

Struktur-Aktivitäts-Verhältnis von rutheniumausgetauschten NaY-Zeolithen: Eine IR-spektroskopische Untersuchung bei tiefer Temperatur

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Sabine Wrabetz
aus Berlin

*Vom Fachbereich 5-Chemie
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
Dr. Dipl.Ing.
genehmigte Dissertation*

Promotionsausschuß:

Vorsitzender:	Prof. Dr. D. Schumann
Berichter:	Prof. Dr. R. Schlögl
Berichter:	Prof. Dr. R. Schomäcker

Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 1999

Berlin 1999

D 83

Abstract

Wrabetz, Sabine:

Struktur-Aktivitäts-Verhältnis von rutheniumausgetauschten NaY-Zeolithen: Eine IR-spektroskopische Untersuchung bei tiefer Temperatur

Die Struktur der katalytisch wirksamen Ruthenium-Partikel läßt sich mittels der Tieftemperatur-Infrarot-Spektroskopie unter Verwendung von CO als Sondenmolekül genauer als bisher beschreiben. Die dazu erstmalig zum Einsatz kommende Tieftemperatur-Infrarot-Zelle erweist sich nach einer Phase der Anpassung und Erprobung als geeignet. Über die Adsorptionsbedingungen wird der CO-Adsorptionprozeß gesteuert. Bei einer Adsorptionstemperatur von 110 K wird die hohe Reaktivität des Rutheniums gegenüber dem CO minimiert. Die schrittweise Erhöhung des CO-Partialdrucks führt zu der gewünschten selektiven Adsorption des CO an den Ruthenium-Zentren. Das CO adsorbiert molekular.

Die Tieftemperatur-IR-spektroskopischen Untersuchungen werden an verschiedenen präparierten und reduzierten RuNaHY-Zeolithen durchgeführt. Die Interpretation der IR-Spektren der CO-Adsorption und CO-Desorption sowie die Bewertung der Adsorptionsisothermen erfolgten durch Vergleiche unter Berücksichtigung der charakteristischen Merkmale jedes RuNaHY-Zeolithen aus TEM, XRD, FTIR und CO-TPD-MS sowie der Daten aus der Literatur. Grundsätzlich liegen heterogene Ru-Partikel vor, die entweder im Inneren des nicht inerten Trägermaterials oder an seiner externen Oberfläche lokalisiert sind. Die im Innern befindlichen Partikel sind meist größer als der Durchmesser des Hohlraumes größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Modell des rein metallischen Ru-Partikels eingebettet in einen intakten Superkäfig entfällt damit. Es werden fünf Typen von Ru-Partikeln unterschieden: Sehr kleine Ru-Partikel, nahe dem atomar verteilten Ruthenium. Ru-Partikel mit einem Durchmesser von ca. 2,5 nm, die einen metallisch / quasi metallischen Charakter besitzen oder als Rutheniumoxid der Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ vorliegen. Größere Ru-Partikel mit >2,5 bis 4 nm, für die bevorzugt die Form des Rutheniumoxids nachgewiesen wird. Große Ru-Partikel mit > 4 nm, für die bevorzugt ein metallischer / quasi metallischer Charakter gefunden wird. Der Verlauf der Reduktion ist stark abhängig von der Alterung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe. Gealterte Proben lassen sich schwerer reduzieren und enthalten nach der Reduktion Fragmente von unvollständig reduzierten Ruthenium-Komplexen. Referenzmethoden sind die Raumtemperatur-IR- und die EXAFS-Spektroskopie.

Das Struktur-Aktivitäts-Verhältnis wird dahingehend geklärt, daß die aktive Ruthenium-Spezies und die hemmenden Komponenten in der NH_3 -Synthese beschrieben werden. Die aktiven Zentren werden von metallisch / quasi metallischen Ru-Partikeln der Größe 1 bis 2,5 nm getragen. Die nach der Reduktion verbliebenen Ruthenium-Komplexe wirken als Katalysator-Gift.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung in die Thematik	1
1.2	Bindungsverhältnisse von CO an Übergangsmetallen	15
1.3	Literatur	19
2	Methoden zur Charakterisierung der Ruthenium-NaY-Zeolithe	24
2.1	Überblick über die verwendeten Methoden	24
2.2	Temperaturprogrammierte Desorptions-Massenspektrometrie	26
2.3	Infrarot-Spektroskopie	27
2.3.1	Gesetzmäßigkeiten	28
2.3.2	Schwingungsspektrum eines zweiatomigen Moleküls	29
2.3.3	Einfluß der Bindungsverhältnisse auf die Schwingungsfrequenz	31
2.3.4	Experimentelle Aspekte	34
2.3.4.1	IR und FTIR-Aufbauprinzip	34
2.3.4.2	Messungen bei tiefen Temperaturen	35
2.4	Literatur	38
3	Präparation der Ruthenium-NaY-Zeolithe	40

3.1 NaY-Zeolith	40
3.2 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	44
3.3 Austauschreaktion	44
3.4 Literatur	49
4 Darstellung von verschiedenen RUNAHY-Proben	50
4.1 Kleine Ru-Partikel (<2 nm & restliche Ru-Komplexe)	52
4.1.1 Autoreduktion	52
4.1.2 Vergleich der Autoreduktion verschiedener $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe mit Hilfe der FTIR- Spektroskopie	52
4.1.3 Untersuchung mit TEM, CO-Chemisorption und XRD	62
4.1.4 EXAFS-Untersuchungen	64
4.1.5 Resultate	67
4.2 Kleine Ru-Partikel (1 – 2 nm & hoch dispers verteilt)	68
4.2.1 H_2 -Reduktion	68
4.2.2 Vergleich von Autoreduktion und H_2 -Reduktion mit Hilfe der IR-Spektroskopie	70
4.2.3 Untersuchung mit TEM, CO-Chemisorption und XRD	72
4.2.4 Testreaktion „Ammoniak-Synthese“	73
4.2.5 Resultate	76
4.3 Ru-Partikel (2 – 4 nm & hoch dispers verteilt)	77
4.3.1 Untersuchung der Reduktion unter CO mittels CO-TPD- MS	77

4.3.2 Resultate	84
4.4 Große Ru-Partikel (1,5 – 60 nm & polydispers verteilt)	86
4.4.1 Untersuchung von O ₂ -behandelten RuNaHY-Zeolithen mit Hilfe der TEM, XRD und CO-Chemisorption	86
4.4.2 Resultate	93
4.5 Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen RuNaHY- Zeolithe	94
4.6 Diskussion	101
4.7 Literatur	108
5 Tieftemperatur-IR-Spektroskopie	110
5.1 Veränderte Strategie	110
5.2 Experimentelles	113
5.2.1 Apparativer Aufbau	113
5.2.1.1 Gasdosier- und Hochvakuumapparatur	113
5.2.1.2 Tieftemperatur-Infrarot-Küvette	115
5.2.1.3 Temperaturmessung und -regelung	117
5.2.2 Abhängigkeit der Proben temperatur vom Spülgasdruck	118
5.2.3 Methodik zur IR-spektroskopischen Untersuchung der RuNaHY-Zeolithe	121
5.3 Voruntersuchungen	123
5.3.1 CO-Adsorption an NaY-, KY- und HY-Zeolith	123
5.3.2 Reaktion von CO mit den $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen	126

5.3.3	Einfluß der Adsorptions-Temperatur auf das IR-Spektrum	130
5.3.4	CO-Druck und Adsorptionszeit	135
5.3.5	Diskussion	144
5.4	IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY bei tiefen Temperaturen	145
5.4.1	CO-Adsorptionsspektren	145
5.4.1.1	IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY bei 110 K.	145
5.4.1.2	Halbwertsbreite und Banden-Profil in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen.	154
5.4.1.3	Diskussion	157
5.4.2	IR-Spektren der Desorption von CO	159
5.4.2.1	Die kleinen Ru-Partikel “ $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})_3$ & $\text{Ru}^+(\text{CO})_2$ “	160
5.4.2.2	Die großen Ru-Partikel “ CO an $\text{Ru}^{\pm 0}$ “	163
5.4.2.3	Diskussion	164
5.4.3	CO-Adsorptionsisotherme und Partikelgrößenbestimmung	166
5.4.3.1	Bestimmung der CO-Adsorptionsisotherme	166
5.4.3.2	Bestimmung der Ru-Partikelgröße mit Hilfe der CO-Chemisorption	170
5.4.3.3	Resultate	172
5.4.3.4	Diskussion	177
5.4.4	Charakterisierung der breiten CO-Absorptionsbande (2100 – 1990 cm^{-1})	179
5.4.4.1	Zerlegung der breiten CO-Bande in ihre Teilbanden	179
5.4.4.2	Zuordnungen der gefundenen Teilbanden	185
5.4.4.3	Diskussion -Zusammensetzung der Ruthenium-Partikel-	194
5.5	Raumtemperatur-IR-Spektroskopie	203
5.5.1	Motivation	203

5.5.2 IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY-Proben 1 – 4 bei Raumtemperatur	205
5.5.3 Diskussion	211
5.6 Gesamtdiskussion	213
5.7 Literatur	225
 6 Zusammenfassung	 229

1 Einleitung

1.1 Einführung in die Thematik

Die Notwendigkeit, immer mehr chemische Produkte mit Hilfe sauberer Technologien wirtschaftlich zu produzieren, ist heute Antrieb für viele Anstrengungen in der angewandten Katalyse. Auch der Bereich des Umweltschutzes fordert neue Katalysatormaterialien mit hohen Aktivitäten und Selektivitäten, die zur Emissionsvermeidung, Rohstoffrückgewinnung und Rohstoff- und Energieeinsparung beitragen. Auf der Suche nach immer effektiveren Materialien, die eine Verbesserung der Prozesse ermöglichen, wurden bereits die Mehrzahl der Metalle auf ihre katalytische bzw. promotierende Wirkung untersucht. Dabei nimmt das Ruthenium einen besonderen Platz in der Reihe der Platinmetalle ein [1]. Das Ruthenium zeigte sich als ein sehr interessantes Katalysatormaterial für zahlreiche Reaktionen, wie Ammoniak-Synthese [2, 3, 4], Fischer-Tropsch-Synthese [5], Methanisierung von CO_2 [6] und NO-Zersetzung zu Stickstoff [7, 8]. Die Darstellung eines Voll-Katalysators aus Ruthenium-Metall als Ausgangsmaterial ist jedoch zu kostspielig. Um dennoch einen wirksamen Ruthenium-Katalysator herzustellen, bleibt der Weg der Träger-Katalysatoren offen. Unter der Vielzahl von möglichen Trägermaterialien haben sich die Zeolithe mit ihren definierten Hohlraumstrukturen und Hohlräumen einheitlicher Größe bewährt [9, 10, 11]. Sie weisen neben ihrer Temperaturbeständigkeit einen weiteren Vorteil gegenüber

zweidimensionalen Trägermaterialien auf: Durch das käfigartige Einschließen des aktiven Materials in den Zeolithpartikeln („ship-in-the-bottle“-Modell) wird die Sinterung unterdrückt. Damit werden hoch dispers verteilte Metallpartikel und folglich eine große aktive Metalloberfläche gewonnen.

Die Untersuchungen von Rosowski [12] und Guntow [13] haben gezeigt, daß die mit Ruthenium-(III)-hexamminchlorid ausgetauschte NaY-Zeolithe eine hohe katalytische Aktivität bezüglich der Ammoniaksynthese und vielversprechende Möglichkeiten in der NO/CO-Reaktion besitzen. Dabei sind die Präparation und Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe entscheidende Faktoren, die untersucht werden müssen. Die Komplexität der Austauschreaktion hat Guntow [13] beschrieben. Die Untersuchungen zur Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe wurden in enger Zusammenarbeit mit Dr. U. Guntow durchgeführt und stützten sich auf die Ergebnisse früherer Arbeiten [2, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22].

Das eigentliche Ziel dieser Dissertation liegt in der Charakterisierung der erhaltenen Ruthenium-Partikel, da die Optimierung des RuNaHY-Katalysators verlangt, den Zusammenhang von Struktur der Ru-Partikel und ihrer katalytischen Aktivität zu kennen. Es zeigte sich, daß das Verhalten dieses Katalysatorsystems im Vergleich zu verwandten Systemen, die Rhodium, Palladium, Iridium und Platin enthielten, deutlich komplizierter ist [23]. Somit lag die Vermutung nahe, daß die Charakterisierung der Ruthenium-Partikel bezüglich der Größe, Lokalisierung und Mikromorphologie sehr schwierig werden würde. Daher wurde angestrebt, ausgehend von den Ergebnissen der Untersuchungen an Ruthenium-Einkristallen, den RuNaHY-Zeolith-Katalysator näher zu charakterisieren. Dies favorisierte die Schwingungsspektroskopie als Charakterisierungsmethode.

In den letzten Jahren hat sich die Schwingungsspektroskopie (EELS, IRAS, Raman-Spektroskopie) als eine sehr effiziente Methode zur Untersuchung adsorbierter Moleküle an definierten Einkristallflächen erwiesen [24, 25]. Eine Reihe von Wissenschaftlern hat IR-spektroskopische Untersuchungen der CO-Adsorption an Einkristallflächen von Metallen wie Cu, Ni, Pt, Ru durchgeführt [25, 26, 27, 28]. Die Untersuchungen der Bandenverschiebung und der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Beladung Θ und von der Temperatur lieferten Erkenntnisse in bezug auf die Molekül-Sorbat-Wechselwirkung und die intermolekulare Wechselwirkung [24,25, 26, 29, 30, 31]. Des weiteren beschäftigten sich Wissenschaftler mit der Wechselbeziehung zwischen der Bandenverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz, die durch die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung verursacht wird, und der Veränderung der Struktur der CO-Moleküle auf der Ru(001)-Fläche (Low Energy Electron Diffraction, LEED), wenn die Beladung bis zur monomolekularen Bedeckung erhöht wird [24, 26, 29, 30, 32]. Die Struktur von CO auf Ru(001) wurde von vielen Autoren theoretisch und mit Hilfe analytischer Experimente bestimmt [29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. All diese Untersuchungen wurden bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur durchgeführt. Der Hauptgrund dafür war, daß bei tiefen Temperaturen die Halbwertsbreiten der Banden beträchtlich abnahmen (Kapitel 2.3.4.2), da störende Wechselwirkungen und Schwingungen ausgefroren waren.

Die Ergebnisse konnten wie folgt zusammengefaßt werden:

Bei Adsorptionstemperaturen im Bereich von 80 bis 200 K deuten die LEED-Pattern bei $\Theta=1/3$ auf eine $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})R30^\circ$ hexagonale Struktur hin, wobei das CO linear in „ON TOP“-Position adsorbiert ist. Bei einer Beladung größer als $1/3$ kann man von einer hexagonal komprimierten CO-Phase sprechen, wobei die starken Adsorbt-Adsorbt-Wechselwirkungen

verantwortlich für eine Verschiebung der CO-Moleküle von der „ON TOP“-Position sind. Dies äußert sich in einer Verschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz von 1984 cm^{-1} ($\Theta=0$) nach 2061 cm^{-1} ($\Theta>1/3$). Die Verschiebung der CO-Frequenz von 1984 nach 2025 cm^{-1} ($\Theta=1/3$) wird durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der CO-Moleküle verursacht. Die Verschiebung der CO-Frequenz von 2025 nach 2061 cm^{-1} ($\Theta>1/3$) ist mit repulsiven Wechselwirkungen und chemischen Effekten, wie Rehybridisierung (Kapitel 2.3.3) von Oberflächen-Orbitalen, verbunden. Die Ergebnisse aus der spektroskopischen Untersuchung der CO-Adsorption an Ruthenium-Einkristallflächen sind in der Tabelle 1.1 zusammengestellt.

Tabelle 1.1: *CO adsorbiert an Ru-Einkristallflächen bei 298 K und darunter.*

System	Methode $T_{Ads.}\text{ [K]}$ Beladung [ML]	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	Spezies	Ref.
CO/Ru(001)	0,33 ML	2022	7	linear geb. CO	[26]
CO/Ru(001)	IRAS			linear geb. CO	[30]
	80K, $\Theta_{MAX}=0,70\text{ ML}$	2059	10		
	200K, 0,003 ML	1984	11		
	0,13 ML	2015	10		
	0,33 ML	2021	8		
	0,48 ML	2040	10		
	$\Theta_{MAX}=0,67\text{ ML}$	2060	13		
	300K, $\Theta_{MAX}=0,60\text{ ML}$	2050	11		
	400K, $\Theta_{MAX}=0,35\text{ ML}$	2050	11		

System	Methode <i>T_{Ads.}</i> [K] Beladung [ML]	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Spezies	Ref.
CO/Ru(0001)	EELS	2049	17	linear geb. CO	[40]
	300 K	2007	29		
	Θ_{MAX}	1931	43		
CO/Ru(0001)	FT-IRAS		~15	linear geb. CO	[41]
	220 K				
	0,11 ML	2002			
	0,2 ML	2023			
	0,35 ML	2027			
	0,46 ML	2035			
	0,54 ML	2044			
	$\Theta_{\text{MAX}}=0,68$ ML	2062			
CO/Ru(10 $\bar{1}0$)	HREELS		~85	linear geb. CO	[42]
	100 K				
	0,33 ML	2000			
	0,5 ML	2010			
	0,6 ML	2019			
	0,75 ML	2043			
	1,0 ML	2048			
	1,22 ML	2062			
		1810	~150	verbrückt geb. CO	
CO/NH ₃ / Ru(0001)	HREELS				[39]
	100 K				
	0,33 ML	2000	~150	CO _{linear} /Ru(001)	
	$\Theta_{\text{MAX}}=0,68$ ML	2050	~100	CO _{linear} /Ru(001)	
	Θ_{MAX}	1665	~160	CO/NH ₃ /Ru(001)	

System	Methode	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Spezies	Ref.
	$T_{\text{Ads.}}$ [K] Beladung [ML]				
CO/O/Ru(0001)	FT-IRAS			linear geb.CO an:	[43]
	85 K				
	$\Theta_{\text{MAX}}=0,68$ ML	2042	9	Ru(001)	
	$\Theta_{\text{MAX}}=0,32$ ML	2060	11	O-(2x2)-Ru(001)	
	$\Theta_{\text{MAX}}=0,26$ ML	2090	8	O-(2x1)-Ru(001)	
		1840	~50	verbrückt geb. CO an O/(Ru001)	
CO/O/Ru(0001) ^a	HREELS				[44]
	120 K				
	$\Theta_{\text{MAX}}=0,1$ ML	2055	75	linear geb. CO	
	$\Theta_{\text{Sauerstoff, MAX}}=0,64$ ML	1850	130	verbrückt geb. CO	
FWHM	Linienbreite einer Bande in halber Höhe der Maximalintensität..				
ML	Monolagen				
a	Die Sauerstoffschicht liegt infolge maximaler Sauerstoff-Beladung ungeordnet vor.				

Die Tabelle 1.1 zeigt, daß für die CO-Adsorption an Ru(001) eine CO-Streckschwingungsbande im Wellenzahlenbereich von 1980cm⁻¹($\Theta \rightarrow 0$) bis 2060cm⁻¹ (Θ_{Max}) erwartet werden kann. Die Bandenlage und die Halbwertsbreite sind eine Funktion der CO-Bedeckung. Die Funktionsverläufe spiegeln die Strukturänderung des CO auf einer Ru-Einkristallfläche, wie z.B. Ru(001) [30], wider. Die Adsorptionstemperatur bestimmt die adsorbierte Menge an CO und hat Einfluß auf die Bandenlage der CO-Streckschwingungsfrequenz. Eine Temperaturerniedrigung führt zu einer Erhöhung der maximalen CO-Beladung und zu einer Verschiebung

der CO-Frequenz nach höheren Wellenzahlen. Wang und Weinberg [40] beobachteten im Gegensatz zu Pfnür et al. [30] eine deutlich breitere CO-Bande für das System CO/Ru(001), die in drei Teilbanden zerlegt werden konnte. Unter Berücksichtigung der Adsorptionsbedingungen (300 K, Θ_{MAX}) wurde angenommen, daß die Bandenverbreiterung durch intermolekulare Wechselwirkungen verursacht wurde, die zu ungleichmäßigen Verschiebungen der CO-Moleküle von der „ON TOP“-Position führten. Damit liegen energetisch verschiedene Ru/CO-Spezies vor, deren CO-Streckschwingungen bei unterschiedlichen Frequenzen adsorbieren. Zusätzlich muß erwähnt werden, daß auch eine energetisch inhomogene Einkristallfläche zu Frequenzverschiebungen und folglich zur Bandenverbreiterung führt.

Hoffmann und Persson [26] zeigten IR-Spektren im Bereich des adsorbierte CO auf Ru(001) bei kleiner Beladung ($\Theta=1/3$, $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})R30^\circ$ hexagonale Struktur) und minimaler intermolekularer Wechselwirkung („ON-TOP“-Position). Das Profil der Bande war unabhängig von der Temperatur nahezu symmetrisch. Die CO-Bande konnte mit Hilfe der Lorentz-Verteilung berechnet werden. Die Gauß-Verteilung dagegen eignete sich nicht.

Neben dem Wissen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften einfacher Systeme, wie CO/Ru(001), müssen auch komplexere Systeme untersucht werden, in denen unterschiedliche Typen von Adsorbentien miteinander in Wechselwirkung stehen. Die daraus resultierenden Informationen tragen zum Verständnis der äußerst komplizierten Mechanismen chemischer Reaktionen an Metalloberflächen bei. Für die IR-spektroskopische Charakterisierung des aktivierten $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithen mit Hilfe von CO als Sondenmolekül sind Informationen zum Verhalten der CO-Streckschwingungsbande unter den Bedingungen der

Koadsorption von CO und NH₃ sowie CO und O sehr wichtig. Dazu ist in der Literatur [39, 43, 44] ausführlich berichtet worden (Tabelle 1.2). Die Koadsorption von CO und NH₃ führte zu einer Verringerung der Energie der CO-Streckschwingungsbande von 2000 nach 1650 cm⁻¹. Lackey [45] beobachtete eine solche Verschiebung jedoch um 90 cm⁻¹ für das System CO/NH₃/Cu(110). Es wurde vermutet, daß das NH₃ eine Bindung mit dem Adsorbens eingeht. Eine direkte Bindung zwischen CO und NH₃ wurde aufgrund der zu schwachen van-der-Waalsschen Wechselwirkung ausgeschlossen [46]. Für die geringere Energie der CO-Bande wurde der Stark-Effekt, der durch die Dipolmomente des umgebenden Ammoniaks hervorgerufen wird, verantwortlich gemacht. Die Koadsorption von CO und O führte zu einer Zunahme der Energie der CO-Streckschwingungsbande von 2042 nach 2090 cm⁻¹. Dabei wurde das Ausmaß der Verschiebung maßgeblich von der Sauerstoffbedeckung bestimmt. Das elektronegative Verhalten des Sauerstoffs hemmte die Ladungsverschiebung vom Metall zu dem unbesetzten 2π*-Orbital des CO (Kapitel 1.2). Demzufolge wurde die Ru-C-Bindung geschwächt und die C-O-Bindung gestärkt, was sich in einer höheren CO-Streckschwingungsfrequenz äußerte. Weiterhin konnte beobachtet werden, daß die maximal mögliche CO-Beladung mit zunehmender Sauerstoff-Bedeckung der Ru(001)-Fläche abnimmt. Eine lückenlose Sauerstoffschicht verhindert die CO-Adsorption. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Arbeiten [43] und [44] folgt, daß die Halbwertsbreite der CO-Bande stark zunimmt, wenn die Sauerstoffschicht ungeordnet auf der Einkristallfläche adsorbiert ist.

Es hat sich gezeigt, daß die Zunahme der Halbwertsbreite der CO-Streckschwingungsbande auf Veränderungen innerhalb der CO-Struktur zurückgeführt werden kann. Diese Störungen werden durch eine hohe CO-Bedeckung, Temperaturen um 300 K, aber auch durch eine energetisch

inhomogene Einkristallfläche verursacht. Zusätzlich vorkommende Adsorbentien wie Sauerstoff und Ammoniak tragen ebenfalls zur Bandenverbreiterung bei. Für die Verwendung von CO als Sondenmolekül zur Untersuchung des Ruthenium-NaY-Zeolithen sollten sich daher Temperaturen unter 300 K als günstig erweisen. Ein weiterer Vorteil dieser Temperaturen wird darin gesehen, daß sich im IR-Spektrum auch sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbt (z. B. Na^+ -CO, Al^{3+} -CO und $\text{SiOH}^{\delta+}$ -CO, Kapitel 5.3.1) meßbar vom Untergrund abheben. So sollten auch Adsorptionsplätze des Rutheniums erreicht werden, die aufgrund ihres energetischen Zustandes nur schwach mit dem CO in Wechselwirkung stehen.

Des weiteren findet man in der Literatur umfangreiche Angaben über die Chemisorption von CO an Übergangsmetall-Trägerkatalysatoren bei Raumtemperatur und Temperaturen unterhalb von 0°C. Allerdings schenkte man noch 1975 der CO-Adsorption an Ruthenium, im Gegensatz zu der an anderen Metallen, nur sehr wenig Aufmerksamkeit [47]. Gegenwärtig gibt es eine Reihe von Studien zur infrarotspektroskopischen Untersuchung der CO-Adsorption an dispers verteiltem Ruthenium auf Trägern, wie z.B. SiO_2 [24, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54], Al_2O_3 [55, 47] und TiO_2 [56], in denen eine multiple CO-Adsorption an Ru-Partikeln nachgewiesen werden konnte. Die Verfasser [47, 54, 56, 57, 58] zeigten, daß das Ruthenium im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 300 bis 450°C vollständig zu metallischem, hoch dispersem Ruthenium reduziert werden kann. Naccache [18] beschäftigte sich 1980 mit infrarotspektroskopischen Untersuchungen der CO-Adsorption an mit Ruthenium dotierten Y-Zeolithen bei Raumtemperatur. Seine Resultate

unterschieden sich stark von denen, die Davydov und Bell [54] an nicht-zeolithischen Trägern beobachteten. Des weiteren beschäftigte sich Mießner [59] 1991 mit der IR-spektroskopischen Untersuchung der CO-Adsorption an Ru/Y-Zeolithen bei Raumtemperatur. Die Tabelle 1.2 gibt einen Überblick über in der Literatur angegebene IR-Banden von CO adsorbiert an Ruthenium auf Trägermaterialien bei Raumtemperatur.

Tabelle 1.2: *IR-Banden der CO-Adsorption an Ruthenium/Träger-Systemen bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen sowie maximaler CO-Beladung.*

Ru/Träger-System	Spezies	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Ref.
Ru/SiO₂	Ru-CO	2050	60	[24,48,53,54]
	Ru-CO ^a	2000 _{sh}		[24]
	Ru ₂ CO	1910-1810		[48]
	O→Ru-CO	2150-2080		[53]
	Ru ^{x+} -CO	2085 _{sh}		[24]
	Ru ⁺ -(CO) ₂	2130 2070		[54]
	Ru(CO) ₅	2035 1999		[54]
	Ru ₃ (CO) ₁₂	2059 2029 2010		[54]
	Ru(CO) ₂	2130 2070		[51, 54]
	Ru(CO) ₃	2100-1900		[51]
	Ru(CO) ₄ Cl ₂	2182 2132 2113		[54]
		2080		
Ru(001)/SiO₂ d _p (Ru)=30 nm	Ru-CO	2050	22	[24]

Ru/Träger-System	Spezies	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Ref.
Ru/Al₂O₃				
$d_p(\text{Ru})=9,1 \text{ nm}$	Ru –CO ^b	2028	~30	[47]
$d_p(\text{Ru})=2,5 \text{ nm}$	Ru-(CO) _n ^c	2147 2080		[47]
	Ru(CO) ₅	2035 1999		[60]
	Ru ₃ (CO) ₁₂	2060 2029 2010		[60]
Ru/TiO₂				
	Ru ^o -CO	2045		[56]
	Ru ^o -CO ^d	1990		[56]
	Ru ³⁺ (CO) ₂ oder	2151-2132		[56]
	Ru ²⁺ (CO) ₃	2090-2072		
Ru/HY				
	Ru(CO) ₂	(2092 2051) ^e		[59]
Si/AL=95				
	Ru(CO) ₃	(2152 2091 2086) ^e		[59]
Ru(NH₃)₆/LaY				
	Ru ^{x+} -NCO	2240-2180 ^e		[61]
	[Ru(II)(NH ₃) _x (H ₂ O,OH, ,O(1)) _y (CO)]	2000-1935 ^e		[61, 66]
	[Ru(NH ₃) ₅ (CO)] ²⁺	1918 ^e		
	Ru(CO) ₂	2095 2030 ^e		[61]
		2100 2058 ^e		
	[Ru(CO) ₃ X] _n oder	2170-2155 ^e		[61]
	[Ru(CO) ₄ X] _n			
	X-Zeolithgitter			

Ru/Träger-System	Spezies	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Ref.
Ru/NaY	Ru ^o -CO	2045		[18, 62]
	RuO ₂	2138 2079 2021		[18]
	Ru ₃ (CO) ₁₂	2119 2058 2025		[63]
	(Ru(CO) ₃ Cl ₂) ₂	2148s 2137sh		[18]
		2074s 2047m sh		
		2015sh 1994sh		
	[Ru(NH ₃) ₅ NO] ³⁺ oder [Ru(NH ₃) ₄ NO(OH ₂)] ³⁺	1875-1925		[64]
	[Ru(NH ₃) ₅ N ₂] ³⁺	2000		[65]
	Ru ₂ -CO	1950-1800		[18]
	-NCO	2260		[66]
	-NCO ⁻	2220		
	Ru(CO) ₂	2090 2025		[66]
	Ru(CO) ₃	2055 2005 1960		[66]
	[Ru(NH ₃) ₅ (CO)]Cl ₂	1918		[66]

- a CO-Adsorption an niedrig koordinierten Ruthenium-Atomen, die an Ecken, Stufen, höher indizierten Ruthenium-Flächen und anderen Defekten lokalisiert sind [24].
- b CO-Adsorption an niedrig indizierten Ruthenium-Flächen mit einer Koordination von 8 oder 9 [47].
- c Multiple CO-Adsorption an kleinen bis hin zu atomar verteilten Ru-Partikeln.
- d Isolierte Ru-CO-Spezies, die sich an kleinen Ru-Partikeln und schlecht ausgebildeten Ru-Kristallen bilden.
- e CO-Absorptionsbande, beobachtet bei Temperaturen oberhalb von 298 K.

Aus der Tabelle 1.2 geht hervor, daß der Träger keinen wesentlichen Einfluß auf die Bandenlage der CO-Streckschwingungsfrequenzen ausübt.

Die Ergebnisse aus der IR-spektroskopischen Untersuchung der CO-Adsorption an Ruthenium-Trägersystemen (Tabelle 1.2) stehen, bezüglich der Bandenlage und der Temperatur- und Beladungsabhängigkeit, in guter Übereinstimmung mit denen, die an Ru-Einkristallen gefunden wurden. Ein deutlicher Unterschied zeigte sich in der Halbwertsbreite der CO-Streckschwingungsbande. Bradshaw [30] beobachtete für die lineare CO-Adsorption an Ru(001) im Wellenzahlenbereich 1984 ($\Theta=0,003$) bis 2060,5 ($\Theta=0,67$) eine Halbwertsbreite von $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$. Zecchina [24] untersuchte die CO-Adsorption an Ru/SiO₂, wobei für die H₂-reduzierte Probe ($d_p(\text{Ru})=5,5 \text{ nm}$) eine breite Bande mit einer Halbwertsbreite von 65 cm^{-1} und für die gesinterte Probe ($d_p(\text{Ru})=30 \text{ nm}$, Ru(001)-Fläche) eine Bande mit einer Halbwertsbreite von 22 cm^{-1} beobachtet wurde. Mögliche Ursachen für eine Bandenverbreiterung sind:

- (1) Energetisch inhomogene Ruthenium-Partikeloberfläche, die eine desorientierte CO-Phase auf der Ru-Partikeloberfläche bewirkt. Inhomogene Oberflächen können verursacht werden durch z. B. Metall-Träger-Wechselwirkungen, rauhe Partikeloberfläche, Einlagerung von Verunreinigungen und gering Dispersion der Ru-Partikel.
- (2) Oxidative Fragmentation der kleinen Ruthenium-Partikel durch CO in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur $\rightarrow$ Rutheniumcarbonyl-Bildung $\rightarrow$ multiple CO-Adsorption
- (3) Partielle Oxidation des Rutheniums durch dissoziativ adsorbiertes CO in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur $\rightarrow$ Rutheniumcarbonyl-Bildung $\rightarrow$ multiple CO-Adsorption
- (4) Reaktion des CO mit den durch eine unvollständige Reduktion zurückbleibenden Ruthenium-Komplex-Kationen in Abhängigkeit von

der Adsorptionstemperatur → Substitution von Komplex-Liganden durch CO

- (5) Hohe CO-Beladungen führen zu starken intermolekularen Wechselwirkungen der CO-Moleküle und folglich zu Verschiebungen der adsorbierten CO-Phase von der „ON TOP“-Position.

Die Literaturrecherche hat gezeigt, daß bei Temperaturen um 300 K und darüber das CO mit dem Ruthenium zu Rutheniumcarbonyl-Verbindungen reagiert. Um das CO-Molekül als wirkliches Sondenmolekül zur Charakterisierung der Ruthenium-Partikel verwenden zu können, mußten die Adsorptionsbedingungen so gestaltet werden, daß die Reaktion des CO mit dem Ruthenium unterdrückt und das linear gebundene CO-Molekül selektiv beeinflußt werden konnte. Dieses Problem wurde in früheren Arbeiten mit der Absenkung der Adsorptionstemperatur unter 300 K gelöst. Gelin [67] zeigte am System CO/Pd/SiO₂, daß bei Temperaturen unter 300 K die lineare CO-Spezies bevorzugt gebildet wurde und daß der Adsorptionsprozeß von einer stöchiometrischen Umsetzung der verbrückten CO-Moleküle zu linear gebundene CO-Moleküle begleitet ist. Yates [68] untersuchte die CO-Adsorption bei Temperaturen unterhalb von 178 K und beobachtete eine Zunahme der Intensität der Bande des linear gebundenen CO-Moleküls gegenüber der Intensität der Carbonyl-Banden. Anderson und Solymosi [69] ermittelten mit Hilfe der CO-Adsorption bei tiefen Temperaturen (93 - 300 K) und hohen Temperaturen (303 - 573 K) Metall-Metall-Wechselwirkungen am System Pt-Rh/SiO₂. Beobachtete Kopplungseffekte zwischen Pt-CO und Rh-CO bei tiefen Temperaturen deuteten auf die Existenz von Kristallen hin, die an der Oberfläche sowohl Pt-Atome als auch Rh-Atome enthalten. Die Literatur zur CO-Adsorption an Ru-Einkristallen favorisierte ebenfalls die Tieftemperatur-Technik.

Um der Frage nach der Struktur der Ruthenium-Partikel näher zu kommen und eventuell einen Flächenhäufigkeitsfaktor der Ruthenium-Partikel bestimmen zu können, sollte die IR-spektroskopische Untersuchung der CO-Adsorption an RuNaHY-Zeolithen bei Temperaturen unter 300 K durchgeführt werden. Die erhaltenen IR-Spektren wurden den Einkristalldaten und den IR-Spektren der CO-Adsorption an Ru/Träger-Systemen gegenübergestellt. Dabei waren nicht nur Proben mit hoch dispers verteiltem Ruthenium untersucht worden, sondern auch Proben, die polydispers verteilte Ruthenium-Partikel enthielten, die gesinterte Ruthenium-Partikel an der externen Zeolithoberfläche besaßen und Proben, die noch restliche Ruthenium-Komplex-Kationen aufwiesen. Die Frage nach dem Struktur-Aktivitäts-Verhältnis der Ruthenium-Partikel in der Katalyse wurde durch katalytische Tests an ausgewählten Ruthenium-NaY-Proben beantwortet.

1.2 Bindungsverhältnisse von CO an Übergangsmetallen

Kohlenmonoxid wird häufig als Sondenmolekül zur Untersuchung von Metalloberflächen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie eingesetzt. Die IR-Absorptionsbanden des chemisorbierten CO ($\text{C}=\text{O}$) sind gegenüber der Gasphase ($\text{C}\equiv\text{O}$) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Da die Lage der CO-Schwingungsfrequenz Aussagen über den Bindungsgrad im Molekül liefert, kann auf den Zustand der Metalloberfläche geschlossen werden.

Die Abbildung 1.1 zeigt das IR-Spektrum der CO-Gasphase bei Raumtemperatur. Zusätzlich wurde der Einfluß von Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur untersucht. Das bei Raumtemperatur aufgenommene Rotationsschwingungsspektrum des zweiatomigen CO-

Moleküls zeigt die bei dem Grundswingungsübergang $v = 0 \rightarrow v = 1$ möglichen Rotationsübergänge. Das Schwingungsspektrum wird durch das Rotationsspektrum überlagert. Für das lineare CO-Molekül ist die Rotationsquantenzahl ΔJ gleich ± 1 , wobei ΔJ gleich 0 verboten ist und folglich die entsprechende Rotationslinie fehlt. Damit besteht das Rotationsschwingungsspektrum aus zwei Zweigen, die durch die Nullücke voneinander getrennt sind. Der Abstand der Rotationslinien entspricht dem zweifachen Wert der molekülspezifischen Rotationskonstante B . Die beobachtete Schwingungsbande bei 2143 cm^{-1} und der experimentell ermittelte Wert für B mit 1.91 cm^{-1} entsprechen den Literaturdaten [70]. Die Absenkung der Temperatur hatte zur Folge, daß die Rotationsübergänge höherer Energieniveaus fehlten. Bei Raumtemperatur sind die Rotationen zweiatomiger Moleküle durch die thermische Energie größtenteils schon angeregt. Die verschiedenen thermisch angeregten Rotationszustände sind die Ausgangszustände für weitere strahlungsinduzierte Übergänge. Infolge der Absenkung der Temperatur nahm die molare Energie ($E = \frac{1}{2}kT$), die auf jede Rotation entfällt, ab. Dadurch werden weniger neue Rotationsübergänge induziert, und es entstehen mit abnehmender Temperatur immer weniger Rotationslinien. Zusätzlich konnte beobachtet werden, daß die Intensität der Rotationslinien für Rotationsübergänge niedrigerer Energieniveaus deutlich zunahm. Dies kann wie folgt interpretiert werden:

Betrachtet man unter Berücksichtigung des Boltzmannschen Energieverteilungssatzes die statistische Energieverteilung in einem Molekül, so kann festgestellt werden, daß sich das Maximum der Verteilungsfunktion mit abnehmenden Temperaturen zu kleineren Energiewerten verschiebt. Daraus folgt, daß die relative Besetzungsdichte (Anzahl der Moleküle, die sich in bestimmten Energieniveaus befinden) der thermisch angeregten Rotationszustände niedriger Energieniveaus

zunimmt. Da die relative Linienintensität durch die relative Besetzungsdichte bestimmt wird [70], ist die beobachtete Intensitätszunahme begründet.

Die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit Metallen und die daraus resultierende Verschiebung der CO-Bande im Infrarotspektrum lässt sich nach dem am häufigsten zitierten Modell von Blyholder [71] in Anlehnung an die Bindungsverhältnisse in Carbonylkomplexen erklären: ein σ -Donor- π -Akzeptor-Mechanismus, wobei Elektronen aus dem σ -sp-Orbital des CO zum Metall und als Rückbindung eine Ladungsverschiebung vom Metall zum vorher unbesetzten $2\pi^*$ -Orbital des CO stattfindet. Daraus resultiert eine Schwächung der C=O-Bindung, was sich auch in der Verschiebung der CO-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber der Gasbande zeigt.

