pt-  $L_{III}$ -Kante ist jedoch im Gegensatz zur Lage der Pd-K-Kante gegenüber einer Änderung des Redoxzustandes des untersuchten Absorberatoms unempfindlich. Daher wurde bei dieser Messung die Intensität der sog. weißen Linie des Platins als Maß für die fortschreitende Reduktion gewählt. Die weiße Linie des Platins an der Platin- $L_{III}$ -Kante (siehe nebenstehende Abbildung) resultiert im wesentlichen aus dem gebundenen Übergang vom  $2p_{3/2}$ - in das  $5d_{5/2}$ -Orbital. Dieses weist im Falle des positiv geladenen Platinions Elektronenlücken auf, was eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit und damit Intensität dieser Linie zur Folge hat. Aus Abbildung 5.6 ist weiter



ersichtlich, daß die aus der Zersetzung der Metall-Ammin-Komplexe resultierende Reduktion des Metalls in mehreren Stufen verläuft und erst bei etwa 350°C vollständig abgeschlossen ist.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit parallel durchgeführten massenspektroskopischen Untersuchungen, die ebenfalls eine Zersetzung des Metall-Ammin-Komplexes in mehreren Stufen belegen. Dabei werden die ersten Amminliganden schon bei etwa 150°C abgespalten, die weiteren dann zwischen 220 und 350°C.

Bei den Synchrotronuntersuchungen (EXAFS und DEXAFS) stand für die massenspektroskopische Analyse der Reaktionsprodukte aus Platz- und Kostengründen lediglich ein kleineres Quadrupol-MS zur Verfügung, welches zwar die qualitative Analyse der Reaktionsprodukte erlaubt, für eine genaue Quantifizierung derselben jedoch nur bedingt geeignet ist. Insbesondere die zeitaufgelöste, massenspektroskopische Quantifizierung von gleichzeitig auftretendem Wasser ( $H_2O$ ) und  $NH_3$  stellt in diesem Zusammenhang eine keinesfalls triviale Aufgabe dar, da der molekulare Massenpeak des  $NH_3$  bei  $m/e = 17$  u

---

gleichzeitig auch als recht intensives OH-Fragment des  $\text{H}_2\text{O}$  auftritt. Erst eine hochauflösende Messung an einem Sektorfeld-MS vermag den Unterschied von  $m/e = 0.0231u$  zwischen OH und  $\text{NH}_3$  aufzulösen und erlaubt so eine getrennte Quantifizierung des bei der Messung auftretenden  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  allein anhand der Messwerte um  $m/e = 17u$ .

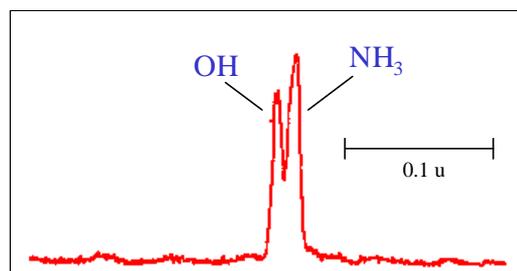


Abb.5.7: Hochauflöstes Massenspektrum von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  bei  $m/e = 17u$ .

## Redoxverhalten der aktivierten Spezies

Da beim späteren Einsatz für die katalytische Spaltung der C-Cl-Bindung das Redoxverhalten des  $\text{Pd}^{2+}$ - bzw.  $\text{Pt}^{2+}$ -Y eine wesentliche Rolle spielt, wurde zunächst eine systematische Untersuchung der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffes ( $\text{H}_2$ ) auf die unter oxidativen Bedingungen ( $\text{O}_2$ ) aktivierten Proben durchgeführt. Insbesondere stellte sich beim Vergleich des  $\text{HPd}^{2+}$ - bzw.  $\text{HPt}^{2+}$ -Y mit dem nichtprotonierten  $\text{Pd}^{2+}$ - bzw.  $\text{Pt}^{2+}$ -Y ein entscheidender Einfluß der Protonierung auf das Reaktions- sowie Desaktivierungsverhalten in verschiedenen katalytischen Systemen heraus.

Es sollte hier geklärt werden, inwieweit z.B. die Bildung von Metallclustern von der vorherigen Protonierung der Proben abhängt, und ob diesbezüglich ein Unterschied zwischen den Palladium- und Platinproben festzustellen ist.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde je eine protonierte sowie nichtprotonierte Platin- und Palladiumprobe in einer *in situ*-EXAFS-Zelle in Sauerstoffatmosphäre aktiviert und anschließend auf 77 K (die Temperatur von flüssigem Stickstoff) abgekühlt. Etwa bei Erreichen von Raumtemperatur erfolgte dabei ein Austausch der Sauerstoffatmosphäre gegen Helium, um eine Kondensation des Sauerstoffes in den Zeolithporen beim weiteren Abkühlen zu verhindern (Sauerstoff kondensiert bei 90 K). Nach Erreichen der 77 K wurde das Helium dann gegen Wasserstoff ausgetauscht.

## 5. Ergebnisse

---

Während des folgenden, langsamen Aufheizens der jeweiligen Probe wurden ständig Spektren an der Pd-K- bzw. Pt-L<sub>III</sub>-Röntgenabsorptionskante aufgenommen. Um die unterschiedlichen Möglichkeiten der beiden Verfahren optimal zu nutzen, wurden diese Untersuchungen je einmal an dem für zeitaufgelöste Messungen besonders geeigneten DEXAFS-Meßstand (Beamline X1.2) sowie an dem Spektrometer RÖMOII (Beamline X1.1) des HASYLAB durchgeführt. Im Hinblick auf eine akzeptable Zeitauflösung bei gleichzeitig guter Spektrenqualität erfolgte dabei die Datenaufnahme am RÖMOII Spektrometer im sog. QEXAFS-Modus [Fra89, Fra92], welcher bei den hier untersuchten Proben eine Zeitauflösung von etwa 6 Minuten erlaubte.

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte dabei nach verschiedenen Gesichtspunkten. Während die Stärke der DEXAFS-Messungen in der hohen zeitlichen Auflösung liegt, erlauben die QEXAFS-Messungen durch den energetisch weiteren Meßbereich eine gesichertere EXAFS-Analyse. Dabei lieferten *ab initio*-Berechnungen des zugrundeliegenden Modells mit dem Programm FEFF7 die nötigen Referenzdaten, um über die Größe der während der Reduktion erzeugten Platin- bzw. Palladiumcluster eine zuverlässige Aussage machen zu können.

Die während der temperaturprogrammierten Reduktion aufgenommenen DEXAFS-Spektren einer PdY-Probe an der Pd-K Röntgenabsorptionskante sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Bei etwa 450 K ist hier im kantennahen Bereich der Spektren deutlich das Einsetzen einer Reaktion zu erkennen.

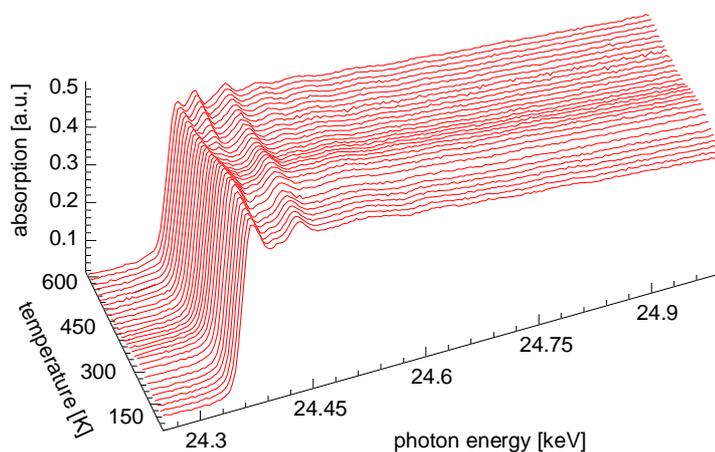


Abb.5.8: DEXAFS Untersuchung eines PdY an der Pd-K Absorptionskante während TPR von 77K bis 600K.

## 5. Ergebnisse

Die Berechnung der radialen Verteilungsfunktion (Abbildung 5.9) zeigt dann deutlich die Ausbildung einer Pd-Pd-Schale bei etwa 2.7 Å sowie die Abnahme der Sauerstoffschale bei etwa 2 Å.

Um nun eine zuverlässige Aussage über die Größe der bei dieser Reaktion entstehenden Palladiumcluster machen zu können, wurden die korrespondierenden QEXAFS-Daten einer vollständigen EXAFS-Analyse unterzogen.

Die aus den QEXAFS-Daten

ermittelten radialen Verteilungsfunktionen wurden in einem Zweischaalenmodell mit einer Sauerstoffschale bei etwa 2 Å sowie einer Palladiumschale bei 2.7 Å gefittet. Das Modell wurde dabei mit FEFF7 simuliert und iterativ verfeinert, bis eine minimale Abweichung zu den experimentellen Daten erreicht war.

Die radiale Verteilungsfunktion eines PdY während der TPR bei 450 K sowie ein direkter Fit derselben mit den nach obigem Modell verfeinerten Daten zeigt Abbildung 5.10. Obwohl bei dieser Temperatur für den PdY bereits die Ausbildung einer Palladiumschale bei 2.72 Å zu beobachten ist, wird diese noch immer von der Sauerstoffschale bei 2.02 Å dominiert.

Dieses deutet auf die Bildung von sehr kleinen Palladiumclustern hin (wenige

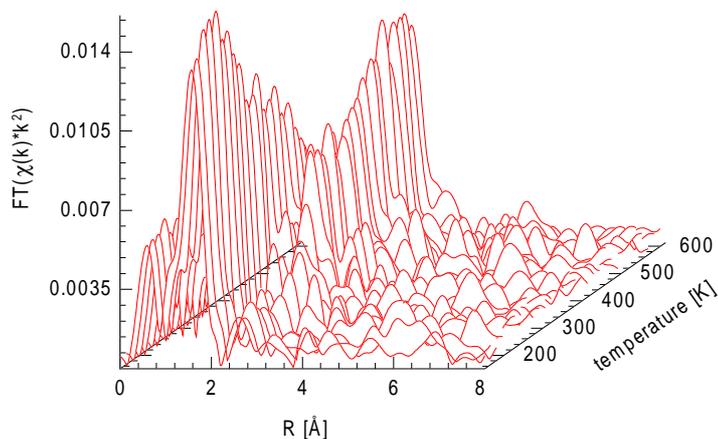


Abb.5.9: Radiale Verteilungsfunktion eines PdY während der TPR von 77K bis 600 K.

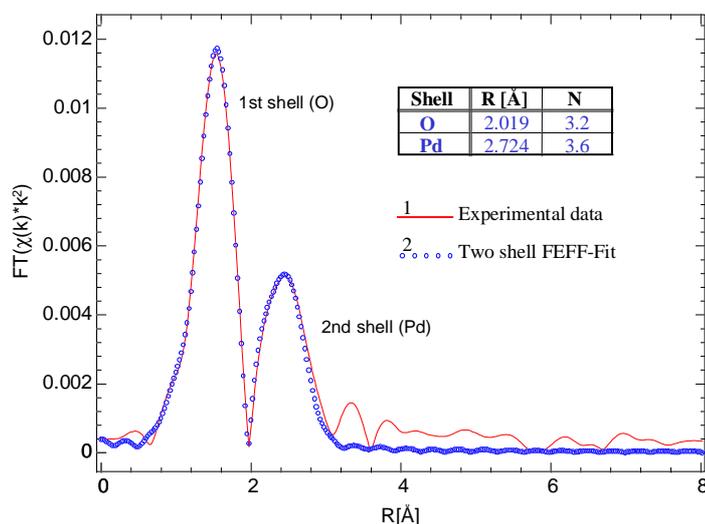


Abb.5.10: Zwei-Schalen FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines PdY während TPR bei 450 K

## 5. Ergebnisse

Atome), die ihrerseits im wesentlichen zu den Gerüstsauerstoffen des Y-Zeolithen-koordiniert sind. Höhere Schalen, wie sie etwa bei größeren Metallclustern in Erscheinung treten, sind darüber hinaus kaum zu erkennen; ebenfalls ein Indiz für die Bildung extrem kleiner Spezies.

Um die Aussagekraft des FEFF-Fits an die radiale Verteilungsfunktion zu überprüfen, wurde auf klassische Weise eine Rücktransformation der zu fittenden ersten beiden Schalen in den  $k$ -Raum vorgenommen und diese wiederum mit simulierten FEFF-Daten gefittet. Das in Abbildung 5.11 dargestellte Ergebnis dieses Fits zeigt eine gute Übereinstimmung sowohl der Abstands- als auch der Koordinationsdaten beider Schalen.

Als weiteres Beispiel zeigt Abbildung 5.12. den Fit der radialen Verteilungsfunktion eines PdY nach der TPR bis 600 K. Hier ist die Koordinationszahl der Palladiumschale bis auf 5.9 angestiegen und dominiert nun stark die nur noch gering ausgeprägte Koordination des Palladiums zum Gerüstsauerstoff des Zeolithen. In diesem Beispiel deutet ein Anstieg der radialen Verteilungsfunktion jenseits der Palladiumschale auf die Ausbildung von größeren, mehrschaligen Palladiumclustern hin; doch dazu später mehr.

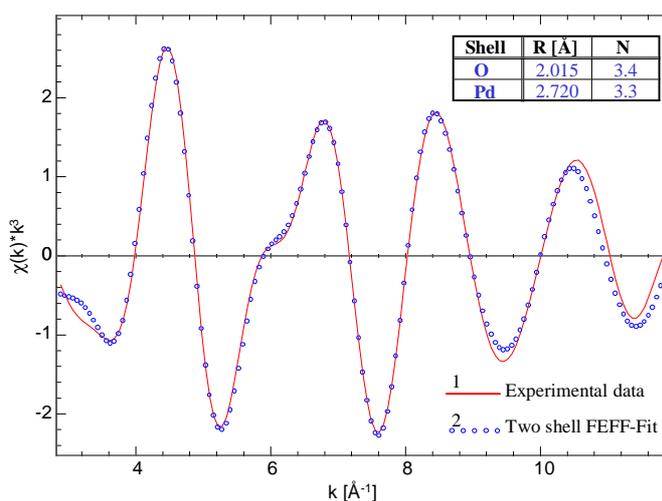


Abb.5.11: Zwei-Schalen FEFF-Fit der rücktransformierten eines PdY während der TPR bei 450 K.

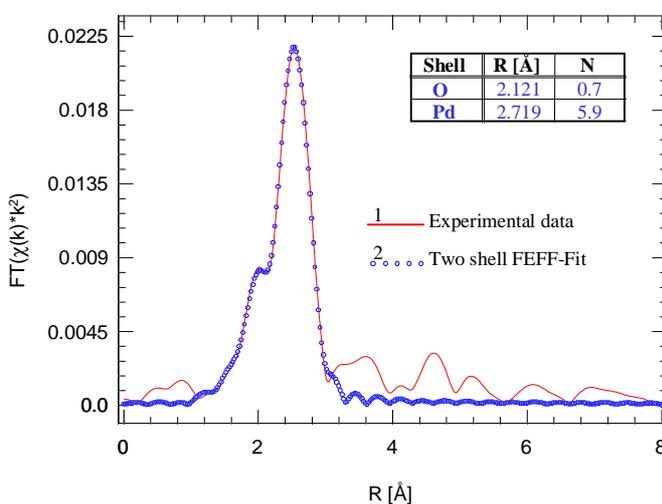


Abb.5.12: Zwei-Schalen FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines PdY nach der TPR bis 600 K.

## 5. Ergebnisse

Auch in diesem Fall wurde zum Vergleich eine Rücktransformation der ersten und zweiten Schale durchgeführt. Ein iterativer Fit der simulierten FEFF-Daten an die resultierende  $\chi(k)$  (Abbildung 5.13) erlaubte daraufhin die Bestimmung der Koordinations- und Abstandswerte für die Sauerstoff- und Palladiumschalen. Die Werte stimmten im Rahmen der für diese Messung zu erwartenden Genauigkeit exakt mit den aus Abbildung 5.12 ermittelten überein und sind hier nicht noch einmal aufgeführt.

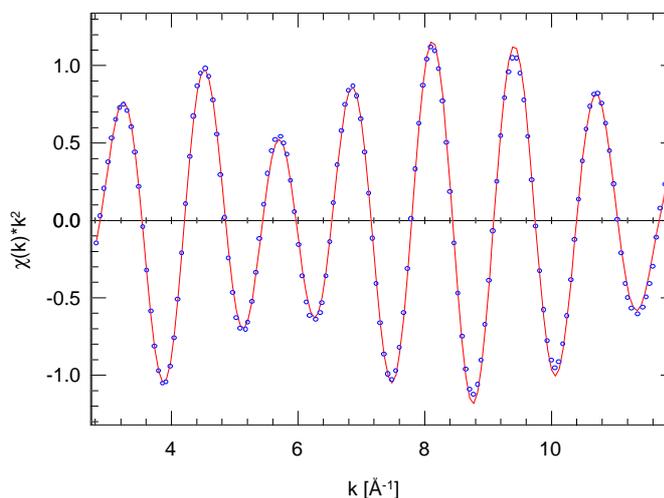


Abb.5.13: Zwei-Schalen FEFF-Fit der Rücktransformierten eines PdY nach der TPR bis 600 K.

Analog zu den beiden hier exemplarisch vorgestellten Ergebnissen wurden auch die übrigen drei Proben untersucht. Dabei wurde an jeweils 5 Temperaturpunkten während der TPR eine umfangreiche Auswertung der aufgenommenen QEXAFS-Daten durchgeführt, wobei die simulierten FEFF-Daten des jeweils zugrundeliegenden Modells an diese angefitet wurden. Die sich aus diesen Fits ergeben-

Tab.5.1: Ergebnisse der *in situ* EXAFS-Untersuchungen an den vier Platin- und Palladiumproben.

Temp	Pd <sup>2+</sup> -Y		HPd <sup>2+</sup> -Y		Pt <sup>2+</sup> -Y		HPt <sup>2+</sup> -Y	
	D <sub>Pd</sub> [Å]	N <sub>Pd</sub>	D <sub>Pd</sub> [Å]	N <sub>Pd</sub>	D <sub>Pt</sub> [Å]	N <sub>Pt</sub>	D <sub>Pt</sub> [Å]	N <sub>Pt</sub>
77K	2.743	0.1	2.742	0.2	2.768	0.1	2.771	0.1
150K	2.739	0.3	2,737	0.2	2.760	0.2	2.763	0.2
300K	2.731	0.9	2.738	0.3	2.748	1.9	2.759	0.4
450K	2.722	3.5	2.727	1.8	2.735	4.1	2.744	2.1
600K	2.718	5.9	2.714	5.7	2.728	7.2	2.722	6.9

den Koordinations- und Abstandswerte jeweils für die zweite Schale (Metall-Metall) sind für alle vier Proben zusammenfassend in Tabelle 5.1 dargestellt. Übersichtshalber wurde

## 5. Ergebnisse

---

auf Darstellung der weiteren Fit-Parameter wie  $E_0$  oder  $\sigma^2$  verzichtet, da diese durchweg den Erwartungen entsprachen und für die folgende Diskussion keine neuen Erkenntnisse lieferten.

Aus den in Tabelle 5.1 gegenübergestellten Koordinationszahlen der jeweiligen in der radialen Verteilungsfunktion gefitteten zweiten Schale kann nun aufgrund von Modellrechnungen die Größe der jeweiligen Metallcluster bestimmt werden. Sowohl Platin als auch Palladium kristallisieren in der fcc-Struktur mit einer Gitterkonstanten von 3.89Å für Palladium bzw. 3.92Å für Platin. In der fcc-Struktur ist dabei im Bulk-Metall jedes Atom mit 12 weiteren koordiniert und hat zu jedem dieser Atome einen Abstand von:

$$\frac{3.89\text{Å}}{\sqrt{2}} = 2.75\text{Å} \text{ (Palladium)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{3.92\text{Å}}{\sqrt{2}} = 2.77\text{Å} \text{ (Platin)}.$$

Bei kleinen Clustern werden mit abnehmender Größe Randeffekte zu berücksichtigen sein, die von einer Abweichung der in der Metallstruktur vorliegenden Potentialbedingungen herrühren und sich vor allem in einem veränderten Bindungsabstand bemerkbar machen.

Für die Berechnung der für eine bestimmte Clustergröße zu erwartenden Koordinationszahl wird auch bei kleinen Clustern die fcc-Struktur angenommen. Dabei ergeben sich z.B. für einen 13-atomigen Cluster folgende Werte: 12-fache Koordination des Zentralatoms, je 5-fache Koordination der 12 äußeren Atome.

Da bei jeder EXAFS-Messung *sämtliche* Atome des jeweils untersuchten Elements zugleich als Absorber und Rückstreuer fungieren, muß zur Simulation ebenfalls über die Koordination aller in Frage kommender Atome gemittelt werden. Dieses ergibt für einen 13- bzw. 19-atomigen Cluster die folgenden Werte für die scheinbare Koordinationszahl der ersten Schale:

$$\frac{1*12+12*5}{13} = 5.54 \text{ (13 Atome)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1*12+12*7+6*4}{19} = 6.32 \text{ (19 Atome)}.$$

Um diese theoretisch ermittelten Werte zu überprüfen, wurde mittels FEFF7 die EXAFS jedes von seiner Umgebung her unterschiedliche Atom in einem 13-, 19-, 43- und 55-atomigen Cluster simuliert und die resultierenden  $\chi(k)$  nach Multiplikation mit ihrer

---

## 5. Ergebnisse

jeweiligen Häufigkeit addiert. Durch diese auf den ersten Blick etwas kompliziert anmutende Vorgehensweise wird die Berücksichtigung der unterschiedlichen Mehrfach-Streupfade gewährleistet, die sich aus den für einzelne Atome verschiedenen geometrischen Verhältnissen innerhalb der Metallcluster ergeben.

