

## 8 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt:

- Darstellung und Charakterisierung von Graphit-Intercalationsverbindungen (GICs), die ausgewählte Übergangsmetall-Chloride enthalten. Die entsprechenden Metall-Oxide sind bekannt für ihre katalytische Aktivität. Die Chloride wurden in folgenden Kombinationen bi- und tri-intercaliert: Aluminium (III) mit Kupfer (II); Molybdän (VI) mit Kupfer (II); Aluminium (III) mit Kupfer (II) und Molybdän (VI); Eisen (III) mit Kupfer (II). Zusätzlich zu diesen GICs wurden Ce(IV)-nitrat GICs dargestellt und charakterisiert.
- Die Exfoliation der dargestellten Graphit-Intercalationsverbindungen und die Charakterisierung der Produkte.
- Die Anwendung der charakterisierten Exfoliationsprodukte bei Katalyse-Untersuchungen. Untersuchungen. Die katalytischen Aktivitäten der dargestellten Substanzen wurden verglichen mit denen von Mischungen von reinem CuO (für die Kupfer enthaltenden Substanzen) und Graphit beziehungsweise von CeO<sub>2</sub> (für die Cer enthaltenden Substanzen) und Graphit.

Graphit-Intercalationsverbindungen sind Schichtverbindungen. Ihre Strukturen werden in dieser Arbeit beschrieben, und die experimentellen Methoden zur Strukturbestimmung werden wiedergegeben. Die allgemeinen Methoden zur Darstellung von GICs und ihre Anwendung im Rahmen dieser Arbeit werden behandelt. Die experimentellen Verfahren zur Bestimmung der Dichte und der Oberfläche (BET) werden beschrieben. Die Intercalat-Zusammensetzungen innerhalb der GICs werden ermittelt. Die instrumentellen Methoden, die zur Charakterisierung der GICs und der exfolierten Produkte verwendet werden, nämlich Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenz und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES und EXAFS), werden detailliert beschrieben. Der Prozess der Exfoliation, mit dem aus den GICs die zu Katalyseuntersuchungen verwendeten Substanzen gewonnen wurden, wird in der Arbeit behandelt. Die Massen- Dichte- und Oberflächenänderungen im Verlauf des Exfoliationsprozesses werden ebenfalls dargelegt. Der Oxidationszustand der Metalloxide in den Exfoliationsprodukten sowie die Koordinationszahl der zentralen Metallatome werden bestimmt.

Die Anwendung der Exfoliationsprodukte in:

- CO-Oxidationsreaktionen
- NO-Zersetzungsreaktionen
- NO / CO Redoxreaktionen

und die erhaltenen Ergebnisse werden wiedergegeben. Die Gaschromatografie-Methode, die zur Trennung und Bestimmung der Reaktanden und Produkte bei den katalytischen Untersuchungen angewendet wurde, wird diskutiert. Weil für die Katalyse-Untersuchungen ein Durchflussreaktor

Verwendung fand, wird die Theorie des *plug flow*-Reaktors diskutiert. Bei den Katalyseversuchen wurden die Aktivierungsenergien bestimmt.

In allen Fällen wurden bei der Darstellungen die Realisierung der ersten Stufe der Einlagerungsverbindung (Sättigung) angestrebt, und es wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Die Röntgenbeugungsanalysen der GICs zeigten das Vorliegen von Verbindungen erster und zweiter Stufe bei den Kupfer enthaltenden GICs, zweiter und dritter Stufe bei den Ce(IV)-nitrat-GICs. Im Falle der tri-intercalierten GIC mit Aluminium(III), Kupfer(II) und Molybdän(VI) wurde die erste Stufe sowohl für Kupfer(II)-chlorid als auch für Molybdän(VI)-chlorid erhalten. Co-Intercalationsprodukte - bei denen die Metallchloride als Einheit zwischen den Graphitschichten liegen - wurden von Eisen(III)- und Kupferchlorid erhalten.

Die Exfoliationen der dargestellten Graphit-Intercalationsverbindungen wurden bei 700°C durchgeführt, und Dichten sowie spezifische Oberflächen wurden als Funktion der Exfoliationszeit bestimmt. Es wurde gefunden, dass Dichten und spezifische Oberflächen für alle Substanzen demselben Muster folgen. Beide Werte stiegen als Funktion der Zeit an und erreichten nach einer bestimmten Zeit ein Maximum. Mit Ausnahme eines Misch-Intercalats aus Kupfer(II) und Eisen(III) bieten alle Exfoliationsprodukte eine relativ große spezifische Oberfläche, was ihren Gebrauch als Katalysatoren rechtfertigt.

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzmethode wurden die relativen Mengen der verschiedenen Metalle als Elemente bestimmt. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie erlaubte eine Bestimmung des *charge transfers* (als Kennzeichnung des Oxidationszustandes) vom oder zum zentralen Metallatom; sie gab auch Aufschluss über die Koordination der Liganden (Sauerstoffatome) zum zentralen Metallatom.