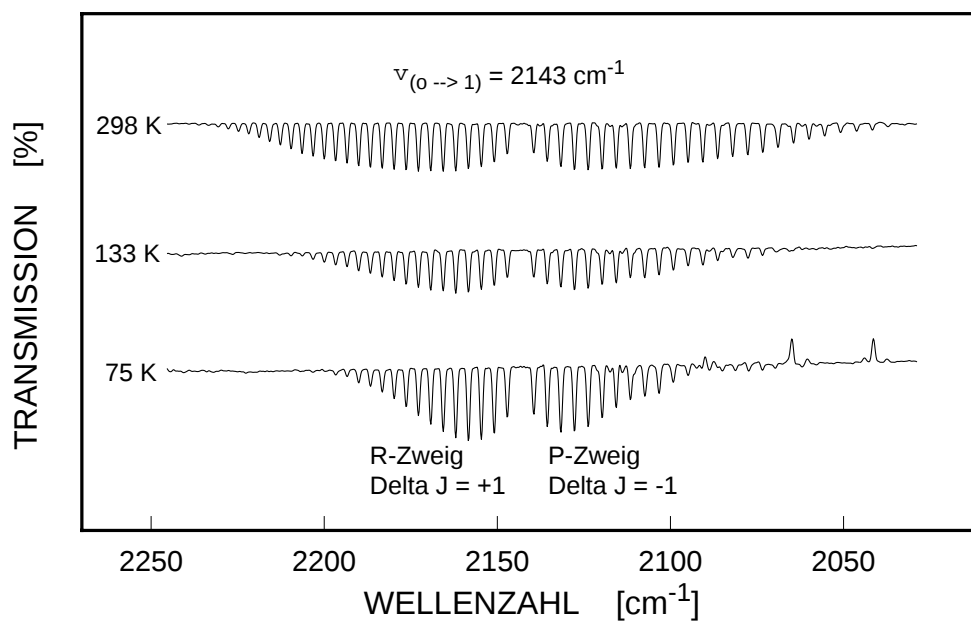
Bei zunehmender Temperatur nimmt durch Desorption des Adsorptes¹ der Bedeckungsgrad an CO ab. Dadurch wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den einzelnen CO-Molekülen schwächer. Dies bewirkt eine Verschiebung der Banden (um $20\text{-}50\text{ cm}^{-1}$) des adsorbierten CO zu niedrigeren Wellenzahlen [72]. Davydov und Bell [54] erklärten die Verschiebung der CO-Bande zu geringeren Energien wie folgt: Die Verminderung der CO-Beladung führt zu einer Erhöhung der vorhandenen Ruthenium-d-Elektronen für die π -Back-Bindung. Dies hat eine Stärkung der (Ru-C)-Bindung und eine Schwächung der (C-O)-Bindung zur Folge.

¹ Es wird folgende allgemein übliche Definition verwendet:

Adsorbens	=	Substrat, an dem Gasmoleküle adsorbieren können
Adsorbt	=	das adsorbierte Gasmolekül
Adsorbat	=	der Adsorbens-Adsorpt-Komplex

Letzteres verursacht die Verschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz zu kleineren Wellenzahlen.

Abbildung 1.1: IR-Spektren der CO-Gasphase bei 298, 133 und 75 K.



1.3 Literatur

- [1] S. R. Logan und C. Kembell, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 144 (1960).
- [2] A. Ozaki, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 16 (1981).
- [3] K. J. Aika, T. Takano und S. Murata, *J. Catal.*, **136**, 126 (1992).
- [4] J. Wellenbüscher, F. Rosowski, U. Klengler, M. Muhler, G. Ertl, U. Guntow und R. Schlögl, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 84, 941, Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art (1994).
- [5] Y. W. Chen, H. T. Wang und J. G. Goodwin, *J. Catal.*, **83**, 415 (1994).
- [6] J. Melsheimer, W. Guo, D. Ziegler, M. Wesemann und R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **11**, 157 (1991).
- [7] M. Shelef und H. S. Ghandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **11**, 393 (1972).
- [8] L. Klimisch und K. C. Taylor, *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 127 (1973).
- [9] F. Schwochow und L. Puppe, *Angew. Chem.*, **87**, 659 (1975).
- [10] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit*, **20**, 117 (1986).
- [11] J. M. Thomas, *Angew. Chem.*, **100**, 1735 (1988).
- [12] F. Rosowski, Dissertation, Freie Universität Berlin (1996).
- [13] U. Guntow, *Präparation und katalytische Anwendung von rutheniumausgetauschten Y-Zeolithen*. Dissertation, Technische Universität Berlin (1997).

-
- [14] P. A. Jacobs, H. H. Nijs, J. J. Verdonck und J. B. Uytterhoeven, *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.*, **23** (2), 469 (1978).
- [15] D. J. Elliott und J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **57**, 11 (1979).
- [16] J. R. Pearce, W. J. Mortier und J. B. Uytterhoeven, *J. C. S. Faraday Trans. I*, **75**, 1395 (1979).
- [17] J. J. Verdonck, P. A. Jacobs, M. Genet und G. Poncelet, *J. C. S. Faraday Trans. I*, **76**, 403 (1980).
- [18] J. G. Goodwin und C. Naccache, *J. Catal.*, **64**, 482 (1980).
- [19] B. L. Gustafson, Mei-Jan Lin und J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3211 (1980).
- [20] G. D. Lei und L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6384 (1990).
- [21] U. Guntow, F. Rosowski, M. Muhler, G. Ertl und R. Schlögl, *Studies in Surf. Sci. and Catal.*, **91**, 217 (1994).
- [22] J. H. Cho, S. J. Cho, S. B. Park und R. Ryoo, *J. Catal.*, **153**, 232 (1995).
- [23] F. Busch, *Herstellung und Charakterisierung von Rhodium-, Iridium- und Platindispersionen in Faujasiten*. Dissertation, Universität Bremen (1994).
- [24] E. Guglielminotti, G. Spoto und A. Zecchina, *Surface Science*, **161**, 202 (1985).
- [25] F. M. Hoffmann, N. J. Levinos, B. N. Perry und P. Rabinowitz, *Phys. Rev. B*, **33**(6), 4309 (1986).
- [26] F. M. Hoffmann und B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B*, **34**(6), 4354 (1986).
- [27] M. Trennary, K. H. Vram, F. Boszo und J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **147**, 269 (1979).
- [28] B. N. J. Persson und R. Ryberg, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2119 (1985).
- [29] D. Weaire, *Surface Science*, **103**, L 115-L120 (1981).

-
- [30] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega und A. M. Bradshaw, *Surface Science*, **93**, 431 (1980).
- [31] B. N. J. Persson und F. M. Hoffmann, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **45**, 215 (1987).
- [32] E. D. Williams und W. H. Weinberg, *Surface Science*, **82**, 93 (1979).
- [33] E. D. Williams, W. H. Weinberg und A. C. Sobrero, *J. Chem. Phys.*, **76**(2), 1150 (1982).
- [34] R. F. Willis, A. A. Lucos und G. D. Mahan; D. A. King und D. P. Woogruff (Hersg.): *The Chem. Phys. of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, **2**, 59, Amsterdam (1983).
- [35] G. Michalk, W. Moritz, H. Pfnür und D. Menzel, *Surf. Sci.*, **129**, 92 (1983).
- [36] G. E. Thomas und W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **70**, 1437 (1979).
- [37] D. Menzel, H. Pfnür und P. Feuler, *Surf. Sci.*, **126**, 374 (1983).
- [38] J. P. Biberian und M. A. Van Hove; R. Caudano, J. M. Gilles und A. A. Lucas (Hersg.): *Vibrations at Surfaces*, p. 91, New York (1982).
- [39] T. Sasaki, T. Aruga, H. Kuroda und Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, **240**, 223 (1990).
- [40] Y. Wang und W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **287**, 1102 (1992).
- [41] J. A. Rodriguez, C. M. Truong, W. K. Kuhn und D. W. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **96**, 740 (1992).
- [42] G. Lauth, T. Solomun, W. Hirschwald und K. Christmann, *Surf. Sci.*, **210**, 201 (1989).

-
- [43] F. M. Hoffman, M. D. Weisel und C. H. F. Peden, *Surf. Sci.*, **253**, 59 (1991).
- [44] K. L. Kostov, H. Rauscher und D. Menzel, *Surf. Sci.*, **278**, 62 (1992).
- [45] D. Lackey und D. A. King, *J. C. S. Faraday Trans. I*, **83**, 2001 (1887).
- [46] G. T. Fraser, D. D. Nelson, Jr., K. I. Peterson und W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2472 (1986).
- [47] R. A. Dalla Betta, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2519 (1975).
- [48] C. R. Guerra und J. H. Schulmann, *Surface Sci.*, **7**, 229 (1967).
- [49] F. Calderazzo und F. L'Éplattenier, *Inorg. Chem.*, **6**, 1220 (1967).
- [50] M. L. Bruce und F. G. A. Stone, *Anorg. Chem. int. Ed.*, **1**, 427 (1968).
- [51] M. Kobayashi und T. Shirasaki, *J. Catal.*, **28**, 289 (1973).
- [52] M. Kobayashi und T. Shirasaki, *J. Catal.*, **32**, 254 (1974).
- [53] F. M. Brown und R. D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1731 (1976).
- [54] A. A. Davydov und A. T. Bell, *J. Catal.*, **49**, 332 (1977).
- [55] L. Lynds, *Spectrochem. Acta*, **20**, 1369 (1964).
- [56] E. Guglielminotti und L. Bond, *J. C. S. Faraday Trans.*, **86 (6)**, 979 (1990).
- [57] C. A. Clausen und M. L. Good, *Inorg. Chem.*, **16**, 816 (1977).
- [58] P. A. Jacobs, H. H. Nijs, J. J. Verdonck und J. B. Uytterhoeven, *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.*, **23 (2)**, 469 (1978).
- [59] H. Landmesser und H. Mießner, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10544 (1991).
- [60] F. Calderazzo und F. L'Éplattenier, *Inorg. Chem.*, **6**, 1220 (1967).
- [61] R. A. Schoonheydt und H. Leemann, *Zeolites*, Vol. **5**, 225 (1985).
- [62] G.-D. Lei und L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6384 (1990).

-
- [63] J. G. Goodwin, Jr., und C. Naccache, AIChE 86th National Meeting, Houston, Texas, April 1-5, 1979, paper 72b.
- [64] J. R. Pearcs, B. L. Gustafson und J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **20**, 2975 (1981).
- [65] K. R. Laing, R. L. Leubner und J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, **14**, 1400 (1975).
- [66] J. J. Verdonck, R. A. Schoonheydt und P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **87**, 683 (1983).
- [67] P. Gelin und J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **136**, L1-L8 (1984).
- [68] J. T. Yates, Jr., T. M. Duncan und R. W. Vaughan, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3908 (1979).
- [69] J. A. Anderson und F. Solymosi, *J.C.S. Faraday Trans.*, **87**(20), 3435 (1991).
- [70] Autorenkollektiv, Lehrwerk Chemie: Strukturaufklärung, Spektroskopie und Röntgenbeugung, Leipzig (1973).
- [71] G. Blyholder, Molecular Orbital View of chemisorbed Carbon Monoxid. *J. Phys. Chem.*, **68**, 2772 (1964).
- [72] N. Sheppard und T. T. Nguyen, The vibrational Spectra of CO chemisorbed on the Surfaces of Metal Catalysts. *Adv. In Infrared and Raman Spectr.*, **5**, 67 (1978).

2 Methoden zur Charakterisierung der Ruthenium-NaY-Zeolithe

2.1 Überblick über die verwendeten Methoden

Zur Charakterisierung der ausgetauschten $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{NaHY}$ -Zeolithe (Kapitel 3) und der aktivierten RuNaHY -Zeolithe (Kapitel 4) wurden die in der Tabelle 2.1 aufgeführten Methoden verwendet. Dabei stand die Infrarot-Spektroskopie bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur (Kapitel 5) im Mittelpunkt der Untersuchungen zum Struktur-Aktivitäts-Verhältnis der Ruthenium-Partikel in der Katalyse.

Tabelle 2.1: *Verwendete Methoden zur Charakterisierung der ausgetauschten $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{NaHY}$ -Zeolithe und der aktivierten RuNaHY -Zeolithe.*

Methode	Geräte-Typ	Ergebnis	Meßprinzip
<u>Infrarot-Spektroskopie</u> <u>mit CO als Sonde</u> (IR)	Perkin Elmer IR 580 B		Kapitel 2.3
Probentemp. $\geq 298 \text{ K}$		-Thermische Verhalten der Ruthenium-Komplexe unter CO -Hinweise auf Größe und Struktur der Ru-Partikel	

Methode	Geräte-Typ	Ergebnis	Meßprinzip
Probentemp. ≤ 298 K		-Struktur-Aktivitäts- Verhältnis der Ruthenium- Partikel in der Katalyse (aktive Ruthenium-Spezies, hemmende Komponenten)	
<u>Fourier-Transform- Infrarot-Spektroskopie</u> (FTIR)	Perkin Elmer FTIR 2000	-Thermische Verhalten der Ruthenium-Komplexe unter Hochvakuum (Stabilität)	Kapitel 2.3.4.1
<u>Röntgenpulver- diffraktometrie</u> (XRD)	Stoe Stadi P; Cu-K α - Strahlung ($\lambda = 0,1542\text{nm}$)	-Kristallstruktur und Gitter- parameter des NaY- Zeolithen sowie Größe der Ruthenium-Partikel	Kapitel 4.5 [1]
<u>Transmissions- Elektronen- mikroskopie</u> (TEM)	Philips EM 400 T (100 kV)	-Größe, Form und Dispersion der Ruthenium- Partikel -Histogramme	Kapitel 4.1.3
<u>Temperatur- programmierte Desorptions- Massenspektrometrie</u> <u>unter CO</u> (CO-TPD-MS)	QMS 311 (70 eV)	-Temperaturprogrammierte Reduktion der Ruthenium- Komplexe über die Bildung von Ruthenium/NH ₃ /CO- Komplexen und Ruthenium- carbonylen -Hinweise zur Struktur der Ruthenium-Partikel	Kapitel 2.2

Methode	Geräte-Typ	Ergebnis	Meßprinzip
<u>Ausgedehnte</u>	HASYLAB	-Lokale Geometrie um ein	[2, 3]
<u>Röntgenabsorptions-</u> <u>feinstruktur</u>	RÖMP-II- Strahlrohr,	Ruthenium-Atom	
(EXAFS, Extended X- ray Absorption-Fine Structure)	Si(311)- Doppel-kristall- Mono- chromator		

2.2 Temperaturprogrammierte Desorptions- Massenspektrometrie

Die Untersuchungen erfolgten in einer eigens für temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente gebauten Hochvakuum-Meßapparatur der Arbeitsgruppe von Dr. Karge. Die Probenkammer der TPD-Apparatur war mit einem Massenspektrometer Typ QMS 311 sowie einer beheizbaren Probenpfanne ausgerüstet. Es wurden ausschließlich gepreßte Proben mit einer Masse von 10 mg / cm² verwendet. Die TPD-Spektren wurden mit einem Temperaturanstieg von 5 K pro Minute zwischen 298 und 1073 K gemessen. Zur Gasadsorption stand Kohlenmonoxid der Reinheit 99,999% der Firma Messer Griesheim zur Verfügung.

Diese TPD-MS-Apparatur ermöglichte es, temperaturabhängige Reaktionen von gepreßten Ru(NH₃)₆NaHY-Proben mit Kohlenmonoxid zu bestimmen. Die Probe wurde unter Hochvakuum und bei Raumtemperatur entgast und anschließend mit dem gewählten Reduktionsmittel CO beladen. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde thermische Energie kontrolliert zugeführt. War die Temperatur ausreichend hoch, um die Aktivierungsenergie der Desorption des chemisorbierten CO zu überwinden, kam es zu einem Anstieg des CO-Partialdrucks. Gleichzeitig

katalysierten die infolge der Reduktion des Rutheniums gebildeten Ru-Spezies die „Kohlenoxid-Konvertierung“, wodurch der CO₂-Partialdruck zunahm. Der Zerfall der Ruthenium-Komplexe wurde durch den Anstieg des NH₃-Partialdrucks angezeigt.

Mit Hilfe eines Massenspektrometers wurden die Moleküle des Probengases durch Beschuß mit Elektronen ionisiert (zugeführter Energiebetrag: 70 eV). Die entstandenen Molekül-Ionen wurden im elektrischen Feld beschleunigt und im Magnetfeld nach ihrem Verhältnis der Masse m zur Ladung e aufgetrennt. Die erhaltenen Signale ergaben ein Spektrum, in dem die Signallage dem Verhältnis m/e und die Signalintensität der Häufigkeit der Ionen proportional waren. Aus der Auftragung der Signalintensität gegen die Temperatur für die jeweiligen gefundenen m/e -Werte (Massenzahl MZ) ergaben sich die TPD-Spektren. Im vorliegenden Fall konnte aus den erhaltenen CO₂-TPD-Spektren auf den Zustand des Rutheniums geschlossen werden.

2.3 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Identifizierung und zur Strukturaufklärung von chemischen Verbindungen [4, 5, 6, 7]. Da jede Substanz ein charakteristisches Spektrum besitzt, können mit Hilfe einer Sammlung von Spektren [8, 9, 10, 11] bekannter Substanzen unbekannte Proben identifiziert werden.

Mit der Infrarot-Spektroskopie beobachtet man die Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung. Diese zur Strukturanalyse genutzte elektromagnetische Strahlung umfaßt den Frequenzbereich von 10^{12} bis 10^{13} Hz (Frequenz, ν) oder 10^{-2} bis 10^{-4} cm

(Wellenlänge, λ), also den Bereich der Wärmestrahlung. Da bei diesen hohen Frequenzen die Frequenzmessungen zu ungenau sind, benutzt man als Meßgröße den reziproken Wert der Wellenlänge, die der Frequenz proportionale Wellenzahl ν im Bereich von 10^2 bis 10^4 cm^{-1} .

2.3.1 Gesetzmäßigkeiten

Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten für das Entstehen der IR-Spektren sind durch die Anregungsbedingungen und das Absorptionsgesetz gegeben.

Anregungsbedingungen:

notwendige Bedingung: Moleküle existieren vorwiegend in diskreten Energiezuständen. Zwischen diesen Zuständen sind Übergänge möglich durch Aufnahme von Energie, Absorption. Energieabsorption tritt jedoch nur dann auf, wenn die zugeführte Energie (Lichtenergie im infraroten Bereich) gleich der Energiedifferenz der beiden Zustände ist. Infolge der Energieabsorption werden unterschiedliche mechanische Schwingungen und Rotationen angeregt.

hinreichende Bedingung: Die Absorptionsintensität eines Übergangs wird allein durch das Übergangsmoment bestimmt, das von Null verschieden sein muß. Die Anregung der Molekülrotation verlangt ein permanentes Dipolmoment, welches ungleich Null sein muß. Die Anregung der Molekülschwingung setzt eine Dipolmomentänderung voraus.

Absorptionsgesetz:

Durchdringt die Strahlung die zu untersuchende Probe, so wird die Strahlung an Phasengrenzen reflektiert, an Probenteilchen gestreut und von der untersuchten Substanz absorbiert. Für die Transmissions-Infrarot-

Spektroskopie können der reflektierte und gestreute Anteil meist vernachlässigt werden. Somit ergänzen sich das Absorptionsvermögen und die Durchlässigkeit zu 100%. Der Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit D (%) einer Probe und ihrer Konzentration c , angegeben in mol/l, bei der Schichtdicke d (cm), wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$D(\nu) = I / I_0 = e^{-\epsilon_n(\nu) \cdot c \cdot d} \quad (2-1)$$

wobei I / I_0 der Quotient der Strahlungsintensität nach (I) und vor (I_0) dem Durchgang durch die Probe und $\epsilon_n(\nu)$ der Wellenzahl-abhängige molare natürliche Absorptionkoeffizient, angegeben in l / (mol·cm), sind. Durch Umformen der Gleichung (2-1) erhält man eine Gleichung, die das spektrale Absorptionsmaß ($A(\nu)$) beschreibt:

$$A(\nu) = -\lg D(\nu) = -\lg (I_0 / I) = \epsilon(\nu) \cdot c \cdot d \quad (2-2)$$

mit $\epsilon(\nu) = \epsilon_n(\nu) / 2,303$, dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizient. Wegen des linearen Zusammenhangs mit der Konzentration ist $A(\nu)$ für quantitative Bestimmungen besser geeignet als $D(\nu)$.

2.3.2 Schwingungsspektrum eines zweiatomigen Moleküls

Freie Moleküle führen gleichzeitig Rotations- und Schwingungsbewegungen aus. Unter Erfüllung der Anregungsbedingungen und des Absorptionsgesetzes sind diese Schwingungen IR-aktiv und man erhält ein Rotationsschwingungsspektrum (Kapitel 1.2). Im Fall der an

Ruthenium adsorbierten CO-Moleküle wird nur das Schwingungsspektrum beobachtet. Die (C=O)-Streckschwingung läßt sich durch das gedachte Hantelmodell mit den Massen $m_{\text{Ru+C}}$ und m_{O} beschreiben. Dabei werden die beiden Massenpunkte durch massenlose elastische Federn zusammengehalten. Die von diesem System ausgeführte Schwingung kann durch die harmonische Bewegung eines Massenpunktes $m_r = (m_{\text{Ru+C}} \cdot m_{\text{O}}) / (m_{\text{Ru+C}} + m_{\text{O}})$ um seine Gleichgewichtslage beschrieben werden. Über physikalische Beziehungen der klassischen Mechanik, deren Ableitung hier übergangen werden soll [4], kommt man zur Schwingungsfrequenz ν' bzw. die ihr proportionale Wellenzahl ν des harmonischen Oszillators, der durch die reduzierte Masse m_r , dem Gleichgewichtsabstand r_0 und der Federkonstante f beschrieben ist:

$$\nu = 1 / (2\pi c_n) \cdot \sqrt{(f / m_r)}, \quad (2-3)$$

wobei c_n die Lichtgeschwindigkeit in Luft ($2,99712 \cdot 10^{10}$ cm/s) und f die Kraftkonstante ($f_{\text{CO}} = 18,7$ N/cm) sind.

Gemäß der Gleichung (2-3) ist die Wellenzahl um so höher, je größer die Kraftkonstante und je kleiner die Massen $m_{\text{Ru+C}}$ und m_{O} sind. Die Kraftkonstante spiegelt die Stärke der chemischen Bindung wider. Im Fall des adsorbierten CO an Ruthenium wird die Wellenzahl der CO-Streckschwingung maßgeblich durch die Masse $m_{\text{Ru+C}}$ und die Bindungsstärke zwischen Ruthenium und Kohlenstoff $f_{\text{Ru-C}}$ bestimmt. Somit lassen sich über die beobachtete Wellenzahl des CO Rückschlüsse auf den Zustand des Rutheniums ziehen. Dies gelingt aber nur, wenn die Adsorptionsbedingungen der Versuchsreihe immer konstant sind.

2.3.3 Einfluß der Bindungsverhältnisse auf die Schwingungsfrequenz

Die Schwingungsfrequenz eines adsorbierten Moleküls wird von äußeren Parametern (Adsorptionsbedingungen) wie Gas-Druck, Adsorptionstemperatur und Adsorptionszeit beeinflusst. Werden - wie im vorliegenden Fall angestrebt - alle äußeren Einflußfaktoren konstant gehalten, spiegeln auftretende Frequenzverschiebungen Veränderungen des Zustandes des Adsorbats (innere Einflußfaktoren) wider.

Die chemischen Bindungsverhältnisse im CO-Molekül bestimmen die Schwingungsfrequenz des CO. Dieser Bindungszustand wird im Fall des an Ruthenium adsorbierten CO durch die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung beeinflusst (Kapitel 1.2). Im folgenden werden innere Einflußfaktoren genannt, die die CO-Streckschwingungsfrequenz in starkem Maße beeinflussen können.

Koordinationszahl: Das nachstehende Beispiel zeigt, daß die Erhöhung der Koordinationszahl (K.Z.) eines Atoms in der Regel eine Erniedrigung der Frequenzwerte der Schwingungen bedingt, an denen es beteiligt ist [4]. Da die Koordinationszahl oft mit der Vorstellung einer bestimmtem Hybridisierung des Atoms verknüpft wird, kann daraus auch ein Zusammenhang zwischen Frequenz und Hybridisierung abgeleitet werden.

	H ₃ C-H	H ₂ C-H	HC-H	
	sp ³ K.Z. 4	sp ² K.Z. 3	sp K.Z. 2	
v(CH)	2900	3050	3300	cm ⁻¹

Besonders markant ist der Unterschied zwischen Koordinationszahl 1 (terminaler Ligand) und 2 (verbrückter Ligand). Beispiel:

	$\text{H}_2\text{B H}_2\text{B H}_2$	$\text{Rh}_{1/2}\text{ C=O}$	$\text{Ru}_{1/2}\text{ C=O}$	$\text{Pt}_{1/2}\text{ C=O}$	
$\nu(\text{terminal})$	~ 2600	~ 2045	~ 2040	~ 2094	cm^{-1}
$\nu(\text{Brücke})$	~ 1700	~ 1830	~ 1870	~ 1880	cm^{-1}
Ref.	[4]	[12]	[Kapitel 1.1]	[13]	

Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung: Die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls verändert sich mit seinem Bindungszustand. Beispiel:

	C-O	C=O	$\text{C}\equiv\text{O}$	
$\nu(\text{CO})$	1050	1750	2143	cm^{-1}

Effekte bei Metallcarbonylen: Bei den Metallcarbonylen wird die CO-Bindung im Vergleich zu der der freien CO-Moleküle geschwächt (Frequenzwerte sinken), da durch Rückbindung aus einem besetzten d-Orbital des Metalls in ein unbesetztes, antibindendes π^* -Orbital des CO die Metall-C-Bindung gestärkt wird. Beispiel:

	$\text{C}\equiv\text{O}$	M=C=O	
$\nu(\text{CO})$	2143	~ 2040 ($\text{Ru}^\circ=\text{C=O}$)	cm^{-1}
		~ 2045 ($\text{Rh}^\circ=\text{C=O}$)	cm^{-1}

Ionenladung des Metalls: Die Ladung der Metallcarbonyle oder der Oxidationszustand des Metalls haben einen großen Einfluß auf die CO-Streckschwingungsfrequenz von Carbonylkomplexen. Die folgenden

Beispiele in Tabelle 2.2 sollen zeigen, daß eine Zunahme der negativen Ladung oder die Erniedrigung des Metall-Oxidationszustandes eine CO-Frequenzerniedrigung bewirken. Dabei kommt es zu einer Steigerung der Elektronendichte am Metall, welche zu einer Erhöhung der π -Komponente der Metall-C-Bindung und zu einer Schwächung der CO-Bindung führt. Dagegen führt eine positive Ladung am Metallcarbonyl oder ein hoher Metall-Oxidationszustand zu einer Stärkung der CO-Bindung. Diese Beobachtungen zeigen, daß die IR-spektroskopische Untersuchung von adsorbierten CO-Molekülen eine sehr geeignete Methode zur Erforschung des Kationenzustandes auf der Oberfläche von Oxid-Katalysatoren ist.

Tabelle 2.2: *Einfluß der Ladung von isoelektrischen Metallcarbonylen auf die CO-Streckschwingungsfrequenz [4, 14, 15].*

Metallcarbonyl-Komplex			
$\nu(\text{CO}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$			
Kation	Neutral	Anion	
	Ni(CO) ₄	Co(CO) ₄ ⁻	Fe(CO) ₄ ²⁻
	2057	1888	1786
	2121, 2039	1918, 1883	1788
	Fe(CO) ₅	Mn(CO) ₅ ⁻	
	2034, 2014	1895, 1863	
Mn(CO) ₆ ⁺	Cr(CO) ₆	V(CO) ₆ ⁻	
2090	1981	1859	

→

Zunahme der Rückbindung durch Zunahme der negativen Ladung entsprechend einem stärkeren Anteil der rechten Grenzformel: $\text{d-Orbital } \downarrow$

$$\overline{\text{M}}-\text{C}\equiv\text{O} \leftrightarrow \text{M}=\text{C}=\text{O}$$

2.3.4 Experimentelle Aspekte

2.3.4.1 IR und FTIR-Aufbauprinzip

Das verwendete IR 580 B von Perkin Elmer ist ein Zweistrahlsspektrometer. Die Strahlungsquelle (Global aus SiO_2) emittiert polychromatisches Licht im Infrarotbereich. Dieses Licht wird in zwei Teilstrahlen zerlegt, von denen einer durch die Probe geschickt wird. Der zweite dient als Vergleichsstrahl. Beide Strahlen werden in schneller Abfolge abwechselnd durch das Monochromatorsystem (Gitter) auf den Detektor (thermischer Detektor) gelenkt. Sind die Intensitäten beider Strahlen unterschiedlich (Lichtabsorption der Probe), entsteht ein Wechselstrom, der verstärkt und anschließend registriert wird. Das Monochromatorsystem besteht aus einem drehbaren optischen Gitter, welches das Licht spektral zerlegt. Durch einen Spalt fällt nur ein kleiner Wellenzahlenbereich $\Delta\nu$ auf den Detektor. Bei Drehung des Gitters zieht das IR-Spektrum an dem Spalt vorbei. Die Spaltbreite bestimmt die Auflösung des Spektrums: Je schmaler der Spalt, desto besser ist die Auflösung, aber desto geringer ist die Empfindlichkeit des Gerätes, weil die Gesamtenergie, welche den Detektor erreicht, kleiner ist. Das Zweistrahlverfahren ist notwendig, da die Intensität der Strahlungsquelle nicht gleichbleibend über das ganze Spektrum ist und die Eigenabsorption der Luft (trotz Spülung) im Strahlengang kompensiert werden muß. Der Wellenzahlenbereich reicht von 200 bis 4000 cm^{-1} .

Die FTIR-Technik ist eine neuere Methode, die viele Probleme der IR-Technik wie z. B. hoher Zeitaufwand, empfindliche Mechanik, Schwierigkeiten bei zeitaufgelöste Untersuchungen und Empfindlichkeit ($< 200\text{ cm}^{-1}$) überwindet. Die Grundlage ist die Erfassung des gesamten

Spektrums über ein Interferenzverfahren. Das von der Strahlungsquelle emittierte polychromatische IR-Licht wird mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels in zwei Teilstrahlen zerlegt. Während der eine Teilstrahl eine konstante Weglänge hat, wird die Weglänge des anderen Teilstrahls mit Hilfe eines beweglichen Spiegels kontinuierlich verändert. Beide Teilstrahlen werden in sich zurückreflektiert, treffen am Strahlenteiler wieder zusammen und interferieren dort. Der zur Strahlungsquelle gerichtete Teilstrahl geht verloren und der auf den Detektor treffende Teilstrahl wird in seiner Gesamtintensität gemessen. Das aus dieser sogenannten „Michelson-Anordnung“ erhaltene Interferogramm enthält die Interferenzintensität als Funktion der variablen Weglänge. Das Interferogramm wird mit Hilfe der mathematischen Operation „Fourier-Transformation“ in das konventionelle IR-Spektrum umgerechnet. Bringt man nun eine Probe in den Strahlengang, so hängt das erhaltene Interferogramm vom Spektrum der Probe ab. Die Vorteile der FTIR-Technik sind hohe Wellenzahlengenauigkeit, günstiges Signal-Rausch-Verhältnis, Spektralbereiche von 10 bis 20000 cm^{-1} und sehr kurze Aufnahmezeiten für ein Spektrum, ca. 1 Sekunde.

Als FTIR-Spektrometer stand das FTIR 2000 der Firma Perkin Elmer zur Verfügung.

2.3.4.2 Messungen bei tiefen Temperaturen

Häufig ist es zweckmäßig, die Temperatur der zu untersuchenden Probe auf Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur abzusenken. So verringern sich z. B. die Bandenbreiten vieler Kristalle mit sinkender Temperatur ganz

beträchtlich, da die anharmonischen Wechselwirkungen¹ im Gitter kleiner werden und Differenzschwingungen² mit niederfrequenten Gitterschwingungen ausgefroren werden [16, 17]. Zuweilen heben sich schwache Banden überhaupt erst bei tiefen Temperaturen meßbar vom Untergrund ab.

Für die Realisierung von tiefen Temperaturen an IR-Proben werden flüssiger Stickstoff (77 K) oder Helium (4 K) verwendet. Wichtig ist ein guter Wärmekontakt zwischen Kühlmedium und Probe, sonst kann diese infolge der IR-Einstrahlung wesentlich wärmer werden als angenommen. Meistens wird das Kühlmittel aus dem Vorrätsbehälter über eine Kapillare dicht am IR-Probenraum (Stahl, Messing oder Kupfer) vorbeigeleitet. Für stabile Temperaturen von 77 und 4 K ist es sinnvoll, auf den Vorrätsbehälter einen Überdruck zu legen, so daß das Kühlmittel kontinuierlich durch die Kapillare gedrückt wird. Für variable tiefe Temperaturen wird das Kühlmittel mittels Vorpumpe durch die Kapillare gesaugt. Wenn bei tiefen Temperaturen gemessen werden soll, muß unabhängig vom Aufbauprinzip der Küvette diese von einem äußeren evakuierten Gefäß umgeben sein. Dieses dient der Wärmeisolierung und

¹ Das Modell des harmonischen Oszillators gilt nur für kleine Auslenkungen. Mit zunehmender Schwingungsamplitude machen sich anharmonische Anteile immer stärker bemerkbar. Dabei ist die rücktreibende Kraft nicht mehr proportional der Auslenkung. Der wichtigste Unterschied gegenüber dem harmonischen Oszillator ist, daß -ausgehend vom Term $v=0$ - neben dem Übergang $v=1$ auch Übergänge in die höheren Terme möglich sind. Man bezeichnet diese als Oberschwingungen. Beispiel $\nu(\text{CO})$ [6]: $\nu(0 \rightarrow 1)=2143 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(0 \rightarrow 2)=4220 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(0 \rightarrow 3)=6350 \text{ cm}^{-1}$

² Neben den Grundschievingungen, wie symmetrische Valenzschwingung ($\nu_s(\text{H}_2\text{O}) = 3657 \text{ cm}^{-1}$), asymmetrische Valenzschwingung ($\nu_{as}(\text{H}_2\text{O}) = 3756 \text{ cm}^{-1}$) und Deformationsschwingung ($\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1595 \text{ cm}^{-1}$), existieren noch die Ober-, Kombinations- und Differenzschwingungen. Die Oberschwingungen liegen nahezu beim vielfachen Wert der Grundschievingung ($\nu(0 \rightarrow 1)$). Die Kombinationschwingungen gehen aus einer Kombination des ein- oder mehrfachen Frequenzbeitrages von zwei oder mehr Grundschievingungen hervor. Die Differenzschwingungen sind die Differenz von zwei Frequenzen.

zur Vermeidung der Kondensation von Wasser oder Eis auf den IR-Fenstern. Wird die IR-Probe nicht als eine auf dem IR-Fenster kondensierte Probe verwendet, sondern als ein freitragender IR-Preßling, der sich in einem Raum zwischen zwei IR-Fenstern befindet, muß dieser Raum frei von störenden Gasen (Raumlufte) sein. Dazu wird der IR-Probenraum zunächst evakuiert, bis die Gas-Partialdrücke Werte zwischen 10^{-5} und 10^{-9} mbar erreichen. Anschließend muß der Probenraum für statische Messungen mit einem inerten Gas höchster Reinheit gefüllt werden. Handelt es sich um Durchflußmessungen, kann das Inertgas als Trägergas verwendet werden. Die Verwendung eines Inertgases ist notwendig, um den Kältetransfer von der Kühlmittelkapillare zur Probe zu realisieren. Des weiteren wird die Ableitung der IR-Wärme von der Probe ermöglicht. Erfolgt die IR-spektroskopische Untersuchung einer Probe bei tiefen Temperaturen unter Hochvakuum, muß mit einem drastischen Temperaturanstieg der Probe gerechnet werden (Kapitel 5.3.3).

2.4 Literatur

- [1] H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse. Vieweg Verlag, Braunschweig (1987).
- [2] J. W. Niemansverdriet, Spectroscopy in Catalysis. VCH Weinheim (1993).
- [3] U. Guntow, Präparation und katalytische Anwendung von rutheniumausgetauschten Y-Zeolithen. Dissertation, Technische Universität Berlin (1997).
- [4] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1982).
- [5] A. Fadini und F. M. Schnepel, *Schwingungsspektroskopie, Methoden · Anwendungen*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1985).
- [6] Autorenkollektiv, *Strukturaufklärung - Spektroskopie und Röntgenbeugung*. Lehrwerk Chemie, Leipzig (1973).
- [7] H. Günzler und H. Böck, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*. Studienbücher der Instrumentellen Analytik, Weinheim: VCH (1983).
- [8] *Dokumentation of Molecular Spectroscopy (DMS-Kartei)*. Butterworths, London und Verlag Chemie, Weinheim.
- [9] B. Schrader und W. Meier (Herausgeber), *Rahman/IR-Atlas* (Sammlung der Abbildungen von Spektren, überwiegend organische Verbindungen). Verlag Chemie, Weinheim (ab 1974).
- [10] *Catalog of Raman, Infrared, Ultraviolet and Mass Spectra Data*. American Petroleum Institute Research Project 44 and

Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A & M University, College Station, Texas.

- [11] H. A. Szymanski, *Infrared Band Handbook*. Plenum Press, New York (1963, 1964, 1966). R. A. Nyquist und R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*.
- [12] N. Sheppard und T. T. Nguyen, *Adv. in Infrared and Raman Spectr.*, **5**, 67 (1978).
- [13] J. A. Anderson und F. Solymosi, *J.C.S. Faraday Trans.*, **87**(20), 3435 (1991).
- [14] A. A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. John Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [15] A. M. Dudkina, L. M. Roev und M. T. Rusov, *Catalysis and Catalysts*, **8**, 44 (1971).
- [16] H. Volkmann, *Handbuch der IR-Spektroskopie*. (1972).
- [17] J. E. Stewart, *Infrared Spectroscopy, Experiments, Methods and Techniques*. New York.

3 Präparation der Ruthenium-NaY-Zeolithe

In diesem Kapitel werden die mit Ruthenium ausgetauschten NaY-Zeolithe bezüglich ihrer Präparationsmethode vorgestellt. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit basieren auf vier unterschiedlich präparierten Ruthenium-NaY-Zeolithen. Damit wurden zwei Forderungen erfüllt. Zum einen konnte der Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Eigenschaften der aktivierten Ruthenium-NaY-Zeolithe untersucht werden. Zum anderen wurde für die Tieftemperatur-IR-Experimente ein breites Spektrum an unterschiedlichen Ruthenium-NaY-Proben erhalten. Der Eintauch der Ruthenium-Ionen wurde in wäßrigen Lösungen aus Ruthenium(III)-hexamminchlorid durchgeführt. Die Präparation und die Charakterisierung der vier Proben erfolgte im wesentlichen durch Herrn Dr. U. Guntow vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. Seine Dissertationsschrift enthält dazu sehr ausführliche Darlegungen [1].

3.1 NaY-Zeolith

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Ruthenium-NaY-Zeolithe diente im wesentlichen ein NaY-Zeolith der Firma DEGUSSA. Ein anderer NaY-Zeolith, Linde/Union Carbide, stammte aus der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Karge. Dieser Zeolith wurde nur für die Darstellung der vierten Probe verwendet. Für beide Zeolithmaterialien kann ein Silizium-Aluminium Verhältnis von $\text{Si/Al} = 2,5$ angegeben werden. Die Zeolithe wurden ohne weitere Vorbehandlung in den Austauschreaktionen eingesetzt. Daher mußten mögliche Verunreinigungen mit berücksichtigt

werden, da diese die Qualität der ausgetauschten Proben sowie die aus der Reduktion hervorgehenden Ruthenium-NaY-Zeolithe beeinflussen konnten.