Die jeweils erste Schale der mittels Fouriertransformation gewonnenen radialen Verteilungsfunktion wurde daraufhin mit den ebenfalls simulierten Daten eines einzelnen Platin- bzw. Palladium-Rückstreuers gefittet. Die simulierten Spektren sowie deren Fit sind beispielhaft für den 13- sowie den 19-atomigen Platincluster in Abbildung 5.14 und 5.15 dargestellt. Wie nicht anders zu erwarten, stimmen die ermittelten Koordinationszahlen gut mit den theoretischen Werten überein. Bemerkenswert ist, daß sogar der Debye-Waller-Faktor ( $\Delta\sigma^2$ ) durch diesen Fit nahezu exakt zu dem aus der Debye-Temperatur des Platins (230K) mittels *ab initio*-Rechnung ermittelten Wert reproduziert wird.

Die so gewonnenen Daten erlauben eine Korrelation zwischen der mittels FEFF-Fit gewonnenen Koordinationszahl des ersten Metallrückstreuers und der Anzahl der Atome

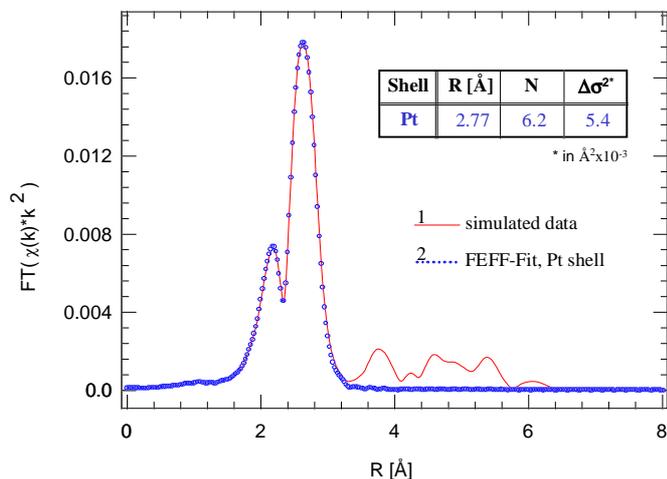


Abb.5.14: FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines simulierten 19-atomigen Platinclusters.

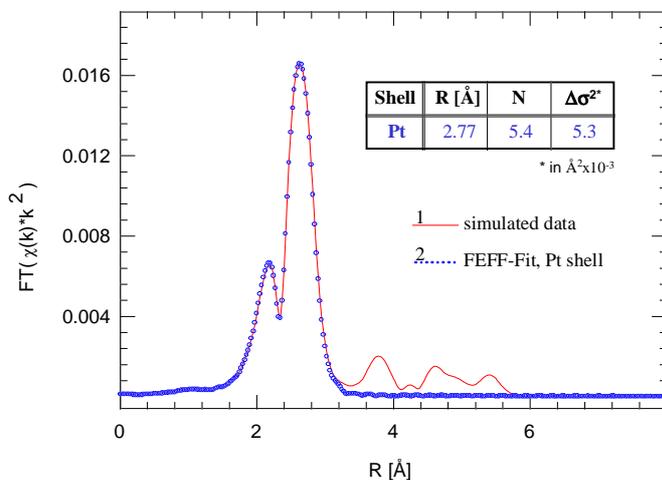


Abb.5.15: FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines simulierten 13-atomigen Platinclusters.

## 5. Ergebnisse

---

in dem Metallcluster. Da die Clustergröße durch geometrische Überlegungen auf direktem Wege aus der Anzahl der Atome bestimmt werden kann, ist so auch ein Zusammenhang zwischen gemessener Koordinationszahl auf der einen, sowie Clustergröße in Ångström auf der anderen Seite gegeben. In den folgenden Diagrammen und Berechnungen wird nicht explizit zwischen Platin und Palladium differenziert, da sich die beiden Metalle bezüglich des für diese Betrachtung relevanten Parameters, des Bindungsabstandes, nur geringfügig unterscheiden (weniger als ein Prozent).

Eine graphische Darstellung dieses Zusammenhanges findet sich in den Abbildungen 5.16 und 5.17. Als Clustergröße wurde dabei der größte äußere Durchmesser des Metallclusters angegeben, der sich aus dem doppelten Abstand des vom Zentrum am weitesten entfernten Metallatoms zuzüglich des halben Metallatomdurchmessers ergibt.

Obwohl in vielen Arbeiten der Metallatomdurchmesser selbst bei der Berechnung der Clustergröße vernachlässigt wird, kann dieser gerade bei sehr kleinen Metallclustern zu entscheidenden Abweichungen bei der Ermittlung der Clustergröße führen. Für die hier durchgeführten Berechnungen fand der Ionenradius des Platins bzw. Palladiums in seiner 12-fach koordinierten Metallstruktur Verwendung [Kit86].

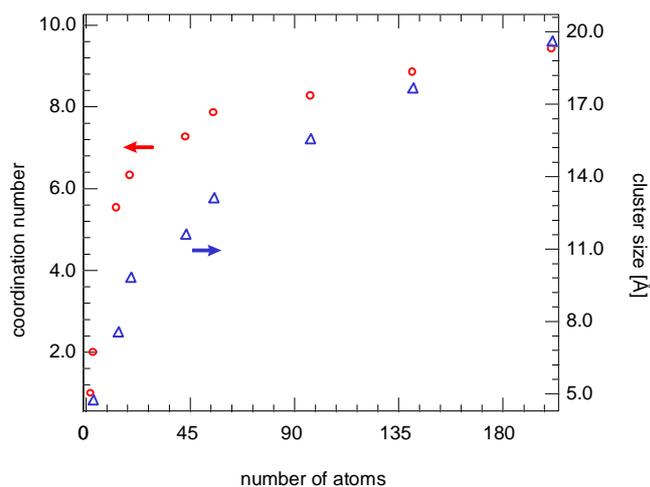


Abb.5.16: Zusammenhang zwischen Anzahl der Metallatome und gemessener Koordinationszahl sowie Clustergröße.

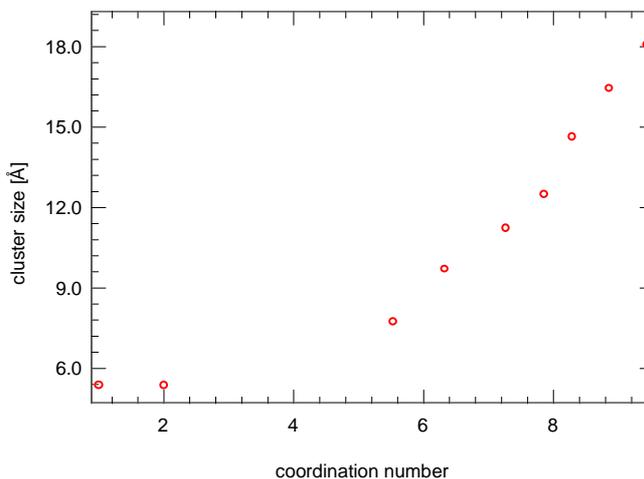


Abb.5.17: Zusammenhang zwischen gemessener Koordinationszahl und Clustergröße.

## 5. Ergebnisse

---

Aus den Abbildungen 5.16 und 5.17 ist weiter ersichtlich, daß die maximale Größe der Metallcluster im intakten großen Hohlraum (freier Durchmesser etwa 11.6 Å) des Y-Zeolithen bei ca. 40 Atomen liegt. Dieses entspricht einer mittels EXAFS und FEFF-Fit ermittelten Koordinationszahl des ersten Metallrückstreuers von etwa  $N = 7$ .

Tabelle 5.2 zeigt die aus dem obigen Modell für die Koordinationszahlen der 4 untersuchten Platin- und Palladiumproben abgeleitete Clustergröße in Atomzahl und Ångström bei verschiedenen Temperaturen während der temperaturprogrammierten Reduktion in  $H_2$ . Hieraus ist ersichtlich, daß sämtliche gebildete Spezies im Rahmen des Fehlers noch in den großen Hohlraum des Y-Zeolithen passen, was in guter Übereinstimmung mit den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an diesen Proben steht (vgl. auch Abb. 5.19).

Tab.5.2: Atomzahl und Clustergröße errechnet aus den Koordinationszahlen von Tabelle 5.1.

Temp	Pd <sup>2+</sup> -Y		HPd <sup>2+</sup> -Y		Pt <sup>2+</sup> -Y		HPt <sup>2+</sup> -Y	
	Number of Atoms	Diameter [Å]	Number of Atoms	Diameter [Å]	Number of Atoms	Diameter [Å]	Number of Atoms	Diameter [Å]
77K	1	2.8	1	2.8	1	2.8	1	2.8
150K	1	2.8	1	2.8	1	2.8	1	2.8
300K	2	5.5	1	2.8	3	5.5	1	2.8
450K	7	8.3	3	5.5	9	8.3	3	5.5
600K	16	10.3	14	8.3	43	12.5	35	11.5

Weiter fällt auf, daß die Bildung der Metallcluster in den protonierten Proben durchweg verzögert auftritt; während die nicht-protonierten Proben bereits bei Raumtemperatur kleinste Cluster bilden, liegt bei dieser Temperatur das Metall in den protonierten Proben noch hochdispers vor. Darüberhinaus zeigt eine Analyse der während dieser Reaktionen mittels DEXAFS untersuchten Ladungsverschiebung (aus Kantenlage / weißer Linie, vgl. Abb. 5.6), daß die Clusterbildung stets eng mit der Reduktion des Metalls verbunden ist, d.h. in den protonierten Proben liegt bei Raumtemperatur das Metall noch in ionischer Form vor. Bei diesen Proben ist erst ab etwa 450 K eine Reduktion des Metalls sowie die damit einhergehende Clusterbildung zu beobachten.

---

## 5. Ergebnisse

---

Ein Vergleich der Platin- mit den Palladium-Y-Zeolithproben offenbart ebenfalls einen, wenn auch geringeren, Unterschied bezüglich der Clusterbildung während der TPR. Hiernach setzt die Reduktion bzw. Clusterbildung beim Platin etwas eher als beim Palladium ein. In weiteren Arbeiten konnte darüber hinaus gezeigt werden, daß die Reversibilität der Reduktion und Clusterbildung beim Palladium stärker ausgeprägt ist als bei den untersuchten Platinproben. Insbesondere dieser Umstand der hohen Reversibilität spielte bei einer aus physikalischer Sicht besonders interessanten chemischen Reaktion eine entscheidende Rolle: gemeint ist hier die chemische Oszillation der Oxidation von CO an Palladiumclustern [RHHM97].

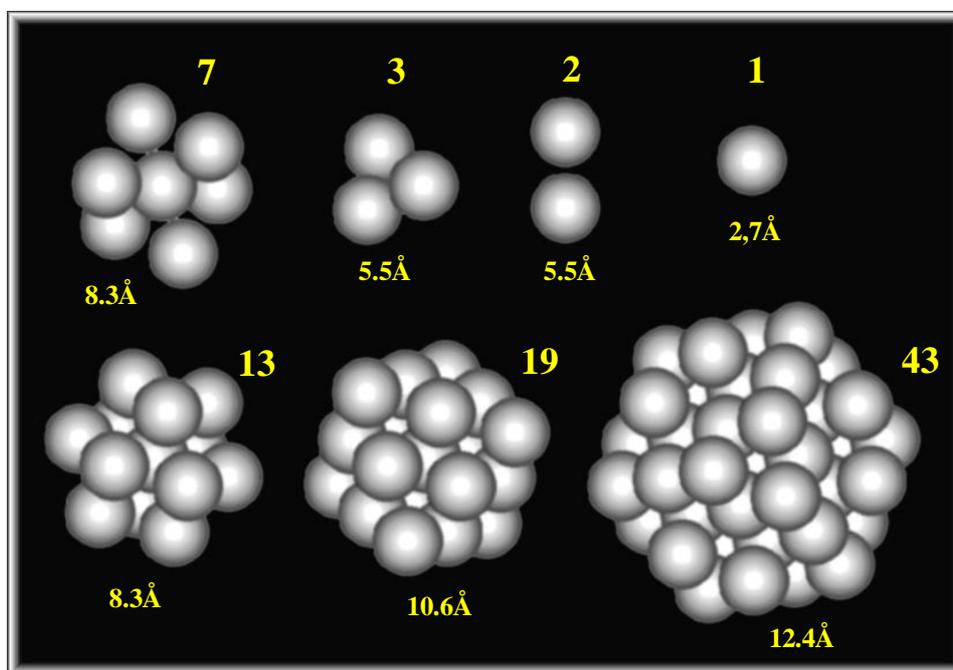


Abb.5.18: Platincluster verschiedener Atomzahl sowie jeweiliger maximaler Durchmesser.

Um einen Eindruck der relativen Größenverhältnisse der hier untersuchten Metallcluster zu gewinnen, wurden einige der für die Modellrechnung verwendeten Platincluster in Abb. 5.18 maßstabgetreu dargestellt (etwa  $3 \times 10^7 : 1$ ). Wie schon aus Abb. 5.16 ersichtlich, nimmt die Clustergöße bei den ersten Atomen sehr schnell zu und geht dann für große Cluster in die für Bulk-Metall gültige  $r \sim N^{1/3}$  - Beziehung über (mit  $r$  = Clusterradius,  $N$  = Teilchenzahl).

---

## 5. Ergebnisse

---

Simultane EXAFS / XRD-Untersuchungen von Clausen *et.al.* [HSNCN90, CTHSN92] an Kupfer/SiO<sub>2</sub>- und Cu/Alox-Proben weisen auf eine Problematik der in dieser Arbeit vorgenommenen Korrelation der Koordinationszahl des ersten Metallrückstreuers zur Clustergröße hin: Danach führt die Anharmonizität der thermischen Schwingungen des Clusters, die während der Modellrechnungen und des Fits keine Berücksichtigung fand, zu signifikant geringeren Koordinationszahlen.

Von allen Proben, die in dieser TPR-Untersuchung Verwendung fanden, wurden im Anschluß an die TPR-Messungen Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Diese wiesen keinerlei Anzeichen von größeren Metallpartikeln auf (Empfindlichkeit etwa 15Å).

Erst bei einer Erhöhung der Reduktionstemperatur auf über 700 K oder in Gegenwart von Wasser wurden vereinzelt Metallphasen im Röntgendiffraktogramm sichtbar, deren Größe mit Hilfe der Williamson-Hall Methode (Pan93) aus den Diffraktogrammen zu 20 Å und mehr ermittelt werden konnten. Beim Auftreten derartiger Phasen wurde stets auch eine Abnahme der

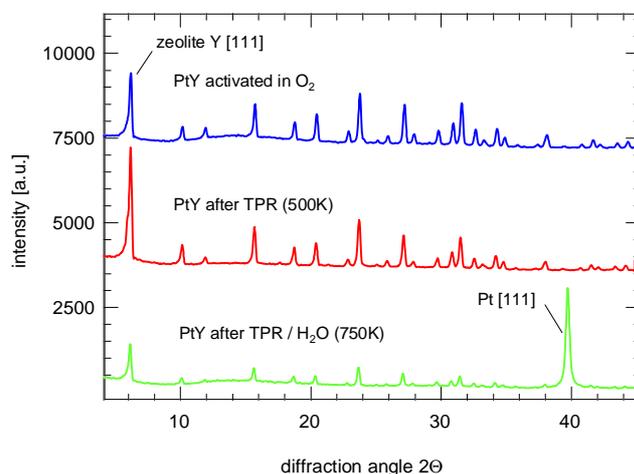


Abb.5.19: Röntgendiffraktogramme eines PtY nach Aktivierung, sowie nach TPR bis 500K bzw. 750K.

Kristallinität des Zeolithgerüsts beobachtet, welche sich in einer Verringerung der Intensität der Gerüstreflexe im Pulverdiffraktogramm bemerkbar machten. Je ein Röntgendiffraktogramm einer aktivierten PtY-Probe sowie das einer Probe nach TPR bis 500 K und 750 K findet sich in Abb. 5.19. Die TPR bis 750 K wurde darüberhinaus in Gegenwart von Wasser durchgeführt, welches unter reduktiven Bedingungen die Stabilität des Zeolithgerüsts negativ zu beeinflussen vermag.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei geeigneter Behandlung alle untersuchten Proben metallische Cluster aufweisen, welche die Grundlage für die im folgenden Kapitel dargestellte Verwendung dieser Proben in realen katalytischen Systemen bilden.

---

## 5.2 Anwendung des PdY, HPdY, PtY und HPtY für die oxidative, katalytische Spaltung von chlorierten Aromaten

### Überblick

Seit etwa 50 Jahren spielt das chemische Element Chlor eine aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenkende Rolle. So wird es zur Herstellung einer Vielzahl von Arzneimitteln benötigt (z.B. Antibiotika), aber auch in der chemischen Industrie, u.a. bei der Herstellung von Kunst- und Farbstoffen wird Chlor in großen Mengen eingesetzt. Bei rund 60% aller von der chemischen Industrie hergestellten Produkte findet Chlor direkt oder indirekt Verwendung. Die Industrie verdankt allein in Deutschland dem Chlor einen jährlichen Umsatz von rund 100 Milliarden DM [Bay95].

Es gibt jedoch auch eine ganze Reihe von chemischen Chlorverbindungen, die eine außerordentlich nachteilige Wirkung auf das ökologische Gleichgewicht der Erde haben. So sind chlorhaltige, hochgiftige Verbindungen wie DDT, TCDD („Dioxin“), PCB aber auch das Treibhausgas FCKW (Stichwort: „Ozonloch“) heutzutage praktisch jedermann ein Begriff.

Einige dieser Verbindungen stellen bereits in kleinsten Mengen eine lebensgefährliche Bedrohung für Menschen, Tiere und Pflanzen dar. Eine Gefährdung durch diese Substanzen rührt dabei in erster Linie jedoch nicht von deren unmittelbarer und bewußter Produktion her, vielmehr treten diese Stoffe als Nebenprodukte, z.B. bei der Müllverbrennung auf und gelangen so über das Abgas in die Umwelt.

Die Bildung dieser toxischen Nebenprodukte bei der Verbrennung chlorhaltiger Substanzen wie z.B. PVC wird nur durch sehr hohe Verbrennungstemperaturen ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) in Spezialanlagen wirkungsvoll vermindert. Ein Austreten dieser Substanzen in die Umwelt muß dabei zusätzlich durch aufwendige Abgasreinigungsanlagen verhindert werden. Aufgrund der hohen Kosten wird dieses Verfahren derzeit jedoch nur für speziell deklarierten

---

Sondermüll angewendet und selbst hierbei gelangen unsachgemäße Abfallentsorgungen immer wieder in die Schlagzeilen der Weltpresse.

Bereits seit einigen Jahren wird an der Entwicklung von katalytischen Verbrennungsverfahren gearbeitet, die gegenüber der oben angeführten thermischen Verbrennung vor allem den Vorteil wesentlich geringerer Aktivierungsenergien und damit niedrigerer Verbrennungstemperaturen haben.

So konnte z.B. die Eignung palladium- und platinhaltiger Y-Zeolithe als Katalysatoren zur schadstofffreien Niedrigtemperaturverbrennung ( $<400^{\circ}\text{C}$ ) von nichtchlorierten Aromaten, wie z.B. dem ebenfalls ökologisch bedenklichen Benzol, nachgewiesen werden. Eine Desaktivierung des Katalysators, etwa infolge von Coke-Abscheidungen, konnte dabei durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter wie Raumgeschwindigkeit, Temperatur und Schadstoffkonzentration vollständig unterdrückt werden [Bec93].

## Experimentelles

Um die Eignung der palladium- bzw. platinhaltigen Zeolithe als Katalysatoren auch für die Niedrigtemperaturverbrennung von chlorierten Aromaten zu untersuchen, wurde je eine der bereits in Kapitel 5.1 charakterisierten Proben in der in Kapitel 4 beschriebenen Reaktoranlage mit massenspektroskopischer Analysemöglichkeit hinsichtlich der Standzeit (= Zeit bis eine Desaktivierung der Probe eintritt) sowie auftretender Nebenprodukte bei der Verbrennung von Chlorbenzol untersucht. Darüber hinaus wurden auch verschiedene Proben mit geringerem bzw. höherem Edelmetallgehalt in protonierter sowie nichtprotonierter Form vermessen.

Zum Einsatz kamen die Katalysatorproben dabei als Siebfraktion mit Korngrößen von 0,3-0,5 mm, die durch vorheriges Verpressen (5 Minuten bei 200 bar) des pulverförmigen Katalysators sowie anschließendem Zerkleinern und Aussieben gewonnen wurden.

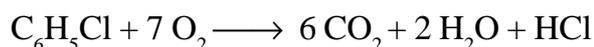
Die Ermittlung der Standzeiten geschah auf zweierlei Weise: Zum einen wurde der die Probe durchströmende Gasstrom (Gasgemisch aus 20% Sauerstoff und 80% Stickstoff,

---

## 5. Ergebnisse

---

„künstliche Luft, KW-frei“ der Fa. Linde) durch einen Sättiger geleitet, der eine Anreicherung der Luft mit etwa 1% Chlorbenzol erlaubte (Dampfdruck des Chlorbenzols bei Raumtemperatur, etwa 1000 Pa). Zum anderen bestand die Möglichkeit, das Chlorbenzol mit einer Mikroliterspritze über einen geheizten Einspritzblock in hoher Konzentration in den Luftstrom einzubringen, so daß auf dem Katalysator bezüglich der ablaufenden Hauptreaktion



in etwa stöchiometrische Verhältnisse geherrscht haben und somit ein hoher Umsatz erzielt werden konnte.

Alle verwendeten Proben wurden zunächst einer Aktivierung bei 700 K in reinem Sauerstoff unterzogen, womit nach den Untersuchungen in Kapitel 5.1 sichergestellt werden sollte, daß vor Beginn der eigentlichen Reaktion in jedem Fall eine atomare bzw. ionische Spezies des verwendeten Edelmetalls im Zeolithen vorliegt.