Die als Katalysatoren getesteten exfolierten Substanzen enthalten die Metalle als Oxide. Sie werden folgendermaßen gekennzeichnet:

- a) AlCu-Oxid-Graphit
- b) AlMoCu-Oxid-Graphit
- c) MoCu-Oxid-Graphit
- d) FeCu-Oxid-Graphit
- e) Mischung von CuO und Graphit
- f) CeO<sub>2</sub>-Graphit
- g) (Mischung aus CeO<sub>2</sub> und Graphit).

Die Katalysatoren e) und g) dienten als Vergleichssubstanzen.

0.1 Vol.-% CO in He und bis zu 0.15 Vol.-% NO in He wurden für die Versuche verwendet. 1% O<sub>2</sub> in He wurde für die CO-Oxidation eingesetzt. Die Versuchstemperaturen lagen in den meisten Fällen zwischen 80°C und 400°C. Bei der CO-Oxidation erwiesen sich die Ergebnisse für alle Kupfer enthaltenden Verbindungen deutlich besser als diejenigen, die bei Anwendung der Mischung CuO / Graphit erhalten wurden. Die niedrigsten scheinbaren Aktivierungsenergien innerhalb des vermessenen Temperaturbereichs wurden zu 59.1 kJ/mol und 85.6 kJ/mol für die mit

AlCu-Oxid-Graphit katalysierte CO-Oxidation bzw. NO-Zersetzung bestimmt. Dies bedeutet, dass AlCu-Oxid-Graphit der beste unter den dargestellten Kupfer enthaltenden Katalysatoren ist. FeCu-Oxid-Graphit lieferte scheinbare Aktivierungsenergien von 81.8 kJ/mol bei der CO-Oxidation und 106.1 kJ/mol bei der NO-Zersetzung und erwies sich damit als der am wenigsten effektive unter den Kupfer enthaltenden Katalysatoren. Auch beim Auswerten der tiefsten Temperatur, für die ein Umsatz von 50% erreicht wird, kann für die CO-Oxidation und die NO-Zersetzungsreaktion festgestellt werden, dass AlCu-Oxid-Graphit der beste Katalysator ist und freies CeO<sub>2</sub> der schlechteste. 50% Umsatz wurden bei 100°C bzw. 250°C für die durch AlCu-Oxid-Graphit katalysierte CO-Oxidation bzw. NO-Zersetzung erzielt. Andererseits wurden bei Anwendung von freiem CeO<sub>2</sub> 50% CO-Umsatz erst bei 190°C erreicht, und für die NO-Zersetzung konnten 50% Umsatz auch bei 400°C noch nicht erzielt werden.

Die Reihenfolge der katalytischen Aktivität bei der CO-Oxidation und bei der NO-Zersetzung verliefen nach folgendem Schema:

AlCu-Oxid-Graphit > AlMoCu-Oxid-Graphit > MoCu-Oxid-Graphit > Mischung von CuO und Graphit > FeCu-Oxid-Graphit > freies CeO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub>-Graphit

Bei hohen Temperaturen lieferten alle untersuchten Katalysatoren einen Umsatz von 100% der Reaktanden.

Der Trend der katalytischen Aktivitäten, wie er bei der CO-Oxidation und der NO-Zersetzung beobachtet wurde, konnte auch bei der CO-NO-Redox-Reaktion festgestellt werden. In diesem Fall lagen die 50%-Umsätze bei 100°C für AlCu-Oxid-Graphit als Katalysator und bei 394°C für das freie CeO<sub>2</sub>.

Charakteristika der Exfoliationsprodukte wie Oxidationszustand der Übergangsmetalle, mögliche Spinell-Bildung etc., die zu dieser Reihenfolge der Aktivität führen, wurden diskutiert. Die Kinetik der genannten Reaktionen wurde untersucht. Für die Kupfer enthaltenden Katalysatoren wurde bei der CO-Oxidation und der NO-Zersetzung die erste Reaktionsordnung festgestellt. Im Falle der CeO<sub>2</sub>-katalysierten Reaktionen wurde ein Mechanismus erster Ordnung für die CO-Oxidation und zweiter Ordnung für die NO-Zersetzung gefunden. Die Reaktionsmechanismen wurden diskutiert.

Die erhaltenen Resultate zeigen auch im Vergleich mit denjenigen anderer Autoren, die CuO oder CeO<sub>2</sub> auf anderen Substraten eingesetzt haben, die größere Effektivität der von uns dargestellten Katalysatoren. Der einzige Nachteil besteht darin, dass im Verlauf der katalytischen Untersuchungen eine Oxidation des Substrates stattfindet. Diese erreicht ein Maximum von 6% bei den Kupfer enthaltenden Exfoliationsprodukten und etwa 9% bei CeO<sub>2</sub>-Graphit.