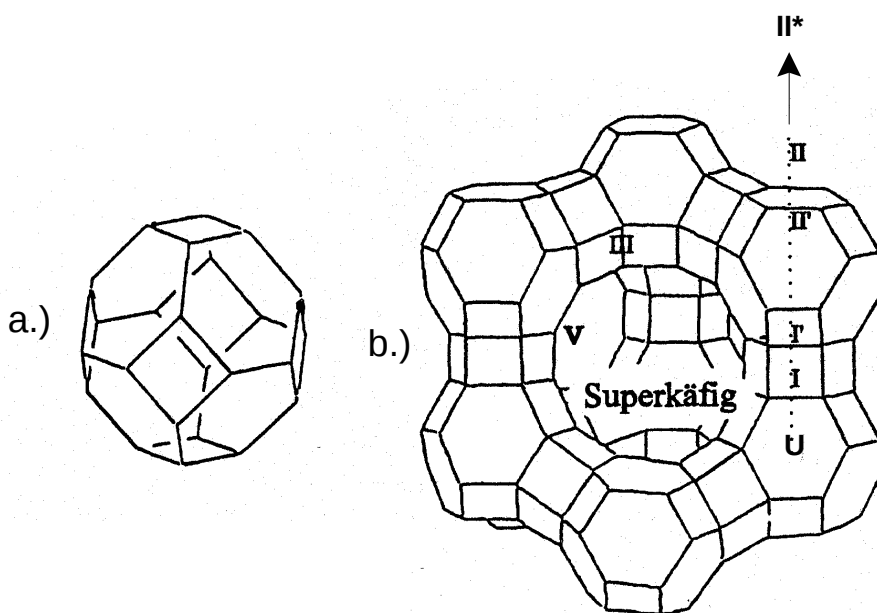
Der schwedische Mineraloge Cronstedt [2] beschrieb erstmals 1756 die Zeolithe als Mineralgruppe. Breck [3] definierte Zeolithe als kristalline, hydratisierte Alumosilicate, synthetisiert oder natürlich vorkommend, mit einer Gerüststruktur, die Alkali- bzw. Erdalkalitionen enthalten. Die Wassermoleküle sind nicht chemisch gebunden, sondern auf die Hohlräume verteilt. Somit kann das Wasser leicht abgegeben werden, und es entstehen neue Adsorptions- bzw. Reaktionsplätze.

Der hier eingesetzte NaY-Zeolith gehört zu den synthetischen Analoga des seltenen Minerals Faujasit. Seine Elementarzelle bildet sich aus tetraedrisch mit Sauerstoff koordinierten Silizium- und Aluminium-Atomen, die über den Sauerstoff miteinander verbrückt sind. Dabei liegen das Silizium formal als SiO_4^- -Tetraeder und das Aluminium formal als AlO_4^- -Tetraeder vor. Aus diesen Basiseinheiten werden Sekundärbausteine gebildet. Diese Bausteine entsprechen Kubooktaedern, den sogenannten Sodalith- oder β -Käfigen. Ihre jeweils zweite sechseckige Fläche ist über ein hexagonales Prisma mit dem nächsten Sodalith-Käfig verbunden. So sind auch die Sodalith-Käfige tetraedrisch zueinander angeordnet und bilden eine Struktur mit großen Hohlräumen, den Super-Käfigen (Abbildung 3.1).

Bedingt durch den Aufbau des Gerüsts ergeben sich unterschiedliche Porenöffnungen. Der innere Durchmesser des Sodalith-Käfigs entspricht ca. 0,6 nm, die maximale Porenöffnung beträgt ca. 0,2 nm [4]. Der Superkäfig hat einen Durchmesser von ca. 1,37 nm und ist über Porenöffnungen von ca. 0,74 nm zugänglich [5].

Abbildung 3.1: Struktur von Zeolith Y und Kationenpositionen:

- (a) Sodalith- oder β -Käfig
 (b) Verknüpfung der Sodalith-Käfige über hexagonale Prismen unter Bildung des Superkäfigs.



Die Einheitszelle des Y-Zeolithen gehört zu den kubischen Kristallsystemen, sie hat Diamantstruktur und umfaßt 8 Sodalith-Käfige und 8 Super-Käfige. Die Summenformel für die Natriumform des Y-Zeolithen ist gegeben durch:



Die Anzahl der im Gitter vorhandenen Aluminium-Ionen ergibt die Zahl der Kationen, die zur Ladungskompensation der $(\text{AlO}_2)^-$ -Einheiten nötig sind. Als Gegenionen dienen im Zeolith Y die Na^+ -Kationen. Infolge ihrer hohen Beweglichkeit, die vom Wassergehalt und der Temperatur des Zeolithen abhängig ist, können sie durch andere Kationen ausgetauscht werden. Die Verteilung der eingetauschten Kationen auf die von ihnen

bevorzugten Gitterpositionen wird durch die Art der Kationen, ihre Ladungszahl und Größe beeinflusst. Handelt es sich, wie im vorliegenden Fall, um räumlich und sterisch anspruchsvolle komplexe Ionen, so werden die möglichen Positionen weiter eingeschränkt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß mit dem vorhandenen zeolithischen Wasser Ligandenaustausch stattfindet. Auch kann der Zeolith als Ligand fungieren [6]. Die im Zeolith Y möglichen Kationen-Positionen sind in Abbildung 3.1 b dargestellt und in Tabelle 3.1 erläutert und mit I, I', II, II', II*, III, V und U gekennzeichnet [2, 3, 4, 7, 8].

Tabelle 3.1: *Positionen der Kationen im Zeolith Y*

Position	Lage	Anzahl je EZ
I	Zentrum der hexagonalen Prismen	16
I'	Übergang zwischen hexagonalem Prisma und Sodalith-Käfig, in den Sodalith-Käfig verschoben	32
II	Außenseite des Sodalith-Käfigs in der Nähe der nur zu einem Käfig gehörenden hexagonalen Fläche	32
II'	gleiche Achse wie II, jedoch im Sodalith-Käfig	32
II*	gleiche Achse wie II, jedoch deutlich nach außen verschoben	32
III	im Super-Käfig, über einen Vierring des Sodalith-Käfigs	48
V	im Zwölfring zwischen zwei Super-Käfigen keine Koordination zum Gitter, kann nur im hydratisierten Zustand besetzt werden	16
U	Zentrum des Sodalith-Käfigs, keine Koordination zum Gitter, kann nur im hydratisierten Zustand besetzt werden	8

EZ Einheitszelle

Die tatsächliche Verteilung der Kationen über die angegebenen Positionen ist von den chemischen und physikalischen Bedingungen abhängig. Zwei wichtige Faktoren sind der Wassergehalt und die Temperatur. Bei abnehmendem Wassergehalt (Dehydratisierung) nimmt gleichzeitig die Solvatisierung der Kationen ab, wobei so eine an Gitterpositionen fixierte Koordination begünstigt wird [9].

3.2 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Der eingesetzte Ruthenium(III)-hexamminchlorid-Komplex wurde von der Firma HERAEUS bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Für die vierte Probe der vier untersuchten Präparate wurde dieser Komplex von der Firma Aldrich verwendet.

Der NaY-Zeolith ist gegen Säuren empfindlich, so daß unter milden Bedingungen gearbeitet werden mußte. Daher war der Einsatz von Ruthenium(III)-chlorid, welches beim Erwärmen in Anwesenheit von Wasser unter Bildung von Salzsäure zerfällt [10], nicht geeignet. Es hat sich bewährt, die Übergangsmetalle der VIII. Gruppe in Form ihrer Ammin-Komplexe auszutauschen [1, 8]. Diese Komplexe lassen sich zum einen leicht thermisch unter Autoreduktion (Kapitel 4.1.1) zu den entsprechenden Metallen zersetzen, zum anderen sind sie über einen pH-Bereich von 5 bis 7 relativ stabil gegenüber der Hydrolyse [1].

3.3 Austauschreaktion

Die rutheniumhaltigen NaY-Zeolithe wurden über eine Austauschreaktion von NaY-Zeolith mit wässrigen Lösungen von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ erhalten.

Dabei wurde für die Bestimmung des Austauschgrades ein (1:3)-Austausch zwischen Ruthenium- und Natrium-Kationen angenommen. Die eingetauschten $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen waren in den Superkäfigen lokalisiert [11]. In Gegenwart von zeolithisch sorbiertem Wasser hydrolysierten diese unter Bildung von Ammonium-Ionen [12]. Die tiefviolette Farbe der ausgetauschten Proben resultierte aus der Bildung des sehr großen Rutheniumrot-Komplexes der Form $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$.

Guntow [1] untersuchte im Rahmen seiner Doktorarbeit sehr ausführlich die Austauschreaktion zwischen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen und Natrium-Y-Zeolith. Er bestätigte die Lage der Ruthenium-Kationen in den Superkäfigen des NaY-Zeolithen. Weiterhin konnte er nachweisen, daß im Zeolithen Gemische aus Ruthenium-Komplexen vorlagen. In diesen Gemischen war das Ruthenium an unterschiedlichen Liganden koordiniert. Die resultierenden Kationen wiesen unterschiedliche Wertigkeiten auf. Sehr interessant war die Beobachtung, daß der Ionenaustausch nur zwischen den aus der Hydrolyse der Ruthenium-Kationen gebildeten Ammonium-Ionen und den Natrium-Ionen stattfand. Die Ruthenium-Kationen wurden in den Zeolithen eingelagert und dort durch den „ship-in-the-bottle“-Effekt stabilisiert. Mit Beginn der Zersetzung der NH_4^+ -Ionen unter Bildung von NH_3 und HY-Zeolith mußte von einem Ruthenium-NaHY-Zeolith ausgegangen werden. Die adsorbierten Protonen wirkten als Brønsted-Säure und gaben dem Zeolithen saure Eigenschaften.

Um den Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Eigenschaften der aktivierten RuNaHY-Zeolithe beurteilen zu können, wurden vier unterschiedliche $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe hergestellt. Die folgende

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht der vier unterschiedlich präparierten Proben. Im nachstehenden Textabschnitt werden die Angaben aus dieser Tabelle diskutiert.

Tabelle 3.2: Übersicht der vier $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolithe.

Probe	1 Stunde			
	NaY	+	$[Ru(NH_3)_6]^{3+} \Rightarrow$ trocknen $\Rightarrow$	$[Ru(NH_3)_6]NaHY$ - Zeolith *
1	DEGUSSA	HERAEUS, 333 K	289 K, Vakuum	violett (3 Jahre alt)
2	DEGUSSA	HERAEUS, 298 K	298 K, Silicagel	gelb (1 Jahr alt)
3	DEGUSSA	HERAEUS, 333 K	298 K, Silicagel	violett (frisch)
4	Linde/Union Carbide	Aldich, 333 K	298 K, Silicagel	violett (frisch)

* Die angegebene Farbe bezieht sich auf den Zeitpunkt nach der Präparation. Das Probenalter bezieht sich auf das Alter der Proben zu dem Zeitpunkt, an dem die Messungen in Kapitel 4 und Kapitel 5 durchgeführt wurden.

Die unterschiedliche Färbung der $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolithe zeigte eine temperaturabhängige Hydrolyse der $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ -Kationen an. Somit konnten durch die Variation der Austauschtemperatur verschieden zusammengesetzte $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolithe hergestellt werden. Dies wurde vor allem in den UV/VIS- und DRIFT-Spektren deutlich [1]. Die violette Farbe der Proben 1, 3 und 4 wies auf eine fortgeschrittene Hydrolyse hin, und es wurden mehrkernige Ruthenium-Komplexe gebildet. Dagegen war in der gelben Probe 2 das Ausmaß der Hydrolyse geringer. Sie enthielt aus diesem Grund nicht die Fülle an Ruthenium-Komplexen, wie sie für die violetten Proben nachgewiesen wurden. Weiter konnte beobachtet werden, daß sich der jeweilige Farbton im Verlauf der Alterung vertiefte. Als Ursache wurde die weitere Hydrolyse der Ruthenium-Komplexe in Anwesenheit von zeolitischen Wasser unter Bildung von

Rutheniumrot angesehen. Somit konnte davon ausgegangen werden, daß die Ruthenium-Komplexe der violetten und ältesten Probe 1 am festesten in den Zeolith-Käfigen verankert waren. Das würde die Forderung nach effektiveren Bedingungen für die Zersetzung dieser Komplexe im Vergleich zu den Proben 2, 3 und 4 rechtfertigen.

IR-spektroskopische Untersuchungen zur thermischen Aktivierung von NaY der Firma DEGUSSA und Linde/Union Carbide unter Hochvakuum haben gezeigt, daß sich beide Zeolithe bezüglich ihrer Carbonat-Spezies (Verunreinigungen) unterschieden. Damit konnte auch der Einfluß des Trägers auf die resultierenden RuNaHY-Zeolithe untersucht werden. Die vollständige Dehydratisierung der beiden Zeolithmaterialien wurde bei Temperaturen um 723 K erreicht.

Die Zusammensetzung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben wurde mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt [1]. Dazu wurden die frisch erhaltenen Filtrate der Austauschreaktion auf ihren Natriumgehalt (AAS) und ihre Konzentration an zurückbleibenden Ruthenium-Kationen (UV/VIS) untersucht. Die getrockneten Filtrerrückstände ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolith) wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die folgende Tabelle 3.3 enthält die berechneten Austauschgrade und Gitterparameter für die $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe 1 – 4 sowie den Gitterparameter des NaY-Zeolithen der Firma DEGUSSA. Im nachstehenden Textabschnitt werden die Daten dieser Tabelle diskutiert.

Tabelle 3.3: Charakteristische Daten der vier $[Ru(NH_3)_6]NaY$ -Zeolithe und NaY (DEGUSSA).

Proben	Austauschgrad [%]			a * [Å]
	AAS	UV/VIS	Theoret.	
NaY	-	-	-	24,651 ($\pm 0,003$)
1	47	50	51	24,672 ($\pm 0,002$)
2	49	50	51	24,630 ($\pm 0,002$)
3	54	50	51	24,671 ($\pm 0,002$)
4	50	45	50	24,682 ($\pm 0,001$)

* verfeinerte Gitterkonstante für NaY-Zeolith (Fd_{3m}) mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (Kapitel 4.5)

Die Gegenüberstellung der Austauschgrade von Ruthenium-Kationen und Natrium-Gegenkationen ergaben für alle Proben gute Übereinstimmung. Die Werte lagen im Bereich der theoretischen Austauschkapazität. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der vier Proben zeigten keine signifikanten Unterschiede. Daher wurde exemplarisch das Diffraktogramm der Probe 1 dargestellt, was in Abbildung 4.13 des Kapitels 4.5 zu finden ist. In diesem Kapitel wurde das Diffraktogramm der Probe 1 mit dem der NaY-Probe verglichen. Daraus ergab sich, daß in den rutheniumausgetauschten NaY-Zeolithen eine röntgenamorphe Phase vorhanden war, die auf ein geschädigtes Zeolithgitter zurückgeführt wurde. Das veränderte Reflexmuster der Probe 1 gegenüber dem der NaY-Probe wurde den eingelagerten Ruthenium-Kationen zugeschrieben. Die Veränderung der Gitterparameter des Zeolithgerüsts der Proben 1 – 4 (Tabelle 3.3) gegenüber dem der NaY-Probe zeigte ebenfalls die Einlagerung der Ruthenium-Komplexe an. Zusätzlich konnten die Gitterparameter durch die bei Raumtemperatur beginnende Zersetzung der NH_4^+ -Ionen unter Ausbildung von NH_3 und HY-Zeolith beeinflußt worden sein.

3.4 Literatur

- [1] U. Guntow, *Präparation und katalytische Anwendung von rutheniumausgetauschten Y-Zeolithen*, Dissertation, Technische Universität Berlin (1997).
- [2] F. Schwochow und L. Puppe, *Angew. Chem.*, **87**, 659 (1975).
- [3] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger Publishing Company, Malabar (1974).
- [4] J. V. Smith, *Advan. Chem. Ser.*, **101**, 171 (1971).
- [5] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker und J. G. Keil, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1812 (1967).
- [6] T. T. T. Wong, A. Y. Stakheev und W. M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem.*, **96/19**, 7733 (1992).
- [7] C. L. Angell und P. C. Schaffer, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1413 (1966).
- [8] F. Busch, *Herstellung und Charakterisierung von Rhodium-, Irindium- und Platindispersionen in Faujasiten*. Dissertation, Universität Bremen (1994).
- [9] W. J. Mortier, W. van den Bossche und J. B. Uytterhoeven, *Zeolites*, **4**, 41 (1984).
- [10] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Weinberg (1938).
- [11] J. R. Pearce, B. L. Gustafson und J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, **20**, 2957 (1981).
- [12] J.J. Verdonck, R. A. Schoonheydt und P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2393 (1981).

4 Darstellung von verschiedenen RUNAHY-Proben

Die im Kapitel 3 verschieden präparierten $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben 1 – 4 werden in diesem Kapitel auf unterschiedlichem Wege reduziert. Die somit erhaltene Vielfalt an RuNaHY-Proben war die Grundlage für eine erfolgreiche Anwendung der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie. Die Erforschung des Zustandes der Ruthenium-Partikel mit Hilfe der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie setzte voraus, daß ein breites Spektrum an RuNaHY-Proben mit qualitativ unterschiedlichen Ru-Partikel vorlag. Normalerweise werden zur Identifizierung der in den IR-Spektren auftretenden Absorptionsbanden unbekannter Proben die IR-Spektren von ausgewählten Referenzsubstanzen genutzt. Als Referenzen werden nahezu homogene Substanzen ausgesucht, deren diskrete Absorptionsbanden entsprechenden Spezies zugeordnet sind, die sehr wahrscheinlich auch in der zu analysierenden Probe vorkommen. Im Fall der RuNaHY-Proben war es nicht möglich, die zu erwartenden Ruthenium-Formen einzeln und isoliert in den Zeolithen einzubringen und anschließend charakteristische IR-Spektren aufzunehmen und zu katalogisieren.

Guntow [1] führte im Rahmen seiner Dissertation umfangreiche Experimente zur temperaturprogrammierten Reaktion von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolith mit N_2 , NH_3 , H_2 , CO und O_2 durch. Die Untersuchungen erfolgten an Pulver-Proben in einem Mikroreaktor. Unter allen Reduktionsbedingungen wurde der Reaktionsverlauf von der Neigung des Rutheniums zur Bildung von Komplexen dominiert. Das führte dazu, daß alle Reaktionen sehr komplex verliefen. Das Resultat waren Partikel-

Mischungen, die sich unabhängig vom Reaktionsmedium aus oxidischen und metallischen Ruthenium-Anteilen und unvollständig reduzierten Ruthenium-Komplexen zusammensetzten. Die Partikeldurchmesser konnten über die Wahl der Reduktionsbedingungen gesteuert werden. Unter den Bedingungen der H_2 -Reduktion, NH_3 -Reduktion und Reduktion im Hochvakuum in Form der Autoreduktion wurden Partikel zwischen 1 und 2 nm erhalten. Die Behandlung mit CO führte zu etwas größeren Partikeldurchmessern zwischen 3 und 4 nm. In Gegenwart von O_2 wurden Partikeldurchmesser größer als 7 nm erreicht. Zusätzlich konnte nachgewiesen werden, daß die zeolithische Gitterstruktur um die Ru-Partikel gestört war und daß das Ruthenium bzw. die Ruthenium-Komplexe mit dem Zeolithgitter reagiert haben, so daß der Zeolith nicht als inerte Matrix auftrat.

In dieser Arbeit wurden die Reduktion und die daran anschließende IR-spektroskopische Untersuchung an freitragenden IR-Preßlingen in der im Kapitel 5.2.1.2 beschriebenen Tieftemperatur-IR-Küvette durchgeführt. Daher war es notwendig, die Wirkung der Reduktionsbedingungen auf die Bildung und Dispersion von Ruthenium-Partikeln zu überprüfen. Als Analysenmethoden standen die FTIR- und IR-Spektroskopie, die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), die CO-Chemisorption und die EXAFS-Spektroskopie zur Verfügung. Zur Beurteilung der katalytischen Aktivität der RuNaHY-Zeolithe wurden einige ausgewählte Proben in der Ammoniak-Synthese getestet.

Die Daten aller untersuchten RuNaHY-Proben sind in der Tabelle 4.3 im Kapitel 4.6 zusammengefaßt. Dazu wurde jeder Probe eine individuelle Beschriftung zugewiesen. Die erste Ziffer entspricht der Proben-Nummer, die die Präparationsmethode kennzeichnet, die zweite Ziffer ist eine

laufende Nummer. Somit können die charakteristischen Merkmale der RuNaHY-Zeolithe den gemessenen IR-Spektren aus der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie problemlos gegenübergestellt werden.

4.1 Kleine Ru-Partikel (<2 nm & restliche Ru-Komplexe)

4.1.1 Autoreduktion

Bei der Autoreduktion der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe wurde die Eigenschaft der eingelagerten Ammin-Komplexe des Rutheniums ausgenutzt, sich selbst in Abwesenheit eines zusätzlichen Reduktionsmittels im Hochvakuum oder in einer Inertgasatmosphäre zu reduzieren. In einer Studie [2, 3] wurde der temperaturprogrammierte Zerfall der Ru-Ammin-Komplexe mit Hilfe der thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) untersucht. Nach der anfänglichen Desorption von Wasser beginnt die Zersetzung der Metallkomplexe. Die erste Stufe ist durch die Freisetzung der NH_3 -Liganden gekennzeichnet. Anschließend zerfallen bei höheren Temperaturen ($>600\text{ K}$) die Ammoniak-Liganden und stellen so Wasserstoff zur Reduktion der Metallverbindung zur Verfügung. Dieser Prozeß verläuft in Folge der hohen Reaktivität der Ru-Komplexe, die sich von der Austauschreaktion bis hin zur thermischen Aktivierung erstreckt, sehr komplex [1].

4.1.2 Vergleich der Autoreduktion verschiedener $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie

Mit Hilfe der in situ FTIR-Spektroskopie wurden die Proben 1 – 4 im Hinblick auf den Zustand des Rutheniums während und nach der

Autoreduktion miteinander verglichen. Die thermische Aktivierung im Ultra-Hochvakuum eignete sich sehr gut zur Untersuchung des Verlaufes der Reduktion und der chemischen Natur der Ru-Komplexe, da störende Verunreinigungen im Reaktionsraum und Nebenreaktionen des Reduktionsmittels, z. B. mit dem zeolithischen Wasser, die die eigentliche Reduktion überlagern, ausgeschlossen werden konnten. Aufgenommen wurden die Spektren mit einem Perkin Elmer 2000 FTIR-Spektrometer. Die eingesetzte Meßanordnung sowie die Hochtemperatur-IR-Küvette wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Karge entwickelt. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K pro Minute wurden die Proben auf 973 K gebracht. Die erhaltenen Zersetzungs-IR-Spektren der gealterten Proben 1 und 2 bildeten bezüglich des Aussehens eine Gruppe und die der frischen Probe 3 und 4 ebenfalls. In Abbildung 4.1 a-d wurden exemplarisch die IR-Spektren der gealterten Probe 1 (a) mit denen der frischen Probe 4 (b) verglichen. Zusätzlich zeigt diese Abbildung die IR-Spektren der Referenzen NaY (Degussa und Linde) (c) und $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4/\text{NaX}$ (d). Die $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4/\text{NaX}$ -Probe wurde von Herrn P. Hülstede der Universität Bremen übernommen. Aufgetragen sind die IR-Spektren im Hochvakuum bei 289 bis 973 K in der Reihenfolge von oben nach unten.

Raumtemperatur

Im Bereich unterhalb von 1200 cm^{-1} liegen die Gerüstschwingungen des Zeolithen. Der Bereich oberhalb von 3000 cm^{-1} wird von den (O-H)- und (N-H)-Valenzschwingungen bestimmt. Für den Vergleich der Proben 1 und 4 (a, b) war die Region von 1300 bis 2100 cm^{-1} interessant. Hier erscheinen die Deformationsschwingungen von (O-H) und (N-H). Die Banden zwischen 1300 und 1350 cm^{-1} werden den (NH_3) -Schwingungen anwesender Ruthenium-Ammin-Komplexe zugeordnet [4]. Die

Absorptionen zwischen 1630 und 1650 cm^{-1} werden den Deformationsschwingungen von (O-H) und (N-H) zugeschrieben. Die Bande bei 1449 cm^{-1} entspricht der (N-H)-Deformationsschwingung der - infolge der Hydrolyse des Ruthenium(III)-hexamminchlorids - gebildeten NH_4^+ -Ione. Zusätzlich traten die Absorptionsbanden die Carbonate des verwendeten NaY-Zeolithen im Bereich zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} auf. Die für die $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben beobachtete Bande bei 1869 cm^{-1} resultierte nach Pearce [5] aus der Anwesenheit eines Nitrosyl-Komplexes der Form $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$. Der Bereich um 1869 cm^{-1} ist durch einen erhöhten Untergrund gekennzeichnet. Hier werden Komplexe vermutet, in denen das Ruthenium an Liganden wie OH^- , H_2O , Cl^- , NH_3 und NO koordiniert war und in denen das Ruthenium in verschiedenen Oxidationsstufen vorlag. Die Bande bei 1910 cm^{-1} , die bei RT nur im Spektrum der Probe 4 auftrat, wurde dem Komplex der Form $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NO Cl}]^{x+}$ zugeschrieben [7]. Diese Beobachtungen stehen im deutlichen Gegensatz zum Verhalten eines mit Platintetramminchlorid ausgetauschten NaX-Zeolithen (Abbildung 4.1d). Die diskreten Absorptionsbanden bei 1381 und 1649 cm^{-1} weisen auf eine schwache Reaktivität der Platintetramminkomplexe hin.

Mit Hilfe der IR-Spektren bei RT konnte gezeigt werden, daß bereits nach der Austauschreaktion Gemische von Ruthenium-Komplexen vorliegen und daß die $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]$ -Komplexe im Vergleich zu den $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -Komplexen unerwartet heftig im Zeolithen reagieren. Die Zusammensetzung der gebildeten Gemische war in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen unterschiedlich.

Thermische Aktivierung unter Hochvakuum

Die Abbildung 4.1c zeigt, daß die vollständige Dehydratisierung des NaY-Zeolithen oberhalb von 723 K erreicht wurde. Eine weitere

Temperaturerhöhung bewirkte keine zusätzliche Veränderung des bestehenden Absorptionsbandenmusters des NaY-Zeolithen im interessierenden Wellenzahlenbereich. Aus dem Vergleich der IR-Spektren bei 823 K von Probe 1 mit NaY (Degussa) und Probe 4 mit NaY (Linde) ergab sich, daß das oberhalb von 873 K unveränderliche Absorptionsbandenmuster dem Trägermaterial zugeschrieben werden kann. In den Spektren der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben 1 und 4 kann am Verhalten der (O-H)- und (N-H)-Deformationsschwingungsbanden die Zersetzung der Ruthenium-Ammin-Komplexe und die Dehydratisierung beobachtet werden (Abbildung 4.1a, b). Die NH_3 -Bande bei 1327 cm^{-1} für Probe 1 und 1320 cm^{-1} für Probe 4 verschob sich infolge der Temperaturerhöhung zu kleineren Wellenzahlen. Gleichzeitig trat die Bande der NH_4^+ -Ionen bei 1449 cm^{-1} deutlich hervor. Diese Veränderungen im IR-Spektrum sind typisch für die Reduktion von Ru^{III} [6]. Der beobachtete Nitrosyl-Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$ bei 1869 cm^{-1} in den Proben 1 – 3 war bis 523 K stabil. Oberhalb der genannten Temperatur entstanden weitere Banden bei ~ 1845 und $\sim 1931\text{ cm}^{-1}$, die auf die Bildung von Nitrosyl-Komplexen wie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NO}(\text{H}_2\text{O})]^{x+}$ und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NOCl}]^{x+}$ zurückgeführt wurden [7]. Die Banden, die sich nur schwach vom erhöhten Untergrund im Bereich von $1750 - 1970\text{ cm}^{-1}$ abzeichneten, ließen eine Vielzahl von unterschiedlichen Substitutionsprodukten, wie zum Beispiel $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{OH}]^{2+}$ und $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{NO}]^{2+}$, erahnen [4, 5, 7, 8]. Ein sehr stabiler Komplex mit einer Bande bei 2030 cm^{-1} wurde in den Proben 1 – 3 bei Temperaturen um 623 K und in der Probe 4 um 723 K gebildet. Nach Pearce, Gustafson und Lunsford [5] resultiert diese Bande aus einem Ru-Komplex, der an zeolithischen Sauerstoff koordiniert war, $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_3(\text{NH}_3)_x\text{NO}]$. Die Bildung dieses Komplexes zeigte, daß der Zeolith aktiv an der thermischen Aktivierung und Partikelbildung beteiligt

war. Bei einer Temperatur von 773 K und darüber enthielten die Spektren der frischen Proben 3 und 4 neben dem Absorptionsbandenmuster des NaY-Trägers keine weiteren Signale. Die Spektren der gealterten Probe 1 zeigten dagegen noch schwache Banden von restlichen Komplexen, die bei höheren Temperaturen bis 823 K stabil waren. Guntow [1] beobachtete mit Hilfe der temperaturprogrammierten Reaktion unter N_2 -Inertgasatmosphäre, wobei als Analysengerät ein Ionenmolekülreaktionsmassenspektrometer diente, die NH_3 -Entwicklung für die gealterte Probe 1 bis 773 K und für die frische Probe 4 bis 701 K. Es scheint, daß sich die Ruthenium-Ammin-Komplexe der frischen Proben bei etwas niederen Temperaturen zersetzen lassen.

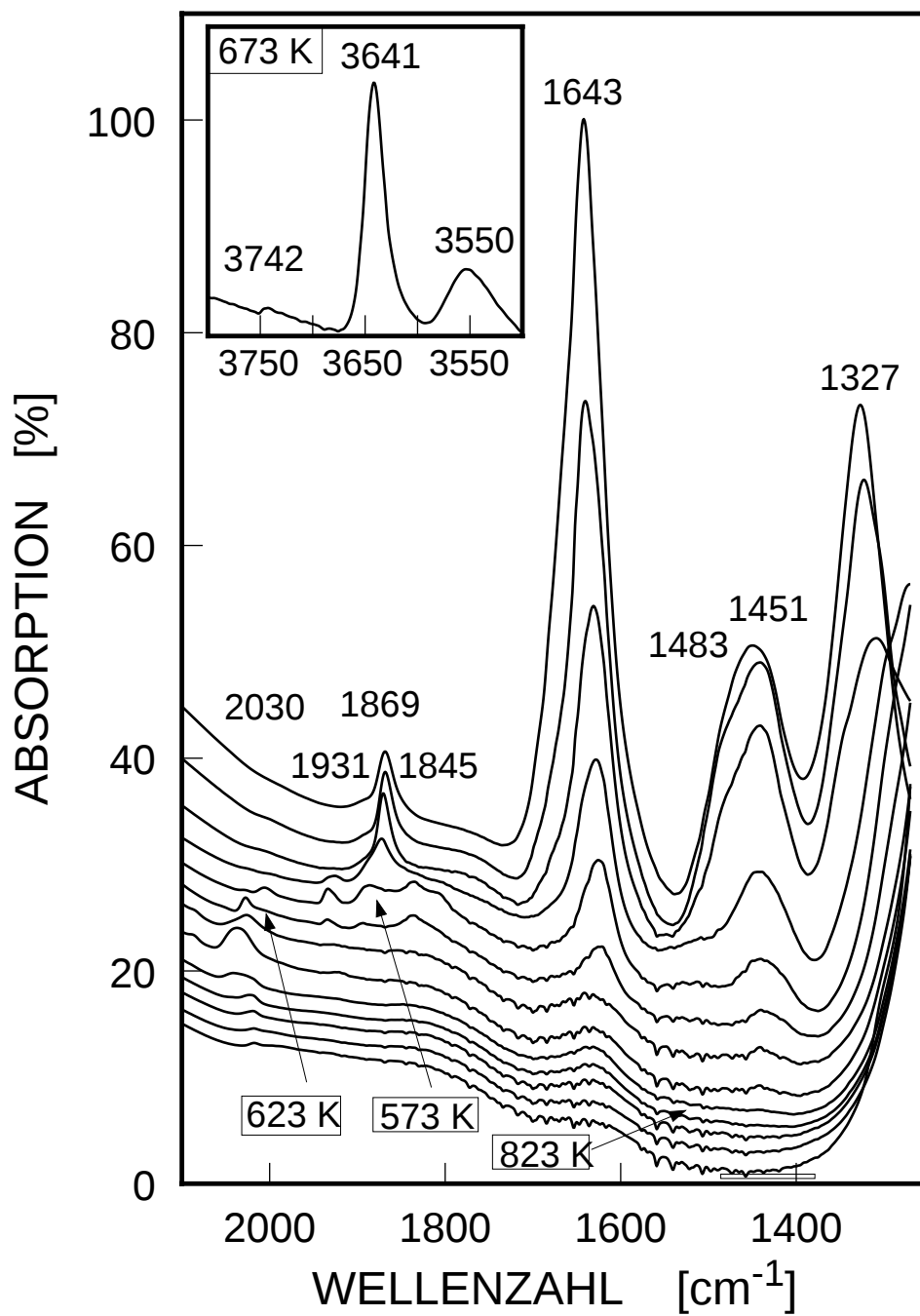
Der Vergleich der Zersetzungs-IR-Spektren der Proben 1 - 4 zeigte, daß die Proben 1 – 3 im Bereich $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ der Carbonate und NH_4^+ -Ionen sowie $1800 - 2050\text{ cm}^{-1}$ der Ru-Komplexe sehr ähnlich reagieren. Eine Ausnahme bildete die Probe 4, die deutliche Unterschiede zu den anderen Proben aufwies. Für die Herstellung dieser Probe wurde erstmalig ein NaY-Zeolithen der Firma Linde/Union Carbide verwendet. Danach wurde deutlich, daß schon die Wahl des eingesetzten Zeolithen das Ergebnis der Austauschreaktion und die resultierenden Katalysatoren beeinflussen kann, und daß der Zeolith keineswegs ein inertes Trägermaterial ist.

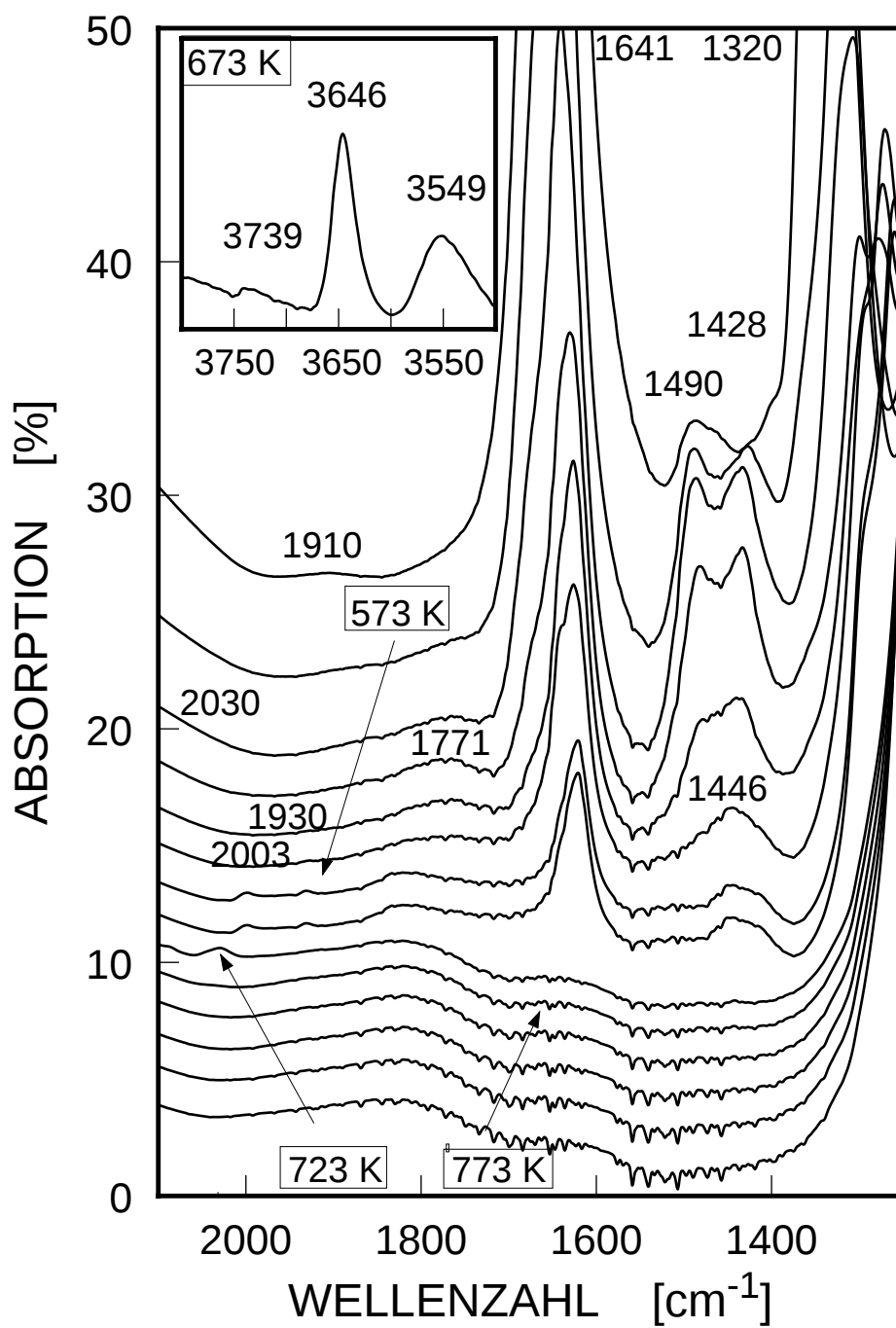
Die IR-Spektren der Zersetzung von Platinamminkomplexen in einem NaX-Zeolithen ergaben ein viel einfacheres Bild. Die Desorption des zeolithischen Wassers ($\delta_s(OH) = 1649\text{ cm}^{-1}$) begann unter Hochvakuum oberhalb von 298 K und war bei 573 K beendet. Die Freisetzung von NH_3 ($(\delta_s(NH) = 1381\text{ cm}^{-1})$) erfolgte oberhalb von 473 K. Die Bande der NH_4^+ -Ionen bei 1452 cm^{-1} signalisierte, daß bei der Zersetzung des Platinamminkomplexes die Reduktion und damit die Erzeugung von H^+ -Ionen und die Ammoniakabspaltung gleichzeitig erfolgen.

Aus den Ergebnissen der FTIR-spektroskopischen Untersuchung der Zersetzung von Ruthenium-Ammin-Komplexen im NaY-Zeolith folgt, daß für die Tieftemperatur-IR-Experimente besser autoreduzierte RuNaHY-Proben verwendet werden, die bei einer Temperatur von 823 K 12 Stunden im Hochvakuum aktiviert worden sind.