Während der Reaktion wurde das Redoxverhalten der Katalysatormetalle durch Röntgenabsorptionsmessungen an den jeweiligen Metallkanten (Pt-L<sub>III</sub>, Pd-K) *in situ* verfolgt. Die zum Teil zeitaufgelösten Messungen wurden an den Spektrometern RÖMO II und DEXAFS des HASYLAB durchgeführt (Beamline X1.1 und X1.2).

Um dem Mechanismus der Desaktivierung auf die Spur zu kommen, wurden von jeder untersuchten Katalysatorprobe jeweils 3 Chargen hergestellt, die dem Zustand jeder Probe nach 15 min, nach 1 h sowie nach Desaktivierung im Chlorbenzol-Luftstrom entsprachen. Diese Proben wurden dann am EXAFS II-Spektrometer des HASYLAB (Beamline E4) an der Cl-K-Kante (2.822 keV) und - im Falle von Palladium als aktive Spezies - auch an der Pd-L<sub>III</sub>-Kante (3.173 keV) vermessen.

Die dargestellten IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens mit der Universität Dresden an einem FT-IR Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die verwendete Meßzelle der Firma Harrick erlaubte dabei *in situ*-Messungen in diffuser Reflexion.

---

## Ergebnisse der Reaktorexperimente

Bereits in früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Totaloxidation von Chlorbenzol mit Luft an palladium- bzw. platinhaltigen Zeolithen vom Typ Y als Katalysatoren nicht an atomaren Metallpartikeln, sondern an Metallclustern stattfindet [HHF94]. Dabei bedarf es keiner expliziten Reduktion der verwendeten Katalysatorproben, sondern das zu oxidierende Chlorbenzol bildet vor, bzw. während der Reaktion Metallcluster von ausreichender Größe. Dieses erklärt auch das Phänomen der gegenüber der minimalen Reaktionstemperatur deutlich erhöhten Ansprungtemperatur der Oxidationsreaktion, da bei oxidativ aktivierten Proben zunächst einige Metallcluster gebildet werden müssen, an denen die Reaktion dann schließlich ablaufen kann [Hat 92].

Die Standzeit verschiedener Palladium-Y-Katalysatorproben ist in Abb. 5.20 dargestellt. Auffällig hierbei ist, daß sowohl eine Erhöhung des Metallgehaltes als auch die bereits in Kapitel 5.1 ausführlich beschriebene Protonierung der Proben eine deutliche Verlängerung der Standzeit der Katalysatoren zur Folge hat. Eine Desaktivierung wurde jedoch bei allen

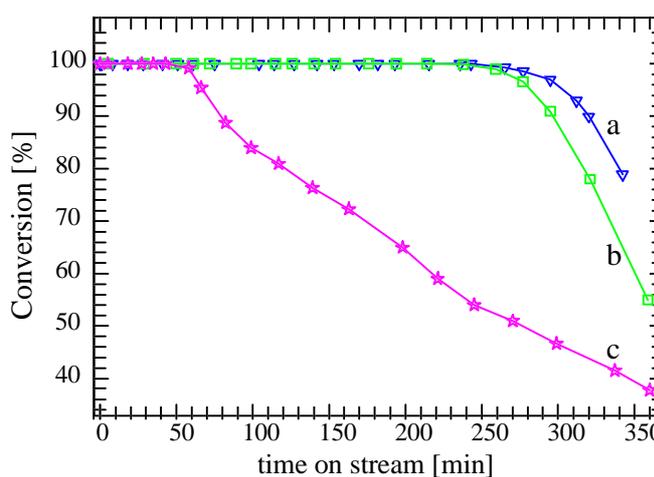


Abb.5.20: Umsatz von Chlorbenzol bei 300°C an einem (a) HPdY2.2, (b) PdY7.6, (c) PdY2.2 [FHSS95].

hier untersuchten Proben früher oder später beobachtet. Darüber hinaus traten unter bestimmten Reaktionsbedingungen unerwünschte Nebenprodukte auf, so z.B. Umchlorierungsprodukte wie Di-, Penta- und Hexachlorbenzol.

Die Bildung von sauerstoffhaltigen Chlorverbindungen (PCB, TCDD etc.) im Abgas, wie sie bei der thermischen Verbrennung von Chlorbenzol teilweise auftreten, wurde bei der hier beschriebenen katalytischen Verbrennung hingegen weder in früheren Experimenten [Bec93] noch bei der Durchführung der hier vorliegenden Arbeit beobachtet.

## 5. Ergebnisse

---

Ein Vergleich der palladium- mit den platinhaltigen Katalysatoren sowie der Einfluß der Protonierung im Hinblick auf die Standzeit und die Bildung von unerwünschten Umchlorierungsprodukten findet sich in Abb. 5.21 sowie Abb. 5.22.

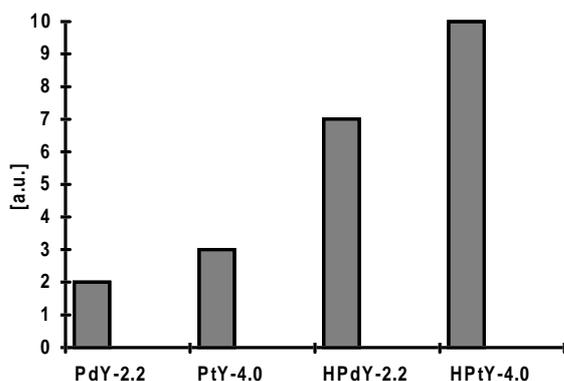


Abb.5.21: Volumenverhältnis von umgesetztem Chlorbenzol- zu Katalysatorvolumen als Maß für die Standzeit von vier ausgewählten Proben.

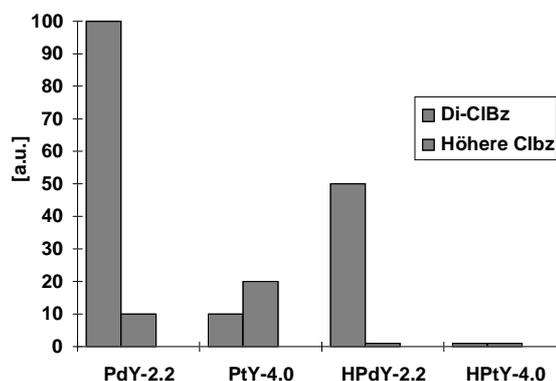


Abb.5.22: Menge an gebildeten Umchlorierungsprodukten bei der Reaktion von Chlorbenzol an den gleichen Proben.

Deutlich ist hier die Überlegenheit der protonierten PtY Probe zu erkennen. Diese weist nicht nur die längste Standzeit aller vermessenen Proben auf, unerwünschte Nebenprodukte sind bei dieser Probe ebenfalls kaum zu beobachten (nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze).

Um nun erste Anhaltspunkte über den Mechanismus der Desaktivierung zu erhalten, wurden die desaktivierten Proben bei etwa 573 K mit Wasserstoff behandelt und die dabei auftretenden Reaktionsprodukte analysiert. Dabei traten neben kleinen Mengen HCl, was auf eine Anreicherung des Chlors in den Katalysatorproben schließen läßt, vor allem Benzol und CO<sub>2</sub> auf (Abb. 5.23). Diese rühren

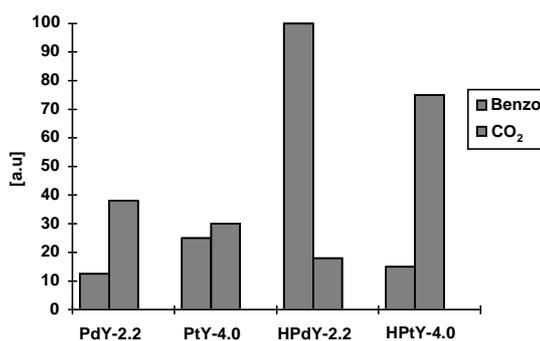


Abb.5.23: Menge an gebildeten Produkten (CO<sub>2</sub>, Benzol) während der Reaktivierung der Proben mit Wasserstoff.

von Ablagerungsprodukten in den Poren des Zeolithen her, die vermutlich zur Desaktivierung geführt haben. Die Bildung von Benzol läßt sich dabei über die Hydrierung und Spaltung von höheren Aromaten wie Tetracen erklären, das gebildete CO<sub>2</sub> kann nur aus sauerstoffhaltigen Ablagerungen wie z.B. Naphtochinon stammen, da die Wasserstoffbehandlungen der desaktivierten Proben verständlicherweise in vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wurden.

Obige Produkte (Naphtochinon etc.) wurden dabei tatsächlich in allerdings recht aufwendigen, chemischen GC-MS Untersuchungen der Ablagerungsprodukte (Coke) verschiedener Katalysatorproben nachgewiesen, die zuvor für die Oxidation von unchlorierten Aromaten eingesetzt wurden [Bec93]. Eine Bildung dieser bzw. ähnlicher, chlorhaltiger Produkte als Ablagerung innerhalb der Poren des Zeolithen erscheint somit auch bei den hier untersuchten Reaktionen wahrscheinlich.

Als weitere „Sauerstoffquelle“ bieten sich in Grenzen auch die Metallcluster an, da gerade Palladium- und Platincluster einige für viele Reaktionen interessante Redox-eigenschaften aufweisen und sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff chemisch zu speichern vermögen [RHHM97].

Auch bei der durchgeführten Wasserstoffbehandlung der desaktivierten Katalysatorproben zeigt sich, daß die bereits bezüglich der Standzeit vorteilhaften protonierten Proben hier ebenfalls besser als die nicht protonierten abschneiden: die deutlich größeren Mengen an Reaktionsprodukten bei den protonierten Proben weisen auf das größere Potential einer Reaktivierung dieser Proben im Wasserstoffstrom hin.

Tatsächlich zeigten alle Proben nach der Wasserstoffbehandlung wieder eine deutliche Aktivität; im Falle des protonierten platinhaltigen Katalysators war diese sogar praktisch wieder auf dem Niveau einer frisch aktivierten Probe.

Um sich ein Bild der Größenverhältnisse von Chlorbenzol, einem 13-atomigen Platincluster, sowie dem Gerüst des Y-Zeolithen machen zu können, sind diese in Abb. 5.24 maßstabgetreu dargestellt. Hierbei wird deutlich, daß das Chlorbenzol zu den  $\beta$ -Käfigen des Y-Zeolithen aufgrund seiner Größe keinen Zugang hat. Für den Ablauf der hier

---

untersuchten Reaktionen spielen insofern nur die in den großen Hohlräumen des Y-Zeolithen befindlichen Kationen und Cluster eine Rolle.

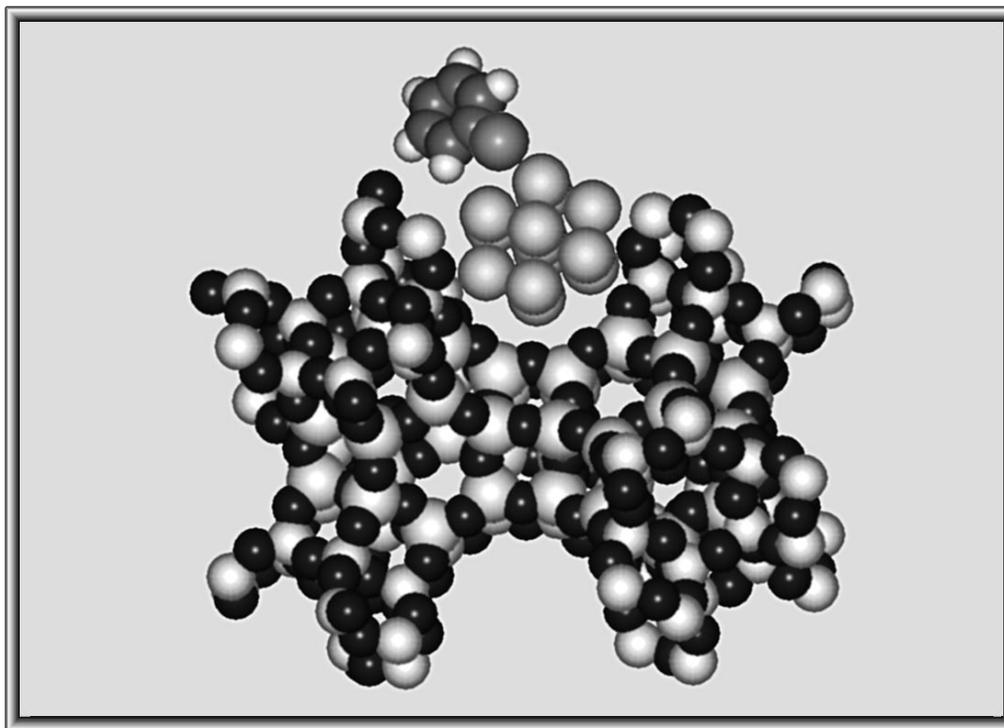


Abb.5.24: Bravaiszelle eines Y-Zeolithen mit einem 13-atomigen Platincluster und einem Chlorbenzolmolekül.

Weiter wird aus Abb. 5.24 deutlich, daß selbst im großen Hohlraum des Y-Zeolithen mit seinen 11.6 Å Durchmesser der Raum für eventuell sich bei der Reaktion bildende Ablagerungen stark begrenzt ist. Vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang jedoch die dreidimensionale Struktur des Kanalsystems vom Y-Zeolithen, welche selbst bei Blockierung einiger Hohlräume noch ausreichend Möglichkeiten für die Zufuhr von Edukten sowie die Abfuhr von Produkten der Reaktion bietet.

Die im folgenden beschriebenen Röntgenabsorptionsmessungen an den Kanten der Katalysatormetalle sollen Hinweise auf die Redoxvorgänge während der Reaktion liefern. Weiter sollen Messungen an der Cl-K-Kante Aufschluß über die Rolle des Chlors bei der Desaktivierung der untersuchten Proben geben, da diese elementspezifischen Messungen die Verhältnisse sozusagen aus der Sicht des Chlors darstellen.

---

## Ergebnisse der XAS-Untersuchungen

Der Redoxzustand des Katalysatormetalls während der Verbrennung von Chlorbenzol wurde mittels zeitaufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie (DEXAFS, QEXAFS) untersucht. Die radialen Verteilungsfunktionen des jeweiligen Katalysatormetalls vor und während der Reaktion (15 min tos = time on stream = Reaktionszeit) sind dabei in Abbildung 5.25 dargestellt.

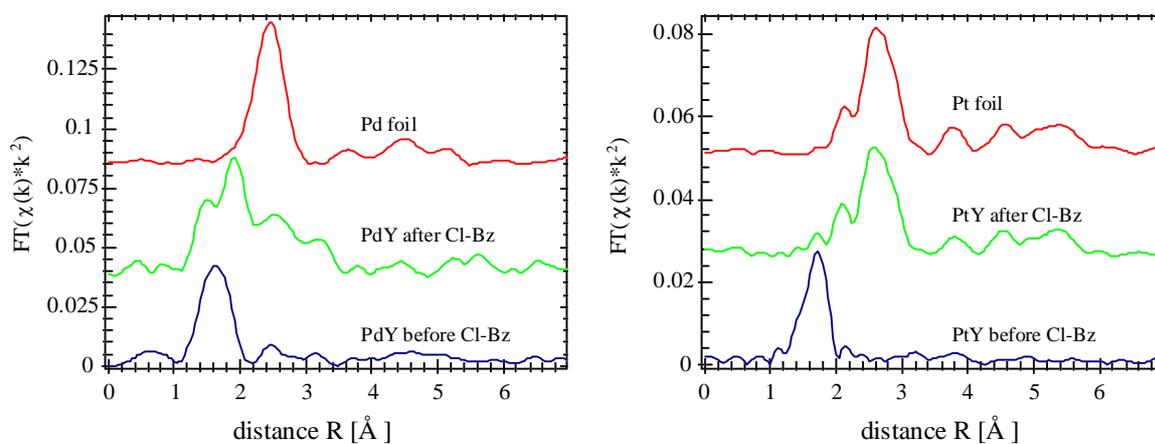


Abb.5.25: Radiale Verteilungsfunktion des PdY 2.2 und PtY 4.0 jeweils vor und während der Reaktion mit Chlorbenzol sowie die jeweilige Metallfolie (Pd, Pt) als Referenz.

Während sich in den platinhaltigen Katalysatorproben bereits nach kurzer Zeit größere Metallcluster bilden (ca. 11 Å), die den großen Hohlraum des Y-Zeolithen praktisch ausfüllen, verläuft die Clusterbildung beim PdY eher zögerlich. Hier werden nach 15 min tos erst Cluster von etwa 8 Å Durchmesser beobachtet, zudem tritt ein starker Rückstreuer bei (nicht phasenkorrigierten) 2 Å in Erscheinung, was einen möglichen Hinweis auf die Bildung eines Pd-Cl-Komplexes darstellt.

Die Clusterbildung schreitet jedoch auch im Falle des Palladiums voran, so daß auch hier nach der Desaktivierung größere Cluster (ebenfalls ca. 11 Å) vorliegen.

Da sich die Anfangsaktivität sowohl der palladium- als auch der platinhaltigen Katalysatoren bezüglich der Niedrigtemperaturverbrennung von Chlorbenzol durch vorherige Wasserstoffbehandlung der Proben deutlich steigern ließ, muß bei dieser Reaktion von Metallclustern als primär aktiven Zentren ausgegangen werden. Wenn, wie in den hier

## 5. Ergebnisse

---

beschriebenen Experimenten, Katalysatorproben mit atomar verteiltem Metall verwendet werden, so bilden sich durch Reduktion und Migration der Metallatome zunächst Metallcluster, an denen die Reaktion dann weiter abläuft. Der Vermutung, daß die wachsenden Metallcluster letztendlich auch für die beobachtete Desaktivierung verantwortlich zeichnen, steht die Tatsache gegenüber, daß sich die Proben nach der Desaktivierung durch Wasserstoffbehandlung wieder reaktivieren lassen. Da bei der Wasserstoffbehandlung allerdings höchstens ein weiteres Anwachsen der Metallcluster zu beobachten ist, niemals jedoch eine Verkleinerung der Cluster, kommt das Clusterwachstum als Ursache der Desaktivierung nicht in Frage.

Ein Maß für die Oxidationsstufe des Katalysatormetalls ist die exakte Lage der Röntgenabsorptionskante. Dies trifft allerdings nur für K-Absorptionskanten zu. Da die untersuchten Metalle Platin und Palladium jedoch beide an der jeweiligen  $L_{III}$ -Kante eine sehr starke Absorption (sog. weiße Linie) zeigen, welche sehr empfindlich auf Änderungen in der Valenzelektronendichte reagieren, kann in diesem Falle die Höhe bzw. Fläche der jeweiligen weißen Linie als Maß für den Redoxzustand des Metalls dienen.

Die weiße Linie eines protonierten sowie eines nicht protonierten Palladiumkatalysators jeweils nach 15 min Reaktionszeit und nach Desaktivierung zeigt Abbildung 5.26. Deutlich ist beim PdY die bereits nach 15 min Reaktionszeit stark vorangeschrittene Reduktion zu erkennen, während die protonierte Probe hier trotz guter chemischer Aktivität noch weitgehend aus oxidiertem  $Pd^{2+}$  be-

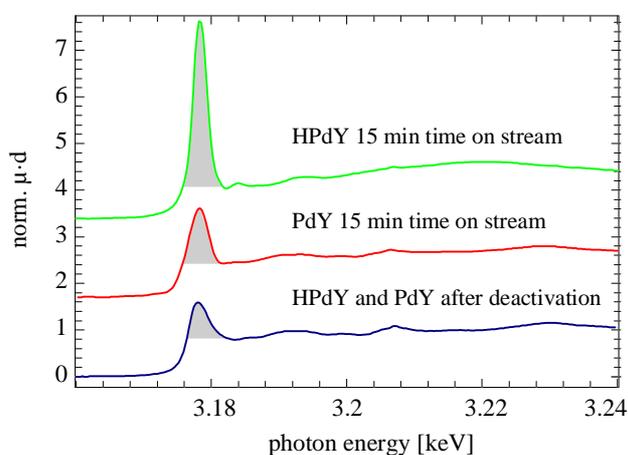


Abb.5.26: XANES der Pd- $L_{III}$  Kante eines (H)PdY nach 15 min tos und nach Desaktivierung.

steht. Offenbar genügt beim HPdY eine recht geringe Zahl von kleinen Palladiumclustern als aktive Zentren der Reaktion. Nach der Desaktivierung zeigen dann jedoch beide Proben vollständig reduziertes Palladium in Form von größeren Clustern.

## 5. Ergebnisse

---

Wie bereits diskutiert, führte die Verbrennung von unchlorierten Aromaten an den hier untersuchten Proben zu keinerlei Desaktivierung. Es ist daher naheliegend, daß dem Chlor eine besondere Rolle bei der beobachteten Desaktivierung zukommt.

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die Absorption einer Probe in Abhängigkeit von der Photonenenergie gemessen. Bei der üblichen logarithmischen Darstellung ist nun die Höhe der auftretenden Röntgenabsorptionskante (Kantenhub) unmittelbar proportional zur Schichtdicke des untersuchten Absorbers (vgl. Kapitel 3). Durch vermessen von Substanzen mit bekanntem Absorbergehalt (Eichsubstanzen) kann somit leicht auf die in der Probe enthaltene Absorbermenge geschlossen werden.

Tab.5.3: Von verschiedenen Katalysatoren aufgenommene Chlormengen, jeweils nach 15 min und nach 1 h Reaktionszeit (Chlorbenzol/Luft) sowie nach Desaktivierung.