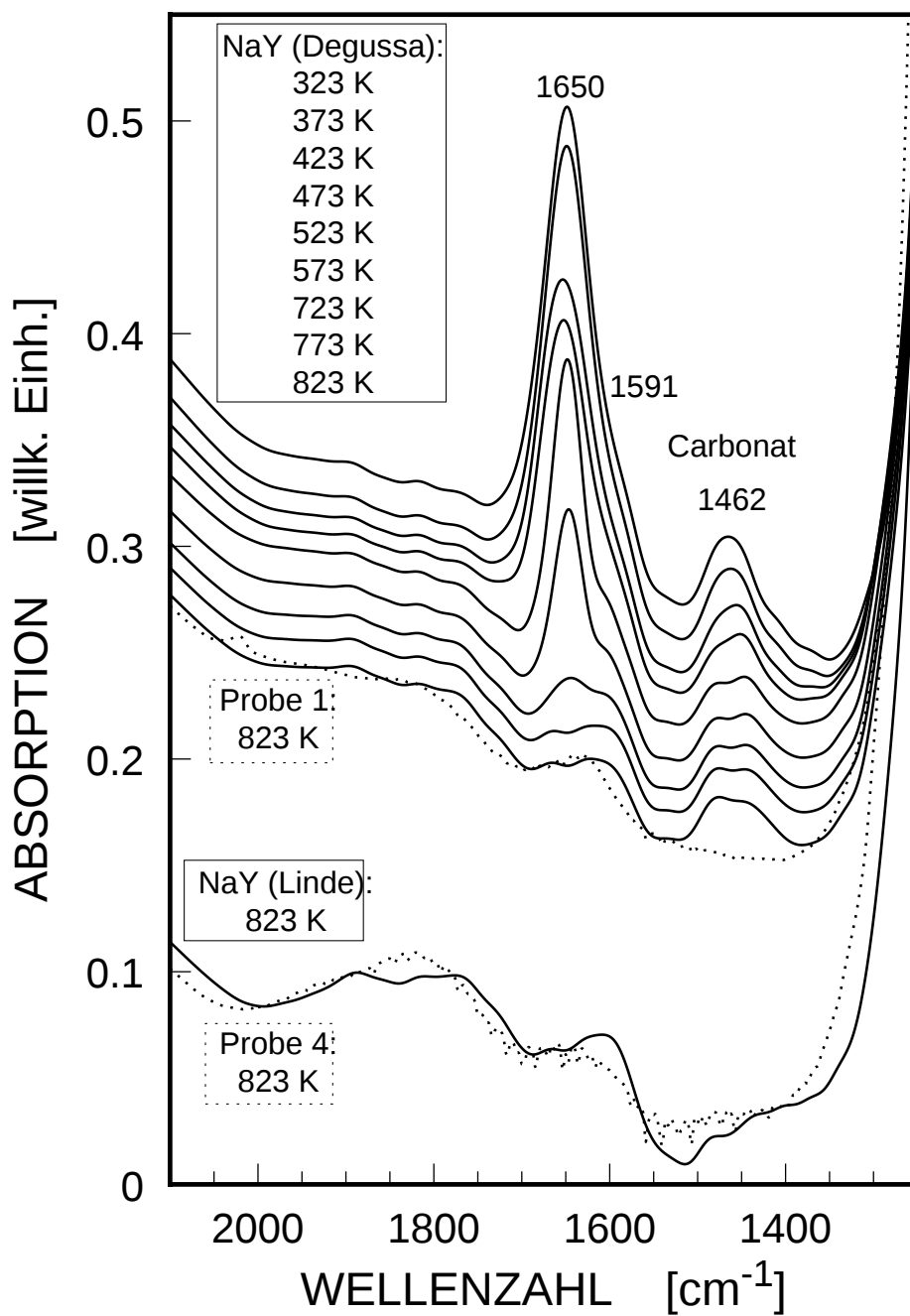
Abbildung 4.1: *In situ FTIR-Spektren der $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Proben 1 und 4, eines $[Pt(NH_3)_4]NaX$ -Zeolithen und des NaY-Trägers (Degussa) im Temperaturbereich von 298 bis 923 K im Hochvakuum.*

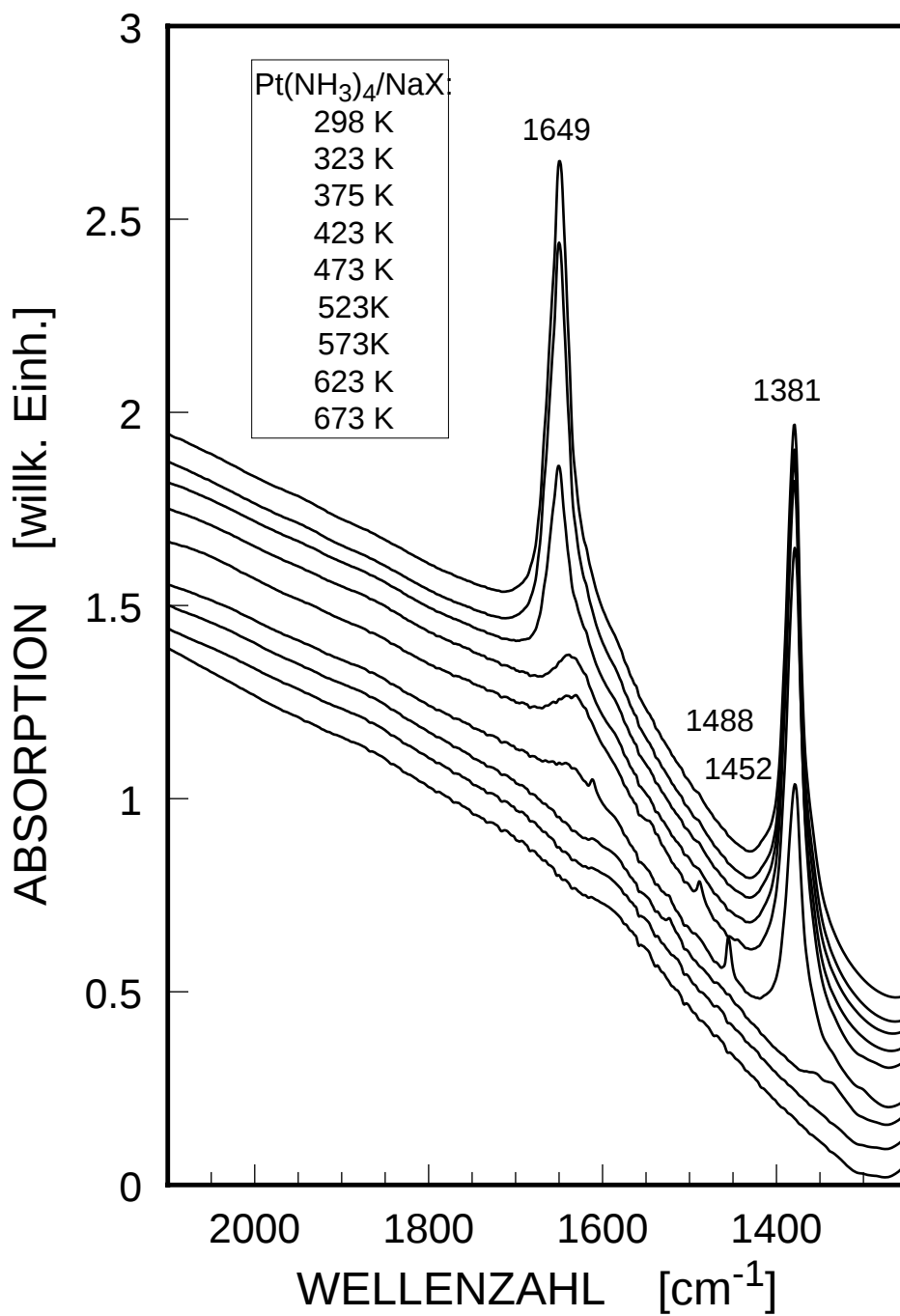
- (a) Deamminierung von $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolith 1,*
- (b) Deamminierung von $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolith 4,*
- (c) Thermische Aktivierung von NaY-Zeolith (Degussa);
Vergleich der IR-Spektren von Probe 1 mit NaY (Degussa) und Probe 4 mit NaY (Linde) bei 823 K,*
- (d) Deamminierung von $[Pt(NH_3)_4]NaX$ -Zeolith.*

a.) Deamminierung von $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolith 1

b.) Deamminierung von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolith 4

c.) Thermische Aktivierung von NaY (Degussa); Vergleich der IR-Spektren von Probe 1 mit NaY (Degussa) und Probe 4 mit NaY (Linde) bei 823K.



d.) Deamminierung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{NaX}$ -Zeolith

4.1.3 Untersuchung mit TEM, CO-Chemisorption und XRD

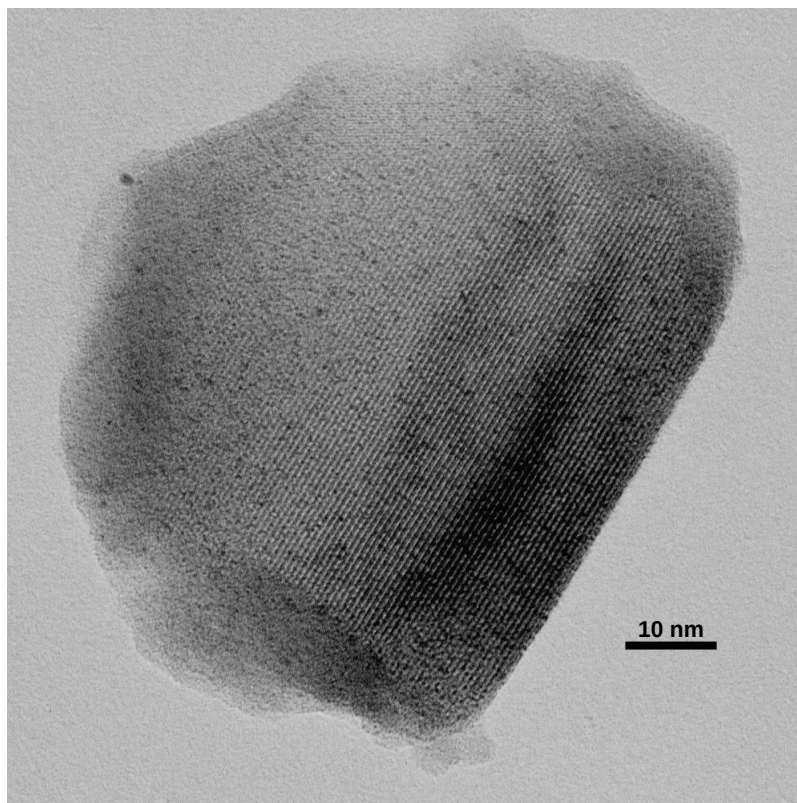
Die Daten aus TEM, CO-Chemisorption und XRD sind für jede autoreduzierte Probe 1 – 4 in der Tabelle 4.3 des Kapitels 4.6 zu finden.

Die TEM bietet eine Möglichkeit, Formen, Größe und Verteilung von metallischen Partikeln in Trägerkatalysatoren abzubilden. Die TEM-Bilder wurden mit einem Philips EM 400 T Mikroskop aufgenommen. Dafür wurden die ausgebauten IR-Preßlinge mit einem Mörser zerkleinert und auf ein mit einem dünnen Kohlefilm bedecktes Kupfernetz gestreut. Die Aufnahmen wurden dann mittels eines die Probe durchdringenden, fokussierten Elektronenstrahls erzeugt, der bei Durchtritt durch die Probe eine Beugung erfährt. Die Abbildung entspricht Kontrasten, wobei die Metallpartikel als dunklere Abbildungen erscheinen. Die Größe der einzelnen Partikel läßt sich durch Abmessen der Partikel und Division durch die elektronenoptische Gesamtvergrößerung berechnen. Die Abbildung 4.2 zeigt die TEM-Aufnahme einer autoreduzierten RuNaHY-Probe, die repräsentativ für den Durchschnitt war. Die TEM-Aufnahmen gaben eine homogene Verteilung der dunkleren Ru-Partikel wieder. Die Durchmesser der Partikel lagen zwischen 0,7 und 2 nm. Kleinere Teilchen waren aufgrund ihres schwachen Kontrastes nicht immer eindeutig vom Trägermaterial zu unterscheiden. Im Bereich um die dunklen Ru-Partikel konnten lokale Störungen der zeolithischen Gitterstruktur erkannt werden. Aus den Ergebnissen der CO-Chemisorption (Tabelle 4.3 des Kapitel 4.6 und Kapitel 5.4.3.2) wurden mittlere Durchmesser zwischen 1 und 2,5 nm berechnet. Die Werte für die Dispersion lagen bei durchschnittlich 50 %. Die TEM-Aufnahmen des autoreduzierten PtNaX-Zeolithen zeigten, daß sich die Dispersion und die Partikelgröße im Bereich von 1 bis 2 nm ähnlich wie die von Ruthenium verhielten. Jedoch konnten Zeolithgitterdefekte um die resultierenden Metallpartikel nicht beobachtet

werden. Dadurch, daß die Netzebenen des NaX-Zeolithen über die Platinpartikel verliefen, ohne daß diese sichtbar gestört wurden, waren die Partikel auf den Abbildungen augenscheinlich im Innern des Zeolithen lokalisiert.

Die Auswertung der TEM-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Temperaturen autoreduzierten Proben 1.2, 1.3, 1.4 und 1.6 zeigte, daß mit der Erhöhung der Reduktionstemperatur von 623, 723, 823 auf 973 K die mittlere Ru-Partikelgröße geringfügig zunahm. Die autoreduzierten Proben 1 – 4, die bei einer Temperatur von 823 K aktiviert wurden, besaßen Ru-Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 2 nm. Der häufigste Partikeldurchmesser lag bei 1,5 nm.

Abbildung 4.2: TEM-Abbildung eines autoreduzierten RuNaHY-Zeolithen.



Die Röntgenpulverdiffraktogramme der autoreduzierten Proben 1 - 4 zeigten in Abhängigkeit von der Präparationsmethode keine charakteristischen Unterschiede. Daher wurden in Abbildung 4.13 des Kapitels 4.5 stellvertretend für alle vier Proben die Diffraktogramme der Probe 1 dargestellt und diskutiert. In Abhängigkeit von der Autoreduktionstemperatur wurden Veränderungen des Reflexmusters und des Untergrund-Verlaufes beobachtet. Unter den Bedingungen der Autoreduktion mußten die Proben bis auf 1073 K gebracht werden, damit das Aussehen des Reflexmusters dem einer H₂-reduzierten Probe (673 K) glich. Diese starke thermische Beanspruchung des Zeolithen führte zu einer drastischen Zunahme der röntgenamorphen Phase, die sich am gewölbten Verlauf des Untergrundes zeigte, und die eine Schädigung des Zeolithgitters deutlich machte.

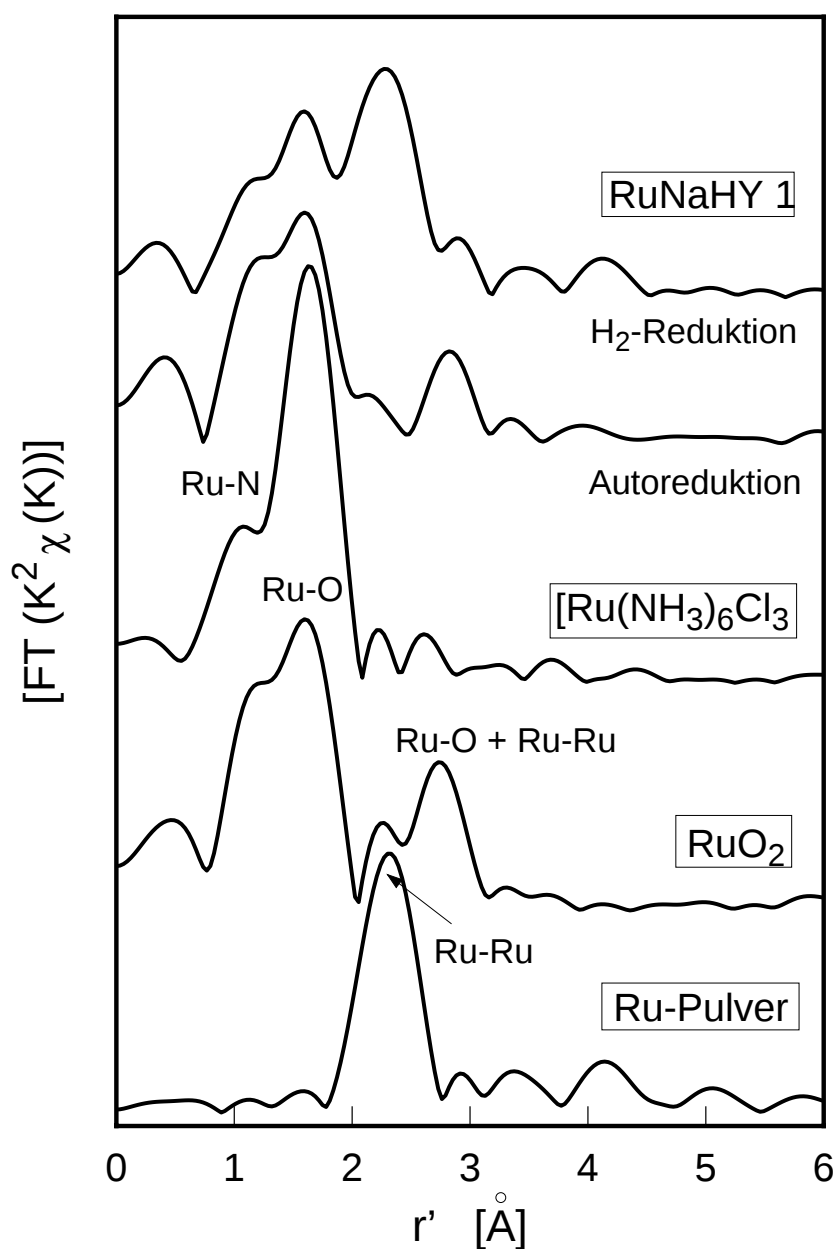
4.1.4 EXAFS-Untersuchungen

Die Methode der Röntgen-Absorptionsspektroskopie (EXAFS) wird sehr verständlich in [9] beschrieben. Dr. U. Guntow [1] berichtete im Rahmen seiner Dissertation ausführlich über die hier vorgestellten EXAFS-Untersuchungen. Die Experimente wurden von Herrn Dr. Nowitzke am HASYLAB an dem RÖMP-II Strahlrohr unter Verwendung eines Si(311)-Doppelkristall-Monochromators durchgeführt, wobei die Energiekalibrierung anhand einer Referenzmessung mit Ruthenium-Pulver vorgenommen wurde.

Die Probe 1 wurde nach der Reduktion durch Autoreduktion und Wasserstoff mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie untersucht. Zur Interpretation der erhaltenen EXAFS-Spektren wurden diese den Spektren der Referenzsubstanzen Ru(NH₃)₆]Cl₃, RuO₂ und Ruthenium

gegenübergestellt (Abbildung 4.3). Aus dem Vergleich der Spektren folgte, daß nach beiden Methoden Partikel-Mischungen aus oxidischen und metallischen Ru-Anteilen vorlagen. Zusätzlich konnten Ru-N-Spezies nachgewiesen werden, die aus der unvollständigen Zersetzung der Ruthenium-Komplexe resultierten. Nach der Autoreduktion war der oxidische Anteil und nach der Wasserstoffreduktion der metallische Anteil der Hauptbestandteil. Somit war die Reduktion mit Wasserstoff die effektivere Reduktionsmethode.

Abbildung 4.3: EXAFS-Spektren einer autoreduzierten und H_2 -reduzierten RuNaHY-Probe 1 sowie der Referenzen $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$, RuO_2 und Ru-Pulver.



4.1.5 Resultate

Der Reaktionsverlauf der thermischen Aktivierung im Hochvakuum von $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{NaHY}$ -Zeolithen wurde von der Neigung des Rutheniums zur Komplexbildung bestimmt. Die Entstehung von sehr stabilen Komplexen, in denen das Ruthenium an zeolithischem Sauerstoff koordiniert war, erforderte Zersetzungstemperaturen um 823 K. Hier zeigte sich die chemische Reaktion zwischen dem Ruthenium und dem Zeolithen, die die partielle Zerstörung des Zeolithgitters im Bereich um die Ru-Partikel mit auslöste. Unter den Bedingungen der Autoreduktion wurden Ru-Partikel mit einem Durchmesser von 1 bis 2 nm und kleiner erhalten. Aus den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie und der EXAFS-Spektroskopie folgte, daß die Autoreduktion trotz Einsatz von sehr hohen Temperaturen nicht die Effektivität der H_2 -Reduktion erreichte. Die autoreduzierten Proben enthielten Partikel-Mischungen aus oxidischen und metallischen Ru-Anteilen sowie unvollständig reduzierten Ru-Komplexen, wobei der Hauptbestandteil oxidischer Natur war.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme und die TEM-Aufnahmen zeigten in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen keine signifikanten Unterschiede.

Weiter konnte gezeigt werden, daß die Herkunft des zeolithischen Trägermaterials die Austauschreaktion und die chemischen Verhältnisse während der thermischen Aktivierung beeinflussen, und daß der Alterungsprozeß der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe zu höheren Zersetzungstemperaturen führte.

Für die Untersuchungen mit Hilfe der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie wurden autoreduzierte RuNaHY -Proben verwendet, die bei einer

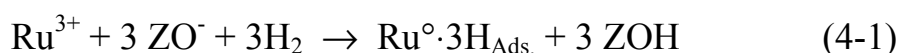
Temperatur von 823 K behandelt worden waren. Somit lagen RuNaHY-Proben (Proben-Nr. 1.4, 2.1, 3.1, 4.1, siehe Tabelle 4.3) vor, die neben sehr kleinen meist oxidischen Ru-Partikeln (< 2 nm) auch restliche Ru-N-Spezies enthielten.

4.2 Kleine Ru-Partikel (1 – 2 nm & hoch dispers verteilt)

4.2.1 H₂-Reduktion

Durch die Reduktion mit Wasserstoff bei 673 K sollte eine hochdisperse Verteilung des Rutheniums innerhalb des Zeolithen erreicht werden, wobei die Ru-Partikel überwiegend metallischen Charakter tragen (EXAFS, Kapitel 4.1.4) und die Ru-Komplexe nahezu vollständig zerfallen sind (IR, Kapitel 4.2.2).

Nach den üblichen Modellvorstellungen kann der Reduktionsmechanismus wie folgt beschrieben werden, wobei ZO^- die Anionen-Positionen des Zeolithen sind:



Die Ruthenium-Komplexe werden durch die Wasserstoffbehandlung vollständig reduziert [10, 11, 13]. Der Zeolith wird durch die Reduktion in die H-Form überführt, was durch die Anwesenheit der IR-Banden bei 3742 cm^{-1} (SiOH-Gruppe der sogenannten „äußeren“ Zeolithkristalloberfläche), 3645 cm^{-1} (OH-Gruppe im Super-Käfig SiOHAl) und 3550 cm^{-1} (OH-Gruppe im Sodatith-Käfig SiOHAl) angezeigt wurde. Letztere werden als Brønsted-OH-Gruppen bezeichnet (Abbildung 4.1a, b des Kapitels 4.1.2). Nach Pearce et al. [12] ist das metallische Ruthenium atomar verteilt und

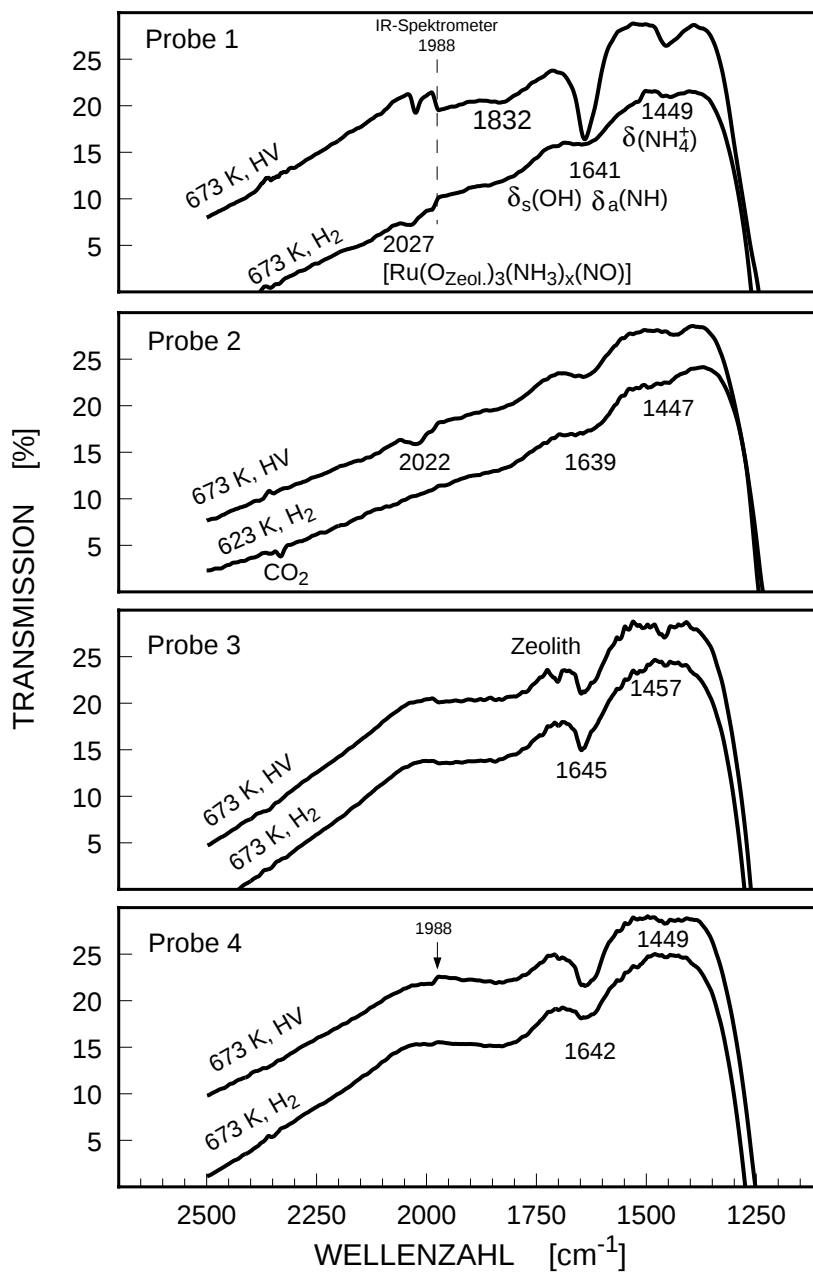
zu einem Teil in der Kationen-Position II' innerhalb der Sodalith-Käfige lokalisiert. Der andere Teil ist in Form von kleinen Metall-Partikeln in den Super-Käfigen eingeschlossen. Die Natrium-Kationen besetzen die Positionen I' und II.

Bevor die Proben in einem Wasserstoffstrom von 50 cm^3 pro Minute bei 673 K thermisch aktiviert wurden, mußte das zeolithische Wasser entfernt werden. Die Dehydratisierung erfolgte im Hochvakuum bei 573 K über Nacht. Die Heizrate betrug 5 K pro Minute. Die Notwendigkeit der Dehydratisierung wurde durch Verdonck und Jacobs [13] ausführlich beschrieben. Sie beobachteten die Entstehung von Rissen und Löchern im Zeolithgitter, wenn das Restwasser während der thermischen Aktivierung im Zeolithen verdampfte. Dieser sogenannte „self steaming“ Prozeß führte zur Agglomeration der Ru-Partikel in den Löchern des Gitters und zur Abnahme der Dispersion. Hoch dispers verteilte Ru-Partikel in den Superkäfigen konnten sie durch das Entgasen der Probe im Hochvakuum bei 623 K und die anschließenden Reduktion unter Wasserstoff bei 623 K erreichen.

4.2.2 Vergleich von Autoreduktion und H₂-Reduktion mit Hilfe der IR-Spektroskopie

Die Aktivierung der [Ru(NH₃)₆]NaHY-Proben 1 – 4 wurde in der Tieftemperatur-IR-Küvette (Kapitel 5.2.1.2) durchgeführt, die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 580 B Spektrometer aufgenommen. Die Meßanordnung ist im Kapitel 5.2.1.1 beschrieben. Die gepreßten Proben wurden mit einer Heizrate von 5 K pro Minute auf 673 K gebracht. Nach der Aktivierung im Hochvakuum oder Wasserstoffstrom wurden die Proben auf 298 K abgekühlt und anschließend IR-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 4.4 werden den IR-Spektren der H₂-reduzierten Proben 1 – 4 die IR-Spektren der autoreduzierten Proben 1 – 4 gegenübergestellt. Die Zuordnungen der Absorptionsbanden im Bereich 1300 – 2100 cm⁻¹ sind im Kapitel 4.1.2 ausführlich beschrieben worden. Die IR-Spektren zeigten neben dem Bandenmuster des NaY-Zeolithen noch Absorptionen bei ~1642 cm⁻¹ ($\delta(\text{NH})$ und $\delta(\text{OH})$) und ~1449 cm⁻¹ ($\delta(\text{NH}_4^+)$), wobei letztere am deutlichsten in den Spektren der autoreduzierten Proben hervortrat. Der sehr stabile [Ru(O_{Zeol.})₃(NH₃)_xNO]-Komplex bei 2022 oder 2027 cm⁻¹ konnte nur für die autoreduzierten Proben 1 und 2 (gealterte Proben) sowie für die H₂-reduzierte Probe 1 nachgewiesen werden, wobei die Intensität der resultierenden Bande bei 2030 cm⁻¹ unter den Bedingungen der H₂-Reduktion schwächer ausgeprägt war. Es wurde demnach vermutet, daß das Alter der Proben 1 und 2 einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität des Komplexes gehabt hat. Die deutlicher ausgeprägte Bande der NH₄⁺-Ionen für die autoreduzierten Proben zeigte an, daß unter gleichen thermischen Bedingungen die Autoreduktion unvollständiger verlaufen war als die H₂-Reduktion.

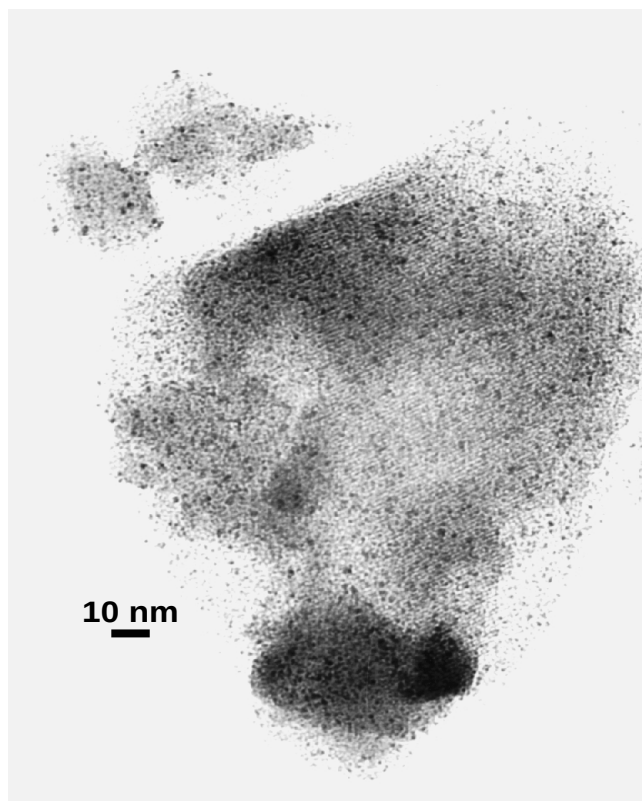
Abbildung 4.4: Vergleich der IR-Spektren von $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolith 1 – 4 nach der Aktivierung im Hochvakuum oder Wasserstoffstrom bei 673K.



4.2.3 Untersuchung mit TEM, CO-Chemisorption und XRD

Die mit Wasserstoff reduzierten RuNaHY-Proben 1 – 4 zeigten in den Ergebnissen der TEM, CO-Chemisorption und XRD-Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede. Generell wurden Proben erhalten, deren Ru-Partikel Durchmesser zwischen 1 und 2 nm besaßen. Die Dispersion der Ru-Partikel erreichte Werte im Bereich von 51 bis 86 %. Die Abbildung 4.5 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme eines H₂-reduzierten RuNaHY-Zeolithen. Das Reflexmuster der Röntgenpulverdiffraktogramme kann zur Einschätzung des Zustandes der RuNaHY-Proben mit herangezogen werden (siehe Kapitel 4.5). Es zeigte sich, daß für eine erfolgreiche Reduktion im Wasserstoffstrom Temperaturen um 673 K ausreichen. Dagegen benötigte die Autoreduktion Temperaturen oberhalb von 823 K. Somit war unter den Bedingungen der Reduktion mit Wasserstoff die temperaturabhängige Veränderung des Zeolithgitters deutlich geringer als nach der Autoreduktion.

Abbildung 4.5: TEM-Aufnahme eines H_2 -reduzierten RuNaHY-Zeolithen.



4.2.4 Testreaktion „Ammoniak-Synthese“

In diesem Abschnitt werden die H_2 -reduzierten RuNaHY-Zeolithe 1 – 4 auf ihre katalytischen Aktivität in der Ammoniak-Synthese getestet und miteinander verglichen. Die vier Proben unterschieden sich nur in den Präparationsbedingungen (Tabelle 3.2 im Kapitel 3.3). Anhand der bereits vorliegenden Resultate wurde vermutet, daß das Probenalter, welches sich auf das Alter der Proben zum Zeitpunkt der Messungen bezieht, entscheidenden Einfluß haben wird. Die katalytischen Testreaktionen wurden von Herrn J. Schütze durchgeführt. Die zur Interpretation der Ergebnisse verwendeten aktiven Metalloberflächen und mittleren Partikelgrößen der getesteten Proben, die mit Hilfe der H_2 -Chemisorption

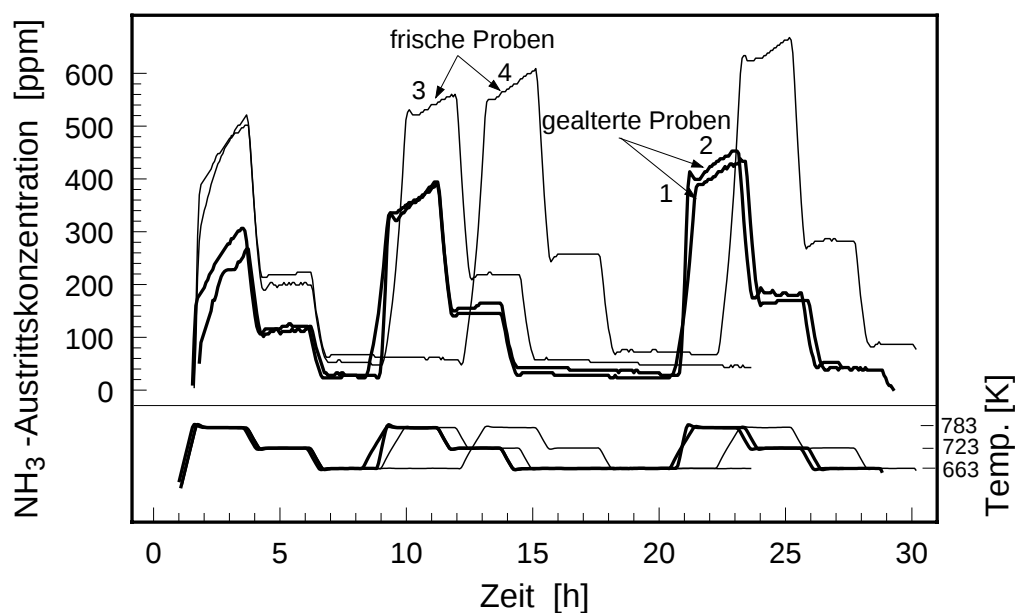
berechnet wurden, ermittelte ebenfalls Herr J. Schütze. Die theoretischen Grundlagen und die apparativen und experimentellen Bedingungen sind in [3, 14] ausführlich beschrieben.

Die $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben wurden in 50 ml/min Argon mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 673 K gebracht und damit autoreduziert. Anschließend wurden die Proben in 50 ml/min H_2 bei 673 K 12 Stunden behandelt. Die Testreaktion erfolgte in 40 ml/min Synthesegas ($\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$). Die Abbildung 4.6 gibt die NH_3 -Umsatzkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit wieder (obere Kurven). Dabei wurde die Temperatur zyklisch variiert zwischen 663, 723 und 783 K (untere Kurve). Alle Proben benötigten eine Startphase von ca 10 h (obere Kurven). Während der Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit zeigten die Proben nach einer Temperaturabsenkung unterhalb von 783 K eine sich verringernde Aktivität. Der mit zunehmender Temperatur steigende Umsatz nahm bis 30 h leicht zu. Der Vergleich der NH_3 -Austrittskonzentration der vier Proben ließ signifikante Unterschiede zwischen den gealterten Proben (1, 2) und den frischen Proben (3, 4) erkennen. Die frischen Proben erreichten eine um 300 ppm höhere Ausbeute als die gealterten Proben. Um Ursachen dieser Beobachtung aufzudecken, wurden die Proben im Hinblick auf den Austauschgrad, die aktive Metalloberfläche und die mittlere Ru-Partikelgröße miteinander verglichen (Tabelle 4.1). Aus dem Vergleich der Austauschkapazitäten sowie der aktiven Metalloberflächen und mittleren Ru-Partikelgrößen vor der Synthese ging hervor, daß die schon in der Startphase beobachteten höheren NH_3 -Konzentrationen für die frischen Proben damit nicht erklärt werden können. Vielmehr bestätigte sich, daß das Alter der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben einen entscheidenden Einfluß auf die resultierenden RuNaHY-Zeolithe hatte (Kapitel 4.1.2 und 4.2.2).

Abbildung 4.6: Vergleich der H_2 -reduzierten Proben 1 – 4 in der Ammoniak-Synthese.

oben: NH_3 -Austrittskonzentration als Funktion der Zeit.

unten: Zyklische Veränderung der Temperatur zwischen 663, 723 und 783 K.



Sehr interessant waren die Daten aus der H_2 -Chemisorption *nach* der Synthese. Die aktiven Metalloberflächen sind gestiegen und die mittleren Partikeldurchmesser entsprechend gesunken. Hier erscheint die NH_3 -Synthese als fortgeführte Aktivierung der Proben. Für die frischen Proben wurde dabei eine um den Faktor 2 höhere aktive Metalloberfläche ermittelt als für die gealterte Probe 1. Demnach waren die Ru-Partikel der frischen Proben offensichtlich leichter zu verändern als die der gealterten Probe. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2, wonach die frischen Proben leichter zu reduzieren waren als

die gealterten. Die leichte Zunahme der Ammoniakproduktion mit der Reaktionszeit wurde auf die Zunahme der aktiven Metalloberfläche zurückgeführt.

Dieses Experiment zeigte, daß das Probenalter einen wesentlichen Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften des RuNaHY-Zeolithen hat. Die starke Abhängigkeit vom Alter der Proben deutet darauf hin, daß die katalytischen Eigenschaften in erheblichen Maß von der Zusammensetzung der Ru-Partikel abhängen.

Tabelle 4.1: *Austauschkapazität, aktive Metalloberfläche und mittlere Ru-Partikelgröße aus der H_2 -Chemisorption der $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolithe 1 – 4.*

Proben	1	2	3	4
Ru in der Lösung [%] (UV/VIS)	50	50	50	45
Na in der Lösung [%] (AAS)	47	49	54	50
Aktive Metalloberfläche [m^2/g] (vor NH_3 -Synthese)	9,3	-	10,7	11,3
Mittlere Partikelgröße [nm] (vor NH_3 -Synthese)	3,8	-	3,3	3,1
Aktive Metalloberfläche [m^2/g] (nach NH_3 -Synthese)	12	-	28,7	20,8
Mittlere Partikelgröße [nm] (nach NH_3 -Synthese)	2,4	-	1,2	1,7

4.2.5 Resultate

Durch die Reduktion mit Wasserstoff bei 673 K wurden RuNaHY-Proben (Proben-Nr. 1.8, 2.3, 3.3, 4.3) erhalten, in denen die Ru-Partikel der Größe 1 bis 2 nm überwiegend metallischen Charakter besaßen. Zusätzlich enthielten die RuNaHY-Proben oxidisches Ruthenium. Auch restliche Ru-

Komplexe, in denen das Ruthenium an Liganden wie NH_3 , NH_2 , NO , OH^- , H_2O und Cl^- koordiniert war, waren sehr wahrscheinlich vorhanden.

Die Wasserstoffreduktion war im Gegensatz zur Autoreduktion im Stande, Dispersionen von 86 % zu erreichen. Die IR-Spektroskopie bestätigte die Effektivität der Reduktion mit Wasserstoff gegenüber der Autoreduktion, die schon mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Aus den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie geht hervor, daß die Wasserstoffreduktion im Gegensatz zur Autoreduktion niedrigere Temperaturen verlangt. Damit wird das Zeolithgitter geschont.

Es konnte gezeigt werden, daß der Parameter „Alter der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben“ nicht vernachlässigt werden darf. Offensichtlich lassen sich die Ru-Komplexe von gealterten Proben schwerer zersetzen als die von frischen Proben. Weiterhin sind die nach der H_2 -Reduktion erhaltenen Ru-Partikel der gealterten Probe gegenüber Ammoniak unempfindlicher als die Partikel der frischen Proben. Demnach wird die Zusammensetzung der Ru-Partikel vom Alter der Proben entscheidend mitbestimmt.

Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der RuNaHY -Proben ergab, daß die frischen Proben deutlich aktiver waren als die gealterten.

4.3 Ru-Partikel (2 – 4 nm & hoch dispers verteilt)

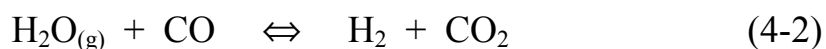
4.3.1 Untersuchung der Reduktion unter CO mittels CO-TPD-MS

Kohlenmonoxid wirkt, verglichen mit den Bedingungen der Autoreduktion, als starkes Reduktionsmittel. In der Technik wird Kohlenmonoxid bei höheren Temperaturen zur Reduktion von Metalloxiden zu Metall eingesetzt. Guntow [1] zeigte, daß die thermische Aktivierung im

kohlenmonoxidhaltigen Gasstrom zu einer nestartigen Anordnung der Ru-Partikel führte. Der Partikeldurchmesser betrug 3 – 4 nm.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie durch eine veränderte Reduktionstechnik die Bildung von Nestern verhindert werden kann und gleichzeitig der Partikeldurchmesser erhalten bleibt. Damit konnten einheitlichere Bedingungen bezüglich der Verteilung der Ru-Partikel geschaffen werden, die für die Interpretation der Tieftemperatur-IR-Spektren sehr wichtig sind. Die Untersuchungen erfolgten in einer eigens für temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente gebauten Hochvakuum-Meßapparatur der Arbeitsgruppe von Dr. Karge. Ein Quadropol-Massenspektrometer (QMS 311) diente zur Dedektion der vorgegebenen Massenzahlen. Es wurde ein Preßling der Probe 1 (Probe 1.7) mit einer Masse von 10 mg/cm^2 bei 823 K autoreduziert. Anschließend wurden 2 mbar CO bei RT adsorbiert. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde der Probenraum entgast, bis sich ein Hochvakuum besser als $1 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt hatte. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K pro Minute wurde die Probe auf 823 K gebracht. Dabei konnte das thermische Verhalten der Massen 28 (CO), 44 (CO₂), 16 (H₂O), 2 (H₂), 32 (O₂) und 17 (NH₃) mit Hilfe des Massenspektrometers verfolgt werden. Das im Anschluß an dieses Experiment aufgenommene Massenspektrum der Probe zeigte, daß die Vorgehensweise der CO-Behandlung nicht zu einer vollständig reduzierten Probe geführt hat. Es wurde notwendig, die Prozedur noch 3 mal zu wiederholen, um eine ausreichend reduzierte Probe zu erhalten. Der Vergleich der erhaltenen TPD-MS-Profile machte darauf aufmerksam, daß anhand dieser Serie von Experimenten die Wirkung des Kohlenmonoxids sehr gut studiert werden konnte.

Die TPD-MS-Kurven des unbehandelten NaY-Zeolithen für CO, H₂O, CO₂ und H₂ dokumentierten die direkte Kopplung des Verbrauches an Wasser und Kohlenmonoxid mit der Bildung von Kohlendioxid und Wasserstoff. Dabei wurde der CO₂-Anstieg mit einem Maximum bei 675 K registriert. Die „Kohlenoxid-Konvertierung“ verläuft nach folgender Gleichung:



Es ist bekannt, daß das Ruthenium die „Kohlenoxid-Konvertierung“ katalysiert [6]. Im Kapitel 5.3.2 wurde die temperaturabhängige Reaktion von Ruthenium(III)-hexamminchlorid unter CO studiert. Die Reduktion des Rutheniums verläuft danach stufenweise über die Bildung verschiedener Ruthenium-Formen, wobei jede Ruthenium-Form in einem bestimmten Temperaturbereich die „Kohlenoxid-Konvertierung“ katalysiert. Somit lassen sich über die Analyse des CO₂-TPD-MS-Profiles Rückschlüsse auf den Zustand des Rutheniums ziehen. Die Abbildung 4.7 a-c zeigt: (a) die CO₂-Profile der vier temperaturprogrammierten CO-Behandlungen der Probe 1.7 und (b) das CO₂-Profil der gesinterten Probe 1.9 als Referenz. Zusätzlich enthält die Abbildung die dazugehörigen NH₃-Profile (c), da das Verhalten des Ammoniak-Signals eine direkte Folge der Zersetzung der Ru-Komplexe ist und somit als Sonde zum Nachweis restlicher Ru-Komplexe diene. Die Lagen der CO₂-Maxima sind in der Tabelle 4.2 aufgelistet.

Abbildung 4.7: Temperaturprogrammierte Reduktion von $[Ru(NH_3)_6]NaHY$ -Zeolith 1 unter CO:

- (a) CO_2 -Profil der 1., 2., 3. und 4. CO-TPD nach der Autoreduktion der Probe 1.7,
 (b) CO_2 -Profil der gesinterten Probe 1.9,
 (c) NH_3 -Profil der 1., 2., 3. und 4. CO-TPD.

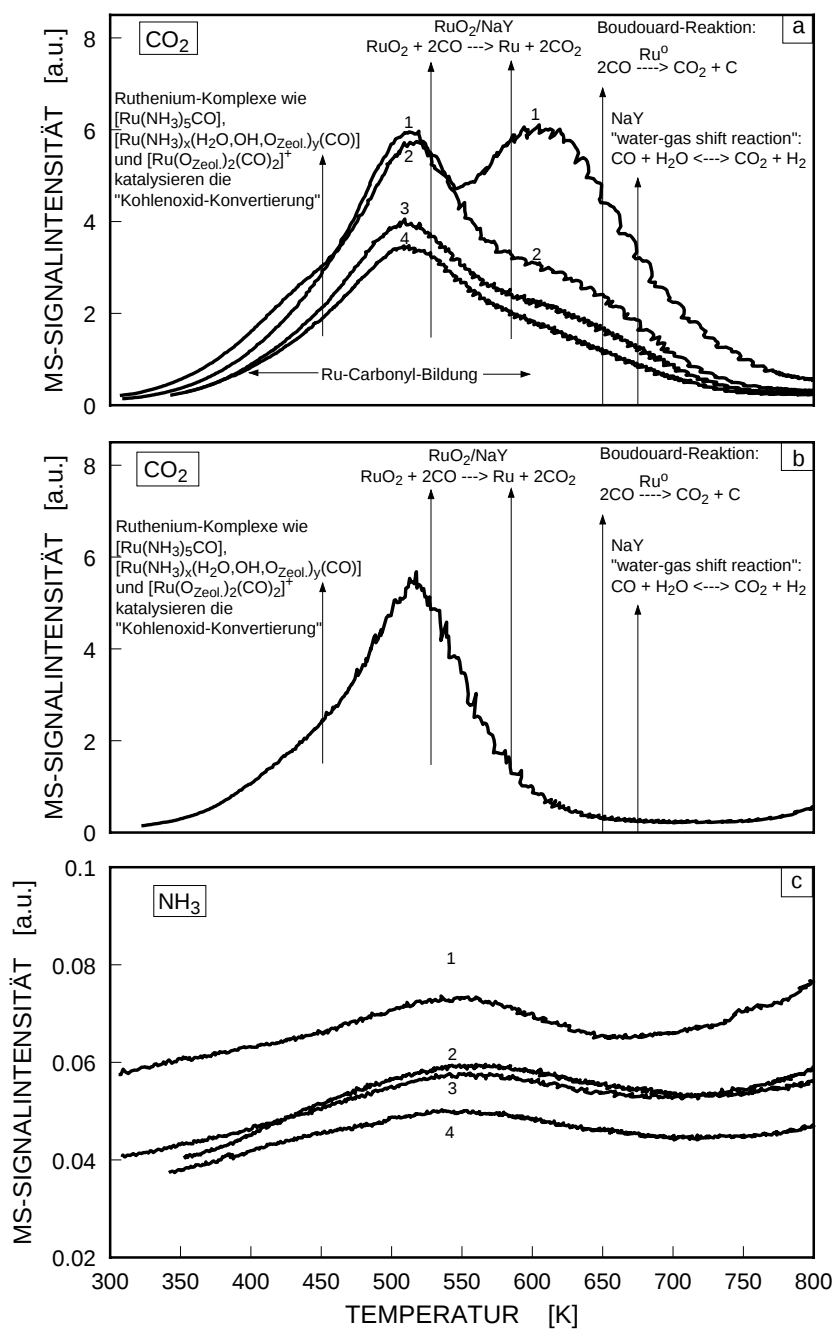


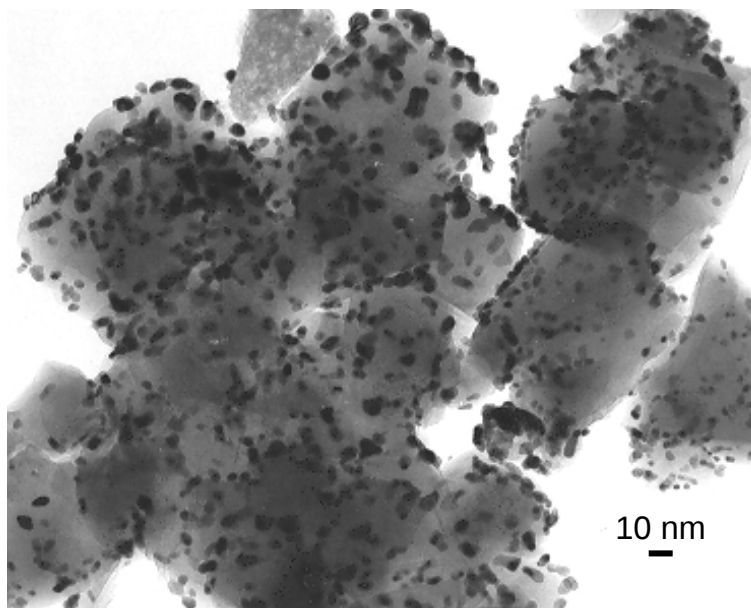
Tabelle 4.2: *Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reduktion unter CO.*

Probe		CO ₂ -MS-Kurve	Ref.
		Maxima [K]	
RuNaHY^a <i>d_p(Ru)=2,5-4,5 nm</i>	1. CO-TPD	400 _{sh} 512 _s 605 _s	eigene Daten
	2. CO-TPD	515 _s 620 _m	
	3. CO-TPD	510 _s 620 _{sh}	
	4. CO-TPD	513 _s 620 _{sh}	
RuNaHY^b <i>d_p(Ru)=1,5-30 nm</i>	CO-TPD	515 _s	eigene Daten
NaY		675	[1]
RuO₂/NaY		559 _{sh} 567 _s	[1]
RuO₂		565 _{sh} 570 _s 587 _{sh}	[1]
Ru^o		650	[6]

s: stark, m: mittel, sw: schwach, sh: Schulter

a: CO-Adsorptions/Desorptions-Experiment nach der Autoreduktion bei 823 K.

b: CO-Adsorption/Desorptions-Experiment nach dem Redox-Zyklus, Probe (1.9).

Abbildung 4.8: *TEM-Aufnahme der RuNaHY-Probe 1.7 nach der Reduktion unter CO bei 823 K.*

Die CO₂-Kurve (a, Kurve 1) der ersten CO-TPD wurde durch das Resultat der vorgeschalteten Autoreduktion bestimmt. Das Profil der Kurve ist durch eine Schulter bei ca. 340 - 450 K und zwei ausgeprägten Maxima bei 505 und 600 K gekennzeichnet. Im Temperaturbereich von ca. 340 – 450 K katalysierten die gebildeten [Ru(NH₃)₅CO]²⁺-Komplexe (1918 cm⁻¹, siehe Kapitel 5.3.2) die „Kohlenoxid-Konvertierung“. Der hohe NH₃-Untergrund im Vergleich zu den nachfolgenden CO-Behandlungen belegte die Reduktion der restlichen Ru-Komplexe durch CO. Von 298 bis ~600 K wurden nach der Studie im Kapitel 5.3.2 die Tri- und Dicarbonyle des Rutheniums gebildet. Die Ru-Carbonyle ließen sich oberhalb von 600 K weiter reduzieren. In diesem Temperaturbereich wurde die CO₂-Entwicklung auf die Boudouard-Reaktion [6] zurückgeführt, wonach das CO in Anwesenheit von Ru⁰ zu CO₂ und C reagierte. Diese Reaktion wurde durch das im Anschluß an die Behandlung aufgenommene Massenspektrum der Probe bestätigt, welches ein deutliches Kohlenstoff-Signal auf der Masse 12 enthielt. Aus der Analyse des ersten CO₂-Profils folgte, daß die Probe nach der Autoreduktion unvollständig reduziert war. Zur Bestimmung der Ru-Partikelgröße wurde ein zusätzliches Experiment unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Probe wurde diesmal nach der 1. CO-TPD aus dem Probenraum herausgenommen und mittels TEM untersucht. Es zeigte sich, daß die ermittelten Partikeldurchmesser mit < 1,5 nm keine meßbare Veränderung gegenüber den Durchmessern nach der Autoreduktion erfahren hatten.

Die folgenden drei CO-Behandlungen führten zu einer drastischen Abnahme der CO₂-Signalintensität des Maximums bei 610 K gegenüber dem Maximum bei 510 K (a, Kurven 2, 3 und 4). Demnach mußte nach jeder CO-Behandlung der Anteil an Ru⁰, welches in der Lage war, die Boudouard-Reaktion zu katalysieren, abgenommen haben. Die Abnahme der CO₂-Signalintensität im Niedertemperaturbereich bis 410 K und die

Abnahme der NH_3 -Signalintensität dokumentierten die Zersetzung der restlichen Ru-Komplexe durch CO. Die sich eingestellte konstante Intensität des CO_2 -Signals im Niedertemperaturbereich bis 450 K, bestätigte die Anwesenheit von sehr stabilen Komplexen, die neben NH_3 und CO auch an zeolithischen Sauerstoff koordiniert waren, $[\text{Ru(II)(NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O,OH,O(1)}_{\text{Zeol.}})_y(\text{CO})]$ [15] und $[\text{Ru(O}_{\text{Zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$ (Kapitel 5.4.4). Die TEM-Aufnahmen der Ausbauprobe zeigten die Agglomeration der Ru-Partikel, wenn CO bei Temperaturen bis 823 K wirkte. Der Durchmesser der Ru-Partikel lag zwischen 2,5 und 4 nm (Abbildung 4.8). Die Ru-Partikel waren im Gegensatz zu den Beobachtungen von Guntow nicht in nestartigen Anhäufungen fixiert, sondern fein verteilt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm enthielt im Bereich der Rutheniumreflexe zwischen 40 bis 44 2θ einen erhöhten Untergrund durch die Anwesenheit von größerer Ru-Partikel (Abbildung 4.13, Kapitel 4.5).

Zur Interpretation der beobachteten Trends wurden Referenzmessungen herangezogen. Dafür wurde zuerst die O_2 -behandelte und rereduzierte Probe 1.9 ausgewählt. Diese Probe besaß Ru-Partikel mit einem Durchmesser zwischen 2,5 und 25 nm, wobei der häufigste Durchmesser bei 5 nm lag (Abbildung 4.9a). Aus der TEM-Aufnahme in Abbildung 4.10 konnte zusätzlich Ruthenium in Form von hexagonalen Plättchen beobachtet werden. Die CO_2 -Kurve dieser Probe (Abbildung 4.7 b) zeigte ein Maximum bei 515 K und eine Schulter bei ca. 400 K. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß die Ru-Partikel dieser Probe keine Carbonylverbindungen gebildet hatten (Kapitel 5.4.2.2). Demnach resultierte der Niedertemperaturbereich nur aus der Anwesenheit stabilisierter Ru-Komplexe.

Aus dem Vergleich der CO₂-Profile und TEM-Aufnahmen der O₂- und CO-behandelten Proben folgte, daß beide Methoden zu ähnlichen Partikeln geführt haben. Dabei sind nicht nur die Größe, sondern auch die Struktur der Partikel vergleichbar, wie die folgende Betrachtung zeigt. Das CO₂-Profil des RuO₂/NaY besaß ein Maximum bei 567 K, wobei die CO₂-Entwicklung schon bei ca. 530 K begann. Das CO₂-Profil des reinen RuO₂ enthielt ein Maximum bei 570 K mit Schultern bei 565 und 587 K [1]. Der CO₂-Temperaturbereich für die „Kohlenoxid-Konvertierung“ an RuO₂ wurde in die Abbildung 4.7 a und b eingetragen. Danach wurde deutlich, daß die gemessenen CO₂-Profile der RuNaHY-Proben 1.7 und 1.9 diesen Bereich mit einschließen. Somit wurden für die O₂-behandelte Probe 1.9 größere mit Sauerstoff verunreinigte Ru-Partikel und stabilisierter Ru-Komplexe angenommen. Der Bereich zwischen 450 und 530 K wurde auf die Anwesenheit von metallischem Ruthenium zurückgeführt, welches sich in der TEM-Aufnahme als hexagonale Plättchen darstellte. Für die CO-reduzierte Probe 1.7 wurden mehr Typen des Rutheniums vermutet. Dazu gehörten das Ru⁰ (Boudouard-Reaktion), Ru-Cluster (~2,5 nm, Carbonylbildung), größere mit Sauerstoff verunreinigte Partikel (ungeeignet für die Carbonylbildung) sowie stabilisierte Ru-Komplexe der möglichen Formen [Ru(II)(NH₃)_x(H₂O,OH,O(1)_{Zeol.})_y(CO)] und [Ru(O_{Zeol.})₂(CO)₂]⁺.

4.3.2 Resultate

Die Reduktion unter Kohlenmonoxid führte zu fein verteilten Ruthenium-Partikeln mit einem Durchmesser von 2,5 bis 4 nm. Es wurde deutlich, daß mindestens vier verschiedene Ru-Typen gebildet wurden:

- 1.) Ru⁰ (Boudouard-Reaktion),
- 2.) Ru-Cluster (~2,5 nm, Carbonylbildung),

- 3.) größere mit Sauerstoff verunreinigte Partikel (ungeeignet für die Carbonylbildung),
- 4.) stabilisierte Ru-Komplexe der möglichen Formen $[\text{Ru(II)(NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O,OH,O(1)_{Zeol.}})_y(\text{CO})]$ und $[\text{Ru(O}_{\text{Zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$.

Unklar ist, ob jeder Ru-Typ ausschließlich isoliert im Zeolithen vorliegt oder ob die beobachteten Partikel eventuell Mischungen aus diesen unterschiedlichen Ru-Spezies sind. Die mit dem Zeolithgitter verankerten Ru-Komplexe werden als isoliert betrachtet.

Eine der Autoreduktion nachgeschaltete sehr milde CO-Behandlung (Abbildung 4.7a, Kurve 1) ermöglichte die weitere Zersetzung der Ru-Komplexe und die Bildung von Ru° . Verunreinigungen der Ruthenium-Partikel mit Liganden des Systems waren sehr wahrscheinlich. Die resultierenden Ruthenium-Partikel besaßen einen Durchmesser kleiner als 1,5 nm.

Für die Tieftemperatur-IR-Experimente wurde die $[\text{Ru(NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Probe 1 in der Tieftemperatur-IR-Küvette unter den in diesem Kapitel beschriebenen Reduktionsbedingungen aktiviert. Die Ergebnisse aus TEM und XRD der erhaltenen RuNaHY-Probe 1.5 waren identisch mit denen der RuNaHY-Probe 1.7, die in der TPD-MS-Apparatur reduziert wurde.

4.4 Große Ru-Partikel (1,5 – 60 nm & polydispers verteilt)

4.4.1 Untersuchung von O₂-behandelten RuNaHY-Zeolithen mit Hilfe der TEM, XRD und CO-Chemisorption

Ziel war es, RuNaHY-Zeolithe mit großen Ru-Partikeln, die an der externen Zeolithoberfläche lokalisiert waren, herzustellen. Dazu wurden [Ru(NH₃)₆]NaHY-Preßlinge der Proben 1 – 4 in der Tieftemperatur-IR-Küvette bei 573 K unter Hochvakuum dehydratisiert und anschließend im H₂-Strom bei 673 K reduziert. Die Behandlung mit Sauerstoff bewirkte in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur, dem O₂-Partialdruck und der Einwirkzeit die teilweise oder vollständige Wanderung des Rutheniumoxids an die externe Zeolithoberfläche, wo die RuO₂- und RuO₄-Partikel ungehindert wachsen konnten. Die Reduktion des Rutheniumoxids - auch als Rereduktion bezeichnet - erfolgte im Wasserstoffstrom bei 673 K 6 Stunden und 723 K 12 Stunden.

Nach Verdonck und Jacobs [13] wird das Ruthenium nach dem Entwässern bei 623 K und der Aktivierung unter Wasserstoff bei 623 K vollständig reduziert. Eine anschließende Oxidation und Rereduktion unter Wasserstoff bei 623 K führt zur Bildung von gesinterten Ruthenium-Metall-Partikeln. Weiter zeigten sie, daß die Oxidationstemperatur die Dispersion, Größe und Form der RuO₂- und RuO₄-Partikel bestimmt. Bei einer Oxidationstemperatur von 373 K liegt bidispers verteiltes Ruthenium vor. Oberhalb von 573 K ist das Ruthenium ausschließlich an der externen Zeolithoberfläche lokalisiert. Eine Erhöhung der Oxidationstemperatur von 573 auf 773 K bewirkt eine Veränderung der Form der Partikel von langen Metallfasern zu runden Metall-Partikeln zwischen 30 und 100 nm.

Guntow [1] untersuchte das thermische Verhalten der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe am Beispiel der Probe 1 im Sauerstoffstrom. Er fand heraus, daß das freigesetzte Ammoniak eine Schutzatmosphäre um die Ruthenium-Komplexe bildet, so daß der Oxidation eine Autoreduktion der Komplexe vorgelagert war und demzufolge die Oxidation des Rutheniums erst oberhalb von 560 K einsetzte. Die Reduktion von RuO_2 des RuO_2/NaY -Zeolithen unter den Bedingungen der CO-Reduktion erfolgte bei 560 bis 570 K. In Gegenwart von Ammoniak wurde das RuO_2 bei Temperaturen zwischen 566 und 573 K reduziert.

Muhler und Mitarbeiter [16] führten die Oxidation der RuNaHY -Zeolithe über einen Zeitraum von 1 Stunde bei 723 K in 1000 mbar O_2 durch. Die Rereduktion erfolgte bei 723 K im $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$ Synthesegasgemisch 12 Stunden. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug danach ~ 100 nm.

Für die IR-spektroskopische Untersuchung bei tiefen Temperaturen wurden alle 4 Proben einem Redox-Zyklus unterzogen. Die zur Charakterisierung der erhaltenen RuNaHY -Zeolithe notwendigen TEM-, XRD- und CO-Chemisorptions-Daten sind in der Tabelle 4.3 im Kapitel 4.6 zusammengefaßt. Exemplarisch für alle vier Proben sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe 1 im Kapitel 4.5 dargestellt. Die Ergebnisse aus der Elektronenmikroskopie wurden mit Hilfe von Histogrammen veranschaulicht.

Die *Probe 1.9* wurde bei 673 K in 1000 mbar O_2 3 Stunden oxidiert und bei 723 K 12 Stunden rereduziert. In Folge dieses Zykluses erschienen in den TEM-Bildern polydispers verteilte Ru-Partikel mit einer Größe zwischen 2,5 und 25 nm, wobei der häufigste Durchmesser bei 5 nm lag (Abbildung 4.9a). Die Abbildung 4.10 zeigt eine typische TEM-Aufnahme der Probe

1.9. Einige Ru-Partikel konnten durch kippen der Probe im Probenraum des Elektronenmikroskopes als hexagonale Plättchen identifiziert werden. Um weitere Aussagen treffen zu können, wurde ein hexagonales Ru-Plättchen mit Hilfe der Elektronen-Beugung näher untersucht. Dieser sehr aufwendige Versuch wurde von Herrn Dr. Yuji Uchida durchgeführt. Im Ergebnis konnte dieses Ru-Plättchen der Ru-(122)-Fläche zugeordnet werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 1.9 zeigte neben den Reflexen des NaY-Zeolithen zusätzliche Reflexe bei 38,4, 42,1 und 44,0 2 Theta, die dem Ruthenium entsprechen (Abbildung 4.13). Mit Hilfe der Debye-Scherrer-Formel wurde aus der Halbwertsbreite des Ru-(101)-Reflexes eine Partikelgröße von 32 nm ermittelt. Aus der CO-Chemisorptions-Messung ergab sich für $\text{Ru/CO} = 1/1$ ein mittlerer Partikeldurchmesser von 11 nm und eine Dispersion von nur 9 %.

Um eine vollständige Wanderung des Rutheniumoxids an die externe Zeolithoberfläche zu erreichen, wurde die Oxidationstemperatur um 100 K erhöht. Nach der Rereduktion erschienen im TEM-Bild der Probe 1.10 große Teile des Katalysators frei von Ruthenium, das dann in wenigen Partikel der Größe zwischen 20 und 35 nm vorlag. Das dazugehörige Histogramm ist in Abbildung 4.9 b dargestellt. Aus dem Vergleich der Histogramme der beiden Redox-Proben folgte, daß mit steigender Oxidationstemperatur der mittlere Ru-Partikeldurchmesser deutlich zunahm. Zusätzlich wurde beobachtet, daß der berechnete Wert für die Gitterkonstante des NaY-Trägers abnahm (Abbildung 4.14 Probe 1 des Kapitels 4.5). Die Teilchengrößenbestimmung mittels CO-Chemisorption dieser Partikel konnte nicht vorgenommen werden, da die aktive Oberfläche durch den Redox-Zyklus zu gering war, um im Tieftemperatur-IR-Spektrum Banden der CO-Adsorption an Ruthenium hervorzubringen. Somit lagen keine Tieftemperatur-IR-Spektren zum Vergleich vor, die aus der Adsorption des CO an ausschließlich großen Ru-Partikeln resultierten.

Abbildung 4.9: Histogramme der Redox-Proben 1.9 (a) und 1.10 (b):
(a) Oxidation bei 623 K und Rereduktion bei 723 K,
(b) Oxidation bei 723 K und Rereduktion bei 673 K.

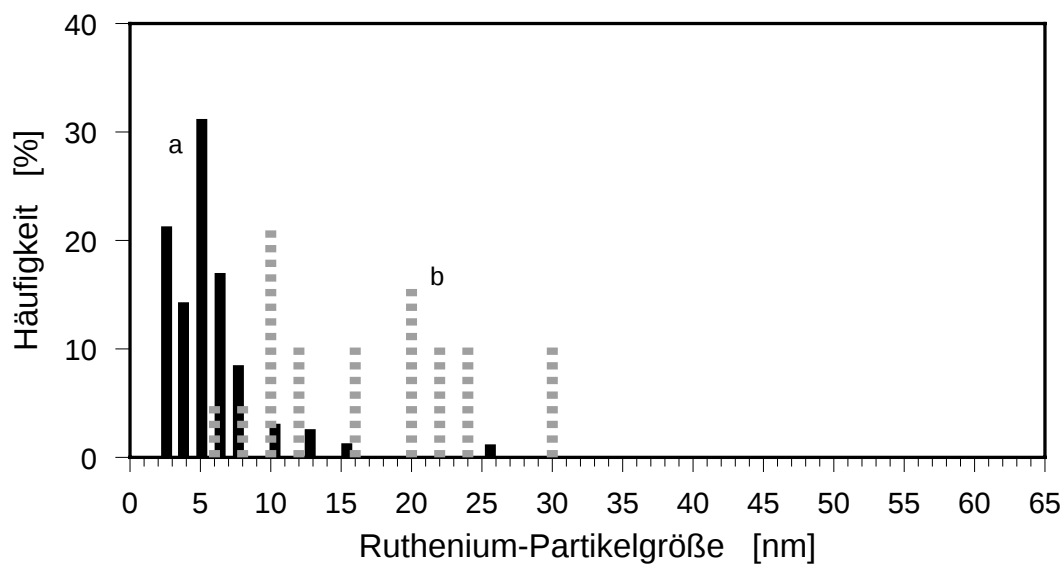
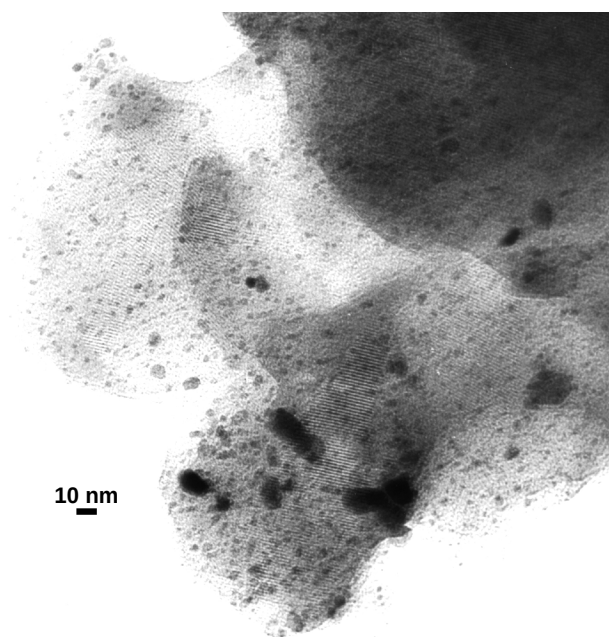


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahme der gesinterten RuNaHY-Probe 1.9.



Die *Probe 2* enthielt nach der O₂-Behandlung bei 423 K und Rereduktion bei 673 K hoch dispers verteilte Ru-Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1,5 und 2,5 nm. Die Chemisorptionsdaten belegten die Partikelgröße und gaben eine Dispersion von 56 % an. Somit wurde eine IR-Probe erhalten, die, wie die H₂-reduzierten Proben, kleine und hoch dispers verteilte Ru-Partikel enthielt, aber zusätzlich den Kontakt mit Sauerstoff erfahren hat. Die Auswertung der Tieftemperatur-IR-Daten wird zeigen (Tabelle 5.7 im Kapitel 5.4.4.3), daß die Ru-Partikel dieser Probe 2.4 deutlich mehr Sauerstoff enthalten als vergleichsweise die H₂-reduzierte Probe 2.3.

Die *Probe 3* wurde drei Redox-Zyklen ausgesetzt, wobei die Oxidationstemperatur 423, 473 und 623 K betrug. Nach jedem Zyklus wurde die Probe IR-spektroskopisch untersucht, wobei nur für die Ausbauprobe TEM-Bilder und ein Röntgenpulverdiffraktogramm vorlagen. Für Ru/CO=1/1 konnte nach der ersten Rereduktion ein mittlerer Durchmesser von 2,3 nm, nach der zweiten Rereduktion ein mittlerer Durchmesser von 2,6 nm und nach der dritten Rereduktion ein mittlerer Durchmesser von 20 nm berechnet werden. Die Dispersion veränderte sich von 57 über 58 nach 14 %. Die TEM-Aufnahmen der Ausbauprobe zeigten 15 bis 60 nm große Ru-Partikel. Das daraus erstellte Histogramm (Abbildung 4.11) ergab, daß am häufigsten Durchmesser zwischen 15 und 25 nm auftraten. Sehr interessant war, daß schon bei 623 K vergleichsweise große Ru-Partikel erzeugt werden konnten und daß trotz dieser großen Partikel eine IR-spektroskopisch meßbare CO-Adsorption bei tiefen Temperaturen möglich war.

Abbildung 4.11: Histogramm der Redox-Probe 3.4,
Oxidation bei 623 K und Rereduktion bei 673 K.

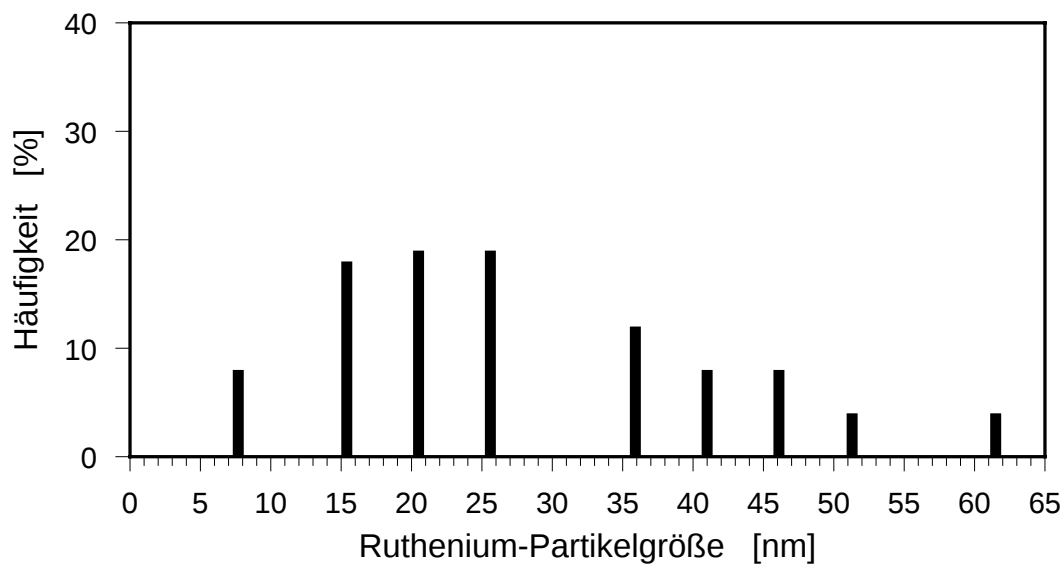
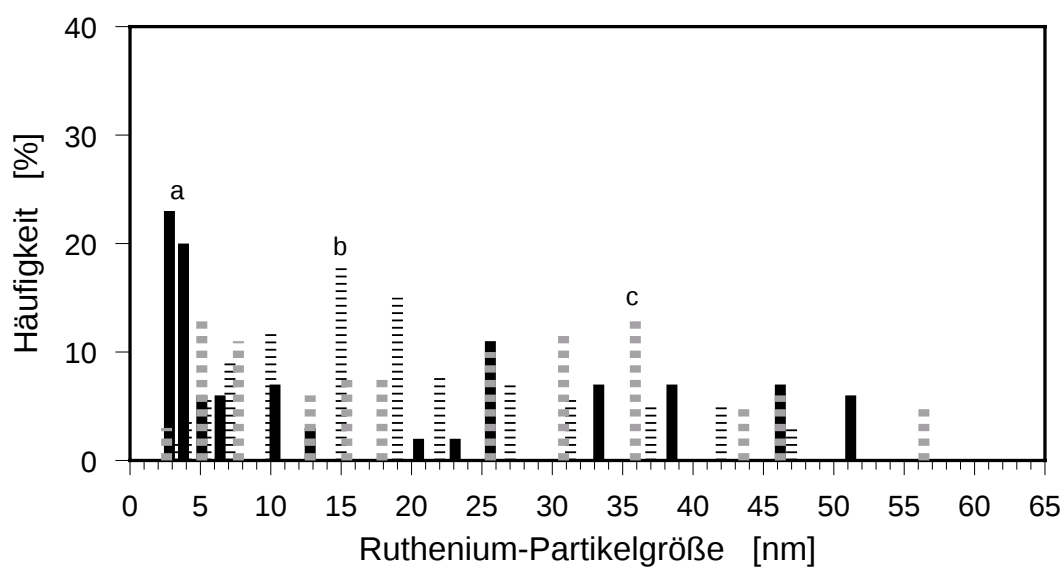


Abbildung 4.12: Histogramme der Redox-Proben 4:

- (a) Oxidation bei 423 K und Rered. bei 673 K (Probe 4.4),
- (b) Oxidation bei 523 K und Rered. bei 673 K (Probe 4.5),
- (c) Oxidation bei 623 K und Rered. bei 673 K (Probe 4.6).



Die *Probe 4.4* besaß nach der Oxidation bei 423 K und anschließender Rereduktion Partikel der Größe 2,5 bis 50 nm. Die Daten aus der CO-Chemisorption bestätigten mit 3,6 nm die Existenz der kleinen Partikel. Die Daten aus der Röntgenbeugung wiesen auf Partikel mit einem Durchmesser von 32 nm hin. Das Histogramm zeigt den häufigsten Teilchendurchmesser bei 2,5 bis 4 nm (Abbildung 4.12 a). Die Dispersion kann mit 38 % angegeben werden. Infolge höherer Oxidationstemperaturen von 523 K (*Probe 4.5*) und 623 K (*Probe 4.6*) wuchsen die Partikel an. Aus dem Vergleich der Histogramme in Abbildung 4.12 folgte, daß mit steigender Oxidationstemperatur der prozentuale Anteil der großen Ru-Partikeln zunimmt. Die Gitterkonstante nahm mit steigender Oxidationstemperatur von 24,656 über 24,635 nach 24,617 Å ab (Abbildung 4.14 *Probe 4* des Kapitels 4.5). Dieser Effekt wurde schon für die *Probe 1* beobachtet und auf die Wanderung und Agglomeration des Rutheniums zurückgeführt. Dabei konnte es zu Störungen der Zeolithstruktur kommen, was die Änderungen der Gitterkonstante bewirkte.

Die Streckschwingungsbanden der adsorbierten CO-Moleküle an Ruthenium konnten nur für die mild gesinterte *Probe 4.4* IR-spektroskopisch beobachtet werden. Die Ursache lag in der Größenverteilung der Partikel. Im Gegensatz zur mild gesinterten *Probe* besaßen die medium und stark gesinterten Proben viele Partikel mit einem Durchmesser größer als 10 nm. Das führte, wie schon bei *Probe 1* beschrieben, zu einer Abnahme der aktiven Oberfläche, so daß die Empfindlichkeit des IR-Spektrometers nicht ausreichte, um im Tieftemperatur-IR-Spektrum Banden der CO-Adsorption an Ruthenium hervorzubringen.

4.4.2 Resultate

Die Wirkung der thermischen Sauerstoffbehandlung bezüglich der Ruthenium-Partikelgröße und -verteilung wurde mittels TEM, XRD und CO-Chemisorption untersucht. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Oxidationstemperatur größere Partikel erhalten werden. Gleichzeitig nimmt die Gitterkonstante des NaHY-Trägermaterials ab. Guntow beobachtete lokale Zerstörungen der zeolithischen Gitterstruktur um die Ruthenium-Partikel gegenüber dem restlichen Zeolithen. Diese lokalen Defekte führten zu Änderungen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen. Zusätzlich verwies er auf die Instabilität der Ruthenium-Katalysatoren, wenn diese einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt waren. Somit wurde das Verhalten des Gitterparameters auf die Bildung, Wanderung und Agglomeration des Rutheniumoxids zurückgeführt.