Probe	Metallgehalt	Nach 15 Minuten $m_{\text{Cl}}/m_{\text{Probe}}$ [mg/g]	Nach 1 Stunde $m_{\text{Cl}}/m_{\text{Probe}}$ [mg/g]	Nach Desaktivierung $m_{\text{Cl}}/m_{\text{Probe}}$ [mg/g]
PdY 0.5	0.5 wt. %	6.0	9.6	13.0
PdY 4.0	4.0 wt. %	8.1	10.3	11.1
HPdY 0.5	0.5 wt. %	4.6	8.6	9.6
HPdY 2.2	2.2 wt. %	0.8	1.4	2.0
PtY 0.5	0.5 wt. %	1.8	2.3	2.7
PtY 4.0	4.0 wt. %	4.3	5.8	9.0
HPtY 0.5	0.5 wt. %	2.6	4.8	5.0
HPtY 4.0	4.0 wt. %	0.8	2.0	2.4

Im vorliegenden Fall sollte u.a. die von verschiedenen Katalysatorproben absorbierte Chlormenge durch Messung des Kantenhubes an der Cl-K-Röntgenabsorptionskante bestimmt werden. Eine Eichung erfolgte dabei durch Messung einer definierten Menge und Schichtdicke  $\text{PdCl}_2$ , aus deren Kantenhub dann die unbekanntes Chlormengen in den Katalysatorproben bestimmt werden konnten. Eine Kontrollmöglichkeit der auf diese Weise ermittelten Werte ergab sich bei den palladiumhaltigen Proben aus der

---

## 5. Ergebnisse

---

Messung der dem Chlor benachbarten Palladium-L<sub>III</sub>-Röntgenabsorptionskante, da der Palladiumgehalt der Katalysatorproben aufgrund des vorherigen Kationenaustausches genau bekannt war. Ein Vergleich der verschiedenen untersuchten Katalysatorproben bezüglich ihres Chlorgehaltes während der Reaktion sowie nach der Desaktivierung zeigt Tabelle 5.3.

Deutlich ist hier der günstige Einfluß der Protonierung insbesondere bei den palladiumhaltigen Proben zu erkennen. Bei diesen Proben ist die Chloraufnahme gegenüber den nicht protonierten wesentlich verlangsamt. Auch ein Vergleich der beiden verwendeten Edelmetalle offenbart deutliche Unterschiede: die platinhaltigen Proben enthalten in der Regel weniger Chlor als die entsprechenden palladiumhaltigen.

Beides ist in guter Übereinstimmung mit den aus den Reaktorexperimenten gewonnenen Informationen über die Standzeiten der verschiedenen Katalysatorproben, was vermuten läßt, daß die von den Katalysatoren aufgenommene Menge an Chlor die Standzeit der Proben wesentlich zu beeinflussen vermag.

Während jedoch die protonierten Proben mit steigendem Metallgehalt deutlich weniger Chlor aufnehmen, scheint bei den nicht protonierten Katalysatoren gerade das Umgekehrte der Fall zu sein. Dennoch war auch bei diesen Proben ein günstiger Einfluß des erhöhten Metallgehaltes auf die Standzeit des Katalysators zu erkennen. Bei der Desaktivierung spielt demnach offenbar eine komplexe Wechselwirkung des eingetauschten Edelmetalls mit den Rest-Kationen im Katalysator ( $\text{Na}^+$  bzw.  $\text{H}^+$ ) eine wichtige Rolle.

Der Gehalt an Chlor in den unterschiedlichen Proben nach der Desaktivierung reicht von 13 mg/g für die PdY 0.5-Probe bis zu 2 mg/g im Falle des HPdY 2.2-Katalysators. Eine Theorie, nach der die Desaktivierung der hier untersuchten Proben stets durch die Bildung von inaktiven Metallchloriden hervorgerufen wird, scheint somit unwahrscheinlich, da in diesem Falle ein bei allen Proben zumindest ähnliches Verhältnis von Metall zu Chlor zu erwarten wäre. In den meisten Fällen zeigt sich nach der Desaktivierung jedoch ein genau entgegengesetztes Verhalten (geringerer Metallgehalt geht mit einer erhöhten Chloraufnahme einher).

## 5. Ergebnisse

---

Der Nahkantenbereich der Cl-K-Röntgenabsorptionskante verschiedener Chlor-Metallverbindungen wurde bereits 1986 von Sugiura et. al. untersucht [SKM86]. Der bei Palladiumchlorid etwa 6 eV vor der eigentlichen Chlorkante auftretende starke Vorkantenpeak wurde von den Autoren als ein  $1s \rightarrow \sigma^*$  Übergang identifiziert und ist auch für andere Metallchloride charakteristisch.

Die XANES der Cl-K-Kante einiger hier untersuchter Katalysatorproben ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Auffällig ist das Auftreten eines deutlichen Vorkantenpeaks im Falle der

PdY-Probe nach 15 Minuten Reaktionszeit. Die Lage des Peaks stimmt exakt mit dem beim  $\text{PdCl}_2$  beobachteten Vorkantenpeak überein, was einen Hinweis auf eine zumindest vorübergehende Bildung eines Pd-Cl-Komplexes während der ablaufenden Reaktion gibt. Nach der Desaktivierung verschwindet der Vorkantenpeak allerdings und beim protonierten HPdY, sowie bei sämtlichen platinhaltigen Proben (hier

nicht dargestellt) tritt er auch während der Reaktion nicht in Erscheinung. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit obiger Überlegung, daß gebildete Metallchloride nicht für die Desaktivierung verantwortlich sein können.

Eine EXAFS-Analyse obiger Spektren offenbart die Koordination des Chlors während verschiedener Reaktionszustände und gibt nähere Anhaltspunkte über die jeweils vorliegenden Reaktionsprodukte.

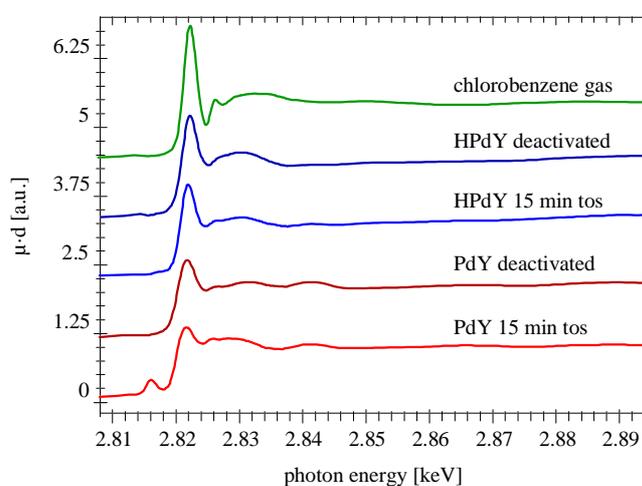


Abb.5.27: XANES der Cl-K-Kante verschiedener Katalysatoren nach 15 min. Reaktionszeit sowie nach Desaktivierung.

## 5. Ergebnisse

Neben den radialen Verteilungsfunktionen des Chlors im protonierten HPdY 2.2 sowie dem nicht protonierten PdY 2.2 jeweils nach 15 min Reaktionszeit und nach Desaktivierung ist in Abbildung 5.28 zur Referenz auch die radiale Verteilungsfunktion von Chlorbenzol sowie die des Palladiumchlorides dargestellt. Auffällig ist im Falle des PdY der während der Reaktion (15 min tos) auftretende Rückstreuer bei etwa 2.4 Å (Abstand nicht phasenkorrigiert).

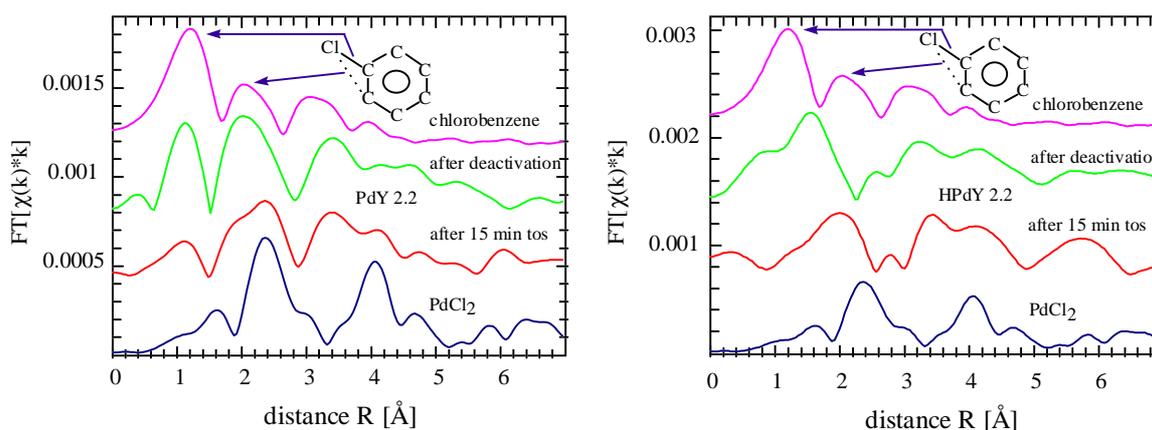


Abb.5.28: Radiale Verteilungsfunktion des Chlors gemessen an der Cl-K-Kante von PdY 2.2 (links) und protoniertem HPdY 2.2 (rechts) nach dem Einsatz der Proben im Reaktor. Zum Vergleich sind jeweils die radialen Verteilungsfunktionen von Chlorbenzol sowie PdCl<sub>2</sub> dargestellt.

Dieser Abstand stimmt nach Phasenkorrektur exakt mit dem Chlor-Palladium-Abstand im Palladiumchlorid überein, womit sich die schon aufgrund der XANES-Auswertung (Vorkantenpeak) geäußerte Vermutung zu bestätigen scheint, daß sich im Falle des PdY zu Beginn der Reaktion ein Palladium-Chlor-Komplex bildet, der dann im Verlauf der Reaktion bis hin zur Desaktivierung jedoch wieder verschwindet.

Ein weiteres Indiz für diese These ist die starke Neigung des PdY zur Umchlorierung (vgl. Abbildung 5.22). In der Literatur wurde in diesem Zusammenhang bereits mehrfach über die Möglichkeit einer Umchlorierung an PdCl<sub>2</sub> berichtet [Hen71, Shi87].

Im Falle des protonierten HPdY (Abbildung 5.28 rechts) tritt bei 2.4 Å kein Rückstreuer in Erscheinung, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den durchgeführten XANES-Messungen ist (kein Vorkantenpeak).

## 5. Ergebnisse

---

Die Struktur der Rückstreuer, die sich bei den untersuchten Proben nach der Desaktivierung ausbildet, hat Ähnlichkeit mit der Struktur des als Referenz angegebenen Chlorbenzols. Die stärkere Ausbildung höherer Schalen weist allerdings auf eine Koordination des Chlors zu erheblich größeren organischen Verbindungen hin. Tatsächlich haben die mittels FEFF7-Simulation gewonnenen radialen Verteilungsfunktionen einiger größerer Chloraromaten starke Ähnlichkeit mit den Daten, die aus den nach der Desaktivierung gemessenen Spektren berechnet wurden.

Eine mögliche für die Desaktivierung verantwortliche Spezies wären somit größere, chlorhaltige Coke-Ablagerungen, die den Zugang zu den katalytisch wirksamen Metallclustern aufgrund ihres sperrigen Baus blockieren. Die Erfolge bei der Reaktivierung der Proben mit Wasserstoff zeigen, daß dieser aufgrund seiner geringen Größe offenbar noch in der Lage ist, zu den Metallclustern vorzudringen und die Ablagerungen sukzessive wieder reduktiv aufzulösen.

## Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen im mittleren Infrarot (MIR)

Die Molekülspektroskopie im mittleren Infrarot ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , entspricht  $2.5 - 25 \mu\text{m}$  Wellenlänge) wird bereits seit vielen Jahren auch für die Untersuchung katalytischer Reaktionen eingesetzt. So wurden auch im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsvorhabens mit der Technischen Universität Dresden IR-spektroskopische *in situ*-Untersuchungen an den hier vorgestellten Katalysatoren mit der Hauptfragestellung durchgeführt, welche Rolle die in den Zeolithproben vorhandenen aciden Zentren für die hier untersuchte Reaktion haben.

Obwohl schon seit langem verschiedene Typen von Säurezentren im Zeolithen bekannt sind, scheinen für die Niedrigtemperaturverbrennung chlorierter Aromaten vor allem die durch Protonen gebildeten Brönsted-säurezentren eine wichtige Rolle zu spielen, da diese den wesentlichen Unterschied zwischen den protonierten und den nicht protonierten Katalysatoren ausmachen.

---

## 5. Ergebnisse

Während in den nicht protonierten Proben lediglich eine geringe Zahl von brönstedaciden-OH-Gruppen (die Protonen sind als Kationen im Zeolithen stets mit Sauerstoff koordiniert und bilden somit brönstedacide-OH-Gruppen) beobachtet werden, ist deren Konzentration in den protonierten Proben ungleich größer.

Nebenstehende Abbildung (5.29) zeigt die Infrarotspektren verschiedener Proben nach einer Aktivierung im Luftstrom bei 723 K. Die Schwingungen der OH-Gruppen treten im Bereich 3500 - 3800  $\text{cm}^{-1}$  auf, wobei die

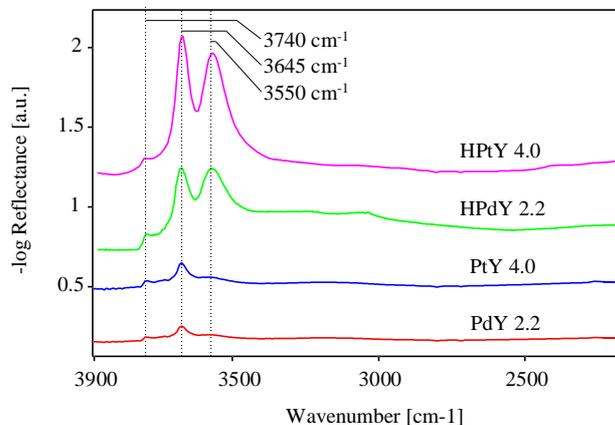


Abb.5.29: Infrarotspektren verschiedener aktivierter Katalysatorproben.

hier untersuchten Proben drei unterschiedliche Spezies von OH-Gruppen aufweisen, die auch aus der Literatur bekannt sind. Während die IR-Bande bei 3740  $\text{cm}^{-1}$  den nichtaciden SiOH-Gruppen (terminale Silanolgruppen) im Y-Zeolithen zugeordnet wird, resultiert die Bande bei 3645  $\text{cm}^{-1}$  aus aciden Brücken OH-Gruppen, die in den großen Hohlraum des Y-Zeolithen hineinragen. Die Bande bei 3550  $\text{cm}^{-1}$  wird schließlich den ebenfalls aciden OH-Gruppen in den  $\beta$ -Käfigen zugeschrieben.

Abbildung 5.29 zeigt deutlich die im Falle der protonierten Proben viel stärkere Ausprägung der für die OH-Gruppen verantwortlichen IR-Banden. Sowohl bei den palladium- als auch bei den platinhaltigen Proben treten die aciden OH-Gruppen im  $\beta$ -Käfig praktisch nur bei den protonierten Proben auf. Im Falle der nichtprotonierten Katalysatorproben rühren die in allerdings recht geringer Konzentration auftretenden OH-Gruppen im großen Hohlraum vor allem von dem bei der Aktivierung aus der Zersetzung des Metall-Aminkomplexes gebildeten Wasserstoffs her.

Die Form einer IR-Bande erlaubt unter Umständen, Rückschlüsse über die chemische Umgebung der jeweiligen Spezies von OH-Banden zu ziehen. So fällt in Abb. 5.29 das im Falle der OH-Gruppen in den  $\beta$ -Käfigen recht breite und asymmetrische Bandenprofil auf, welches auf eine in den  $\beta$ -Käfigen recht starke elektrostatische Wechselwirkung

## 5. Ergebnisse

---

sowie eine Verteilung dieser OH-Gruppen auf chemisch unterschiedliche Plätze hindeutet. Bei den OH-Gruppen im großen Hohlraum ist die IR-Bandenform hingegen schmaler und fast symmetrisch, beides ein Zeichen für eine ungestörte und elektrostatisch gleiche Umgebung dieser OH-Gruppen.

Um die Rolle der OH-Gruppen in den Katalysatorproben während der Reaktion näher zu untersuchen, wurden an den verschiedenen Proben eine Reihe von *in situ*-IR-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.30 zeigt die Entwicklung der OH-Gruppen eines HPdY2.2 während der Verbrennung von Chlorbenzol.

Während die nichtaciden OH-Gruppen sowie die OH-Gruppen in den kleinen Hohlräumen ( $\beta$ -Käfigen) des Y-Zeolithen (IR-Banden bei  $3740\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3550\text{ cm}^{-1}$ ) nur eine geringe Wechselwirkung mit dem Chlorbenzol/Luft-Gemisch bzw. dessen Reaktionsprodukten zeigen, scheinen überwiegend die aciden OH-Gruppen in den großen Hohlräumen (IR-Bande bei  $3645\text{ cm}^{-1}$ ) während der Reaktion verbraucht zu werden. Die OH-

Gruppen in den kleinen Hohlräumen sind vermutlich durch die recht schmalen Öffnungen dieser Hohlräume ( $2.2\text{ \AA}$ ) gut vom Chlorbenzol sowie den Reaktionsprodukten abgeschirmt. Es findet offenbar auch keine Migration dieser Protonen aus den  $\beta$ -Käfigen statt, auch dann nicht, wenn im Laufe der Reaktion in den großen Hohlräumen bereits alle Protonen verbraucht wurden. Die nichtaciden terminalen Silanolgruppen scheinen dagegen bezüglich der hier untersuchten Reaktion chemisch inaktiv zu sein und zeigen daher keine bzw. nur geringe Veränderungen.

Die aciden OH-Gruppen in den großen Hohlräumen konnten nach deren Verbrauch im Laufe der Reaktion auch durch längeres Ausheizen der Probe im Luftstrom bei  $723\text{ K}$  nicht wieder hergestellt werden (unterstes Spektrum in Abb. 5.30). Dieses legt den Schluß nahe,

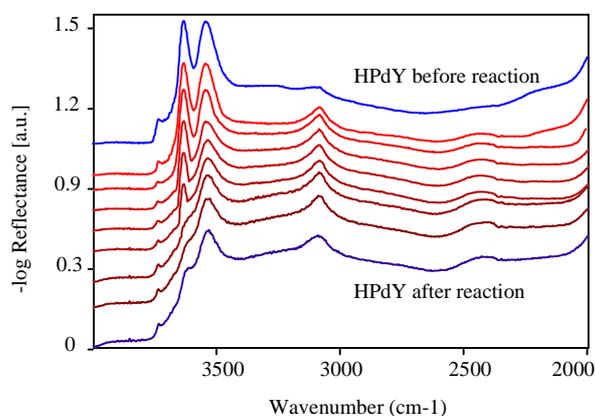
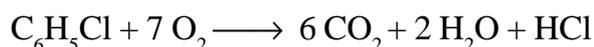


Abb.5.30: Infrarotspektren eines HPdY 2.2 vor und während der Reaktion mit einem Chlorbenzol/Luftgemisch bei  $673\text{ K}$ .

daß diese aktiv an der Reaktion teilnehmen. Aus der Literatur sind Wechselwirkungen zwischen aciden OH-Gruppen im HY und dem  $\pi$ -Elektronensystem von Aromaten bekannt [SB93], die hierbei normalerweise auftretende IR-Bande der Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Gruppen wurden bei den hier untersuchten Proben allerdings nicht beobachtet. Wie aus der Reaktionsgleichung



ersichtlich ist, benötigt die Verbrennungsreaktion in der Summe keine zusätzlichen Protonen. Da zudem die Veränderungen im OH-Bereich der IR-Spektren zeitlich nicht mit der Desaktivierung der Proben korreliert sind, nehmen die aus den aciden OH-Gruppen des großen Hohlraumes stammenden Protonen zwar an der Reaktion teil, stellen jedoch kein auf Dauer notwendiges Edukt oder Katalysator dar.

Da allerdings die Desaktivierung bei den protonierten Proben (mit einer hohen Konzentration an aciden OH-Gruppen) wesentlich später als bei den nicht protonierten Proben eintritt, scheint im Falle der protonierten Proben eine modifizierte Reaktion unter Einbeziehung der verfügbaren aciden OH-Gruppen über Carbokationen abzulaufen. Die ebenfalls deutlich bessere Reaktivierbarkeit dieser Katalysatoren läßt auch auf bei diesen Proben anders geartete Coke-Ablagerungen schließen, welche sich einfacher wieder reduktiv abbauen lassen.

Erklärbar wäre diese Beobachtung durch protonenreichere und damit kleinere Ablagerungen. Die im Bereich von  $3090 \text{ cm}^{-1}$  auftretende  $\nu_{\text{CH}}$ -Valenzschwingung der Aromaten war bei allen Proben auch nach Abschluß der Reaktion und mehrstündigem Ausheizen der Proben im Luftstrom noch deutlich erkennbar, was ebenfalls auf aromatische Systeme in den Ablagerungen schließen läßt.

## Zusammenfassung

Die katalytische Niedrigtemperaturverbrennung von Chlorbenzol als Modellsubstanz für chlorierte aromatische Verbindungen wurde an protonierten sowie nicht protonierten platin- und palladiumhaltigen Y-Zeolithen untersucht.

Als Methoden kamen dabei chemische Reaktorexperimente mit massenspektroskopischer, quantitativer Analytik, EXAFS- und XANES-Messungen an den Cl-K-, Pd-K-, Pd-L<sub>III</sub>- und Pt-L<sub>III</sub>-Röntgenabsorptionskanten und nicht zuletzt infrarotspektroskopische Untersuchungen zum Einsatz.

Als katalytisch aktive Zentren der Reaktion konnten Platin- bzw. Palladiumcluster nachgewiesen werden, die entweder schon vor Beginn der Reaktion durch Wasserstoffbehandlung erzeugt werden können oder aber auch selbst während der ablaufenden Reaktion entstehen. Die maximale Größe der Cluster ist dabei von den Hohlräumen des Y-Zeolithen auf etwa 10 Å beschränkt, größere Cluster wurden unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

Die bei der Verbrennungsreaktion bereits in früheren Arbeiten [Bec93] festgestellte Desaktivierung der Katalysatoren konnte weitgehend aufgeklärt werden.

Entgegen früheren Vermutungen ist ein im Falle der PdY-Probe während der Reaktion zwischenzeitlich auftretender Pd-Cl Komplex nicht für eine Desaktivierung verantwortlich zu machen, wohl jedoch für die bei dieser Probe beobachteten relativ großen Mengen an Umchlorierungsprodukten.

Als Hauptursache für die Desaktivierung konnten bei allen Proben mehr oder weniger chlorhaltige Coke-Ablagerungen nachgewiesen werden, die den Zugang zu den katalytisch aktiven Edelmetallclustern blockieren. Eine Reaktivierung der Katalysatorproben mit Wasserstoff war in allen Fällen möglich, jedoch nur beim HPtY von praktisch vollständig reversiblen Charakter. Als Ursache hierfür konnten die im Falle der protonierten Proben kleineren und daher besser reaktiv abbaubaren Ablagerungen ausgemacht werden.

## 5.3 XAS-Untersuchung des Festphasenionenaustausches von Ni<sup>2+</sup>-, Cu<sup>+</sup>-, Zn<sup>2+</sup>- und Pt<sup>2+</sup>-Ionen in den Zeolith Y

### Überblick

Die Vielseitigkeit der Zeolithe rührt nicht zuletzt von ihrer Fähigkeit her, die verschiedensten „Gastionen“ zu beherbergen. Nach ihrer Herstellung kommt bei den meisten Zeolithen eine postsynthetische Modifikationsphase hinzu, in deren Verlauf oft auch die bei der Synthese eingebrachten Kationen (meist Na<sup>+</sup>) gegen andere ausgetauscht werden.

Dieser Austausch erfolgt normalerweise in wässriger Lösung, d.h. die auszutauschenden Zeolithe werden mit wässrigen Metallsalzlösungen (meist Metallnitrate oder Metallchloride) bei evtl. leicht erhöhten Temperaturen verrührt und später dann durch Dekantieren und Filtrieren wieder von der wässrigen Lösung getrennt. Das zuvor im Zeolithen befindliche Natrium, sowie der Restgehalt an dem auszutauschenden Metall kann dann in der Lösung quantitativ mittels Atomemissionsspektroskopie (AES) bestimmt und so auf den erzielten Austauschgrad geschlossen werden.

Erfolgt der Austausch des unedlen Natriums gegen ein edleres Metall wie Kupfer, Nickel oder gar Platin, so verläuft der Austausch im Bereich geringer Austauschgrade stets nahezu vollständig. Werden dagegen hohe Austauschgrade nahe 100% angestrebt, so gestaltet sich der Ionenaustausch in wässrigen Lösungen schwierig, da aufgrund des chemischen Gleichgewichts stets auch ein Teil der bereits eingetauschten Ionen wieder rückgetauscht wird. Hier muß demnach mit möglichst konzentrierten Metallsalzlösungen und mehrfachem Austausch gearbeitet werden. Ein mehrfacher Wechsel der mit Natriumionen des Zeolithen angereicherten Austauschlösung gegen eine frische Metallsalzlösung verschiebt dabei das chemische Gleichgewicht immer weiter von den Natriumionen weg zu den einzutauschenden Ionen hin und ermöglicht so in günstigen Fällen einen Austauschgrad nahe 100%.

---

## 5. Ergebnisse

---

Bei dieser Methode fallen allerdings nicht unerhebliche Mengen an zum Teil sehr bedenklichen Schwermetallsalzlösungen an, deren umweltgerechte Entsorgung mit erheblichem Aufwand verbunden ist.

Über einen alternativen Weg zum Ionenaustausch in wäßriger Lösung haben bereits 1973 Rabo *et al.* berichtet [RPS73, Rab76]. Sie beobachteten den Einschluß von Salzen in Zeolithkäfige resultierend aus einem *trockenen* Vermischen und Erhitzen eines Zeolith-Salz-Gemisches. Durch den Verlauf der Reaktion zwischen zwei festen Substanzen, sowie der Tatsache, daß tatsächlich ein Ionenaustausch zwischen dem Salz und den Zeolithkationen nachgewiesen werden kann, hat sich später der Begriff *Festphasenionenaustausch* etabliert.

Systematische Untersuchungen des Ionenaustausches in fester Phase finden sich in einer Vielzahl von Arbeiten seit etwa 1986 [KS86, KBB88], wobei ein breites Spektrum von Untersuchungsmethoden zur Anwendung kam. In den meisten Fällen wird hierbei der Festphasenionenaustausch mit der protonierten Form oder der Ammoniumform des jeweiligen Zeolithen (z.B. HY bzw.  $\text{NH}_4\text{Y}$ ) sowie dem einzutauschenden Metall als Metallchlorid oder Metalloxid durchgeführt, da bei dieser Reaktion neben den Kationen lediglich gasförmige ( $\text{HCl}$ ) bzw. leicht zu entfernende Produkte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) entstehen.

Neben der MIR-Schwingungsspektroskopie für die direkte Beobachtung der im Zeolithen befindlichen und bei dieser Reaktion „verbrauchten“ OH-Gruppen kamen dabei vor allem chemische Untersuchungsmethoden der Reaktionsprodukte [Pet94] sowie die Thermodesorptions- und die IR-Spektroskopien an Sondenmolekülen als indirekte Methoden zur Charakterisierung der erzeugten Kationenspezies zum Einsatz. Darüber hinaus wurde auch eine Reihe von Arbeiten zum Festphasenionenaustausch mit Messungen im fernen Infrarot ( $40 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , entspricht  $250 - 25 \text{ mm}$ ) zur direkten Beobachtung der Kationen-Gitterschwingungen in Kombination mit EXAFS-Untersuchungen und Modellrechnungen durchgeführt [EF94, EF95, Ese97, EFGK96, EFK95, EFH94].

Im folgenden werden Röntgenabsorptionsuntersuchungen des Festphasenionenaustausches von  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  am Zeolithen Y vorgestellt.

## Experimentelles

Die in den vorliegenden Untersuchungen vorgenommenen *in situ*-EXAFS-Messungen wurden im Falle von Nickel, Kupfer und Zink an der jeweiligen K-Röntgenabsorptionskante durchgeführt. Der Austausch des Platins wurde sowohl durch in-situ DEXAFS Messungen an der Pt-L<sub>III</sub>-Kante, als auch durch zeitaufgelöste Röntgendiffraktion (XRD) verfolgt.

Sämtliche Röntgenabsorptionsuntersuchungen wurden dabei an den Spektrometern EXAFS II (Beamline E4), RÖMOII (BEAMLIN E X1.1) sowie dem DEXAFS-Spektrometer (Beamline X1.2) des HASYLAB in Hamburg durchgeführt. Die zeitaufgelösten XRD-Untersuchungen erfolgten mit freundlicher Unterstützung des Mineralogischen Instituts in Hamburg an einem Standard-Zweikreis-Röntgendiffraktometer mit Kupfer K<sub>α</sub>-Röntgenquelle. Als Probenhalter kam ein Platinband (100 mm x 10 mm x 1 mm) zum Einsatz, das ein definiertes Heizen der Probe und damit eine Verfolgung des Reaktionsverlaufes ermöglichte.

Als Ausgangszeolith für den Festphasenionenaustausch kam in allen hier beschriebenen Fällen ein NH<sub>4</sub>Y zum Einsatz, der zuvor durch mehrfachen Ionenaustausch in wäßriger Lösung aus einem NaY der Firma Akzo (Si / Al = 2.5) hergestellt worden war. Im Vergleich zu HY hatten sich beim Eintausch von Alkali- und Erdalkalimetallionen in NH<sub>4</sub>Y höhere Austauschgrade ergeben. Alle Metalle wurden in Form ihrer jeweiligen Chloride in stöchiometrischer Menge zum Zeolithen zugemischt, um einen möglichst maximalen Ionenaustausch zu erreichen. Im Falle des Platins wurde zusätzlich die Reaktion von NH<sub>4</sub>Y mit Platinoxid untersucht.

Um eine für die XAS-Untersuchungen unverzichtbare homogene Durchmischung der Salze mit dem Zeolithen zu erreichen, wurde das Zeolith-Salz-Gemisch intensiv im Mörser verrieben. Anschließend erfolgte ein Verpressen des Pulvers (2 min bei 200 bar) zu kleinen, selbsttragenden Scheiben, die exakt in die jeweils verwendete *in situ*-Meßzelle paßten.

Die Untersuchung des Nickel- und Kupferaustausches am EXAFSII-Spektrometer erfolgte in einem einfachen, heizbaren Probenhalter im Hochvakuum bei etwa 10<sup>-7</sup> bar.

---

## 5. Ergebnisse

---

Zink wurde am RÖMOII-Spektrometer in einer Durchflußzelle (siehe Kapitel 4) im Inertgasstrom (Stickstoff) vermessen, die Untersuchung des Platinaustauschs erfolgte schließlich am DEXAFS-Spektrometer in der gleichen Durchflußzelle, jedoch im Helium- sowie im Luftstrom. Weitere Parameter der jeweiligen Austauschreaktion sind für die einzelnen Proben in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Tab.5.4: Reaktionsparameter und Meßbedingungen der verschiedenen untersuchten Proben.

MeCl <sub>x</sub>	m(NH <sub>4</sub> Y)/mg	m(MeCl <sub>x</sub> )/mg	Spektrometer	Atmosphäre	Reaktionsbedingungen
NiCl <sub>2</sub>	167	34.9	EXAFS II	Hochvakuum	20 min bei 723K, 10 min bei 773K
CuCl	167	26.7	EXFAS II	Hochvakuum	60 min bei 423K, 60 min bei 723K
ZnCl <sub>2</sub>	167	36.8	ROEMO II	Stickstoff	90 min bei 573K, 20 min bei 773K
PtCl <sub>2</sub>	200	86.1	DEXAFS	Helium / Luft	in 40 min von 300K auf 723K

Die im Falle des Platins durchgeführten Röntgendiffraktionsuntersuchungen erfolgten unter ähnlichen Bedingungen wie die der in Tabelle 5.4 angegebenen DEXAFS-Messungen. Aufgrund der beim verwendeten XRD-Spektrometer gegebenen Möglichkeiten mußte jedoch auf eine *in situ*-Messung im Inertgasstrom verzichtet werden.

Die Auswertung der gewonnenen Daten wurde auch hier mit dem Programmpaket WINXAS97 unter Windows<sup>tm</sup> 95 vorgenommen [Res98]. Die ergänzenden *ab initio*-Simulationsrechnungen, welche zu einer genauen EXAFS Analyse aufgrund der meist nicht zugänglichen Referenzsubstanzen abermals unverzichtbar waren, wurden wieder mit dem Programm FEFF7 [RZA92] durchgeführt. Da WINXAS97 eine spezielle Schnittstelle für die Übernahme der Daten aus den von FEFF7 generierten Files beinhaltet, war so eine komfortable Möglichkeit gegeben, die in diesem Falle notwendigen Mehrschalenfits auf einem Standard-PC durchzuführen.

Alle verwendeten chemischen Substanzen waren vom Reinheitsgehalt p.a. („zur Analyse“) und trocken. Bei den Gasen wurden die gängigen Reinheitsklassen gewählt, wobei hier ein besonderes Augenmerk auf die Reinheit bezüglich sämtlicher Kohlenwasserstoffe gerichtet wurde, da diese an den katalytisch aktiven Zeolithen ungewünschte Nebenreaktionen hervorzurufen vermögen.

---

## Der Austausch von $\text{Ni}^{2+}$ in Zeolith $\text{NH}_4\text{Y}$

Nickel spielt in der chemischen Industrie als Katalysator eine wichtige Rolle. So wurde beispielsweise von Catlow et al. die Methanolumwandlung zu Ethen an nickelhaltigem SAPO-34 untersucht [TXCC91], und Ni-ZSM-5 konnte bereits erfolgreich für die industriell wichtige Aromatisierung von n-Pentan eingesetzt werden [IYP94].

Im folgenden steht jedoch eher die Fragestellung im Vordergrund, inwieweit ein Festphasenionenaustausch im Falle von Nickel möglich ist, und ob dabei der Redoxzustand des in dieser Hinsicht recht flexiblen Nickels ungewollt beeinflusst wird.

Abbildung 5.31 zeigt den Zustand von Nickel im  $\text{NiCl}_2 - \text{NH}_4\text{Y}$ -Gemisch vor einer Austauschreaktion. Die zu diesem Zeitpunkt unerwartet hohe Koordination von Nickel zu Sauerstoff, die zugleich recht geringe Koordination zum Chlor sowie die lediglich geringe Ausprägung höherer Koordinationsschalen deutet auf einen zumindest bereits partiell abgelaufenen Ionenaustausch hin.

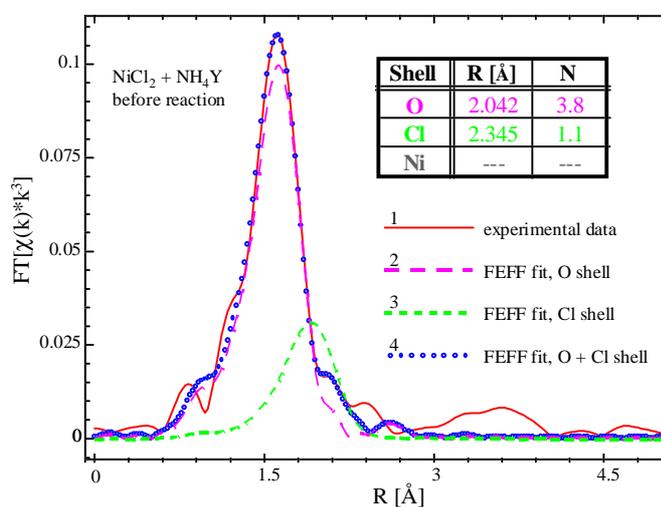


Abb. 5.31: Zweischalen FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines  $\text{NiCl}_2 - \text{NH}_4\text{Y}$  Gemisches vor der Austauschreaktion.

Obwohl für die Reaktion explizit trockene Chemikalien eingesetzt wurden, ist eine Hydratisierung von Nickel durch Restwasser des  $\text{NH}_4\text{Y}$ , etwa bei der Propenpräparation, nicht völlig auszuschließen. Auch in diesem Falle wäre eine Koordination von Nickel vor allem zum Sauerstoff gegeben. Somit wäre der Kationenaustausch zwar nicht in wässriger Lösung vonstatten gegangen, jedoch wäre der Begriff *Festphasenionenaustausch* in diesem Falle strenggenommen fehl am Platze.

## 5. Ergebnisse

Um nun die weitere Reaktion des  $\text{NiCl}_2$  -  $\text{NH}_4\text{Y}$ -Gemischs zu untersuchen, wurde dieses im Hochvakuum langsam von Raumtemperatur auf 723 K aufgeheizt, dort 20 min belassen und anschließend noch für 10 min auf 773 K erhitzt.

Auf jeder Temperaturstufe wurden Röntgenabsorptionsspektren aufgenommen. Jedoch erfolgte der in Abbildung 5.32 dargestellte 4-Schalen-Fit mit FEFF7 an die experimentellen Daten für das nach Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur gemessene Spektrum der Probe.

Auf diese Weise konnten die die Messung verfälschenden Temperatureffekte, wie etwa eine Erhöhung des Debye-Waller Faktors lediglich aufgrund höherer Temperatur, vermieden werden. Da sich die Probe zudem bis zum Abschluß sämtlicher Messungen im Hochvakuum befand, kann das Eindringen von Wasser in die Probe (etwa aus der Feuchtigkeit der Umgebungsluft) hierbei ausgeschlossen werden.

Wie aus Abbildung 5.32 ersichtlich, ließ sich das aus dem Ionenaustausch resultierende Spektrum erst durch einen Vierschalen Fit hinreichend genau reproduzieren. Der Restgehalt an Chlor deutet dabei auf

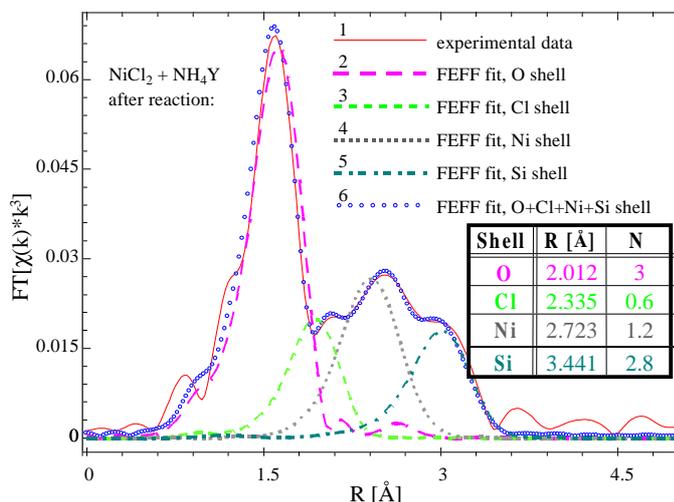


Abb. 5.32: Vierschalen FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines  $\text{NiCl}_2$  -  $\text{NH}_4\text{Y}$ - Gemischs nach der Austauschreaktion.

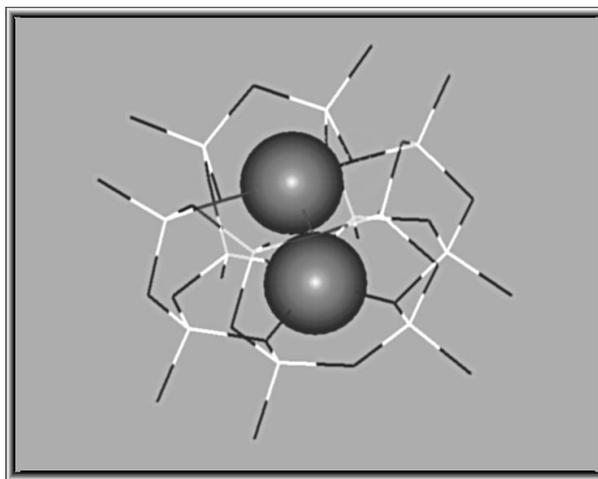


Abb. 5.33: Nach den EXAFS-Daten mögliche Position zweier Ni Atome auf verzerrten SI-Plätzen in der Doppelsechsringseinheit des Y-Zeolithen.

## 5. Ergebnisse

nicht abreagiertes  $\text{NiCl}_2$  hin. Die dreifache Koordination von Nickel zu Sauerstoff könnte auf eine Besetzung der SI- und SII-Kationplätze des Y-Zeolithen zurückzuführen sein.

Da die EXAFS-Messungen die Bildung kleinster Nickelcluster (2-atomig) nahelegen, wurde mittels Modellrechnungen nach möglichen Lokalisationen dieser Cluster im Y-Zeolithen gesucht, die zugleich auch die ermittelten Abstands- und Koordinationswerte für Sauerstoff und Silicium erfüllen. Eine Möglichkeit bietet sich auf verzerrten SI-Plätzen, wie sie bereits für das Palladium und Platin diskutiert wurden (vgl. Abb. 5.5).

Wird in einem Modell je ein Nickelion in der Ebene des Sechsrings einer Doppelsechsringeinheit des Y-Zeolithen positioniert und eine Geometrieoptimierung durchgeführt, so ergeben sich in der Tat bis auf einen geringen Fehler die auch aus den EXAFS-Daten ermittelten Koordinations- und Abstandswerte für Nickel, Sauerstoff und Silicium (vgl. Abb. 5.33).

Als Maß für den Redoxzustand des Nickels vor und nach der Reaktion wurde die Kantenlage der Ni-K-Absorptionskante exakt bestimmt. Abbildung 5.34 zeigt die entsprechende XANES sowie die ermittelten Kantenverschiebungen. Da für jede volle Oxidationsstufe eine Verschiebung der Absorptionskante von etwa 2-3 eV zu erwarten ist, liegt der Redoxzustand des Nickels sowohl vor als

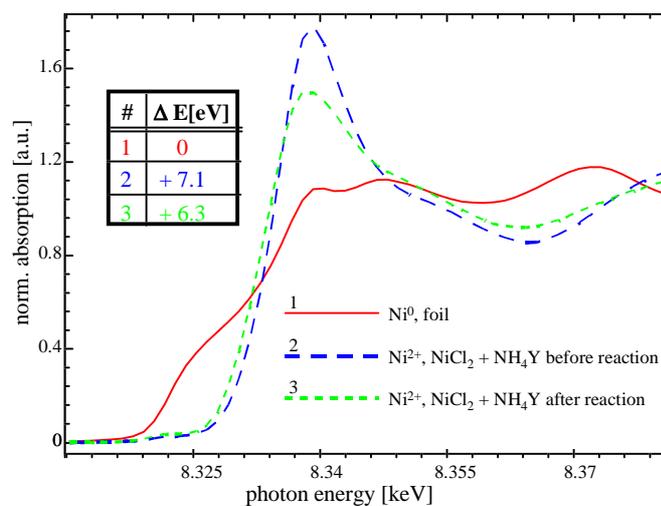


Abb. 5.34: Redoxzustand des Nickels vor und nach der Austauschreaktion; Ni-Folie als Referenz.

auch nach der Reaktion bei +II. Die weiße Linie des Nickels (Übergang vom 1s in das bei den Übergangsmetallen nur partiell besetzte 4p-Orbital) weist ebenfalls auf eine zwar leichte Reduktion des Nickels während der Reaktion hin, jedoch überwiegt auch hier noch die Struktur des ionischen  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Der Austausch von $\text{Cu}^+$ in Zeolith $\text{NH}_4\text{Y}$

Die Eignung kupferausgetauschter Zeolithe für die Katalyse einer Vielzahl von chemischen Reaktionen wird bereits seit einigen Jahren untersucht. Hierzu gehören z.B. die Methanolsynthese [JS89], die Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd [Max82], sowie die DENOX-Reaktion (DEcomposition of  $\text{NO}_x$ ) [IH91]. Insbesondere letztere Reaktion hat dabei erhebliche Berührungspunkte mit dem alltäglichen Leben, da sie in den Katalysatoren von Ottomotoren in Personenkraftwagen sowie auch in den seit kurzem allgemein verfügbaren Diesel-Katalysatoren eine entscheidende Rolle spielt.