Für die Darstellung von gesinterten RuNaHY-Zeolithen wurden die vier $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Präparate zur Grundlage genommen, wobei sich diese unter anderem in ihrem Alter unterschieden. Die gealterte Probe 1 mußte deutlich höheren Oxidationstemperaturen ausgesetzt werden, um, wie die frischen Präparate 3 und 4, mittlere Partikeldurchmesser zwischen 20 und 35 nm aufzuweisen. Diese höheren Oxidationstemperaturen werden auf eine veränderte Zusammensetzung der Ruthenium-Partikel vor der Oxidation zurückgeführt. Die Zusammensetzung der Partikel der Probe 1 im Vergleich zu den frischen Proben 3 und 4 war geprägt worden von einer umfangreichen Hydrolyse der Ruthenium-Komplexe und der verstärkten Bildung größerer Komplexe. Solche sperrigen Komplexe waren durch ihre Abmessungen in den Käfigen fest verankert. Die Wechselwirkung der Komplexe mit dem Zeolithgitter stabilisierte das Ruthenium gegenüber der Reduktion, z.B. als $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_3(\text{NH}_3)_x\text{NO}]$. Die Ruthenium-Partikel

enthielten somit eine veränderte Struktur infolge von Beimengungen, wodurch die Oxidation erschwert wurde.

Es zeigte sich, daß nur O₂-behandelte Proben, deren häufigster Partikeldurchmesser zwischen 1,5 und 5 nm lag, auswertbare Tieftemperatur-IR-Spektren der CO-Adsorption an Ruthenium lieferten. Eine Ausnahme bildete die Probe 3.4 mit einer mittleren Partikelgröße von 20 nm, die ebenfalls gut auswertbare Spektren besaß. Die IR-Spektren der Probenreihe mild, medium und stark gesinterte RuNaHY-Zeolith 3.4 waren für die Interpretation der IR-Spektren zur Charakterisierung der Ruthenium-Partikel sehr wertvoll.

4.5 Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen RuNaHY-Zeolithe

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) diente zur Bestimmung der Gitterkonstanten, zur Überprüfung der Kristallinität des Zeolith-Gerüsts und zur Berechnung der Größe der Ruthenium-Partikel der aktivierten Proben. Die Intensitäten der Beugungslinien werden durch die Art der Kationen bestimmt und können sich über Substitution durch andere Kationen stark ändern. Die Einheitszelle des Y-Zeolithen ist kubisch flächenzentriert, und die Raumgruppe ist $Fd\bar{3}m$. Nach Breck liegt die Gitterkonstante im Bereich von 24,61 bis 24,85 Å [17].

Die ausgetauschten, reduzierten und gesinterten Proben 1 – 4 sowie der reine NaY-Zeolith wurden mit Cu-K_α-Strahlung gemessen. Die Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme nach Lorentz², die Identifizierung der Reflexe und die Ermittlung der Gitterkonstante wurden mit Hilfe eines Auswertprogrammes der Firma STOE durchgeführt.

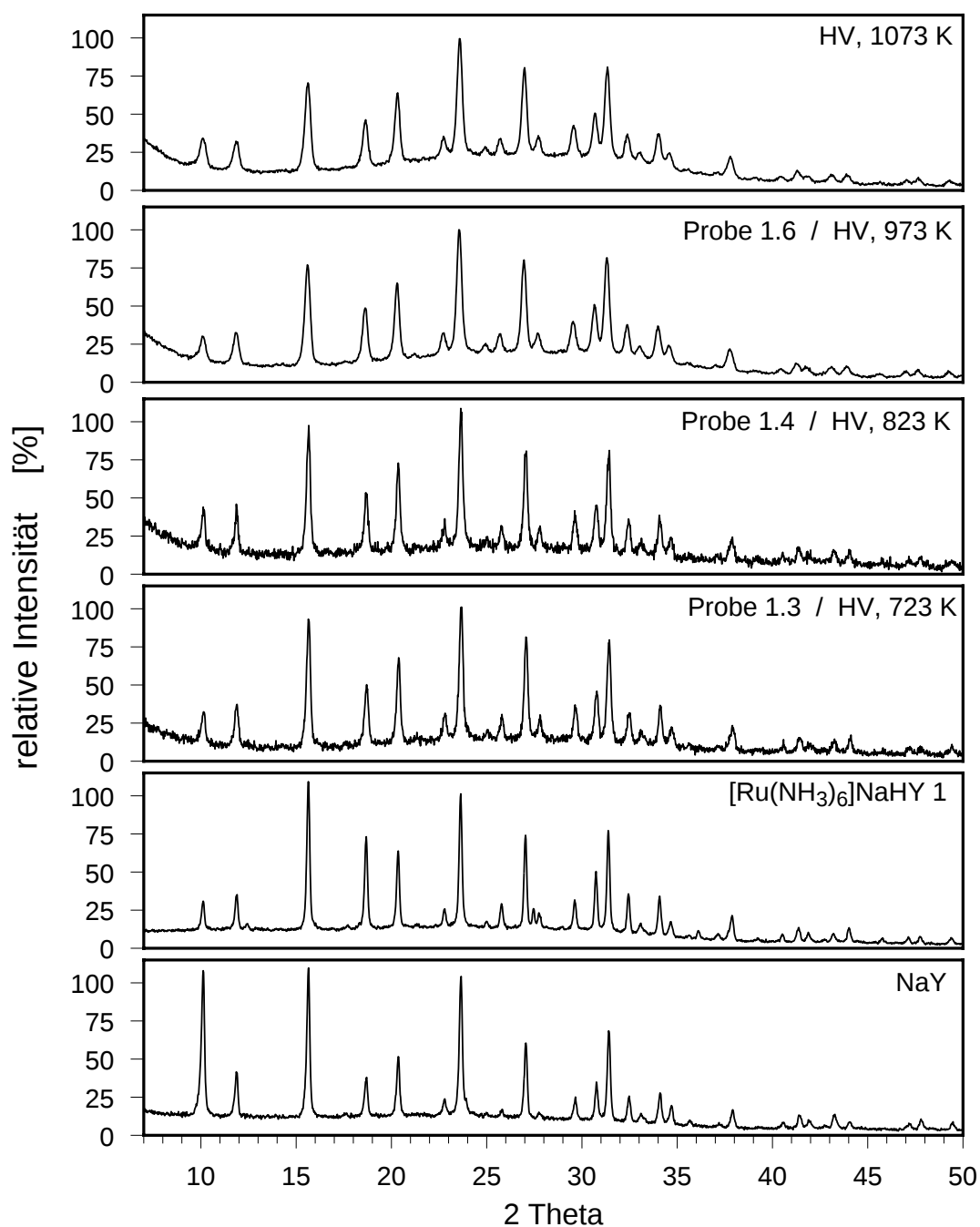
Die Teilchengrößenbestimmung der Ru-Partikel erfolgte mit Hilfe der Scherrer Gleichung:

$$d_p(\text{Ru}) = (K \cdot \lambda \cdot 57,3) / (\beta_{1/2} \cdot \cos \Theta), \quad (4-3)$$

wobei $d_p(\text{Ru})$ die mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene, $\beta_{1/2}$ die Linienbreite eines Reflexes in halber Höhe der Maximalintensität, K eine Konstante, die je nach Kristallgestalt zwischen 0,89 und 1,39 liegt und näherungsweise gleich 1 gesetzt wird, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (für Cu-K $_{\alpha}$ -Linie=0,154 nm) und Θ (Theta) der Beugungswinkel sind [18].

Es zeigte sich, daß die Röntgenpulverdiffraktogramme der verschieden behandelten RuNaHY-Proben 1 – 4 in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen keine signifikanten Unterschiede aufwiesen. Die Abbildung 4.13 stellt daher exemplarisch die Röntgenpulverdiffraktogramme der ausgetauschten, reduzierten und gesinterten RuNaHY-Proben 1 und des NaY-Zeolithen dar. Zudem wurden in der Abbildung 4.14 die Gitterparameter aller untersuchten RuNaHY-Proben 1 – 4 als Funktion der Reduktionsbedingungen dargestellt und miteinander verglichen. Zusätzlich wurden die Werte der Gitterkonstanten der von Guntow [1] aktivierten Proben 1 – 4 eingetragen, wobei vermerkt werden muß, daß diese Proben als pulverförmige Schüttungen in einem Mikroreaktor reduziert wurden.

Abbildung 4.13: Röntgenpulverdiffraktogramme von RuNaHY-Proben 1 in Abhängigkeit von den Reduktions- und Oxidationsbedingungen.



weiter mit Abbildung 4.13:

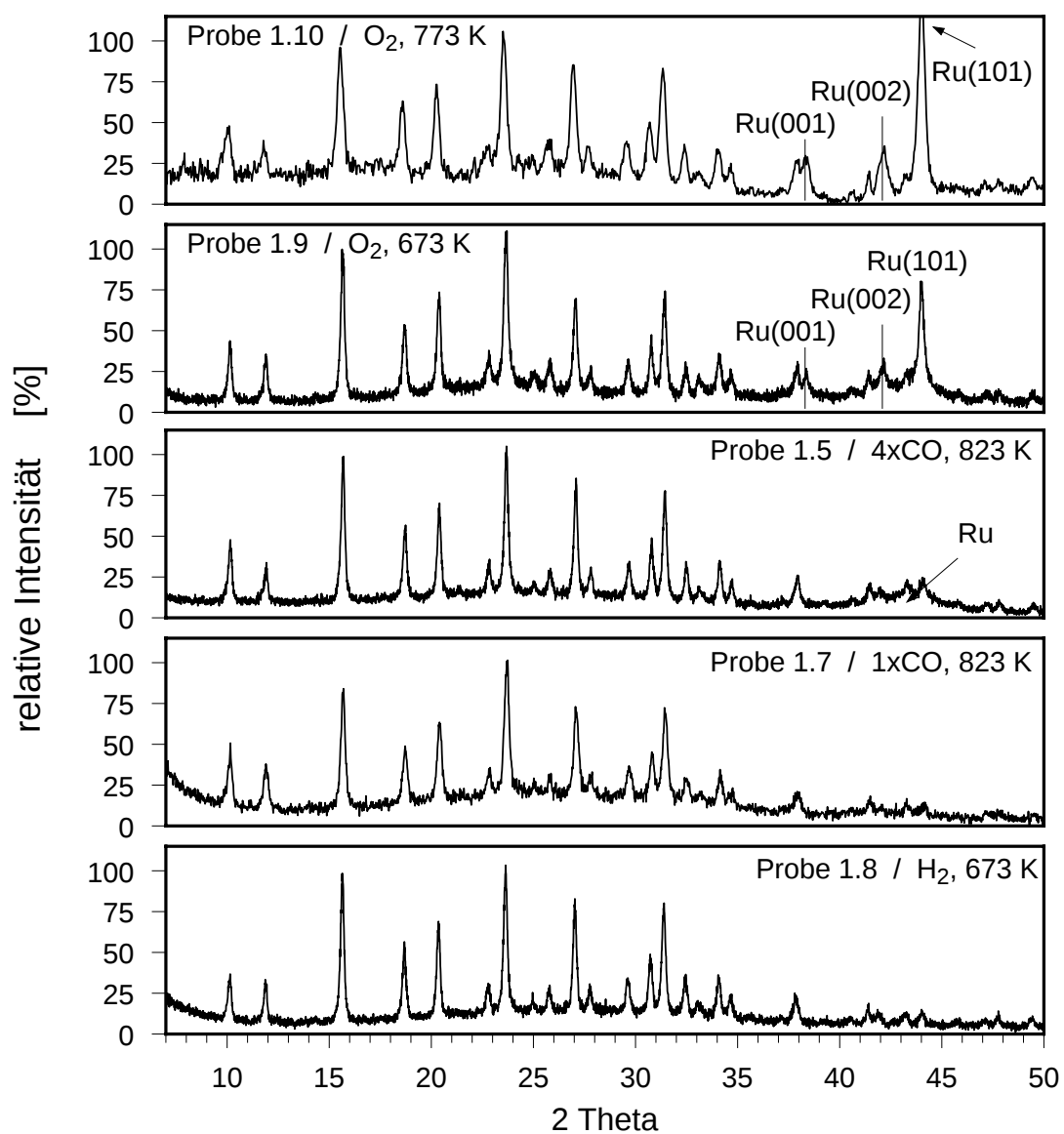
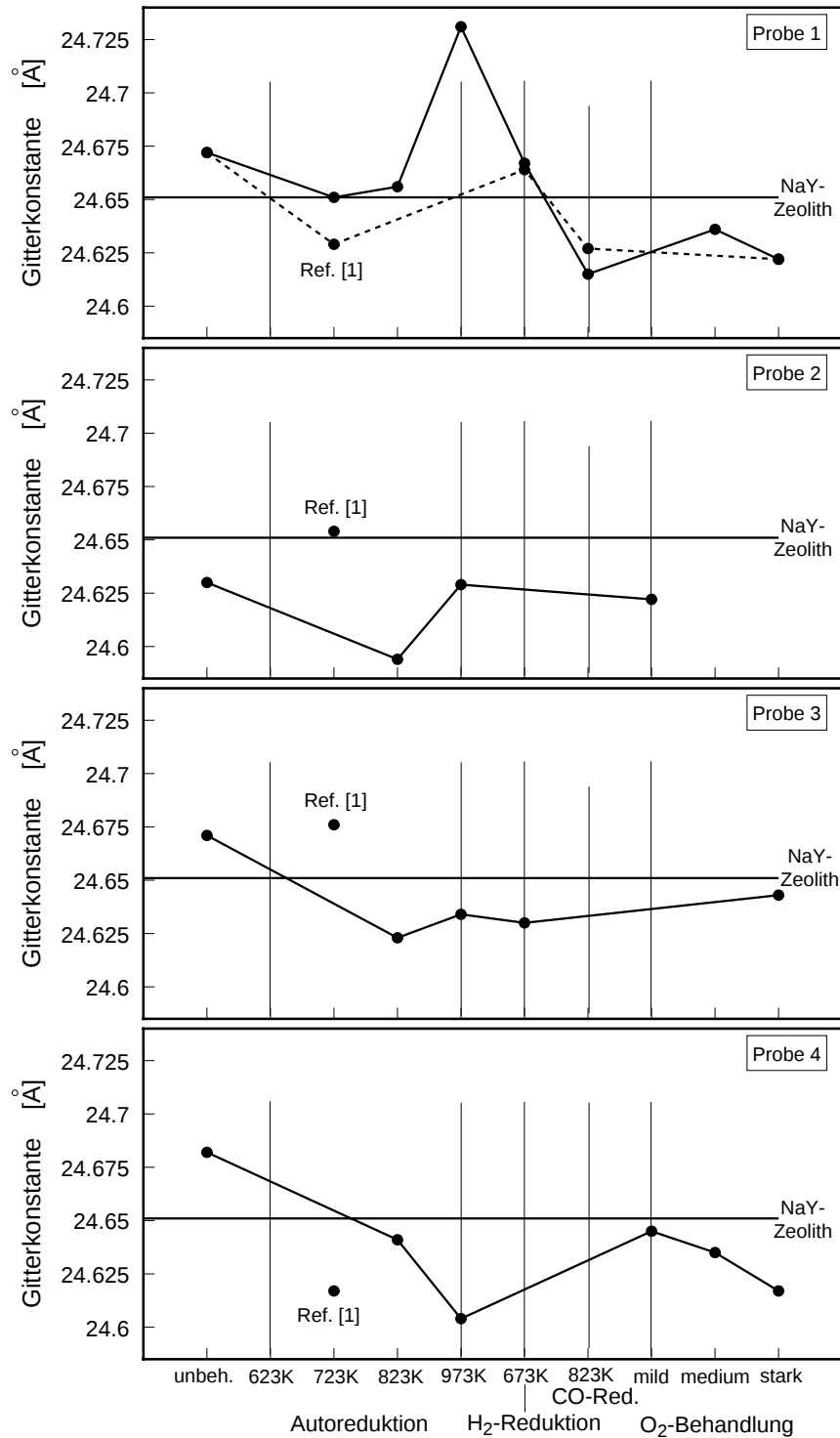


Abbildung 4.14: Verhalten der Gitterparameter der RuNaHY-Proben 1 bis 4 in Abhängigkeit von den Reduktions- und Oxidationsbedingungen.



Vergleicht man die Gitterparameter der rutheniumausgetauschten NaY-Zeolithe mit dem des NaY-Zeolithen, dann lassen sich die vier Proben wie folgt einteilen: Die Gitterkonstanten der bei 333 K ausgetauschten violetten Proben 1, 3 und 4, nahmen gegenüber der des NaY-Zeolithen zu. Die Gitterkonstante der bei 298 K ausgetauschten Probe 2 nahm dagegen ab. Guntow [1] beobachtete dazu anhand von UV/VIS- und DRIFT-Spektren, daß die Präparation bei 333 K oder bei 298 K in der Austauschlösung und in der Zeolithmatrix zu unterschiedlichen Gemischen von Ruthenium-Komplexen führte. Die Abbildung 4.14 zeigt weiter, daß die Gitterkonstanten der autoreduzierten und H₂-reduzierten Proben um den Wert des NaY-Zeolithen liegen, wobei ein Trend nach kleineren Werten zu erkennen ist. Die Änderung der Gitterparameter gegenüber den nicht reduzierten Proben ließ sich auf die Zersetzung der eingelagerten Ruthenium-Komplexe und den Zerfall der dabei gebildeten NH₄⁺-Ionen unter Ausbildung von NH₃ und HY-Zeolith zurückführen. Eine Ausnahme bildete die bei 973 K autoreduzierte Probe 1, die einen außergewöhnlich hohen Wert von 24,731 Å für die Gitterkonstante besaß. Diese Abweichung wurde unter Berücksichtigung des auffällig stark gewölbten Untergrundes im Röntgenpulverdiffraktogramm einer in weiten Bereichen veränderte Zeolithstruktur zugeschrieben. Die unter Kohlenmonoxid und Sauerstoff behandelten Proben zeigten ausschließlich Gitterkonstanten kleiner als die des NaY-Zeolithen. Hier mußte die Wanderung und Agglomeration des Rutheniums als Ursache mit beachtet werden.

Die genaue Betrachtung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben 1 in Abbildung 4.13 ergab, daß auch das Reflexmuster meßbar von den Reduktionsbedingungen beeinflusst wurde. Die ausgetauschte [Ru(NH₃)₆]NaHY-Probe brachte eine charakteristische Änderung der Intensitätsverteilung der Reflexe hervor. Dies zeigte sich sehr deutlich an

den Intensitätsverhältnissen der Reflexe 10,1 und 11,8 2 Theta sowie 18,6 und 20,3 2 Theta, die sich im Vergleich zu denen des NaY-Zeolithen vollständig umkehrten. Die Veränderung der Intensitätsverhältnisse resultierte sehr wahrscheinlich aus der Einlagerung der Ru-Komplexe in die Hohlräume des Zeolithen. Zusätzlich wurde das Reflexmuster durch die bereits bei Raumtemperatur einsetzende Hydrolyse der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen und folglich durch die Zersetzung der gebildeten NH_4^+ -Ionen unter Bildung von NH_3 und HY-Zeolith mitbestimmt. Die Serie von Diffraktogrammen ergab, daß mit der Zunahme der Effektivität der Reduktion - Autoreduktion bei niedriger Temperatur, Autoreduktion bei höherer Temperatur und H_2 -Reduktion - das Verhältnis 10,1/11,8 2 Theta den Wert von NaY anstrebte. Es scheint, daß dieses Intensitätsverhältnis den Grad der Zersetzung der eingelagerten Ruthenium-Komplexe sichtbar machte. Das Ru-Partikelwachstum - unter den Bedingungen der O_2 -Behandlung - war durch die Reflexverbreiterung und die zusätzlich auftretenden Ru-Reflexe bei 38,3, 42,1 und 44,0 2 Theta gekennzeichnet. Die Intensitätsverhältnisse der Ru-Reflexe waren jedoch gegenüber denen der Ru-Einheitszelle verändert. Dies könnte durch Textureffekte, aber auch durch die Einlagerung von Liganden wie Sauerstoff oder Chlor hervorgerufen worden sein. Die mit CO reduzierten Proben 1.5 und 1.7 zeigten im Bereich der Ru-Reflexe zwischen 42 und 44 2 Theta einen leicht erhöhten Untergrund durch die Anwesenheit etwas größerer Ru-Partikel zwischen 2,5 und 4,5 nm.

In den Diffraktogrammen aller untersuchten Proben ist am Verlauf des Untergrundes eine röntgenamorphe Phase zu erkennen. Diese wächst mit der thermischen Behandlung an und weist damit auf die fortschreitende partielle Schädigung des Zeolithgitters hin. Das verhältnismäßig kleine Si/AL-Verhältnis von 2,5 steht für ein Zeolithgerüst, welches sehr empfindlich auf saure (HCl) und alkalische (NH_3) Medien, relativ schnellen

Heizraten, Temperaturen oberhalb von 700 K und „self steaming“ Effekte (siehe Kapitel 4.2.1) reagiert. Guntow [1] zeigte in einer Studie zur pH-Wert-Abhängigkeit der Austauschreaktion, daß das Ruthenium(III)-hexamminchlorid und der NaY-Zeolith im schwach sauren bis neutralen pH-Bereich stabil waren. Degegen wurde der Zeolith im sauren und alkalischen pH-Bereich chemisch angegriffen. Fripiat [19] beobachtete für den relativ stabilen Mordenit im Vergleich zum NaY-Zeolith die Bildung von „extra lattice“ Aluminium, nachdem der Zeolith mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K pro Minute auf 523 K gebracht wurde.

4.6 Diskussion

Die Darstellung unterschiedlicher RuNaHY-Zeolithe für die Untersuchung mittels der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie wurde durch die Aktivierung der vier $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe unter Hochvakuum in Form der Autoreduktion, im strömenden Wasserstoff, in Kohlenmonoxid und in Gegenwart von Sauerstoff realisiert. Unter allen Reduktionsbedingungen verliefen die Reaktionen sehr komplex, was dazu führte, daß keine bestimmte Ruthenium-Spezies oder Oxidationsstufe bestimmt werden konnte. Zusätzlich reagierte das Ruthenium bzw. die Ruthenium-Komplexe mit dem Zeolithgitter, so daß dieses nicht weiter als inertes Trägermaterial angesehen werden durfte. Durch die Wahl eines bestimmten Reduktionsmediums konnten der Durchmesser und die Verteilung der Ruthenium-Partikel gesteuert werden. Unter den Bedingungen der Autoreduktion bei 823 K wurden Partikel kleiner als 2 nm erhalten. Aus dem Vergleich der Autoreduktion der verschiedenen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben 1 bis 4 folgte, daß sich die frischen Proben leichter reduzieren ließen als die gealterten Proben und daß die Herkunft des zeolithischen

Trägermaterials Einfluß auf die chemischen Prozesse während der Autoreduktion hatte. Die Wasserstoffreduktion bei 673 K führte zu Partikel zwischen 1 und 2 nm. Es konnte gezeigt werden, daß nach beiden Reduktionsmethoden die Partikel oxidische und metallische Anteile enthielten und daß in den RuNaHY-Proben noch restliche Ruthenium-Komplexe vorhanden waren. Nach der Reduktion mit Wasserstoff dominierte der metallische Anteil, nach der Autoreduktion der oxidische. Die Reduktion unter Kohlenmonoxid führte über die Bildung von Ruthenium-Komplexen, die neben NH_3 auch CO enthielten, und Rutheniumcarbonyl-Verbindungen zu fein verteilten Ruthenium-Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 2 und 4 nm. Es zeigte sich, daß mindestens vier verschiedene Ru-Typen gebildet wurden. Dazu gehörten: Ru° (Boudouard-Reaktion), Ru-Cluster ($\sim 2,5$ nm, Carbonylbildung), größere mit Sauerstoff verunreinigte Partikel (ungeeignet für die Carbonylbildung) und stabilisierte Ru-Komplexe der Form $[\text{Ru(II)(NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O, OH, O(1)_{\text{Zeol.}}})_y(\text{CO})]$ und $[\text{Ru(O}_{\text{Zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$. In Gegenwart von Sauerstoff wurden Rutheniumoxid-Partikel erzeugt, die durch Wanderung an die externe Zeolithoberfläche gelangten, wo sie ungehindert wachsen konnten. Die Reduktion von Rutheniumoxid wurde im Wasserstoffstrom durchgeführt. Die Ergebnisse aus den CO-TPD-MS-Experimenten wiesen auf die Anwesenheit von oxidischem Ruthenium hin. Die auf den TEM-Aufnahmen erkennbaren hexagonalen Rutheniumplättchen zeigten dagegen die Anwesenheit von metallischem Ruthenium an. Somit sind auch für die gesinterten Proben Partikelmischungen aus oxidischem und metallischem Ruthenium sehr wahrscheinlich. Die Größe und die Verteilung der resultierenden Partikel war neben der Oxidationstemperatur und dem Sauerstoffpartialdruck auch vom Alter der ausgetauschten Probe abhängig. Zum Beispiel besaß die gealterte Probe 1 nach der Behandlung mit 1000 mbar Sauerstoff bei einer

Temperatur von 723 K polydispers verteilte Partikel mit einem Durchmesser zwischen 2,5 und 25 nm, wobei der häufigste Durchmesser bei 5 nm lag. Dagegen enthielten die frischen Proben 3 und 4 nach der Behandlung mit nur 500 mbar Sauerstoff und bei nur 623 K deutlich größere Partikel mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 20 bis 35 nm.

Die durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, daß das Alter der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Reduktion, die Zusammensetzung der resultierenden Ruthenium-Partikel und ihre katalytische Aktivität hat.

Die Lokalisierung der Ruthenium-Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe wird wie folgt vermutet: Die Ruthenium-Partikel mit einem Durchmesser von 1,3 nm und kleiner befinden sich in den Superkäfigen des NaY-Trägers. Die Partikel bis ca. 4 nm sind ebenfalls im Innern des NaY-Zeolithen lokalisiert. Solche Partikel, die deutlich größer als der Innendurchmesser des Super-Käfigs (1,3 nm) sind, müßten jedoch aus einem Verband einzelner kleinerer Partikel, die sich durch die Käfigfenster berühren, bestehen. Die lokale Zerstörung des Zeolithgitters um die resultierenden Ru-Partikel läßt die Annahme zu, daß die Partikel im Bereich 1,3 bis ca. 2 nm nicht aus einer Gruppe von kleineren Partikel aufgebaut sind, sondern einzelne Partikel darstellen. Die Partikel mit einem Durchmesser größer als 4 nm befinden sich an der externen Zeolithoberfläche.

Die Charakterisierung der in der Tieftemperatur-IR-Küvette aktivierten RuNaHY-Zeolithe ergab, daß die Ergebnisse der Reduktion von gepreßten

und in der Küvette freitragenden Proben im Vergleich zu den Ergebnissen der Reduktion von Pulverproben unter den Bedingungen eines Mikroreaktors identisch waren.

In der folgenden Tabelle 4.3 sind die Daten aus TEM, CO-Chemisorption (Kapitel 5.4.3.2) und XRD der RuNaHY-Proben 1 bis 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4.3: Bestimmung der Partikeldurchmesser aus TEM, XRD und CO-Chemisorption, der Dispersionen aus CO-Chemisorption und der Gitterkonstanten aus XRD.

Probe	Reduktions- Bedingungen		d _p (Ru)				D [%]	a ^c [Å]
			[nm]					
			TEM	CO-Chemisorp.		XRD		
R=1	R=0,75							
NaY		unbehandelt						24,651 (±0,003)
1	1	unbehandelt						24,672 (±0,002)
	2	623K, HV , 12 h	<1					24,644 (±0,003)
	3	723K, HV , 12 h	<1,3	2,1	2,9		8	24,651 (±0,075)
	4	823K, HV , 12 h	0,7-1,5	1	1,4		34	24,656 (±0,027)
	5	wie 1.7, CO	2-4	1,6	2,1		61	24, 615 (±0,004)
	6	973K, HV , 12 h ^a	0,7-1,5					24,731 (±0,001)

Probe	Reduktions- Bedingungen		d _p (Ru)				D [%]	a ^c [Å]
			[nm]					
			TEM	CO-Chemisorp.		XRD		
R=1	R=0,75							
1	7	823 K, HV, 12 h; 1 x 2 mbar CO , 823 K ^b ; 823 K, HV, 12 h; 4 x 2 mbar CO , 823 K ^b	0,7-1,5 2,5-4					24,717 (±0,002) 24,627 (±0,002)
	8	573 K, HV, 12 h; 673K, 50 cm ³ /min H₂ ; 673 K, HV, 12 h	1-2	1,2	1,6		86	24,667 (±0,001)
	9	wie 1.8; 673 K, 1000 mbar O₂ , 3h; 50 cm ³ /min H₂ ; 723 K, HV, 12 h	2,5- 25	10,8	14,4	36 _[100] 23 _[002] 32 _[101]	9	24,636 (±0,008)
	10	wie 1.8; 773 K, 1000 mbar O₂ , 3h; wie 1.8	20- 35			18 _[100] 22 _[002] 18 _[101]		24,622 (±0,006)
2	0	unbehandelt						24,630 (±0,002)
	1	823K, HV , 12 h	1-2,	1,6	2,1		62	24,594 (±0,008)
	2	973K, HV , 12 h ^a	1-1,5,					24,629 (±0,003)
	3	wie 1.8, H₂	1-2	1,4	1,9		63	

Probe	Reduktions- Bedingungen		dp(Ru)				D [%]	a ^c [Å]
			TEM	[nm]		XRD		
				CO-Chemisorp.				
				R=1	R=0,75			
2	4	wie 1.8; 423 K, 500 mbar O ₂ , 6 h; wie 1.8	1,5-2,5	1,8	2,3		56	24,622 (±0,007)
3	0	unbehandelt						24,671 (±0,002)
	1	823K, HV, 12 h	1,2-1,6 2-3	1,7	2,2		57	24,623 (±0,003)
	2	973K, HV, 12 h ^a	1-2					24,634 (±0,002)
	3	wie 1.8, H ₂ ;	1-2	1,6	2,1		64	24,63 (±0,007)
	4	wie 1.8; 423 K, 100 mbar O ₂ , 3h, wie 1.8; 473 K, 1000 mbar O ₂ , 1h, wie 1.8; 623 K, 500 mbar O ₂ , 12 h, wie 1.8		1,8 1,9 15	2,3 2,6 20		57 58 14	
			15-60	15	20	27 _[100] 16 _[002] 23 _[101]		24,643 (±0,004)
4	0	unbehandelt						24,682 (±0,001)
	1	823K, HV, 12 h	0,8-1,3	1,7	2,3		58	24,641 (±0,009)
	2	973K, HV, 12 h ^a	1-2					24,604 (±0,003)

Probe	Reduktions- Bedingungen		d _p (Ru)				D [%]	a ^c [Å]
			[nm]					
			TEM	CO-Chemisorp.		XRD		
R=1	R=0,75							
4	3	wie 1.8, H₂	2-3	2	2,6		51	
	4	wie 1.8; 423 K, 500 mbar O₂ , 12 h; wie 1.8	2,5-50	2,7	3,6	44 _[100] 23 _[002] 32 _[101]	38	24,657 (±0,004)
	5	wie 1.8 523 K, 500 mbar O₂ , 12 h; wie 1.8	2-5 20-50			22 _[100] 18 _[002] 23 _[101]		24,636 (±0,004)
	6	wie 1.8; 623 K, 500 mbar O₂ , 12 h; wie 1.8	3-60			16 _[100] 17 _[002] 22 _[101]		24,617 (±0,009)

R Ru/CO-Verhältnis

D Dispersion

a Reduktion erfolgte in einer Hochtemperatur-IR-Küvette des FTIR 2000.

b Reduktion erfolgte im Probenraum der TPD-MS-Apparatur.

c Verfeinerte Gitterkonstante a für NaY, bestimmt mit Hilfe der XRD.

4.7 Literatur

- [1] U. Guntow, *Präparation und katalytische Anwendung von rutheniumausgetauschten Y-Zeolithen*. Dissertation, Technische Universität Berlin (1996).
- [2] F. Busch, *Herstellung und Charakterisierung von Rhodium-, Irindium- und Platindispersionen in Faujasiten*. Dissertation, Universität Bremen (1994).
- [3] U. Guntow, F. Rosowski, M. Muhler, G. Ertl und R. Schlögl, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **91**, 217 (1995).
- [4] J. J Verdonck, R. A. Schoonheydt und P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2393 (1981).
- [5] J. R. Pearce, B. L. Gustafson und J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, **20**, 2957 (1981).
- [6] J. J Verdonck, R. A. Schoonheydt und P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **87**, 683 (1983).
- [7] M. B. Fairey und R. J. Irving, *Spectrochim. Acta*, **22**, 359 (1966).
- [8] S. Pell und J. N. Armor, *Inorg. Chem.*, **12**, 873 (1973).
- [9] J. W. Niemansverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*. VCH Weinheim (1993).
- [10] C. A. Clausen und M. L. Good, *Inorg. Chem.*, **16**, 816 (1977).
- [11] R. Shoemaker und T. Apple, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4024 (1987).
- [12] J. R. Pearce, W. J. Mortier und J. B. Uytterhoeven, *J.C.S. Faraday I*, **75**, 1395 (1979).
- [13] J. J. Verdonck, P. A. Jacobs, M. Genet und G. Poncelet, *J.C.S. Faraday I*, **76**, 403 (1980).

-
- [14] J. Wellenbüscher, *Ruthenium/Zeolith-Systeme für die Ammoniak-Synthese*. Dissertation, Freie Universität Berlin (1993).
- [15] R. A. Schoonheydt und H. Leemann, *Zeolites*, Vol. **5**, 225 (1985).
- [16] J. Wellenbüscher, F. Rosowski, U. Klengler, M. Muhler, G. Ertl, U. Guntow und R. Schlögl, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **84**, 941 (1994).
- [17] D. W. Breck: *Zeolite, Molekular Sieves*, Krieger Publishing Company, Malabar (1974).
- [18] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg Verlag, Braunschweig (1987).
- [19] V. Gruver und J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8549 (1994).

5 Tieftemperatur-IR-Spektroskopie

5.1 Veränderte Strategie

Ursprünglich sollte dieses Hauptkapitel der im Kapitel 1 (Einleitung) beschriebenen Strategie folgen. Im Mittelpunkt stand dabei der Vergleich von CO/RuNaHY-IR-Spektren mit CO/Ru-Einkristall-IR-Spektren. Ein wesentliches Ziel - neben der Klärung des Struktur-Aktivitäts-Verhältnisses der Ruthenium-Partikel in der Katalyse - war die Bestimmung eines Flächenhäufigkeitsfaktors der Ruthenium-Partikel. Die Ergebnisse des Kapitels 4 zeigten jedoch, daß unter allen Reduktionsbedingungen die Reaktionen des Ruthenium/NaHY-Zeolithen sehr komplex verliefen, was dazu führte, daß keine rein metallischen Ruthenium-Partikel vorlagen. Somit standen sich IR-Spektren der CO-Adsorption an heterogenen Ruthenium-Oberflächen und an perfekten Ruthenium-Oberflächen gegenüber. Dieses Faktum ließ den Vergleich der IR-Spektren, mit dem Ziel einen Flächenhäufigkeitsfaktor der Ruthenium-Partikel des RuNaHY-Zeolithen zu bestimmen, nicht zu. Die CO/Ru-Einkristall-IR-Spektren dienten lediglich der Vorgabe der Halbwertsbreite der CO-Steckschwingungsbande für den Fall, daß die CO-Moleküle linear an ausschließlich einer Ruthenium-Spezies adsorbierten.

In diesem Kapitel werden nun alle dargestellten RuNaHY-Proben (Kapitel 4) mit Hilfe der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie untersucht. Das Hauptziel dieser Untersuchungen ist die Aufklärung der Struktur der

erhaltenen Ruthenium-Partikel sowie die Klärung des Zusammenhangs zwischen der Struktur der Ruthenium-Partikel und ihrer katalytischen Aktivität. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde die folgende veränderte Strategie verfolgt:

- (1) Voruntersuchungen:
 - CO/Zeolith- und CO/Ruthenium-Spezies im IR-Spektrum unterscheiden,
 - selektive Beeinflussung der CO-Adsorption an den Ruthenium-Spezies,
 - selektive Beeinflussung des linear gebundenen CO-Moleküls an den Ruthenium-Spezies;
- (2) IR-Spektren der CO-Adsorption und CO-Desorption an den strukturell unterschiedlichen RuNaHY-Zeolithen aufnehmen;
- (3) Aus den Daten der IR-Spektren der CO-Adsorption Adsorptionsisothermen und Ruthenium-Partikelgrößen zur Beurteilung des CO-Adsorptionsprozesses ermitteln;
- (4) Einfluß der Präparations- und Reduktionsbedingungen auf das Aussehen der IR-Spektren im CO-Streckschwingungsbereich bewerten;
- (5) sich überlappende CO-Absorptionsbanden mit Hilfe von Lorentzfunktionen in einzelne auswertbare Teilbanden zerlegen;
- (6) Zusammenhang von den charakteristischen Eigenschaften der RuNaHY-Proben und den Merkmalen der berechneten CO-Teilbanden finden;
- (7) Aus (6) die Zusammensetzung der Ruthenium-Partikel in Abhängigkeit von den Präparations- und Reduktionsbedingungen beschreiben;

- (8) Einfluß der Struktur der Ruthenium-Partikel auf die katalytische Aktivität des RuNaHY-Zeolithen in der Ammoniak-Synthese beschreiben;

Dieses Kapitel wurde aufgrund seines Umfangs in 5 Teilabschnitte gegliedert:

Der erste Teil dieses Kapitels beschreibt den Aufbau der Tieftemperatur-Infrarot-Apparatur und die Erprobung einer neuen Tieftemperatur-Infrarot-Küvette. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse aus den IR-spektroskopischen Voruntersuchungen vorgestellt, auf die der dritte und entscheidende Teil dieses Kapitels aufbaut. Im dritten Teil werden die Ergebnisse aus der CO-Adsorption an strukturell unterschiedlichen RuNaHY-Proben bei tiefer Temperatur diskutiert. Es wurden vier Ruthenium-Typen unterschieden, die in Abhängigkeit von den Präparations- und Reduktionsbedingungen auftraten. Diese Ergebnisse in Kombination mit den Ergebnissen aus der Ammoniak-Synthese (Kapitel 4.2.4) erlaubten die Bestimmung der aktiven Ruthenium-Spezies und der hemmenden Komponenten in der Ammoniak-Synthese. Der vierte Teil dieses Kapitels stellt eine Ergänzung zum dritten Teil dar. Hier wurden noch einmal alle RuNaHY-Proben mit Hilfe der CO-Adsorption untersucht, jedoch diesmal bei Raumtemperatur. Danach konnten über die Bildung der Rutheniumcarbonyle vier Ruthenium-Typen abgeleitet werden, wobei das maßgebende Unterscheidungskriterium die Ruthenium-Partikelgröße war. Durch die Verknüpfung der Ergebnisse aus Teil 3 und Teil 4 konnten fünf Ruthenium-Partikel-Typen unterschieden werden. Diese werden in der Gesamtdiskussion (Kapitel 5.6) definiert.

5.2 Experimentelles

5.2.1 Apparativer Aufbau

Voraussetzung für exakte, reproduzierbare und weitgehend unverfälschte infrarotspektroskopische Meßergebnisse sind ein für die Lösung des Meßproblems geeignetes Spektrometer und entsprechend angepaßte Zusatzeinrichtungen. Für die Untersuchungen stand das IR-Spektrometer 580B von Perkin Elmer zur Verfügung. Wichtigstes Teil der Zusatzeinrichtungen war die Tieftemperatur-Infrarot-Küvette.

5.2.1.1 Gasdosier- und Hochvakuumapparatur

Die Vorbereitung der freitragenden IR-Preßlinge wurde in der Tieftemperatur-IR-Küvette durchgeführt, die mit einer Gasdosier- und Hochvakuumapparatur gekoppelt war. Die Apparatur ist in ihrer Gesamtheit in Abbildung 5.1 dargestellt.