Da Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) praktisch bei jeder Hochtemperaturverbrennung auftreten [ZSF47], ihr negativer Einfluß auf das ökologische System inzwischen hingegen unbestritten ist („saurer Regen“), liegt die Entwicklung eines wirkungsvollen und zugleich kostengünstigen Verfahrens zur Beseitigung der schädlichen Stickoxide aus dem Abgas im allgemeinen Interesse.

Im folgenden soll die Möglichkeit des Festphasenionenaustauschs für das  $\text{Cu}^+$  im Y-Zeolithen untersucht werden.

Der konventionelle Austausch des  $\text{Cu}^+$  in wäßriger Lösung gestaltet sich problematisch, da  $\text{Cu(I)}$  nur in Form von Komplexen bzw. Doppelsalzen in Wasser löslich ist. Darüberhinaus geht es bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff in  $\text{Cu(II)}$  über. Bisher wird daher lediglich von einem erfolgreichen Austausch des  $\text{Cu}^+$  in ZSM-5 über die Gasphase berichtet [SBSZ92, SZBRMLP94].

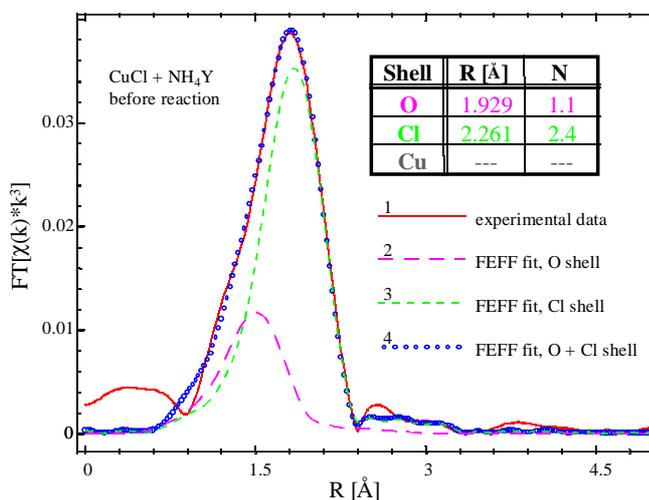


Abb. 5.35: Zweischalige FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines  $\text{CuCl-NH}_4\text{Y}$  Gemischs vor der Austauschreaktion.

## 5. Ergebnisse

Ob sich der Festphasenionenaustausch in dieser Hinsicht vom konventionellen Austausch aus wässriger Lösung unterscheidet, ist ebenfalls Gegenstand der hier dargestellten Untersuchung.

Abbildung 5.35 zeigt den Zustand des Kupfers vor der Austauschreaktion im Gemisch  $\text{CuCl} - \text{NH}_4\text{Y}$ . Die bei reinem  $\text{CuCl}$  zu erwartende Koordination des Kupfers zu 4 Chloratomen liegt hier zwar nicht mehr vor, dennoch ist die Koordination des Kupfers zum Chlor viel stärker ausgeprägt als zum Sauerstoff. Die beobachtete  $\text{Cu-O}$ -Koordination rührt vermutlich von Zeolithwasser her, da das  $\text{CuCl}$  selbst kein Kristallwasser enthält und in trockenem Zustand mit dem Zeolithen vermischt und verpreßt wurde. Der  $\text{Cu-Cl}$ -Abstand fällt mit  $2.22 \text{ \AA}$  etwas geringer als in reinem, wasserfreiem  $\text{CuCl}$  aus, was jedoch ebenfalls auf die zusätzliche Wechselwirkung zum Sauerstoff zurückgeführt werden kann.

Aus meßtechnischen Gründen wurde der Festphasenaustausch am EXAFSII-Spektrometer des HASYLAB in Hamburg, wie schon im Falle des Nickels, im Hochvakuum durchgeführt. Dabei erfolgte zunächst eine moderate Erwärmung der Probe auf  $423 \text{ K}$ , um vorsichtig Wasser und Teile des  $\text{NH}_4^+$  (als  $\text{NH}_3$ ) zu entfernen, da diese auf das Kupfer eine ungewollte Oxidationswirkung (Oxidation von  $\text{Cu}^+$  zu  $\text{Cu}^{2+}$ ) ausüben können. Aus der hier nicht dargestellten EXAFS des Zustands der Probe bei  $423 \text{ K}$  kann geschlossen werden, daß bei dieser Temperatur noch kein nennenswerter Ionenaustausch erfolgt. Erst das anschließende Erwärmen der Probe auf  $723 \text{ K}$  sorgt für ein Einsetzen der Reaktion.

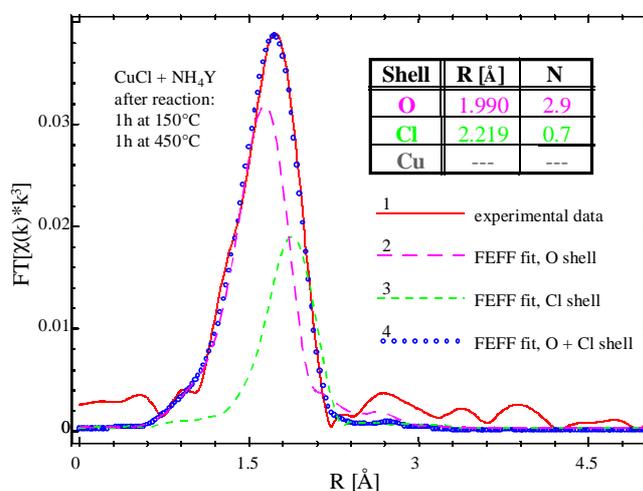


Abb. 5.36: Zweischaligen FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines  $\text{CuCl-NH}_4\text{Y}$ -Gemischs nach der Austauschreaktion.

Der Zustand des Kupfers nach erfolgter Reaktion bei  $723 \text{ K}$  ist in Abbildung 5.36 anhand eines Zweischaligen-FEFF-Fits (Chlor und Sauerstoff) dargestellt. Deutlich ist die

## 5. Ergebnisse

Abnahme der Chlorschale erkennbar, bei gleichzeitiger Zunahme der Sauerstoffkoordination. Die auch nach erfolgter Reaktion noch vorhandene Cu-Cl-Koordination rührt von CuCl her, welches nicht an der Reaktion teilgenommen hat. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit und -temperatur) und dem stöchiometrischem Einsatz der Produkte (CuCl und  $\text{NH}_4\text{Y}$ ) ist also kein 100%iger Umsatz zu verzeichnen.

Die dreifache Koordination des Kupfers zu Sauerstoff kann, wie schon beim Nickel, wieder auf die Besetzung der SI- bzw. SII-Kationenpositionen im Zeolithen Y zurückzuführen sein. Im Falle des Kupfers bleibt jedoch die beim Nickel beobachtete Bildung von Clustern aus. Überhaupt zeigt die radiale Verteilungsfunktion kaum signifikante Rückstreuer in höheren Schalen.

Als Vergleich sind in Abbildung 5.37 die radialen Verteilungsfunktionen des  $\text{CuCl-NH}_4\text{Y}$ -Gemisches nach der Reaktion, die  $\text{FT}[\chi(k)]$  eines konventionell ausgetauschten  $\text{Cu}^{2+}\text{Y}$  sowie die von CuO (Kupfer(II)oxid) dargestellt. Während der konventionell ausgetauschte  $\text{Cu}^{2+}\text{Y}$  in der ersten bis dritten Schale starke Ähnlichkeit mit

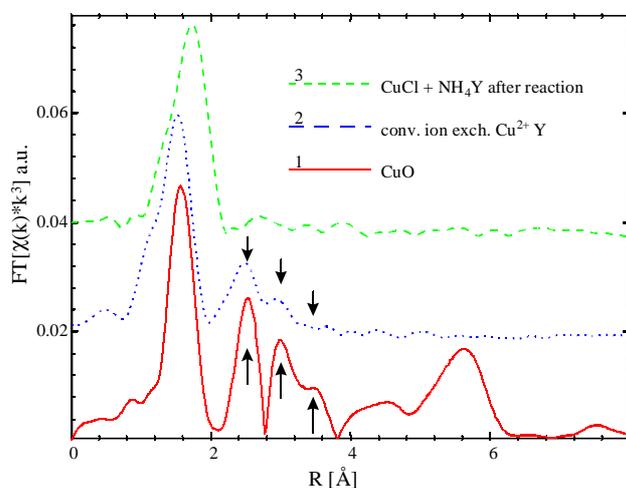


Abb. 5.37: Vergleich der radialen Verteilungsfunktion eines  $\text{CuCl-NH}_4\text{Y}$  Gemisches nach der Reaktion mit einem konventionell ausgetauschten  $\text{CuY}$ .

dem Spektrum des Kupfer(II)oxids aufweist, differiert die radiale Verteilungsfunktion des  $\text{CuCl-NH}_4\text{Y}$ -Gemisches nach der Reaktion von diesen Spektren erheblich. Die Bildung von Kupfer(II)oxid-Phasen beim konventionellen Austausch des Kupfers aus wässriger Lösung wurde bereits in früheren Arbeiten diskutiert [Pif92]. Für die in dieser Festphasenreaktion gebildeten Kupferspezies scheint das Modell von kleinsten CuO-Clustern jedoch nicht zuzutreffen. Vielmehr scheinen sich einzelne Kupferionen im Zeolithen ausgebildet zu haben, die ihrerseits gut von starken Rückstreuern abgeschirmt sind.

Um eine Aussage über den Redoxzustand des Kupfers im Verlauf der Austauschreaktion machen zu können, wurde auch bei dieser Probe die Kantenlage der Cu-K-Röntgenab-

## 5. Ergebnisse

sorptionskante genau bestimmt. Abbildung 5.38 zeigt die Kantenlagen der Cu-K-Röntgenabsorptionskante des  $\text{CuCl-NH}_4\text{Y}$ -Gemischs direkt vor und nach der Reaktion, sowie nach einigen Stunden in Raumluft, um die Beständigkeit des Redoxzustandes der festphasen-ausgetauschten Cu-Y-Proben gegenüber Feuchtigkeit zu prüfen. Daneben findet sich auch die Kante von  $\text{Cu}^0$  sowie die eines konventionell ausgetauschten  $\text{Cu}^{2+}\text{Y}$  zur Referenz.

Durch die Eigenstruktur der Absorptionskante im Falle der Kupferfolie ist die genaue Bestimmung der „Nullage“ dieser Kante schwierig. Dennoch ist gut zu erkennen, daß der Redoxzustand des Kupfers im  $\text{CuCl-NH}_4\text{Y}$ -Gemisch durch die Austauschreaktion nur geringfügig beeinflusst wird. Dabei ist sogar eine leichte Kantenverschiebung zum  $\text{Cu}^0$  hin zu erkennen, die vermutlich jedoch nur von der geänderten Umgebung des  $\text{Cu}^+$  Ions (vom Chlor zum Sauerstoff) herrührt.

Wird die Probe nach erfolgter Austauschreaktion der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so verschiebt sich die Absorptionskante wieder zu höheren Energien (entsprechend höheren Oxidationszahlen). Dennoch vermag

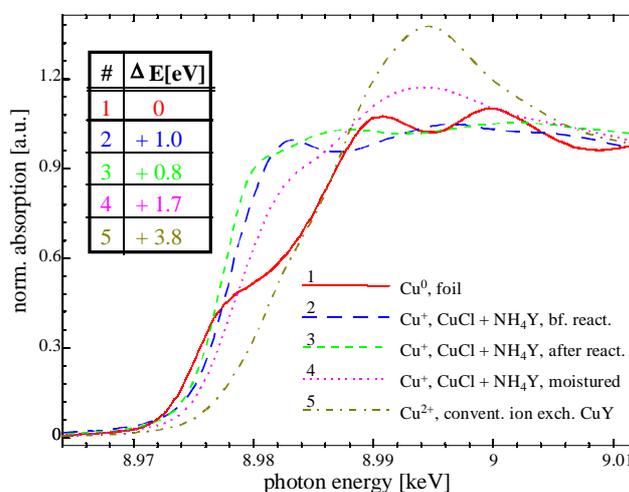


Abb. 5.38: Kantenlagen des  $\text{CuCl-NH}_4\text{Y}$  Gemischs vor und nach der Reaktion sowie die Kanten von  $\text{Cu}^0$  und  $\text{Cu}^{2+}$  als Referenz.

das in den Zeolithen eingedrungene Wasser die  $\text{Cu}^+$  Ionen nicht bis zum  $\text{Cu}^{2+}$  zu oxidieren, denn die Kantenverschiebung von 1.7 eV gegenüber der  $\text{Cu}^0$ -Kante (Spektrum 4 in Abbildung 5.38) weist deutlich auf eine Oxidationsstufe des Kupfers von +I hin.

Demgegenüber weist die durch konventionellen Ionenaustausch aus wässriger Lösung hergestellte  $\text{Cu}^{2+}\text{Y}$  Probe eine Kantenverschiebung von 3.8 eV gegenüber dem  $\text{Cu}^0$  auf. Diese Verschiebung sowie die XANES dieser  $\text{Cu}^{2+}\text{Y}$  Probe mit einer recht stark ausgeprägten weißen Linie bestätigt die Oxidationsstufe +II des Kupfers in dieser Probe.

Der Festphasenionenaustausch ermöglicht somit die direkte Herstellung eines  $\text{Cu}^+\text{Y}$ , bei dem die Kupferionen isolierte Plätze im Zeolithen einnehmen.

## Der Austausch von $\text{Zn}^{2+}$ in Zeolith $\text{NH}_4\text{Y}$

Ebenso wie Nickel und Kupfer spielt auch Zink in der chemischen Katalyse eine wichtige Rolle. Neben den für die chemische Industrie sehr wichtigen Cyclomerisierungsreaktionen, bei denen aus relativ „unedlen“ kettenförmigen Kohlenwasserstoffen „edle“ ringförmige aromatische Verbindungen gewonnen werden, wird Zink für die Katalyse verschiedener weiterer Reaktionen eingesetzt. So berichten z.B. japanische Forscher von der Katalyse einer Reaktion, bei der Propan bei 773 K mit  $\text{CO}_2$  an zinkhaltigem Zeolith zu  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und aromatischen Verbindungen umgesetzt wird [YSKAHM94]. Diese Reaktion ist interessant, da das  $\text{CO}_2$  thermodynamisch sehr stabil ist und normalerweise erst bei sehr hohen Temperaturen reagiert. Die Autoren weisen in diesem Zusammenhang auf die Möglichkeit einer Bindung des häufigsten Treibhausgases  $\text{CO}_2$  in industriell wertvollen chemischen Verbindungen hin.

Hier soll analog zu den Untersuchungen am Nickel und Kupfer die Möglichkeit des Festphasenionenaustauschs von  $\text{Zn}^{2+}$  in Zeolith  $\text{NH}_4\text{Y}$  geklärt werden. Das Zink lag vor der Reaktion als trockenes Chlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ) vor, wurde mit dem  $\text{NH}_4\text{Y}$ -Zeolithen vermischt und anschließend verpreßt.

Aus meßtechnischen Gründen wurden die folgenden Untersuchungen am RÖMOII- Spektrometer des HASYLAB in Hamburg durchgeführt, wobei hier die bereits in 5.1 und 5.2 verwendete *in situ*-Durchflußzelle zum Einsatz kam, die darüber hinaus bereits bei einer ganzen Reihe weiterer EXAFS- und DEXAFS-Messungen verwendet wurde [HHRMF95, HHRF95, HRRPF94].

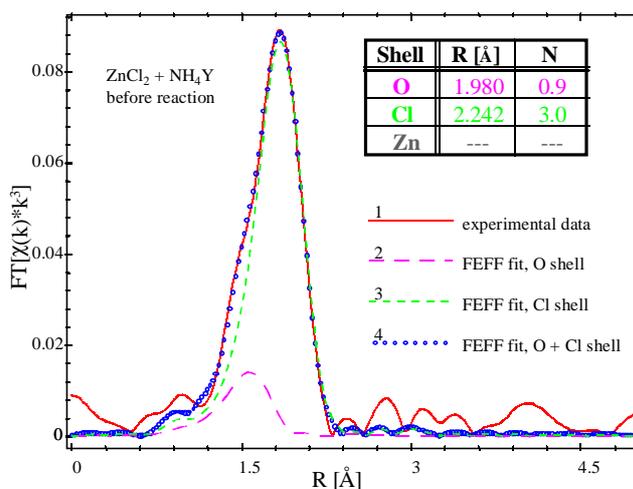


Abb. 5.39: Zweischaalen FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines  $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Y}$  Gemisches vor der Austauschreaktion.

## 5. Ergebnisse

Die Festphasenreaktion des  $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Y}$ -Gemischs wurde im Inertgasstrom (Stickstoff) durchgeführt, nachdem vorherige Untersuchungen deutliche Unterschiede im Verlauf von Festphasenaustauschreaktionen zwischen Vakuum und Inertgasstrom offenbart hatten [Ese97]. Danach verläuft die Austauschreaktion bevorzugt in einer von Inertgas durchströmten Probe.

Abbildung 5.39 zeigt den Zustand des Zinks im  $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Y}$ -Gemisch vor der Reaktion. Die schwach ausgeprägte Sauerstoffschale deutet auf geringe Mengen von Wasser hin, die vermutlich - wie schon in den Fällen von Nickel und Kupfer - aus dem verwendeten  $\text{NH}_4\text{Y}$  stammen. Ansonsten entspricht das Spektrum dem des reinen wasserfreien Zinkchlorids, so daß zu diesem Zeitpunkt offenbar noch keine Austauschreaktion stattgefunden hat.

Für die Reaktion wurde die Probe zunächst auf 573 K erwärmt, um Wasser sowie große Teile des  $\text{NH}_4^+$  (als  $\text{NH}_3$ ) aus dem Zeolithen zu entfernen. Da der Festphasenaustausch von Zink erst bei höheren Temperaturen stattfindet (oberhalb 600 K), war während dieser Vorbehandlung noch kein nennenswerter Kationenaustausch zu beobachten.

Erst nach einer weiteren Erwärmung der Probe auf 773 K erfolgte eine Festphasenreaktion. Der Zustand des Zinks nach dieser Reaktion ist in Abbildung 5.40 dargestellt. Dabei zeigt sich eine drastische Zunahme der Sauerstoffkoordination des Zinks, sowie eine Abnahme der Chloroordination bis an die Nachweisgrenze dieser Fit- und Simulationsmethode. Die auftretenden höheren Koordinationsschalen weisen allerdings auf recht schwere Rückstreuer hin, wobei die Struktur der Schalen starke Ähnlichkeit mit der des Zinkoxids ( $\text{ZnO}$ ) aufweist. Wie schon beim  $\text{Cu}^{2+}$  diskutiert, scheinen sich auch hier kleinste Oxidcluster auszubilden, deren genaue Charakterisierung jedoch

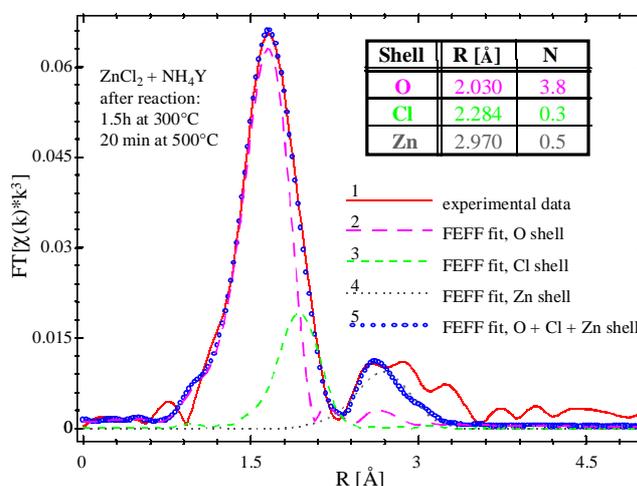


Abb. 5.40: Dreischalen FEFF-Fit der radialen Verteilungsfunktion eines  $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Y}$  Gemischs nach der Austauschreaktion.

## 5. Ergebnisse

außerordentlich schwierig ist, da in der Regel eine breite Verteilung der Cluster bezüglich Größe und Position in den Hohlräumen des Zeolithen vorliegt. Die nach der Reaktion praktisch vierfache Koordination von Zink zu Sauerstoff ließe sich auch durch Zinkkationen auf SIII-Positionen im Zeolith Y erklären, vermutlich liegt ein Gemisch aus einzelnen Kationen und kleinsten ZnO-Clustern vor.

Die Kantenlage der Zn-K-Röntgenabsorptionskante diente auch in diesem Falle als Maß für die Oxidationsstufe des Zinks. Abbildung 5.41 zeigt die Kante des  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NH}_4\text{Y}$ -Gemischs vor und nach der Festphasenreaktion sowie die Absorptionskante einer Zinkfolie ( $\text{Zn}^0$ ) als Referenz.