Der Probenraum der Tieftemperatur-IR-Küvette war mit einem Pumpstand der Firma Balzers, bestehend aus Vorpumpe und Turbo-Molekularpumpe, verbunden. Somit ließen sich Adsorptionsprozesse und Desorptionsprozesse im Hochvakuum durchführen. Es wurde ein Vakuum besser als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht. Der gesamte probenseitige Vakuumaufbau war in CF-Technik ausgeführt und bis zur Küvette ausheizbar.

CO, O₂ und alle verwendeten Gase für das Dampfdruckthermometer (CH₄, N₂, C₂H₂) wurden in Druckdosen von der Firma Messer Griesheim bezogen. Sie besaßen eine Reinheit von 99,999%. Der Wasserstoff stammte von der Firma Linde AG, München. Er wurde über eine sehr lange Kupferleitung dem Meßsystem zugeführt. Um Verunreinigungen

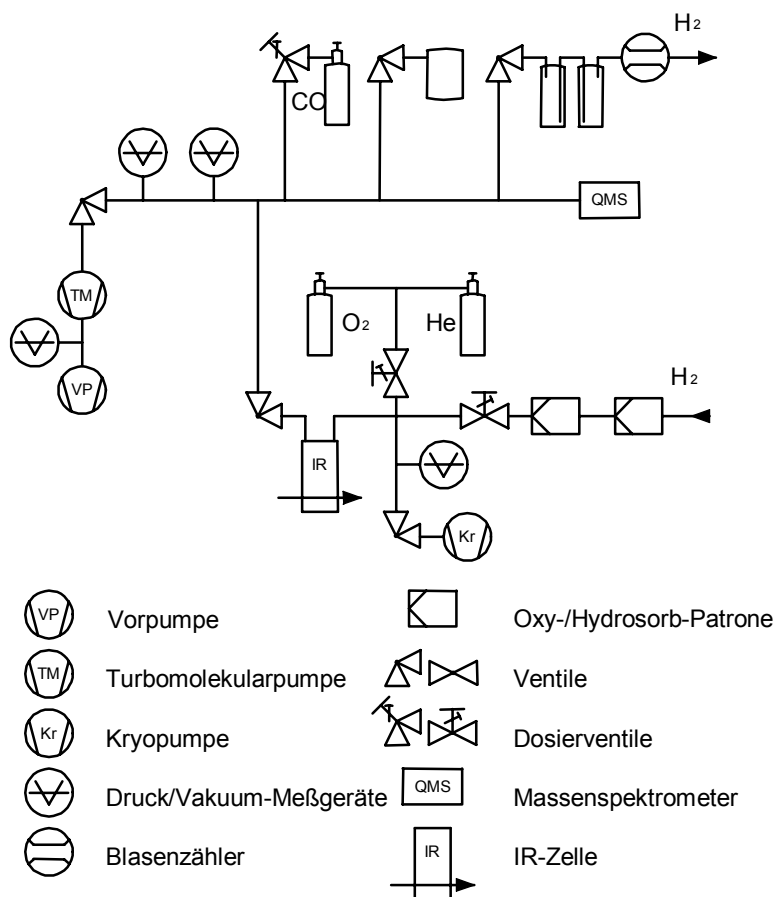
auszuschließen, wurde dem Dosierventil eine Oxysorb- und Hydrosorb-Reinigungspatrone der Firma Messer Griesheim vorgeschaltet. Die Gas-Vorratsbehälter wurden über Swagelok-Bauteile mit der Hochvakuum-Apparatur verbunden.

Zur Druckerfassung im Bereich 0,001 – 10 mbar diente ein kapazitiv arbeitendes Membrandruck-Meßgerät von MKS Baratron, Modell 220. Die Druckmessung beim Evakuieren der Apparatur und der Küvette wurde mittels Ionisations-Vakuummeter IMR 122 (10^{-10} mbar) durchgeführt.

Mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (10^{-10} mbar) ließen sich die Partialdrücke vorhandener Gase im Hochvakuumssystem beobachten und gegebenenfalls die Ursache eines schlechten Vakuums finden. Weiterhin konnten die Dehydratisierung sowie die Deamminierung der Proben verfolgt werden.

Das Volumen der Apparatur, bestehend aus dem Probenraum der Küvette, dem Innenraum der geschlossenen Ventile, dem Eigenvolumen der Druckmeßgeräte und dem Volumen der Edelstahl-Verbindungen der Bauteile, betrug 4,841 l.

Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Gasdosier- und Hochvakuumsystems

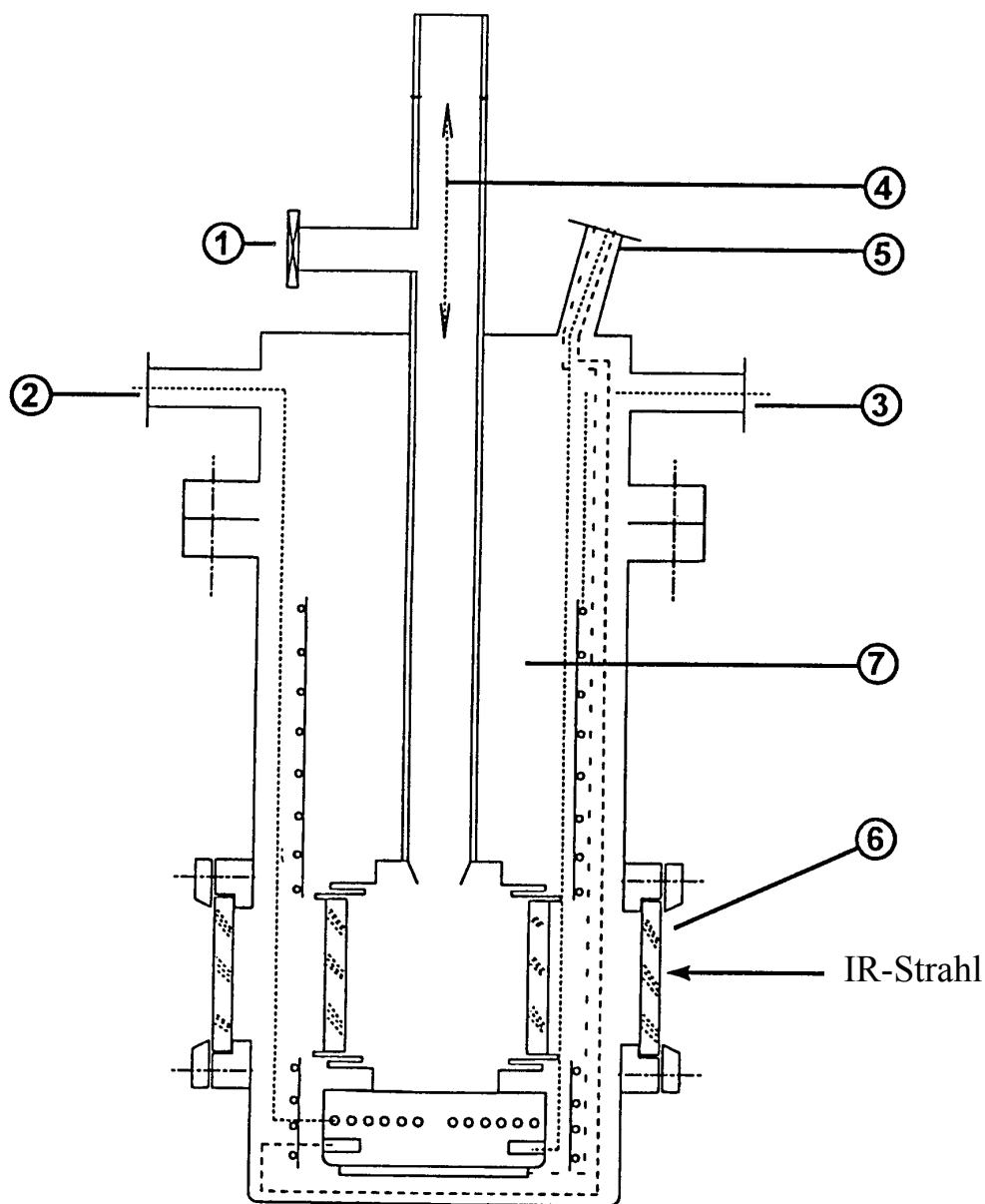


5.2.1.2 Tieftemperatur-Infrarot-Küvette

Die Tieftemperatur-IR-Küvette wurde im Tieftemperaturlabor des Fritz-Haber-Institutes entworfen, zusammengebaut und soweit getestet, daß Isoliermantel und Probenraum evakuiert und mehrere Abkühlversuche mit flüssigem Helium durchgeführt werden konnten.

Die Abbildung 5.2 zeigt die Tieftemperatur-IR-Küvette.

Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau der Tieftemperatur-Infrarot-Küvette



- 1 Turbo-Molekular-Pumpe, Gaszufuhr
- 2 Kühlmittleingang
- 3 Kühlmittelausgang
- 4 Probenhalter
- 5 Dampfdruck- und Kohlewiderstandsthermometer, Thermistor, Heizung
- 6 CaF_2 -Fenster (4 Stück)
- 7 Isoliervakuum

Die Tieftemperatur-IR-Küvette war aus Edelstahl gefertigt. Als Küvettenfenstermaterial diente CaF_2 . Der Preßling wurde von einem speziellen Probenhalter getragen, an dessen oberen Ende ein Eisenkern eingeschmolzen war. Ein beweglicher NdFeB-Ringmagnet an der Außenseite des zylindrischen Küvettenaufsatzes sorgte für die Fixierung der Probe. Für die Behandlung der Probe bei Temperaturen bis 873 K stand ein Quarzofen im unteren Bereich des Küvettenaufsatzes zur Verfügung, wobei die Wärmestrahlung als Wärmeübergangsform zur Probe überwog. Die Steuerung des Quarzofens erfolgte über eine Regeleinrichtung.

Das Kühlmittel wurde mit Hilfe einer Vorpumpe aus einem Vorratsbehälter über einen Kühlmittel-Heber durch die Kühlmittelkapillare gesaugt.

Eine Turbopumpe erzeugte das Isoliervakuum. Hin und wieder diente dieser Pumpstand zur Befüllung des Dampfdruckthermometers. Dieser Teil der Apparatur war in KF-Technik ausgeführt.

5.2.1.3 Temperaturmessung und -regelung

Die Temperatur in der IR-Küvette wurde auf drei Arten gemessen. Zum einen mit dem Dampfdruckthermometer, das mit einem für den interessierenden Temperaturbereich geeigneten Gas gefüllt wurde. Das Dampfdruckthermometer arbeitete sehr genau, hatte aber den Nachteil, daß es nur für den relativ schmalen Bereich der flüssigen Phase funktionierte. Das zweite Thermometer war ein Kohlewiderstandssensor. Dafür lag eine Eich-tabelle im Bereich von 4 bis 180 K vor, die den Verlauf des Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur zeigen sollte. Leider wurden stärkere Abweichungen zwischen den nach beiden Verfahren bestimmten Temperaturen bemerkt (ca. 6 – 8 K). Aus diesem Grund wurde zusätzlich

ein Thermistor eingebaut. Der gemessene Widerstand war ein Maß für die Temperatur. Dafür lag eine Eichkurve im Bereich von 77 bis 235 K vor.

Der Heliumheber war für zwei Arten der Kühlung ausgelegt. Einmal kann er das flüssige Kühlmittel normal vom Boden der Vorratskanne abziehen. Zum anderen kann ein unten angeschlossenes Kupferrohr darüber angeschraubt werden, das am oberen Ende Öffnungen besitzt, durch die das kalte Gas über der Flüssigkeit absaugt wird. Die letzte Variante ist für Temperaturen oberhalb der Helium- bzw. Stickstofftemperatur (4 bzw. 77 K) gedacht. Sehr tiefe Temperaturen (1,8 K für He als Kühlmittel, 66 K für N₂ als Kühlmittel) können nur mit der ersten Methode unter starkem Abpumpen realisiert werden.

Werden die Abkühlversuche mit flüssigem Stickstoff durchgeführt, kann eine Temperatur-Konstanz von ± 1 K erreicht werden. Wird als Kühlmittel Helium verwendet, so beträgt, abhängig vom Temperaturbereich die Abweichung ca. ± 2 K. Um Temperaturen oberhalb von ca. 150 K konstant zu halten, muß eine unterhalb des Probenraumes befindliche Gegenheizung zugeschaltet werden.

5.2.2 Abhängigkeit der Probentemperatur vom Spülgasdruck

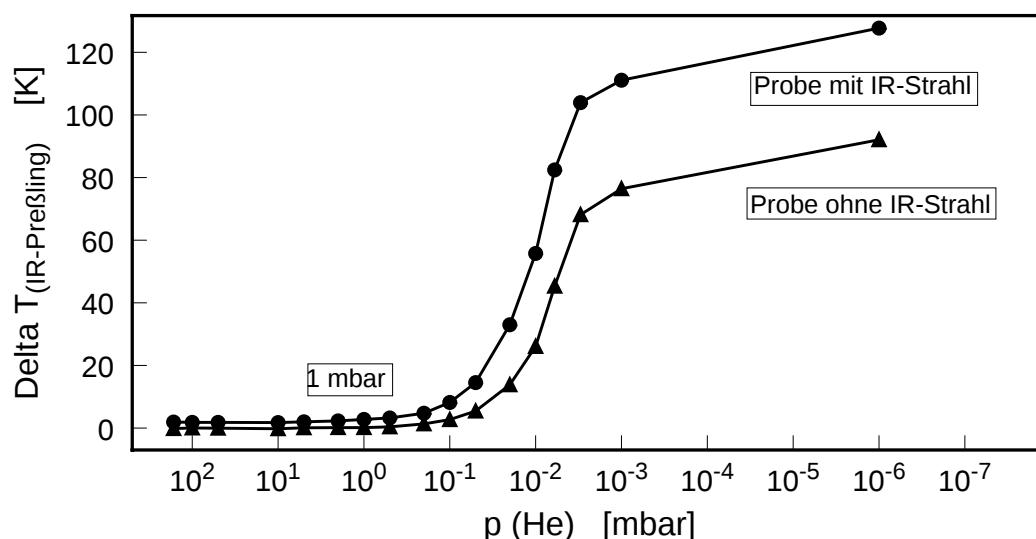
Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der CO-Adsorption an mit Ruthenium ausgetauschten NaY-Zeolithen bei tiefen Temperaturen erfolgte die Dosierung des Sondenmoleküls nach der Abkühlung der Probe. Um den Kälteübertrag von der Kühlmittel-Kapillare zur Probe realisieren zu können, war es notwendig, den Probenraum mit einem Spülgas, in diesem Fall Helium (hohe Leitfähigkeit, inert), zu füllen. Es wurde nun vermutet, daß die Probentemperatur bei sehr kleinen Spülgasdrücken aufgrund einer unzureichenden Kälteübertragung und Ableitung der IR-Wärme von der

Probe stark ansteigen wird. Dies erforderte die experimentelle Bestimmung der Probentemperatur in Abhängigkeit vom Spülgasdruck sowie die Untersuchung des Einflusses der IR-Strahlung auf die Temperatur der Probe.

Der verwendete Mordenit ließ sich sehr gut pressen. Der Preßling war im Gegensatz zu anderen Zeolith-Materialien relativ stabil. Auf das ca. 0,1 mm dicke Plättchen wurde ein Alumel/Chromel-Thermoelement aufgeklebt. Der Probenhalter mit Probe wurde in die Tieftemperatur-IR-Küvette so eingebaut, daß die IR-Strahlung erst nach Durchgang durch die Probe das Thermoelement erreichte. Damit sollten zusätzliche Temperatureffekte verhindert werden. Die Enden des Thermoelementes wurden durch einen speziellen CF-Flansch aus der Zelle herausgeführt und in Reihe mit einem zweiten, dem Referenz-Thermoelement (Alumel/Chromel-Thermoelement in flüssigem Stickstoff), an ein Spannungsmeßgerät angeschlossen (Chromel an Meßgerät). Grundvoraussetzung für eine exakte Spannungsdifferenzmessung war ein stabiler Ausgangszustand, d.h. der Kühlmittelstrom und damit die Temperatur am Dampfdruckthermometer von 77 K mußten konstant bleiben, der Probenraum mußte zudem mit ausreichend Spülgas (165 mbar) gefüllt sein. Die beiden Thermoelemente waren entgegengesetzt gepolt, so daß zu Beginn der Messung eine Spannungsdifferenz von Null abgelesen werden konnte. Für die Umrechnung der Spannungsdifferenzen in Temperaturdifferenzen lag eine Eich-tabelle (Bezugstemperatur 0°C) vor, die jedoch für die Bezugstemperatur 77K neu berechnet werden mußte.

Die Abbildung 5.3 zeigt die drastische Erhöhung der Proben­temperatur, wenn der Spülgasdruck ca. 1 mbar Helium unterschreitet. Die IR-Strahlung bewirkte eine erhebliche zusätzliche Erwärmung des Preßlings. Im Hochvakuum unter Infrarotstrahlung betrug die Temperaturerhöhung 127,7 K.

Abbildung 5.3: Verhalten der Proben­temperatur bei Veränderung des Spülgasdruckes He, wobei die Bezugstemperatur 77 K beträgt.



Mit diesem Experiment bestätigte sich die Vermutung, daß es für den Spülgasdruck einen unteren Grenzwert gibt, bei dem der Kältetransfer zur Probe und der Abtransport der IR-Wärme von der Probe gerade noch vollständig verlaufen.

Alle Experimente des Versuchsprogramms der CO-Adsorption bei tiefen Temperaturen wurden mit einem Helium-Druck von genau 5 mbar durchgeführt.

5.2.3 Methodik zur IR-spektroskopischen Untersuchung der RuNaHY-Zeolithe

Die Untersuchungen wurden an unterschiedlich reduzierten RuNaHY-Zeolithen der Proben 1 – 4 durchgeführt. Es wurden ca. 0,1 mm dicke Plättchen mit einer Masse von 4 bis 6 mg/cm² verwendet, die aus dem Zeolithpulver ohne Zusätze mit 9,7 bar/cm² gepreßt worden waren. In der mit CaF₂-Fenstern ausgerüsteten, evakuierbaren und beheizbaren Tieftemperatur-IR-Küvette wurden die Reduktion und Oxidation der Proben vorgenommen sowie die Adsorptions- und Desorptionsprozesse durchgeführt.

Die Preßlinge wurden im oberen Bereich der Tieftemperatur-IR-Küvette bei unterschiedlichen Reduktions- und Oxidationsbedingungen thermisch behandelt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K pro Minute. Nachdem die Probe bis auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in den Strahlengang der Tieftemperatur-IR-Küvette abgesenkt. Anschließend wurde die Probe unter Verwendung von 200 mbar Helium als Spülgas mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Für den Adsorptionsprozeß wurde als Sondenmolekül Kohlenmonoxid verwendet. Der Helium-Druck wurde für die Adsorption auf 5 mbar reduziert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte bei Temperaturen zwischen 75 K und 298 K. Das Sondengas CO wurde ausgehend von 0,001 mbar bis zur maximalen Bedeckung der Ruthenium-Partikeloberfläche mit einer Schrittweite von 0,001 mbar erhöht. Somit konnten die Adsorptions-Isothermen der unterschiedlich behandelten RuNaHY-Proben aufgenommen werden. Anschließend wurde der Probenraum 4 mal mit 200 mbar Helium gespült und ein weiteres IR-Spektrum registriert. Danach wurde die Kühlmittel-Pumpe abgestellt und

das Verhalten der CO-Absorptionsbanden in der Aufwärmphase bis maximal 298 K in situ beobachtet.

Die Tieftemperatur-IR-Küvette ermöglicht auch die Desorption des Adsorpts bei Temperaturen oberhalb von 298 K bis maximal 823 K im Hochvakuum. Allerdings stehen dann zur Auswertung ex situ IR-Spektren zur Verfügung.

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde das IR-Spektrometer 580B von Perkin Elmer verwendet. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Standard-Modus 4. Für die geglätteten IR-Spektren kann ein Glättungsfaktor von 5 oder 10 angegeben werden. Die Anpassung der IR-Spektren nach Lorentz wurde mit Hilfe eines Auswerteprogrammes von Michael Wesemann des Fritz-Haber-Institutes durchgeführt. Wesentlich für die Qualität der Spektren war ein guter und stationärer Spülzustand des Gerätes, da im Zweistrahilverfahren gearbeitet und ein bestimmtes Spektrum als Quotient T (Transmission) des aktuellen Spektrums I gegen ein Referenzspektrum I_0 , das zu Beginn des Versuches aufgenommen worden war, berechnet wurde.

$$T = I/I_0 \quad (5-1)$$

Die Absorption A ergab sich aus der Formel:

$$A = -\ln T \quad (5-2)$$

5.3 Voruntersuchungen

Die umfangreichen IR-spektroskopischen Voruntersuchungen dienten dazu, die Grundzüge des noch unbekannten Feldes - Verwendung von CO als Sondenmolekül zur Aufklärung der Struktur heterogener Ruthenium-Partikel in einem nicht inerten zeolithischen Trägermaterial - kennen zu lernen. Auf der Grundlage der erhaltenen neuen Erkenntnisse wurden die CO-Adsorptionsbedingungen so gestaltet, daß die CO-Adsorption an den Ruthenium-Spezies sowie das linear gebundenen CO-Molekül an den selben selektiv beeinflußt werden konnten. Dazu wurde zuerst die CO-Adsorption an dem verwendeten NaY-Zeolith und an verwandten Systemen studiert. Zweitens wurde die Reaktion des CO mit den $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen im NaY-Zeolithen untersucht. Drittens wurden zahlreiche Experimente zum Einfluß der CO-Adsorptionstemperatur auf das IR-Spektrum durchgeführt. Viertens und letztens wurden die Kinetik und die Thermodynamik der CO-Adsorption an RuNaHY-Zeolithen betrachtet, um Kenntnisse über die Adsorptionszeit und den CO-Partialdruck zu erhalten.

5.3.1 CO-Adsorption an NaY-, KY- und HY-Zeolith

Das eingesetzte Zeolithmaterial, ein NaY-Zeolith mit der Bezeichnung KM-390, wurde von der Firma DEGUSSA zur Verfügung gestellt. Ein anderer NaY-Zeolith, Linde/Union Carbide, wurde von der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Karge übernommen. Dieser Zeolith diene als Ausgangsmaterial für die Probe 4.

Die Zeolith-Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung in den Austauschreaktionen eingesetzt, um die Probenpräparation weitestgehend

an die industriellen Standards anzupassen [1]. Es hat sich gezeigt, daß ein Problem der Austauschreaktionen die Herkunft des Zeolith-Materials ist, welches je nach dem Syntheseverfahren für den Y-Zeolithen oder der Lagerung in unterschiedlicher Weise verunreinigt sein kann. Eine mögliche Quelle für Verunreinigungen war die Laborluft, durch die CO, CO₂, organische Verunreinigungen u. a. vom Zeolithen aufgenommen wurden. Daher war es zuerst notwendig, zu untersuchen, welche Absorptionen der eingesetzte Zeolith in Gegenwart von CO im IR-Spektrum bei 110 K (siehe Abschnitt 5.3.3) aufweist. Zur Identifizierung der beobachteten Absorptionsbanden wurde die CO-Adsorption unter gleichen Adsorptionsbedingungen auch an Referenzsubstanzen, wie KY und HY, durchgeführt. Der KY-Zeolith wurde über einen Alkalimetall-Austausch mit wässriger Kaliumchlorid-Lösung und NaY-Zeolith (Linde/Union Carbide) dargestellt. Der HY-Zeolith wurde über eine Ionenaustausch-Reaktion von NaY (DEGUSSA) mit wässrigen Lösungen von Ammoniumchlorid hergestellt. Der NH₄⁺Y-Zeolith (99,5%) wurde in der Tieftemperatur-IR-Zelle bei 823 K im Hochvakuum deamminiert, wonach ein HY-Zeolith vorlag.

Alle IR-spektroskopischen Experimente wurden - analog zum RuNaHY-Zeolithen - an dehydratisierten Zeolith-Proben durchgeführt, um zusätzliche Reaktionen, die durch das zeolithische Wasser verursacht werden können, zu vermeiden. Die Adsorptionstemperatur betrug 110 K (Kapitel 5.3.3).

Die Ergebnisse aus der IR-spektroskopischen Untersuchung der genannten Zeolithe sind in der nachstehenden Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Zuordnung der Absorptionsbanden in den IR-Spektren ($T_{Ads.} = 110\text{ K}$).

RuNaH-Y [cm ⁻¹]	Na-Y [cm ⁻¹]	K-Y [cm ⁻¹]	H-Y [cm ⁻¹]	Zuordnungen
			2190	“extraframework Al ³⁺ “-CO saure Lewis-Zentren
2174 – 2170	2171	2164		Na ⁺ -CO ¹² , K ⁺ -CO ¹²
2166 – 2141	2150	2146	2154	SiOH ^{δ+} -CO
2125 – 2122	2123	2010		Na ⁺ -CO ¹³ , K ⁺ -CO ¹³
2100 – 1990				Wechselwirkung des CO mit den Ru-Spezies
1890 – 1840				Ru ₂ -CO

Die Zunahme der Intensität der Bande 2190 cm⁻¹ korrelierte mit der Abnahme der Banden der Brønsted-OH-Gruppen bei 3655 und 3550 cm⁻¹. Nach dem Modell von Uytterhoeven et al. [2] soll aus je zwei Brønsted-OH-Gruppen bei höheren Temperaturen auf Grund einer Dehydroxylierung ein Lewis-Säurezentrum (dreifach koordiniertes Aluminium-Atom) entstehen. Deshalb wurde diese Bande der CO-Adsorption an den sauren Lewis-Zentren zugeordnet. Der Bereich von 2174 – 2170 cm⁻¹ spiegelte die CO-Adsorption an den Natrium-Kationen wider [3, 4]. Die Komponente bei 2123 cm⁻¹ konnte als Satellitenbande der Form Na⁺-CO¹³ interpretiert werden. Die gemessene Isotopenverschiebung von ca. -48 cm⁻¹ entspricht dem theoretische Wert von -49 cm⁻¹ [4]. Die Absorption im Bereich von 2166 bis 2141 cm⁻¹ wurde dem physisorbierten CO der Form SiOH^{δ+}-CO zugeschrieben [5]. Interessanter für alle folgenden Untersuchungen ist der Bereich zwischen 2100 und 1990 cm⁻¹. Hier liegen die (C-O)-Valenzschwingungen der Ruthenium-CO-Spezies. Die Anwesenheit von

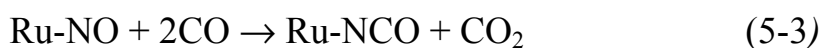
verbrückt gebundenem CO an Ruthenium wird durch die Bande im Bereich $1890 - 1840 \text{ cm}^{-1}$ angekündigt.

5.3.2 Reaktion von CO mit den $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen

Die Reaktion des CO mit den $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen im NaY-Zeolithen wurde an der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Probe 1 in der Tieftemperatur-IR-Küvette untersucht. Es wurden $0,14 \text{ mbar}$ CO bei 75 K bis zur Gleichgewichtseinstellung adsorbiert. Anschließend wurde die Tieftemperatur-IR-Küvette entgast und die Veränderung der CO-Valenzschwingungsbande mit steigender Proben­temperatur IR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 5.4). Bei 110 K zeigte das IR-Spektrum bei ~ 2163 und 2149 cm^{-1} zwei sich überlagernde Absorptionsbanden, die der Spezies $\text{Na}^+\text{-CO}$ und dem physisorbierten CO an den Silanolgruppen entsprachen. Zusätzlich erschien eine Bande bei $\sim 1874 \text{ cm}^{-1}$, die dem Nitrosyl-Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$ zugeordnet wurde [6] und zum Grundspektrum der Probe 1 gehörte. Bei Raumtemperatur entwickelten sich eine intensive Bande mit einem Maximum bei $\sim 1954 \text{ cm}^{-1}$ und zwei Schultern bei 1996 und 1937 cm^{-1} sowie eine schwache Bande bei 2095 cm^{-1} . Die niederfrequenten Absorptionen resultierten aus der Reaktion des CO mit den Ruthenium-Komplexen. Dabei entstanden über die stufenweise Substitution der NH_3 -Liganden durch CO Verbindungen, wie z. B. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{CO}]^{2+}$ bei 1918 cm^{-1} [7]. Die Bande bei 2095 cm^{-1} wurde anwesenden Rutheniumcarbonylen zugeschrieben (siehe folgendes Kapitel 5.3.3). Eine weitere Temperaturerhöhung bis 473 K führte zu einer Intensitätszunahme der Banden 1970 , 1996 , 2033 und 2095 cm^{-1} . Die Absorption bei kleinerer Wellenzahl von 1954 cm^{-1} und ihre niederfrequente Schulter bei 1937 cm^{-1} wurden nur noch durch die Asymmetrie der niederfrequenten Seite der Hauptbande angezeigt. Bei 573

K enthielt das Spektrum Banden der Wellenzahl 2004, 2025, 2045 und 2100 cm^{-1} . Aus dem Verhalten dieser höherfrequenten Banden im Bereich $2100 - 2000\text{ cm}^{-1}$ und den Ergebnissen aus der Literatur [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] wurde die Bildung von Ru^{2+} -Tricarbonyl bei Raumtemperatur und nach der Erwärmung die Entstehung von Ru^+ -Dicarbonyl favorisiert. Darin zeigte sich die Reduktion der dreiwertigen Ruthenium-Komplexe zu zweiwertigen und einwertigen Verbindungen. Nachdem die Probe auf 623 K unter CO-Atmosphäre erhitzt wurde, erschien im IR-Spektrum nur noch eine Absorptionsbande bei 2032 cm^{-1} . Diese Bande wurde in Anlehnung an die Ergebnisse aus den CO-TPD-MS-Experimenten (Kapitel 4.3.1) und der Literatur [8, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 19] auf die Anwesenheit von metallischem Ruthenium zurückgeführt. Die dargestellten IR-Spektren zeigten zusätzlich Banden der Deformationsschwingungen von NH_4^+ und H_2O sowie die Rotationsschwingungen des freien CO_2 . Die Anwesenheit von NH_4^+ ist eng mit der Hydrolyse des Ruthenium(III)-hexamminchlorids verbunden. Die Anwesenheit von CO_2 zeigte die katalytische Wirkung der gebildeten Ruthenium-Spezies an. Dabei katalysierten bei 298 K vorrangig die gebildeten Ruthenium/CO-Komplexe, bis ca. 573 K die Rutheniumcarbonyle und um 623 K das metallische Ruthenium die „Kohlenoxid-Konvertierung“ unter Bildung von CO_2 . Diese Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit denen, die mit Hilfe der CO-TPD-MS-Experimente erhalten wurden.

Die Absorption bei 2244 cm^{-1} verschob sich mit steigender Temperatur zu 2221 cm^{-1} und verschwand oberhalb von 573 K. Diese Bande spiegelte die Reaktion von CO mit den anwesenden Ruthenium-Nitrosyl-Komplexen wider. Dabei wurden Spezies der Form Ru-NCO (2260 cm^{-1}) [20] und Ru-NCO^- (2220 cm^{-1}) [21] gebildet.

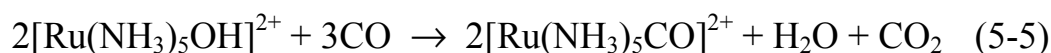


Es zeigte sich, daß die Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe unter CO zwei verschiedene Reduktionsformen beinhaltet. Dabei ist - infolge der Anwesenheit von Wasser - der eigentlichen Reduktion durch CO eine Autoreduktion der Ruthenium(III)-hexammin-Komplexe vorgeschaltet. Diese zwei Prozesse verlaufen nach den folgenden Reaktionsgleichungen [7]:

Autoreduktion:

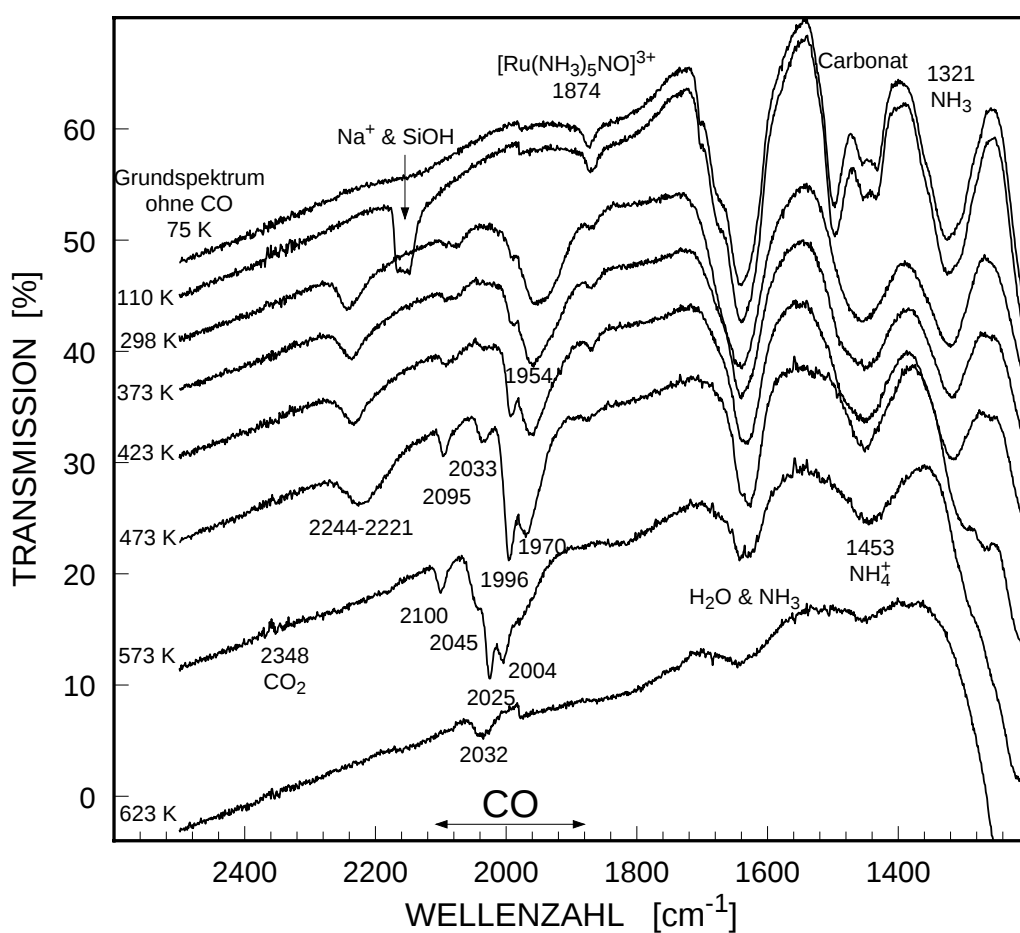


CO-Reduktion:



Zusammenfassend kann formuliert werden, daß die Reduktion der Ruthenium-Komplexe unter CO und H_2O in vier Stufen abläuft: Die erste Stufe beinhaltet die Hydrolyse der Ruthenium-Komplexe unter Bildung von NH_4^+ . In der zweiten Stufe erfolgt die Bildung zweiwertiger Komplexe, die neben Ammoniak auch CO enthalten. In der dritten Phase läßt sich eine recht beständige einwertige Zwischenstufe dem Ru^+ -Dicarbonyl feststellen. Diese wird dann bei Temperaturen um 623 K zum Metall (Ru°) reduziert.

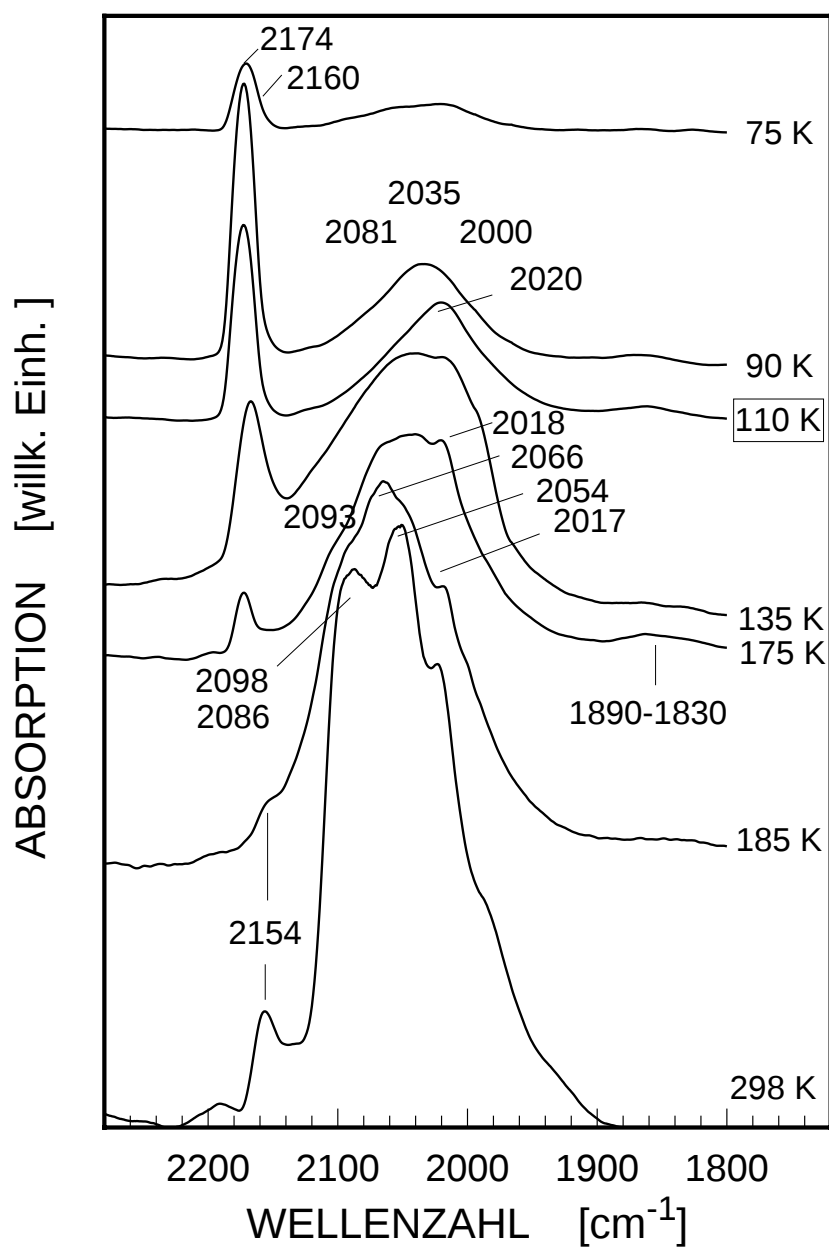
Abbildung 5.4: IR-Spektren der Wechselwirkung von CO mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in NaHY-Zeolith: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolith 1 evakuiert bei 298 K, anschließend CO-Adsorption bei 75 K und dann Erwärmung im Hochvakuum auf: 110, 298, 373, 423, 473, 573, 623 K.



5.3.3 Einfluß der Adsorptions-Temperatur auf das IR-Spektrum

Diese Untersuchung sollte an RuNaHY-Proben durchgeführt werden, die alle möglichen Ruthenium-Spezies enthielten, um so ein breites Spektrum an unterschiedlichen Ru/CO-Verbindungen in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur erfassen zu können. Dafür wurden autoreduzierte $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{NaY}$ -Preßlinge der Probe 1 verwendet. Die Autoreduktion erfolgte bei einer Temperatur von 723 K 12 Stunden in einem Vakuum besser als $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Unter diesen Bedingungen enthielten die RuNaHY-Proben sehr kleiner Ru-Partikel (<1 nm) bis hin zu atomar verteiltem Ruthenium und Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1 und 2 nm. Zusätzlich konnte die Anwesenheit restlicher Ru-Komplexe erwartet werden. Der CO-Druck betrug jeweils 0,13 mbar. Die Abbildung 5.5 zeigt die IR-Spektren der CO-Adsorption an autoreduzierten RuNaHY-Proben 1 im Bereich der CO-Streckschwingungsfrequenz. Aufgetragen wurden die Spektren am Adsorptionsgleichgewicht bei 298, 185, 175, 135, 110, 90 und 75 K.