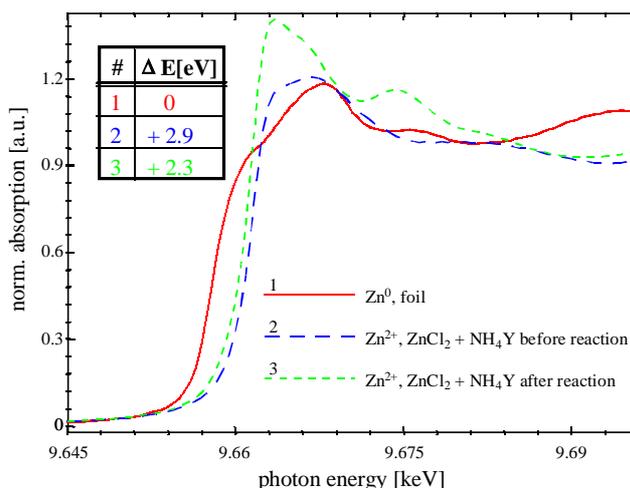


Abb. 5.41: Kantenlagen des  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NH}_4$ -Y-Gemischs vor und nach der Reaktion sowie die Kante von  $\text{Zn}^0$  als Referenz.

Wie schon bei den untersuchten Nickel- und Kupferproben ist auch beim Zink keine Oxidationsstufenänderung zu verzeichnen. Die während der Reaktion auftretende leichte Verschiebung der Kante zu kleineren Energien (Reduktion) rührt auch hier vermutlich von der veränderten Umgebung des Zinks her (Chlor → Sauerstoff). Auch in der XANES sind erhebliche Änderungen zu erkennen; so bildet sich z.B. eine recht starke weiße Linie aus, wie sie auch beim Zinkoxid beobachtet werden kann.

Zusammenfassend ist für den Festphasenionenaustausch von Zink in Zeolith  $\text{NH}_4\text{Y}$  festzustellen, daß dieser innerhalb von etwa 20 Minuten bei 773 K im Inertgasstrom abgeschlossen ist. Dabei tritt keine Änderung der Oxidationsstufe des Zinks auf. Die resultierenden Zinkpartikel setzen sich dabei vermutlich aus einem Gemisch von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen auf klassischen Kationenpositionen sowie kleinsten ZnO-Clustern im Zeolithen Y zusammen. Insgesamt ergeben sich für den Festphasenaustausch damit die gleichen Spezies, wie sie auch durch klassischen Ionenaustausch und Aktivierung der Probe erhalten werden.

## Der Austausch von $\text{Pt}^{2+}$ in Zeolith $\text{NH}_4\text{Y}$

Die Untersuchung der Formierung von konventionell ausgetauschtem PtY und HPtY wurde bereits ausführlich in Kapitel 5.1 diskutiert. Die Anwendung des Platins in der chemischen Katalyse ist, trotz seines hohen Preises (1998 ca. DM 20.000/kg) außerordentlich vielfältig. Eine der Hauptanwendungen in den letzten Jahren dürfte der Einsatz in den sogenannten Dreiwegekatalysatoren von Personenkraftwagen sein, deren Zahl weltweit mehr als 100.000.000 beträgt (hintereinandergestellt eine Schlange von der Erde bis zum Mond). Obwohl in den Katalysatoren nur geringe Mengen an Platin benötigt werden, beträgt allein hier der Wert an Edelmetall insgesamt mehrere Milliarden DM.

Die Untersuchung des Festphasenaustauschs von Platin in Zeolith  $\text{NH}_4\text{Y}$  wurde an der  $\text{Pt-L}_{\text{III}}$ -Röntgenabsorptionskante untersucht (11.564 keV). Da dieser Energiebereich für das zeitauflösende DEXAFS-Spektrometer optimal ist, konnten die Untersuchungen an diesem durchgeführt werden. Dabei kam neben dem Chlorid ( $\text{PtCl}_2$ ) auch ein Platinoxid zum Einsatz ( $\text{PtO}_2$ ), welches jedoch aufgrund seiner Röntgenamorphizität eine bislang ungeklärte kristallographische Struktur besitzt.

Neben den zeitaufgelösten EXAFS- und XANES-Messungen wurden an dem  $\text{PtO}_2$ - $\text{NH}_4\text{Y}$ -Gemisch TPR (temperaturprogrammierte Reaktions-) Untersuchungen in der bereits in Kapitel 5.2 verwendeten Reaktorapparatur mit massenspektroskopischer Analytik durchgeführt [Pet94]. Röntgendiffraktionsmessungen boten schließlich die zu den EXAFS-Messungen komplementäre Möglichkeit, Informationen über die Fernordnung der untersuchten Spezies zu erhalten.

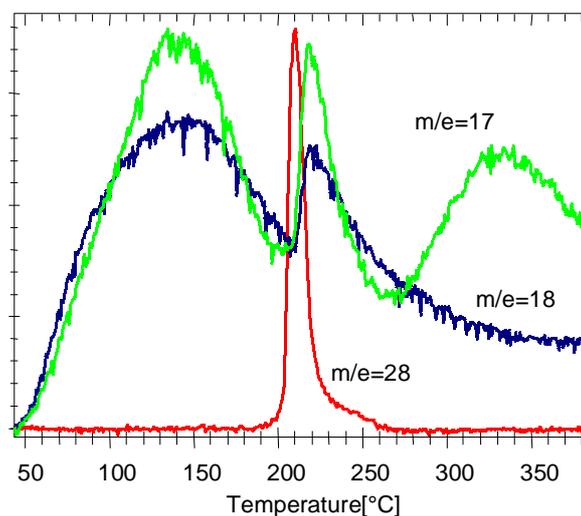


Abb. 5.42: Während der Festphasenreaktion von  $\text{PtO}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Y}$  auftretende Reaktionsprodukte ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ )

## 5. Ergebnisse

Abbildung 5.42 zeigt die TPR eines  $\text{PtO}_2\text{-NH}_4\text{Y}$ -Gemischs im Heliumstrom. Bei der in einer Strömungsreaktorapparatur durchgeführten Untersuchung erlaubte das angeschlossene Sektorfeld-Massenspektrometer eine Analyse der unterschiedlichen Reaktionsprodukte. Das bei  $m/e=28$  detektierte Signal wird dabei dem Stickstoff zugeordnet, das Signal bei  $m/e=18$  ist der Moleküllionenpeak von Wasser und das bei  $m/e=17$  auftretende Signal rührt schließlich von OH-Ionen des Wassers sowie von Ammoniak her.

Das ab 323 K auftretende Signal von Wasser ist zunächst nicht überraschend, da der an Luft gelagerte  $\text{NH}_4\text{Y}$  Zeolith in seinen Hohlräumen stets größere Mengen von Wasser zu speichern vermag. Bei etwa 480 K werden dann signifikante Mengen von Stickstoff freigesetzt, was sich z.B. durch eine Redoxreaktion nach folgendem Muster erklären läßt:



Es ist jedoch auch eine andere Reaktionsgleichung denkbar, bei der neben den Protonen auch molekularer Wasserstoff entsteht. Bei der *in situ*-Untersuchung der Reaktion eines  $\text{PtO}_2\text{-NH}_4\text{Y}$ -Gemischs am HASYLAB konnte mit dem dort verwendeten Quadrupol-Massenspektrometer in einigen Fällen tatsächlich Wasserstoff ( $m/e=2$ ) nachgewiesen werden.

Da größere Mengen an  $\text{NH}_3$  (aus  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_3$ ) erst ab etwa 540 K aus dem Zeolithen entweichen, muß das Platin für obige Reaktion bereits bei geringerer Temperatur in die Hohlräume des Zeolithen Y eingedrungen sein, um so die Redoxreaktion auszulösen.

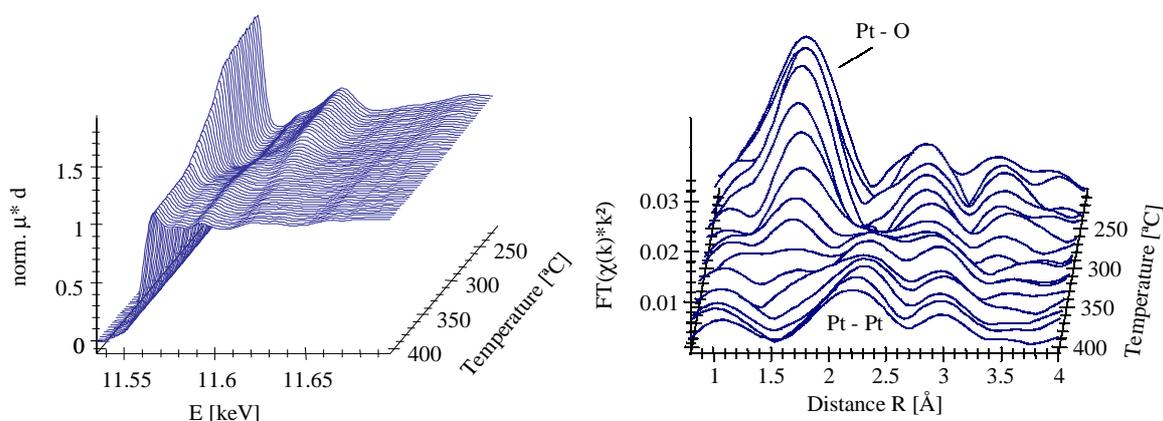


Abb. 5.43: XANES (links) und radiale Verteilungsfunktion (rechts) des Platins während der Festphasenreaktion von  $\text{PtO}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Y}$  in Heliumatmosphäre.

## 5. Ergebnisse

---

Abbildung 5.43 zeigt die Ergebnisse der zeitaufgelösten DEXAFS-Messung eines  $\text{PtO}_2$ - $\text{NH}_4\text{Y}$ -Gemischs im Heliumstrom. Anders als bei den K-Röntgenabsorptionskanten ist die Lage der  $L_{\text{III}}$ -Absorptionskanten nicht sensibel für eine Ladungsverschiebung im Valenzelektronenbereich, so daß diese hier nicht als Maß für den Redoxzustand des Platins genutzt werden kann.

Im Nahkantenbereich (XANES, Abb. 5.43 links) ist jedoch ab etwa 500 K deutlich die Abnahme der weißen Linie des Platins erkennbar, was äquivalent zur Kantenverschiebung der K-Kanten ein Zeichen für die Reduktion darstellt. In der entsprechenden radialen Verteilungsfunktion (Abb. 5.43 rechts) ist somit auch eine deutliche Abnahme der Pt-O-Schale mit gleichzeitiger Ausbildung einer Pt-Pt-Schale erkennbar. Die Koordinationszahl dieser Schale und damit die Clustergröße am Ende der Reaktion weist auf Platincluster mit etwa 15 Atomen hin, entsprechend ca. 10 Å Durchmesser.

Da eine deutliche Pt-Pt-Schale erst nach erfolgter Reduktion des Platins in Erscheinung tritt, verläuft die Reaktion des Platins mit dem  $\text{NH}_4^+$  des Zeolithen, sowie die Clusterbildung offenbar in zwei Schritten. Hiernach scheint eine direkte Reaktion des  $\text{PtO}_2$  zu größeren Platinclustern ausgeschlossen zu sein.

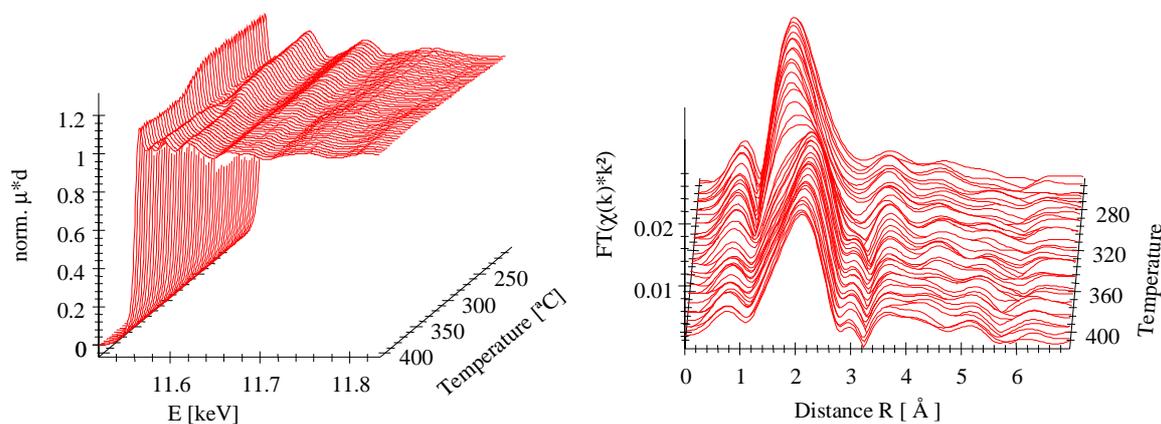


Abb. 5.44: XANES (links) und radiale Verteilungsfunktion (rechts) des Platins während der Festphasenreaktion von  $\text{PtCl}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Y}$  in Heliumatmosphäre.

Abbildung 5.44 zeigt den Verlauf der Austauschreaktion bei einem  $\text{PtCl}_2$ - $\text{NH}_4\text{Y}$ -Gemisch, ebenfalls in Heliumatmosphäre. Der Beginn der Reaktion scheint hier zu etwas höheren Temperaturen hin verschoben zu sein, was in guter Übereinstimmung mit den auch an

---

## 5. Ergebnisse

---

dieser Probe durchgeführten TPR-Untersuchungen ist. Die radiale Verteilungsfunktion zeigt auch hier zunächst die Abnahme der Pt-Cl-Schale parallel zur Reduktion des Platins sowie die anschließende Ausbildung einer Pt-Koordinationsschale, so daß auch im Falle des  $\text{PtCl}_2$  von einem Verlauf der Reaktion in zwei Stufen ausgegangen werden muß.

Die Koordinationszahl der Pt-Pt-Schale und damit auch die gebildeten Platincluster sind jedoch in diesem Falle etwas größer:  $N=7$ , entsprechend 30 Atome bzw. ca. 11 Å.

Wird die  $\text{PtCl}_2\text{-NH}_4\text{Y}$ -Reaktion nicht in Inertgas, sondern in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (z.B. an Luft) durchgeführt, so ist ein gänzlich anderer Reaktionsverlauf zu beobachten.

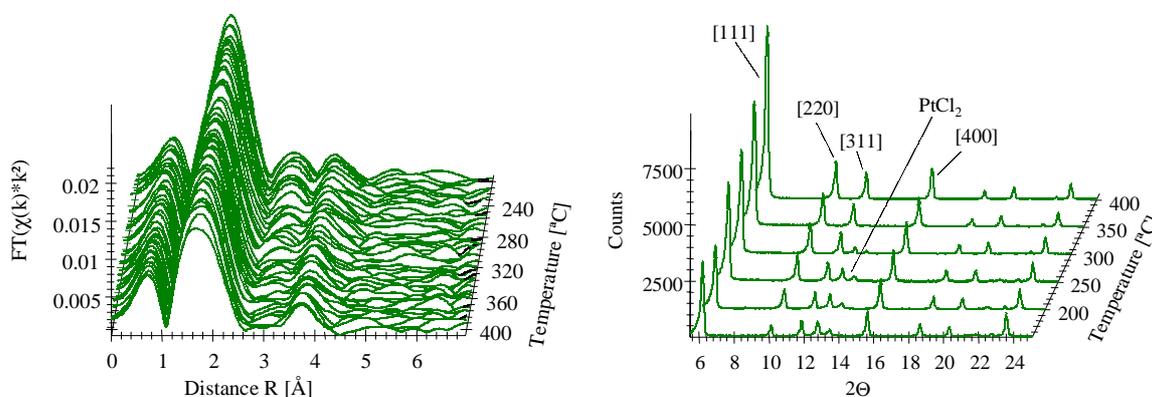


Abb. 5.45: Radiale Verteilungsfunktion (links) und temperaturabhängiges Röntgendiffraktogramm (rechts) des  $\text{PtCl}_2\text{-NH}_4\text{Y}$  Gemisches während der Festphasenreaktion in Luft.

Abbildung 5.45 zeigt die radiale Verteilungsfunktion während der Festphasenreaktion eines  $\text{PtCl}_2\text{-NH}_4\text{Y}$ -Gemischs in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Luft), sowie die während der Reaktion einer äquivalenten Probe aufgenommenen Röntgendiffraktogramme. Die hier nicht dargestellte XANES der Probe zeigte keine signifikante Änderung der Oxidationsstufe an, lediglich die auch im Falle der anderen Übergangsmetalle Cu und Zn beobachtete leichte Veränderung der XANES aufgrund einer geänderten Umgebung des Metalls (Chlor zu Sauerstoff) war auch im Falle der hier untersuchten Austauschreaktion des Platins erkennbar.

Die Chlorschale wird bei etwa 550 K sukzessive von einer Sauerstoffschale abgelöst, so daß der resultierende Zustand des Platins dem der konventionell ausgetauschten und in Sauerstoff aktivierten Probe (Kapitel 5.1) entspricht.

---

Wie ebenfalls aus Abbildung 5.45 (links) zu erkennen ist, treten während der Reaktion keine weiteren höheren Schalen auf, so daß unter den hier vorliegenden Bedingungen insbesondere die Bildung von Platinclustern ausgeschlossen werden kann.

Die Röntgendiffraktogramme (Abb. 5.45 rechts) zeigen ab etwa 500 K die Abnahme der ohnehin recht schwachen Reflexe des  $\text{PtCl}_2$ . Die starke Zunahme der [111]- und [220]-Reflexe ist durch eine Migration des Platins in die Hohlräume des Y-Zeolithen zu erklären, in denen die Platinionen dann vermutlich die bereits in Kapitel 5.1 diskutierten Positionen einnehmen und somit als starke Streuer zum Röntgendiffraktogramm beitragen.

## Zusammenfassung

Der Festphasenionenaustausch von  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  in Zeolith  $\text{NH}_4\text{Y}$  wurde mit verschiedenen Röntgenabsorptionsmethoden sowie im Falle des Platins auch mit Röntgendiffraktion und Reaktorexperimenten untersucht.

Unter geeigneten Bedingungen gelang es dabei, für jedes Element einen Austausch unter Erhalt der Oxidationsstufe durchzuführen. Dieses ist insbesondere im Falle des  $\text{Cu}^+$  von Interesse, da bei diesem ein konventioneller Austausch in den Zeolithen Y bislang scheiterte.

Während die Reaktion im Falle von Ni, Cu und Zn selbst im Vakuum (Ni, Cu), bzw. im Inertgas (Zn) zu überwiegend ionischen Metallpartikeln führte, trat im Falle des Platins bei Durchführung der Austauschreaktion im Inertgas eine Reduktion auf, welche dann die Bildung größerer Metallcluster in den Hohlräumen des Zeolithen zur Folge hatte. Wurde als Trägergas hingegen Luft verwendet, so waren auch im Falle des Platins die resultierenden Metallpartikel von ionischem Charakter.

Während beim Nickel zumindest ein Teil der Austauschreaktion bereits bei Raumtemperatur nach Verpressen der Edukte ablief, waren bei allen anderen Proben höhere Temperaturen bis etwa 750 K im Falle des Zinks notwendig. Dabei lief die eigentliche Austauschreaktion in der Regel innerhalb von 10-20 Minuten ab.

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Röntgenabsorptionsspektroskopie auf einige ausgewählte zeolithische Systeme der heterogenen Katalyse angewendet. Durch den Einsatz spezieller Meßzellen konnten diese Untersuchungen *in situ*, also unter Reaktionsbedingungen der jeweiligen Katalysatoren durchgeführt werden. Eine Kombination der zeitaufgelösten *in situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie mit anderen Verfahren, wie der Infrarotspektroskopie oder den chemischen Reaktoruntersuchungen, ergab ein umfassendes Bild der atomaren Vorgänge am Katalysator, wobei eine Reihe von aktuellen Fragestellungen aus der heterogenen Katalyse an zeolithischen Systemen beantwortet werden konnte.

So wurde die Bildung von Metallclustern an platin- und palladiumausgetauschten Y-Zeolithen untersucht, da diese in einer ganzen Reihe von katalytischen Reaktionen die aktive Spezies darstellen. Neben einem klaren Einfluß einer zuvor durchgeführten Protonierung der untersuchten Probe konnte zusätzlich eine starke Abhängigkeit des aktivierten Katalysatorzustandes von der jeweiligen Aktivierungsmethode nachgewiesen werden.

Hiernach kommt es bei einer Aktivierung im Inertgasstrom oder Vakuum zu einer Auto-reduktion des Edelmetalls mit anschließender Clusterbildung. Je nach weiteren Aktivierungsparametern wie Aufheizrate, maximale Aktivierungstemperatur oder Dauer der Aktivierung kam es nachfolgend in Einzelfällen zur Ausbildung größerer metallischer Phasen, die unter Umständen lokal die zeolithische Struktur zu zerstören vermögen. Nachgewiesen wurden größere Metallcluster im Röntgendiffraktogramm, wo kleinere, auf die Hohlräume des Zeolithen beschränkte Cluster, keinerlei Reflexe des jeweiligen Metalls zeigten.

Wird die Aktivierung der platin- und palladiumhaltigen Katalysatoren hingegen in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, so bleibt die Autoreduktion und damit auch die nachfolgende Clusterbildung aus. In diesem Fall kommt es zu einer hochdispersiven Verteilung der Pt<sup>2+</sup>- bzw. Pd<sup>2+</sup>-Ionen im Zeolithen Y, wobei die Edelmetallionen neben evtl. vorhandenen Protonen oder Natriumionen die Funktion der ladungsausgleichenden Kationen übernehmen.

## 6. Zusammenfassung

---

Anhand der mittels EXAFS-Analyse für diese Kationen ermittelten Sauerstoff-Koordination sowie aus den Abständen zu den nächsten Sauerstoffatomen konnte auf die potentiellen Kationenplätze innerhalb der zeolithischen Hohlräume geschlossen werden. Zunächst überraschend war hierbei, daß keiner der gefundenen Metall-Sauerstoffabstände mit den Gegebenheiten auf den klassisch bekannten Kationenplätzen des Zeolithen Y in Einklang zu bringen war. Erst die Annahme starker lokaler Verzerrungen des Zeolithgitters um die Edelmetallkationen herum, welche im übrigen durch theoretische Rechnungen bestätigt werden konnten, führte zu den beobachteten Sauerstoffabständen und Koordinationen.

In der Katalyse wurden die platin- und palladiumhaltigen Y-Zeolithe bereits seit einiger Zeit hinsichtlich ihrer Wirksamkeit bei der oxidativen Spaltung umweltschädlicher Chloraromaten untersucht. Im Rahmen eines von der *Deutschen Bundesstiftung Umwelt* geförderten Projekts wurden daher in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Dresden einige sich aus den Voruntersuchungen ergebenden Fragestellungen bearbeitet.

Eine der Fragestellungen betraf die Desaktivierung der verwendeten Katalysatoren, wonach es bei der katalytischen Verbrennung von Chlorbenzol an den platin- und palladiumhaltigen Y-Zeolithen nach einiger Zeit hoher Reaktivität stets zu Umsatzeinbrüchen kommt. Die im Hinblick auf diese Tatsache durchgeführten *in situ*-Röntgenabsorptionsuntersuchungen an den Metallkanten der Edelmetallkatalysatoren wurden ergänzt durch Messungen an der Cl-K-Röntgenabsorptionskante, um einen Einblick in die Struktur der potentiellen Katalysatorgifte zu erhalten.

An der TU Dresden durchgeführte unterstützende infrarotspektroskopische *in situ*-Untersuchungen zeigten darüber hinaus deutliche Veränderungen im OH-Bereich der Proben während der fortschreitenden Reaktion, was auf eine Teilnahme der im Zeolithen enthaltenen Protonen an der katalytischen Reaktion schließen läßt.

Während es im Verlauf der Reaktion zu einer direkten Wechselwirkung zwischen Chlor und den Palladiumclustern kam, konnte diese im Falle des Platins nicht nachgewiesen werden. Entgegen früheren Vermutungen ist der beobachtete Pd-Cl-Komplex auch nicht für eine Desaktivierung der Katalysatorproben verantwortlich zu machen, wohl aber für die im Falle des Palladiums gemessene recht hohe Konzentration an Umchlorierungsprodukten.

---

## 6. Zusammenfassung

---

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen sind vielmehr chlorhaltige Coke-Ablagerungen für die beobachtete Desaktivierung verantwortlich. Diese bei der Reaktion des Chlorbenzols gebildeten Ablagerungen scheinen nach einiger Zeit den Zugang zu den katalytisch aktiven Edelmetallclustern zu blockieren, was dann schließlich zu der beobachteten Desaktivierung führt.

Obwohl ein reduktiver Abbau des chlorhaltigen Cokes im Wasserstoffstrom bei allen Proben möglich war, wurde nur im Falle des protonierten Pt-Y-Zeolithen eine nachhaltige und fast vollständig reversible Reaktivierung der Katalysatorprobe erzielt. Dies konnte im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf die bei den protonhaltigen Proben recht wasserstoffreichen und daher kleineren Ablagerungsprodukte zurückgeführt werden.

Während die für die zuvor beschriebenen Reaktionen verwendeten Katalysatoren auf konventionelle Weise durch Austausch der Natriumform des Y-Zeolithen in wäßriger Platin- bzw. Palladium-Metallsalzlösung hergestellt wurden, beschäftigt sich der dritte Teil dieser Arbeit mit dem Kationenaustausch in fester Phase.

Hierbei wird die H- oder Ammoniumform des Y-Zeolithen mit der einzutauschenden Menge an Metallchlorid vermischt. Bei einer nachfolgenden Erwärmung des Gemisches im Inertgasstrom oder Vakuum kommt es zu einer Festphasenreaktion, in deren Verlauf die Metallionen in die Hohlräume des Zeolithen wandern. Die sich hierbei ergebende Koordinationsänderung der hier untersuchten Ionen  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  von Chlor vor der Reaktion zu Sauerstoff nach Austausch der Ionen in den Zeolithen konnte wieder durch *in situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie und, im Falle des Platins, durch *in situ*-Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Die Oxidationsstufe der ausgetauschten Ionen blieb dabei in allen Fällen erhalten, was im Falle des Kupfer(I)chlorids insofern bemerkenswert ist, als dieses durch konventionellen Austausch in wäßriger Lösung aufgrund seiner nur sehr geringen Löslichkeit und hohen Instabilität nicht ohne Änderung der Oxidationsstufe in den Zeolithen zu bringen ist.

## 7. Literatur

- Bar53 V. Bartow, *J. Chem. Educ.*, 30 (1953) 247
- Bay95 Bayer AG, “*Chemie mit Chlor*”, 1995
- BCEGP87 N. Binsted, S.L. Cook, J. Evans, G.N. Greaves, R.J. Price,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3669
- Bec93 L. Becker, *Dissertation*, Hamburg, 1993
- Bre74 D.W. Breck, “*Zeolite Molecular Sieves*”, Wiley, New York, 1974
- Bro96 M. Brock, *Dissertation*, Hamburg, 1996
- Cox91 D.E. Cox, *Handbook on Synchrotron Radiation*, 3 (1991) 155
- CTHSN92 B.S. Clausen, H. Topsoe, L.B. Hansen, P. Stoltze, J.K. Norskov,  
*HASYLAB Jahresbericht*, (1992) 227
- Des75 J.P. Desclaux, *Comp. Phys. Comm.*, 9 (1975) 31
- DTAB93 C. Dagg, L. Tröger, C. Arvantis, K. Baberschke,  
*J. Phys., Condensed Matter*, 5 (1993) 6845
- EFGK96 H. Esemann, H. Förster, E. Geidel, K. Krause,  
*Microporous Materials*, 6 (1996) 321
- EF94 H. Esemann, H. Förster, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1379
- EF95 H. Esemann, H. Förster, *Z. Phys. Chem.*, 189 (1995) 263
- EFH94 H. Esemann, H. Förster, U. Hatje, *HASYLAB Jahresbericht*, (1994) 265
- EFK95 H. Esemann, H. Förster, K. Krause, *HASYLAB Jahresbericht*, (1995) II-139
- EKW93 S. Ernst, R. Kumar, J. Weitkamp, *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montreal 1993*, Butterworth-Heinemann, ISBN 0-7506-9488-2
-

## 7. Literatur

---

- ElI86 P. Elleaume, *Ecole d'ete du rayonnement synchrotron*, Aussois (1986)
- Ese97 H. Esemann, *Dissertation*, Hamburg, 1997
- FHSS95 H. Förster, U. Hatje, R. Salzer, S. Stolle, *Abschlußbericht Deutsche Bundesstiftung Umwelt*, 1995
- FR93 A.I. Frenkel, J.J. Rehr, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 585
- Fra89 R. Frahm, *Rev. Sci. Instrum.*, 60 (1989) 2515
- Fra92 R. Frahm, *Habilitationsschrift*, Rostock, 1992
- Fri20 H. Fricke, *Phys. Rev.*, 16 (1920) 202
- GCT91 A.R. George, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, *Catal. Lett.*, 8 (1991) 193
- Hat92 U. Hatje, *Diplomarbeit*, Hamburg, 1992
- HCFNR89 M. Hagelstein, S.Cunis, R. Frahm, W. Niemann, P. Rabe, *Physica B*, 158 (1989) 324
- HEKW93 M. Hunger, G. Engelhardt, H. Koller, J. Weitkamp, *Solid State NMR*, 2 (1993) 111
- Hen71 P.M. Henry, *J. Org. Chem*, 36 (1971) 1886
- Her20 G. Hertz, *Z. Phys.*, 25 (1920) 83
- HFHRM95 M. Hagelstein, C. Ferrero, U. Hatje, T. Ressler, W. Metz, *Journal of Synchrotron Radiation*, 2 (1995) 174
- HHF94 U. Hatje, M. Hagelstein, H. Förster, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 773
- HHRF95 U. Hatje, M. Hagelstein, T. Ressler, H. Förster, *Physica B*, 208 & 209 (1995) 646
- HHRMF95 M. Hagelstein, U. Hatje, T. Ressler, W. Metz, H. Förster, *Journal of Mol. Struct.*, 349 (1995) 199
-

## 7. Literatur

---

- HRPF94 U. Hatje, T. Ressler, S. Petersen, H. Förster,  
*Journal de Physique IV*, 4 (1994) C9-141
- HSNCN90 L.B. Hansen, P. Stiltze, J.K. Norskov, B.S. Clausen, W. Niemann,  
*Phys. Rev Lett.*, 64 (1990) 3155
- IH91 M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today*, 10 (1991) 57
- IYP94 Son-Ki Ihm, Kyu-Heon Yi, Young-Kwon Park,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1765
- JNB93 J.C. Jansen, W. Nugroho, H. van Bekkum, Proceedings of the  
9th International Zeolite Conference, Montreal 1993,  
Butterworth-Heinemann, ISBN 0-7506-9488-2
- JS89 J.R. Jennings, M.S. Spencer, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 48 (1989) 515
- KBB88 H. G. Karge, H. K. Beyer, G. Borbély, *Catalysis Today*, 3 (1988) 41
- Kit86 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1986
- Kro32 R. de L. Kronig, *Z. Phys.*, 75 (1932) 468
- KS86 A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, *Zeolites*, 6 (1986) 175
- Loe54 W. Loewenstein, *Am. Mineralogist*, 29 (1954) 92
- LRZA91 J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky and R.C. Albers,  
*Phys. Rev.*, B44 (1991) 4146
- LSS89 F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, *Physica B*, 158 (1989) 701
- Mat64 L.F. Mattheiss, *Phys. Rev.*, 133 A (1964) 1399
- Max82 I.E. Maxwell, *Adv. Catal.*, 31 (1982) 2
- Mor82 W.J. Mortier, "Compilation of Extra-Framework Sites in Zeolites",  
Butterworth, Guildford, 1982
- NK94 W. Niessen, H. G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1191
-

## 7. Literatur

---

- Pan93 J. Pannetier, *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*, Les Editions de Physique, Vol I (1993) I
- Pen74 J.B. Pendry, *Low energy electron diffraction*, Academic Press, London, 1974
- Pet94 S. Petersen, *Diplomarbeit*, Hamburg, 1994
- Pif92 R. Piffer, *Dissertation*, Hamburg, 1992
- PSWJ94 A.G. Pelmeshnikov, R.A. van Santen, J.H.M.C. van Wolput, J. Jänchen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 2179
- Qui62 J.J. Quinn, *Phys. Rev.*, 126 (1962) 1453
- RANS86 J.J. Rehr, R.C. Albers, C.R. Natoli, E.A. Stern, *Phys. Rev. B*, 34 (1986) 4350
- Rab76 J. A. Rabo, in J. A. Rabo, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph, 171 (1976) 332
- Rao93 D. Raoux, *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*, Les Editions de Physique, Vol I (1993) II
- Res98 T. Reßler, *J.Synch. Rad.*, 5 (1998) im Druck
- RHHM97 T. Reßler, M. Hagelstein, U. Hatje, W. Metz, *J. Phys. Chem. B*, 101, 34 (1997) 6680
- Rie69 H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65
- RPS73 J. A. Rabo, M. L. Poutsma, G. W. Skeels, in J. W. Hightower, *Proc. 5th Int. Congress on Catal 1972*, North-Holland Publishing, New York, (1973) 1353
- RZA92 J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers, *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 3397
- SB93-1 B.L. Su und D. Barthomeuf, *J. Catal.*, 139 (1993) 81
- SB93-2 B.L. Su und D. Barthomeuf, *Zeolites*, 13 (1993) 626
- Shi87 K. Shinoda, *Chem. Lett.*, (1987) 2051
-

## 7. Literatur

---

- SKM86 C. Sugiura, M. Kitamura, S. Muramatsu, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 5269
- Smi70 J.V. Smith, “*Molecular Sieves*”, A.C.S. Monogr., 101 (1970) 401
- SBSZ92 G. Spoto, S. Bordiga, D. Scaro, A. Zecchina, *Catal. Lett.*, 13 (1992) 39
- SZBRMLP94 G. Spoto, A. Zecchina, S. Bordiga, G. Richiardi, G. Martra, G. Leofanti, G. Petrini, *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 151
- SSL71 D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 1024
- SSL75 D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. B*, 11 (1975) 4836
- TTS88 M.S. Tzou, B.K. Theo, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, 113 (1988) 220
- TXCC91 J.M. Thomas, Y. Xu, C.R.A. Catlow, J.W. Couves, *Chem. Materials*, 3 (1991) 667
- UKBWS92 K.K. Unger, B. Kranz-Reuschel, A. Brenner, M. Wallau, R. Spichtinger, *Labor 2000*, (1992) 179
- Var93 M. Vaarkamp, *Dissertation*, Eindhoven, 1993
- VDOSK94 M. Vaarkamp, I. Dring, R.J. Oldman, E.A. Stern, D. C. Koningsberger, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 7872
- Vic48 J.A. Victoreen, *J. Appl. Phys.*, 19 (1948) 855
- Win81 H. Winick, *Physics today*, 50 (1981)
- YSKAHM94 S. Yamauchi, A. Satsuma, s. Komai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1571
- ZSF47 Y.B. Zeldovich, P.Y. Sadovnikov, D.A. Frank-Kamenetskii, “*Oxidation of Nitrogen in Combustion*”, Academy of Science, Moskau (1947)
-

---

Teile dieser Arbeit sowie weitere Untersuchungen zur Anwendung der zeitaufgelösten in situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie finden sich in folgenden Veröffentlichungen:

M. Hagelstein, U. Hatje, S. Cunis, R. Frahm, Diffusion of ammonia into zeolite CuNaY studied with time resolved x-ray absorption spectroscopy, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1992

U. Hatje, M. Hagelstein, H. Förster, Time-resolved X-ray Absorption Spectroscopic Studies on the Redox Behaviour of PtY Zeolite, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1992

U. Hatje, M. Hagelstein, H. Förster, Time-resolved X-ray Absorption Spectroscopic Studies on the Redox Behaviour of PtY Zeolite, 5th German Workshop on Zeolites, Leipzig, 1993

M. Hagelstein, U. Hatje, S. Cunis, R. Frahm, Diffusion of ammonia into zeolite CuNaY studied with time-resolved X-ray absorption spectroscopy, 5th German Workshop on Zeolites, Leipzig, 1993

U. Hatje, T. Reßler, H. Förster, EXAFS XANES and DEXAFS Studies on the Interaction of Chloro- and Bromobenzene with Palladium and Platinum ZeoliteY, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1993

U. Hatje, T. Reßler, H. Förster, Studies on the Solid-State Reaction of PtO<sub>2</sub> and PtCl<sub>2</sub> with NH<sub>4</sub>Y Zeolite Using DEXAFS Technique, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1993

H. Förster, U. Hatje, S. Petersen, Solid-State Ion Exchange of Platinum into Zeolite Y Studied by Time-Resolved XAS, XRD and TPR, 6th German Workshop on Zeolites, Bochum, 1994

T. Ressler, U. Hatje, S. Twumasi, W. Metz, Investigations of Exfoliating Graphite Intercalation Compounds using time-resolved DEXAFS, Journal de Physique IV, 4 (1994) C9-167

U. Hatje, T. Ressler, S. Petersen, H. Förster, Time-Resolved XAS and XRD Studies on the solid-state Ion Exchange of Platinum into Zeolite Y, Journal de Physique IV, 4 (1994) C9-141

---

---

M. Hagelstein, U. Hatje, H. Förster, T. Ressler, W. Metz, DEXAFS Studies on the Diffusion of Ammonia into Zeolite CuNaY, Stud. Surf. Sci. Catal., 84 (1994) 1217

H. Förster, M. Hagelstein, U. Hatje, XAS Studies on the Interaction of Chlorobenzene with PtY and PdY Zeolite, Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 773

H. Förster, U. Hatje, T. Reßler, Reaction of bromobenzene with zeolite platinum and palladium Y followed by time-resolved *in situ* dispersive X-ray absorption spectroscopy, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1994

H. Esemann, H. Förster, U. Hatje, EXAFS study on the reaction of zeolite HZSM-5 with solid copper, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1994

T. Ressler, U. Hatje, M. Hagelstein, W. Metz, DEXAFS studies on self-sustained chemical oscillations of the CO oxidation on Pd/C, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1994

T. Ressler, U. Hatje, M. Hagelstein, W. Metz, In situ DEXAFS investigations of the CO oxidation on Pd/ALOX, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1994

N. Hildebrandt, A. Hoser, M. Martin, T. Ressler, U. Hatje, In situ DEXAFS investigations on the kinetics of internal solid state, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1994

T. Ressler, U. Hatje, K. Lochte, W. Metz, DEXAFS Studies on the Reactivity of Exfoliated Graphite Intercalation Compounds, Physica B, 208 & 209 (1995) 660

M. Hagelstein, C. Ferrero, M. Sanchez del Rio, U. Hatje, T. Ressler, W. Metz, XAS with an Energy-dispersive Laue Monochromator, Physica B, 208 & 209 (1995) 223

U. Hatje, M. Hagelstein, T. Ressler, H. Förster, Application of In-situ dispersive XAS studies in Catalysis, Physica B, 208 & 209 (1995) 646

H. Förster, U. Hatje, Investigations on the solid-state ion exchange of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> into zeolite Y using EXAFS techniques, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1995

T. Ressler, M. Hagelstein, U. Hatje, W. Metz, In-situ DEXAFS studies on oscillatory behavior in the CO oxidation on Pd, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1995

---

---

T. Ressler, U. Hatje, S. Twumasi, K. Lochte, W. Metz, In-situ DEXAFS Studies on the Exfoliation of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  Graphite Intercalation Compounds, HASYLAB-Jahresbericht, Hamburg 1995

H. Förster, M. Hagelstein, U. Hatje, W. Metz, T. Ressler, Selected Applications of Time-resolved In-situ Investigations Using Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy, Journal of Mol. Struct., 349 (1995) 199

M. Hagelstein, C. Ferrero, U. Hatje, T. Ressler, W. Metz, Curved Crystal Transmission Optics for Energy-dispersive X-ray Absorption Spectroscopy, Journal of Synchrotron Radiation, 2 (1995) 174

L. Becker, U. Hatje, H. Förster, Zeolite-catalyzed Low-temperature Combustion of Ecologically Harmful Chlorobenzene, Stud. Surf. Sci. Catal. 94 (1995) 627

T. Ressler, M. Hagelstein, U. Hatje, W. Metz, In situ XAS Studies on Chemical Oscillations in the  $\text{CO}/\text{O}_2$  System on Supported Pd Catalysts, J. Phys. Chem. B, 101, 34 (1997) 6680

T. Ressler, M. Hagelstein, U. Hatje, W. Metz, In situ XAS Investigations of Chemical Oscillations in the Oxidation of CO on Supported Pd Catalysts, J. Physique IV, 7 (1997) C2-731

H. Förster, U. Hatje, Investigations on the solid-state ion exchange of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Zn}^{2+}$  into zeolite Y using EXAFS techniques, Solid State Ionics, 101-103 (1997) 425

R. Salzer, S. Stolle, U. Hatje, H. Förster, Gefahrlose Abfallverbrennung durch katalytische Niedertemperaturoxidation, Wissenschaftliche Zeitschrift der TU-Dresden, 46 (1997) 74

---

## Danksagung

Neben Prof. Dr. Dr. h.c. H. Förster, der durch seine stete Diskussionsbereitschaft, sein Wirken im Hintergrund und nicht zuletzt durch seine Geduld ganz erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, gilt mein besonderer Dank Dr. Michael Hagelstein und Dr. Thorsten Ressler. Mit beiden habe ich unzählbare Tage (und Nächte) an den DEXAFS-Beamlines des HASYLAB und der ESRF verbracht, wobei neben dem wissenschaftlichen Erfolg auch die Zeit zum kreativen Schaffen neuer Techniken („Laß uns doch mal den Kristall umdrehen, vielleicht finden wir dann einen Reflex...“ oder „Was passiert eigentlich wenn man Wasserstoff und Sauerstoff zusammen über den Katalysator leitet?“) nie zu kurz kam.

Auch Herrn Prof. Dr. B. Sonntag möchte ich für seine Geduld sowie für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit danken.

Dem HASYLAB gilt mein Dank für die großzügige Bereitstellung von Strahlzeit an den DEXAFS- und EXAFS-Beamlines. Insbesondere ist hier der Einsatz von Prof. Dr. R. Frahm zu erwähnen.

Den (ehemaligen) Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Förster danke ich für die stets konstruktive und nette Arbeitsatmosphäre, die ich über die Jahre hinweg sehr zu schätzen gelernt habe. Hervorheben möchte ich die besonders gute und freundschaftliche Zusammenarbeit mit Dr. Hauke Esemann, die weit über die gemeinsamen EXAFS- Messungen hinausging.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Metz gilt mein besonderer Dank für die Beratung und Durchführung meiner unzähligen Röntgendiffraktionsmessungen.

Auch den Mitarbeitern der mechanischen und glastechnischen Werkstätten unter Leitung von Herrn L. Ruth bzw. Herrn H. Zacharek danke ich sehr für die Verwirklichung vieler meiner Ideen zu neuen Probenzellen und „Automatisierungs“-Vorrichtungen.

Die gute Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. R. Salzer von der TU Dresden beschränkte sich bei weitem nicht auf die vom gemeinsamen Projekt getragenen Fragestellungen. Stellvertretend seien hier Frau Sabine Stolle sowie Herr Dr. Ulf Roland genannt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Herrn und Frau Edith und Peter Plewnia, Frau Uta Respa sowie meiner Mutter Sibylle Hatje gilt mein besonderer Dank für die Korrekturlesungen am Manuskript.

Schließlich möchte ich meiner Familie sowie der Familie meiner Frau danken, ohne deren intensive Unterstützung diese Arbeit wohl nie hätte entstehen können.