Abbildung 5.5: IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY-Proben 1 nach der Deamminierung bei 723 K im Hochvakuum bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen.



Das IR-Spektrum bei 298 K zeigte eine breite CO-Bande, die mindestens fünf sich überlagernde CO-Streckschwingungsbanden beinhaltet. Die zwei Banden der Positionen 2154 cm^{-1} und 2086 cm^{-1} und die schwach ausgeprägte Schulter bei $\sim 2098\text{ cm}^{-1}$ wurden dem Ru-Tricarbonyl der Form $\text{Ru}(\text{CO})_3$ zugeordnet. Das simultane Verhalten dieser Banden mit abnehmender Temperatur zeigte, daß sie der selben Oberflächenspezies angehörten. Die Banden der Wellenzahlen 2093 cm^{-1} und $2064\text{--}2054\text{ cm}^{-1}$ entsprachen dem Ru-Dicarbonyl der Form $\text{Ru}(\text{CO})_2$. Mießner [12] gibt für das $\text{Ru}(\text{CO})_3$ und das $\text{Ru}(\text{CO})_2$ bei 423 K die Bandenlagen 2152 , 2091 und 2086 cm^{-1} und 2092 und 2054 cm^{-1} an. Die Auftrennung der Bande in die Anteile 2091 und 2086 cm^{-1} schreibt Mießner einer leichten Störung der C_{3v} -Struktur zu. Der Wellenzahlbereich zwischen 1950 und 1800 cm^{-1} wies auf die Bildung von verbrückt gebundenen CO-Molekülen der Form Ru_2CO hin [15, 18, 22, 23]. Die Absorptionsbande der linearen CO-Adsorption an metallischem Ruthenium konnte bei 298 K und einem CO-Druck von 5-10 Torr sicher bei einer Wellenzahl um 2045 cm^{-1} erwartet werden [8, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 19]. Dabei muß jedoch mit Verschiebungen der Bande gerechnet werden, die in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur, dem CO-Druck, der Position des Rutheniums im Zeolithgitter und der Stärke der Metall-Träger-Wechselwirkung auftreten. Die Abbildung 5.5 zeigt deutlich, welchen Einfluß die Adsorptions-Temperatur auf das IR-Spektrum hat. Die Intensität der Banden des $\text{Ru}(\text{CO})_3$ nimmt mit zunehmender Abkühlung der Probe ab. Die intensivsten Absorptionsbanden bei 185 K und 175 K zeigen ein Maximum bei $\sim 2066\text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei 2093 cm^{-1} ($\text{Ru}(\text{CO})_2$). Bei einer Temperatur von 135 K nehmen die Adsorptionsbanden des $\text{Ru}(\text{CO})_2$ gegenüber der Bande bei 2018 cm^{-1} des linear gebundenen CO-Moleküls ab. Bei einer Adsorptions-Temperatur von 110 K dominiert die Bande der

Wellenzahl 2020 cm^{-1} mit einer Schulter bei $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$ und einer weiteren bei $\sim 1995\text{ cm}^{-1}$. Nach Zecchina [17] wurde die asymmetrische höherfrequente Seite der Bande durch nicht reduziertes Ruthenium (Ru^{x+}) hervorgerufen. Die beobachtete Verschiebung der Wellenzahl 2017 cm^{-1} zu 2035 cm^{-1} wurde durch die Absenkung der Adsorptionstemperatur verursacht. Somit bestätigte sich die Beobachtung von Yates [24], wonach die Wellenzahl mit abnehmender Temperatur eine Verschiebung zu kleineren Werten erfährt. Yates gibt für die Verschiebung der Bandenlage eine lineare Funktion mit dem Anstieg $1.4 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ an.

Die schmale Bande des $\text{Na}^+ \text{-CO}^{12}$ der Wellenzahl 2174 cm^{-1} wurde ab 175 K und darunter beobachtet.

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann als für die vorgegebenen Zwecke am besten geeignete Adsorptionstemperatur 110 K angegeben werden. Bei dieser Temperatur veränderte sich das Intensitätsverhältnis der sich überlagernden Banden zu Gunsten der Bande 2020 cm^{-1} , die der Spezies Ru-CO entspricht. Zur Bestätigung dieser Wahl der Adsorptionstemperatur wurden 0,13 mbar CO bei 75 K bis zur Gleichgewichtseinstellung adsorbiert. Anschließend wurde die Tieftemperatur-IR-Küvette entgast und die Veränderung der Bande im Bereich von 1990 bis 2085 cm^{-1} in der Aufwärmphase IR-spektroskopisch verfolgt. Eine breite asymmetrische Bande mit einem Maximum bei $\sim 2026\text{ cm}^{-1}$ konnte für die Adsorptionstemperaturen im Bereich von 110 - 130 K beobachtet werden. Höhere Temperaturen führten zur Reaktion des CO mit dem Ruthenium.

Ähnliche Ergebnisse wurden für die temperaturabhängige CO-Adsorption an anderen Metall-Trägersystemen gefunden. Anderson und Solymosi [25] untersuchten die CO-Adsorption an Pt/SiO_2 und Rh/SiO_2 im Temperaturbereich von 93 bis 300 K. Die Spezies Pt-CO zeigte bei einer

Temperatur von 110 K eine schmale und intensive Bande bei der Wellenzahl 2083 cm^{-1} . Die Bande der Spezies Rh-CO (2063 cm^{-1}) dominierte bei 213K gegenüber den Intensitäten des Doublets bei 2095 und 2038 cm^{-1} des Rh-Dicarbonyls. Molnár et al. [26] beobachteten für die CO-Adsorption an Irindium auf Al_2O_3 drei Absorptionsbanden, wobei die Banden im Bereich von 2090 bis 2107 cm^{-1} und 2010 bis 2037 cm^{-1} dem $\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ und die Bande im Bereich von 2050 bis 2080 cm^{-1} dem $\text{Ir}^{\circ}\text{-CO}$ zugeordnet wurden. Die relativen Intensitäten der Banden veränderten sich mit der Adsorptionstemperatur des CO. Im Temperaturbereich von 93 bis $<200\text{ K}$ erschien nur die Bande des linear gebundenen CO an Ir° . Höhere Temperaturen bis maximal 300 K führten zur oxidativen Fragmentation der Ir-Partikel zu Ir^+ -Spezies. Dieser Prozeß wurde durch die Intensitätszunahme der Banden des Irindiumdicarbonyls und durch die Intensitätsabnahme der Bande der isolierten OH-Gruppen des Trägers angezeigt. Die Bildung des Oberflächen-Irindiumdicarbonyls wird durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Auch Basu et al. [27] hatten mit Hilfe der IR-Spektroskopie den Beweis erbracht, daß die Oberflächen-OH-Gruppen von Al_2O_3 - und SiO_2 -Trägern direkt an der Bildung von Metaldicarbonylen ($\text{Rh}^+(\text{CO})_2$) beteiligt sind. Ein anderer Weg für die Bildung von Ir^+ aus Ir° wäre die dissoziative Adsorption von CO und die anschließende Oxidation von Ir° durch adsorbierten Sauerstoff. Die Dissoziation von CO an Metallen auf Trägermaterialien wurde jedoch nur bei Temperaturen oberhalb von 473 K beobachtet [7, 28]. Molnár et al. [26] wiesen zusätzlich die reduktive

Agglomeration des Ir^+ und die Wiederherstellung der Ir° -Partikel nach, wenn das CO bei Temperaturen oberhalb von 423 K wirkt.

Im Gegensatz dazu gibt es Arbeiten, die zeigen, daß auch bei Temperaturen unterhalb von 200 K die Bildung von Metallcarbonylen dominiert [29, 30, 31]. Knözinger beschrieb in [31] mit Hilfe der TPR, TEM und IR-Spektroskopie (CO-Adsorption bei 80 bis 470 K) den Zustand und die Dispersion von Rhodium an aciden, amphoteren und basischen Oxiden (SiO_2 , $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, und MgO). Dabei wurde in Anwesenheit von CO bei 80 bis 300 K die Zerstörung sehr kleiner Partikel unter Bildung von $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ nachgewiesen. Das Ausmaß der Partikelzerstörung war abhängig vom verwendeten Träger. Dies belegte die Annahme von der Beteiligung der Oberflächen-OH-Gruppen des Trägers am Oxidationsprozeß. Bei Temperaturen oberhalb von 300 K wirkte das CO als Reduktionsmittel und verursachte ein Partikelwachstum, was durch die Absorptionsbanden des linear und verbrückt gebundenen CO angezeigt wurde.

Es zeigte sich, daß die Wirkung des CO auf Metall-Trägersystemen bei Temperaturen unter 300 K verschieden ist. Als Ursachen können der Einfluß der Metalleigenheiten, Natur des Trägers, Metallbeladung und Reduktionsbedingungen sowie der Einfluß des CO-Druckes und der Adsorptionszeit genannt werden.

5.3.4 CO-Druck und Adsorptionszeit

Es wurde vermutet, daß der CO-Adsorptionsprozeß sehr komplex verläuft, wobei sich überlagernde Redoxgleichgewichte sowie Veränderungen der Struktur des Rutheniums auftreten können.

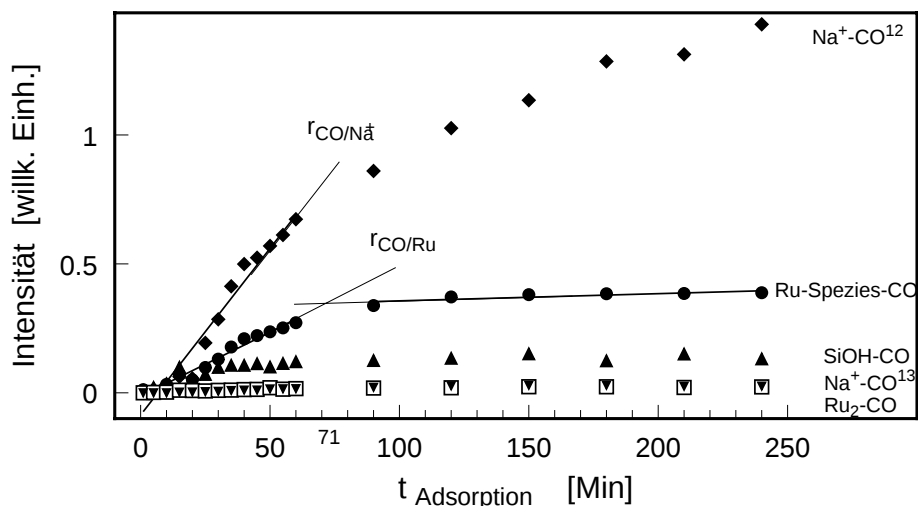
Um Aussagen zum CO-Druck und zur Adsorptionszeit machen zu können, wurden Annahmen getroffen, die den Verlauf des Adsorptionsprozesses

stark vereinfachten. Eine wesentliche Hypothese war, daß eine molekulare Adsorption des CO vorliegt, wobei an jedem Adsorptionsplatz nur ein CO-Molekül adsorbiert ist. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde später im Kapitel 5.4.1 bestätigt. Die Menge an adsorbiertem CO ist dabei nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch eine Funktion der Konzentration bzw. des Partialdruckes. Sie wird um so größer, je niedriger die Temperatur und je höher die Konzentration des Stoffes in der angrenzenden Phase sind. Für quantitative IR-spektroskopische Untersuchungen ist es daher notwendig, die Temperatur- und Druckverhältnisse konstant zu halten. Mit wachsender Beladung der Oberfläche strebt die adsorbierte Menge einem Grenzwert zu, der Sättigungsmenge genannt wird. Eine darüber hinaus weitere Erhöhung der Konzentration in der angrenzenden Phase führt zur Mehrlagenadsorption, wobei oberhalb der ersten chemisorbierten Schicht nur noch Physisorption wirksam wird. Diese zusätzlichen Lagen bewirken Strukturänderungen innerhalb der ersten chemisorbierten Schicht. Für Untersuchungen zur Bestimmung von Partikelgröße und Dispersion sowie zur Strukturaufklärung von Substanzen durch chemisorbierte Sondenmoleküle sollte demnach die Mehrlagenadsorption verhindert werden. Die Adsorptionszeit ist die Zeit vom Beginn der Gasaufnahme bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes. Dabei wächst die Intensität der identifizierten Banden im IR-Spektrum an. Verändert sich das Aussehen des Spektrums unter konstanten Adsorptionsbedingungen nach Ablauf einer bestimmten Zeit, der Adsorptionszeit, nicht mehr, so kann von einem Adsorptionsgleichgewicht gesprochen werden. Dieses ist vom jeweiligen System abhängig und muß demzufolge individuell bestimmt werden.

Der *zeitliche Verlauf* der CO-Adsorption an RuNaHY-Zeolith wird exemplarisch an einer bei 823 K autoreduzierten Probe 1 gezeigt. Die

reduzierte Probe wurde auf 110 K abgekühlt und danach mit 0,13 mbar CO beladen. Anschließend wurden IR-Spektren in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit kontinuierlich registriert. Dabei wurde die Entwicklung der Banden der CO-Adsorption an den Natrium-Kationen (2173 und 2123 cm^{-1}), den Silanolgruppen (2163 cm^{-1}), den Rutheniumspezies (2033 cm^{-1}) und der verbrückten CO-Adsorption an Ruthenium (1880 cm^{-1}) beobachtet. Die Abbildung 5.6 zeigt das Intensitätsverhalten aller identifizierten Banden als Funktion der Adsorptionszeit. Die Intensität der breiten Bande bei 2033 cm^{-1} wuchs mit fortschreitender Adsorptionszeit an, und nach ca. 71 Minuten veränderte sich ihr Aussehen nicht mehr. Fast gleichzeitig entwickelten sich die übrigen Banden, ausgenommen der Bande bei 1880 cm^{-1} . Diese zeigte sich erst nach ca. 15 Minuten. Die Intensität der Bande bei 2173 cm^{-1} ($\text{Na}^+\text{-CO}^{12}$) nahm stetig zu. Die Bande der SiOH-CO-Spezies erreichte nach ca. 25 Minuten einen konstanten Wert für die Intensität. Bei der Bewertung der gemessenen Adsorptionszeiten mußte berücksichtigt werden, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit für Gase normalerweise sehr viel schneller ist. Da sich jedoch die Adsorptionsplätze für die CO-Moleküle in den Superkäfigen des NaY-Zeolithen befanden, war infolge der Diffusion mehr Zeit erforderlich [32]. Zusätzlich wurde der Adsorptionsprozeß durch anwesendes Helium (Spülgas, Kapitel 5.2.2) verlangsamt.

Abbildung 5.6: CO-Adsorption an RuNaHY-Zeolith 1 als Funktion der Zeit. Die Reduktion erfolgte unter den Bedingungen der Autoreduktion bei 823 K.



Die Abbildung 5.6 zeigt zudem auch die unterschiedliche Kinetik der CO-Adsorption an den Rutheniumspezies im Vergleich zu der an den Natrium-Kationen. Unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung mit

$$dI/dt = k_{\text{Chemisorption}} \Theta_{\text{CO}} = r_{\text{Chemisorption}} \quad (5-7)$$

ergibt sich

$$r_{\text{CO/Na}^+} > r_{\text{CO/Ru}} \quad (5-8)$$

und

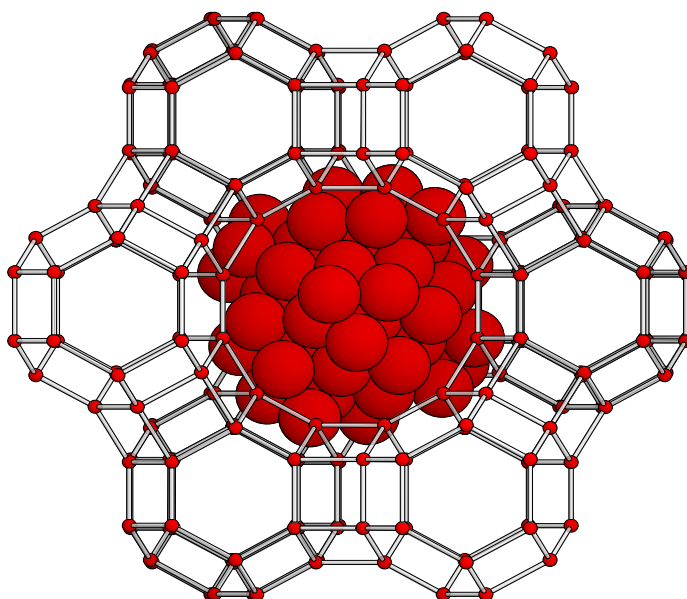
$$r_{\text{CO/Na}^+} / r_{\text{CO/Ru}} = 1,9 \cdot 10^{-4} / 8,3 \cdot 10^{-5} = 2,3, \quad (5-9)$$

wobei dI/dt die differenzielle Änderung der Intensität der Bande mit der Adsorptionszeit, $r_{\text{Chemisorption}}$ die Chemisorptionsgeschwindigkeit, $k_{\text{Chemisorption}}$ die Chemisorptionsgeschwindigkeitskonstante und Θ_{CO} die bedeckte Oberfläche sind. Unter diesen Adsorptionsbedingungen verläuft der Adsorptionsprozeß am Natrium 2,3 mal schneller als am Ruthenium.

Neben der Kinetik des CO-Adsorptionsprozesses sollte auch die Thermodynamik beurteilt werden. Dazu wurde der Einfluß des *CO-Partialdruckes* auf das Aussehen des IR-Spektrums untersucht, wenn der CO-Druck schrittweise bis zur Sättigung aller vorhandenen Rutheniumspezies erhöht wird. Die Abbildung 5.8 zeigt am Beispiel der H₂-reduzierten Probe 3.3 das Intensitätsverhalten der Banden (Ru-Spezies-CO und Na⁺-CO) in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck. Die dazugehörigen IR-Spektren sind in Abbildung 5.11 des Kapitels 5.4.1.1 zu finden. Der verwendete CO-Druckbereich wurde vor den Experimenten durch theoretische Überlegungen bestimmt. Dazu wird im Text nach dem folgenden Abschnitt zur Normalisierung der Intensitäten näheres ausgeführt. Die Intensitäten wurden mit Hilfe der berechneten Werte für die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Gramm Zeolith normalisiert. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß erstens die 50 %-ige Austauschreaktion nur in den Superkäfigen (1,3 nm) des NaY-Zeolithen stattgefunden hat, daß sich zweitens die Ru-Partikel (1 – 2 nm) in den selben befanden und daß drittens das CO-Molekül mit seinem minimalen kinetischen Durchmesser von 3,76 Å nur in die Superkäfige, nicht aber über die 6-Ring-Fenster mit 2,2 bis 2,6 Å in die Sodalithkäfige gelangen konnte. Für das Ruthenium wurde die Anzahl der Ruthenium-Oberflächenatome pro Gramm Zeolith ($N_{\text{Ru-O-A}}$) ermittelt, wobei sphärische und metallische Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 1,3 nm angenommen wurden. Die Abbildung 5.7 zeigt einen solchen Ru-Partikel, eingeschlossen in einen Superkäfig des NaY-Zeolithen. Diese Simulation wurde mit Hilfe des Simulationsprogrammes Cirius erstellt. Danach ist ein Ru-Partikel der Größe 1,3 nm aus 72 Atomen aufgebaut, wovon 60 Atome an der Oberfläche lokalisiert sind. Für das Natrium durften nur die Kationen berücksichtigt werden, die nach dem 50 %-igen Ionenaustausch in den

Superkäfigen verblieben waren. Im folgenden Text wird die Berechnung der Werte für $N_{\text{Ru-O-A}}$ und N_{Na^+} beschrieben.

Abbildung 5.7: *Modell eines 1,3 nm großen Ru-Partikels, eingeschlossen in einen Superkäfig des NaY-Zeolithen.*



Bestimmung der Anzahl der Ruthenium-Oberflächenatome pro Gramm Zeolith

Die Anzahl der Ruthenium-Oberflächenatome pro Gramm Zeolith ergab sich aus den Gleichungen:

$$N_{\text{Ru-Atom}} = (m_{\text{Ru}} \cdot N_A) / M_{\text{Ru}} = 2,91 \cdot 10^{20} \text{ Ru-Atom/g}_{\text{Zeolith}} \quad (5-10)$$

und

$$N_{\text{Ru-O-A}} = (N_{\text{Ru-Atom}} \cdot 60) / 72 = 2,42 \cdot 10^{20} \text{ Ru-O-A/g}_{\text{Zeolith}}, \quad (5-11)$$

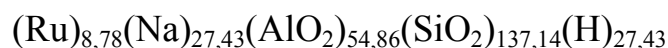
wobei m_{Ru} die Masse an Ruthenium pro Gramm Zeolith ($0,49 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{Ru}}/\text{g}_{\text{Zeolith}}$ [1]), N_{A} die Avogadro-Konstante in Atom pro Mol und M_{Ru} die molare Masse sind.

Bestimmung der Anzahl der Na^+ -Kationen im Superkäfig pro Gramm Zeolith

Die Berechnung der Anzahl der Na^+ -Kationen im Superkäfig pro Gramm Zeolith setzte die Bestimmung der mittleren molaren Masse der Einheitszelle des RuNaHY-Zeolithen voraus.

Unter den Bedingungen: $-\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ für den verwendeten NaY-Zeolithen von Degussa mit $\text{Si}/\text{Al} = 2,5$,
 $-\text{[Ru(NH}_3)_6]^{3+} / \text{Na}^+ = 1 / 3$,
 -50% der vorhanden Na^+ -Kationen ausgetauscht (AAS) und $16,7\%$ an $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ eingetauscht,
 $-\text{vollständige Reduktion zu Ru}^\circ$,
 $-\text{stöchiometrisches Verhältnis von } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \text{ zu Ru}^\circ \text{ gleich 1 zu 1 (Kapitel 4.2.1),}$
 $-\text{Zeolith wird durch die Reduktion in die H-Form überführt,}$

kann die Einheitszelle des RuNaHY-Zeolithen mit der Summenformel



angegeben werden. Die mittlere molare Masse der Einheitszelle beträgt $13020,69 \text{ g/mol}$. Weiterhin mußte die Verteilung der Kationen im

Zeolithen bekannt sein. Eulenberger [33] ermittelte mit Hilfe der XRD bei Raumtemperatur für den dehydratisierten NaY-Zeolithen, daß 53 % der Na^+ -Kationen in den Superkäfigen lokalisiert sind. Nach Huber [34] befinden sich 55% der Na^+ -Kationen in den Superkäfigen. Da dieser Wert unter den Bedingungen von 88 K für eine gepreßte und dehydratisierte NaY-Probe ermittelt wurde, mußte er auch unter unseren Meßbedingungen gültig sein. Damit ergab sich der Wert für die Anzahl der Na^+ -Kationen im Superkäfig des RuNaHY-Zeolithen nach der Gleichung:

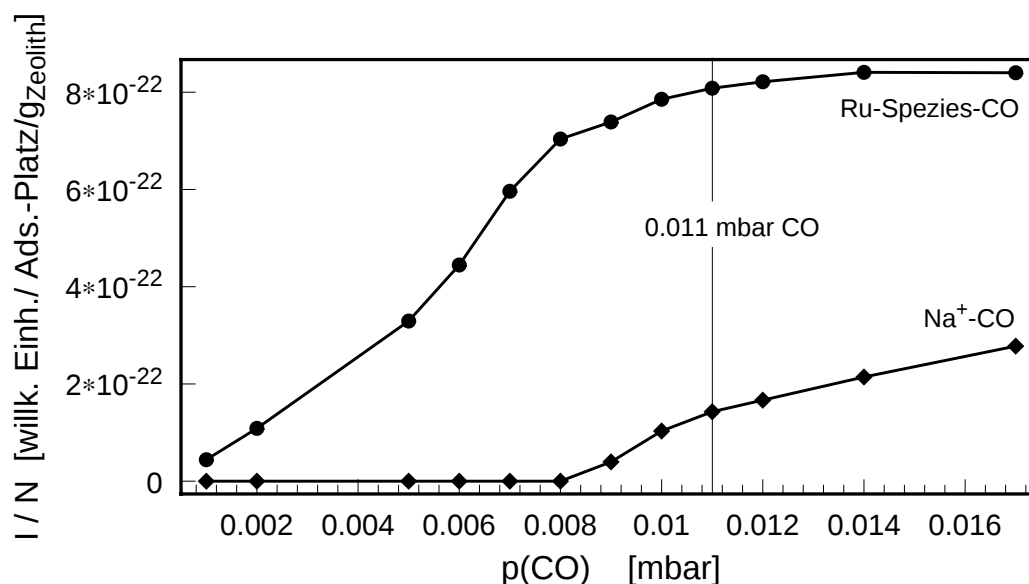
$$N_{\text{Na}^+} = (N_{\text{AlO}_2} \cdot 0,05 \cdot N_{\text{A}}) / M_{\text{RuNaHY}} = 1,26 \cdot 10^{20} \text{ Na}^+_{\text{Superk.}} / \text{g}_{\text{Zeolith}} \quad (5-12)$$

Somit wurden zur Normalisierung der gemessenen Intensitäten die Werte $2,42 \cdot 10^{20} \text{ Ru-O-A} / \text{g}_{\text{Zeolith}}$ und $1,26 \cdot 10^{20} \text{ Na}^+_{\text{Superk.}} / \text{g}_{\text{Zeolith}}$ verwendet.

CO-Druckbereich

Um eine Vorstellung von dem CO-Druckbereich zu bekommen, in dem man sich bewegen mußte, wurde die folgende theoretische Betrachtung zur Grundlage genommen. Die H_2 -reduzierte Probe 3.3 besaß im dehydratisierten Zustand eine Masse von $18 \cdot 10^{-3}$ Gramm. Damit wurden $4,36 \cdot 10^{18} \text{ Ru-O-A}$ für diesen RuNaHY-Preßling angenommen. Daraus ergab sich für die monomolekulare Bedeckung der Ru-Partikeloberfläche mit CO eine notwendige CO-Menge von $7,27 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ bzw. 0,013 mbar CO. Für die IR-spektroskopische Untersuchung der CO-Adsorption an RuNaHY-Proben in Abhängigkeit vom CO-Druck wurde danach ein Bereich von 0,001 bis 0,013 mbar vorgegeben, wobei eine Schrittweite von 0,001 mbar CO gewählt wurde.

Abbildung 5.8: CO-Adsorption an der H_2 -reduzierten RuNaHY-Probe 3.3. Normalisierte Intensität der Banden 2070 cm^{-1} (Ru-Spezies-CO) und 2172 cm^{-1} (Na^+ -CO) als Funktion des CO-Partialdrucks.



Die Bestätigung der theoretischen Vorhersage des CO-Druckbereiches gibt die Abbildung 5.8. Die dargestellten Kurven zeigen das Verhalten der normalisierten Intensitäten der identifizierten Banden (2070 und 2172 cm^{-1}) als Funktion des CO-Partialdruckes. Trotz der vielen Annahmen stand der experimentell ermittelte Wert mit $0,011\text{ mbar}$ für die CO-Sättigungsmenge mit dem theoretischen Wert von $0,013\text{ mbar}$ in guter Übereinstimmung. Die aus den IR-Spektren berechnete CO-Menge von $5,8 \cdot 10^{-6}\text{ mol}$ bestätigt dies (Kapitel 5.4.3, Abbildung 5.18).

Im Vergleich zum zeitaufgelösten CO-Adsorptionprozeß führte die schrittweise Erhöhung des CO-Drucks dazu, daß zuerst die breite Bande der CO-Adsorption an den Rutheniumspezies im Bereich von 1990 bis 2090 cm^{-1} erschien. In der Nähe des Sättigungsdrucks bei $0,011\text{ mbar CO}$ adsorbierten dann die CO-Moleküle an den Natrium-Kationen (2172 cm^{-1}).

Die bevorzugte Adsorption der CO-Moleküle an den Rutheniumspezies war mit einer entscheidenden Beobachtung, um das CO als Sonde zur Charakterisierung der Ruthenium-Partikel einsetzen zu können.

Zusätzlich konnte beobachtet werden, daß eine leichte Verschiebung der breiten Bande zu höheren Wellenzahlen infolge zunehmender CO-Beladung aufgetreten war. In der Literatur [17, 18, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42] wird dieser Effekt vielfach beschrieben. Als Ursache werden immer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen genannt.

5.3.5 Diskussion

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen zu möglichen Absorptionen des RuNaHY-Zeolithen in Gegenwart von CO zeigten, daß die sauren Zentren und die Natrium-Zentren des NaHY-Trägers sowie die eingebauten Ruthenium-Zentren klar voneinander zu unterscheiden sind. Die sauren Lewis-Zentren wurden durch eine Absorptionsbande bei 2190 cm^{-1} angezeigt. Die Natrium-Zentren wurden durch die Wellenzahlenbereiche 2174 bis 2170 cm^{-1} und 2125 bis 2122 cm^{-1} angekündigt. Der Bereich von 2166 bis 2141 cm^{-1} entsprach dem physisorbierten CO der Form $\text{SiOH}^{\delta+}\text{-CO}$. Im Wellenzahlenbereich von 2100 bis 1990 cm^{-1} konnten die (C-O)-Valenzschwingungen der Ruthenium-CO-Spezies beobachtet werden.

Ausgehend von den Resultaten der Untersuchungen zum Einfluß der CO-Adsorptionstemperatur auf das IR-Spektrum des RuNaHY-Zeolithen wurde eine Adsorptionstemperatur von 110 K favorisiert. Bei dieser Temperatur dominierte das linear gebundene CO-Molekül an den Ruthenium-Spezies. Aus den Experimenten zur Kinetik und Thermodynamik des CO-Adsorptionsprozesses folgt, daß nur durch die schrittweise Erhöhung des CO-Partialdrucks die CO-Adsorption an den Ruthenium-Spezies selektiv

beeinflusst werden kann. Dabei stellte jeder Schritt ein Adsorptionsgleichgewicht dar. Die Erhöhung des CO-Partialdrucks oberhalb des Sättigungsdrucks der Ruthenium-Spezies führt zur Entwicklung einer neuen Absorptionsbande des $\text{Na}^+\text{-CO}$. Es zeigte sich weiter, daß in einem CO-Partialdruckbereich von 0,001 bis 0,013 mbar gearbeitet werden mußte, wobei eine Schrittweite von 0,001 mbar CO zweckmäßig war.

Diese Resultate waren die erste Voraussetzung, um den CO-Adsorptionprozeß so zu gestalten, daß das CO-Molekül als Sondenmolekül zur Untersuchung heterogener Ruthenium-Partikel in einem nicht inerten zeolithischen Trägermaterial verwendet werden konnte.

5.4 IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY bei tiefen Temperaturen

5.4.1 CO-Adsorptionsspektren

5.4.1.1 IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY bei 110 K.

Die Proben 1 - 4 wurden in der Tieftemperatur-IR-Küvette unterschiedlich reduziert (Tabelle 4.3 im Kapitel 4.6) und mit Hilfe der CO-Adsorption bei 110 K IR-spektroskopisch untersucht. Der CO-Partialdruck wurde schrittweise bis zur maximalen Bedeckung der Ru-Partikeloberfläche erhöht. Dabei wurde jeder Schritt als IR-Spektrum registriert. Der Adsorptionsprozeß wurde beendet, nachdem die Intensität der Hauptbande

bei weiterer Erhöhung des CO-Drucks konstant blieb und zeitgleich die CO-Valenzschwingung der Na^+ -CO-Spezies deutlich hervortrat.

In den folgenden Abbildungen sind die IR-Spektren einiger ausgewählter Proben dargestellt. Anhand dieser Beispiele läßt sich der CO-Adsorptionsprozeß gut verfolgen. Die Spektren der autoreduzierten RuNaHY-Probe 1.4 (Abbildung 5.9) zeigten eine breite CO-Streckschwingungsbande mit einem Maximum bei 2050 cm^{-1} , einer Schulter bei 2098 cm^{-1} und einer niederfrequenten Schulter bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$. Mit der Erhöhung des CO-Druckes wuchs die Hauptbande an, während die niederfrequente Bande als Schulter zurückblieb. Ein ähnliches Verhalten zeigten die Spektren der autoreduzierten Probe 2.1 (Abbildung 5.10), wobei die Hauptbande bei einem CO-Druck von 0,011 mbar und darüber nur noch geringfügig wuchs. Gleichzeitig konnte die Adsorption der CO-Moleküle an den Natrium-Kationen (2168 cm^{-1}) beobachtet werden. Die Spektren der H_2 -reduzierten Probe 3.3 (Abbildung 5.11) und gesinterten RuNaHY-Proben 2.4 (Abbildung 5.12) und 1.9 (Abbildung 5.13) waren durch eine weniger stark ausgeprägte niederfrequente Schulter charakterisiert. Zusätzlich zeichnete sich die Bande der stark gesinterten Probe 1.9 durch das Ausbleiben der hochfrequenten Schulter aus. Diese Beobachtungen zeigten, daß die drei Komponenten unabhängig voneinander auftreten und demnach unterschiedlicher Ruthenium/CO-Spezies angehören müssen.

Die Serien von Spektren zeigten weiter, daß der CO-Sättigungsdruck mit der Zunahme der Ruthenium-Partikelgröße abnimmt. Der CO-Sättigungsdruck betrug für die autoreduzierten und H_2 -reduzierten Proben 0,011 mbar CO. Die mild und stark gesinterten Proben zeigten dagegen Werte von 0,009 und 0,003 mbar CO. Die geringeren Werte für die gesinterten Proben sind verständlich, wenn bedacht wird, daß die Partikel-

Oberfläche bei gleicher Metallmenge an großen Partikeln geringer ist als an kleinen.

Die Position und die Halbwertsbreite der CO-Bande (Θ_{MAX}) im Bereich $1990 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ von allen untersuchten RuNaHY-Proben sind in der Tabelle 5.2 gegenübergestellt. Die dazugehörige grafische Darstellung ist in Abbildung 5.14 zu finden. Aus dem Vergleich der aufgezeigten Positionen mit der von 2062 cm^{-1} (Θ_{MAX}), die für die CO-Adsorption an Ru(001) beobachtet wurde, folgt, daß die Maxima der Proben 2, 3 und 4 zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Diese Verschiebung zu höheren Energien ist möglicherweise ein Hinweis auf Ruthenium-Adsorptionsplätze, die durch benachbarte elektronegative Elemente wie Sauerstoff und Chlor beeinflusst werden. Die RuNaHY-Proben 1 zeigten dagegen diese Verschiebung nicht. Demnach könnte geschlossen werden, daß die Ru-Partikel der Proben 1 metallischer waren als die Partikel der Proben 2, 3 und 4. Daß das nicht der Fall ist, zeigte sich durch die Zerlegung der breiten CO-Bande in ihre Teilbanden (Kapitel 5.4.4 und 5.4.4.3). Dieser Gegensatz belegt, daß der Vergleich von IR-Spektren der CO-Adsorption an heterogenen und perfekten Ru-Oberflächen bezüglich der Bandenposition unzulässig ist. Der Vergleich der Halbwertsbreite ist dagegen berechtigt (Kapitel 5.1) und zeigte, daß die Probe 1 mit durchschnittlich kleineren Werten eine Sonderstellung einnahm.

Abbildung 5.9: *In situ* IR-Spektren der CO-Adsorption an dem autoreduzierten RuNaHY-Zeolith 1.4 bei 110 K. Der CO-Druck wurde von 0,001 auf 0,13 mbar schrittweise erhöht.

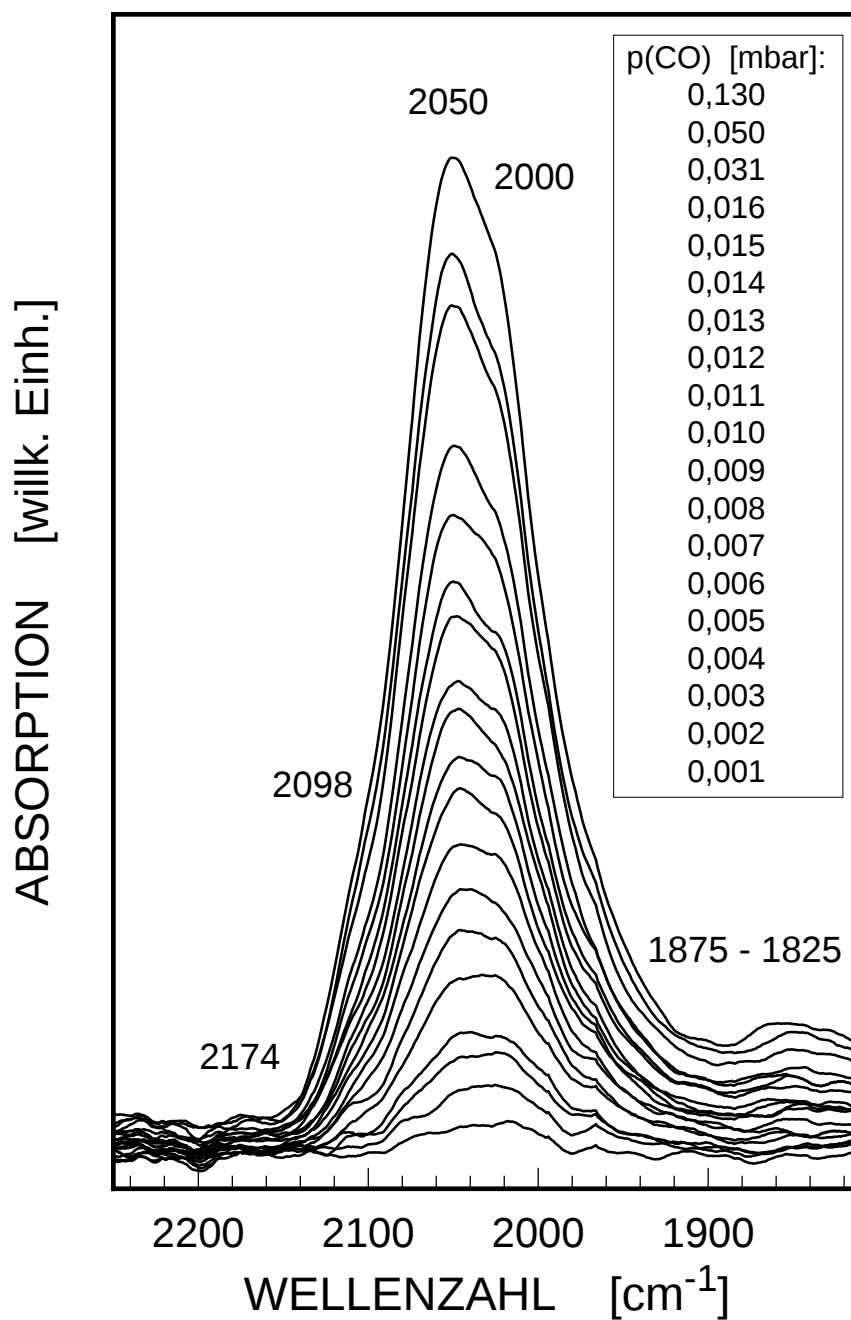


Abbildung 5.10: *In situ* IR-Spektren der CO-Adsorption an dem autoreduzierten RuNaHY-Zeolith 2.1 bei 110 K. Der CO-Druck wurde von 0,002 auf 0,045 mbar schrittweise erhöht.

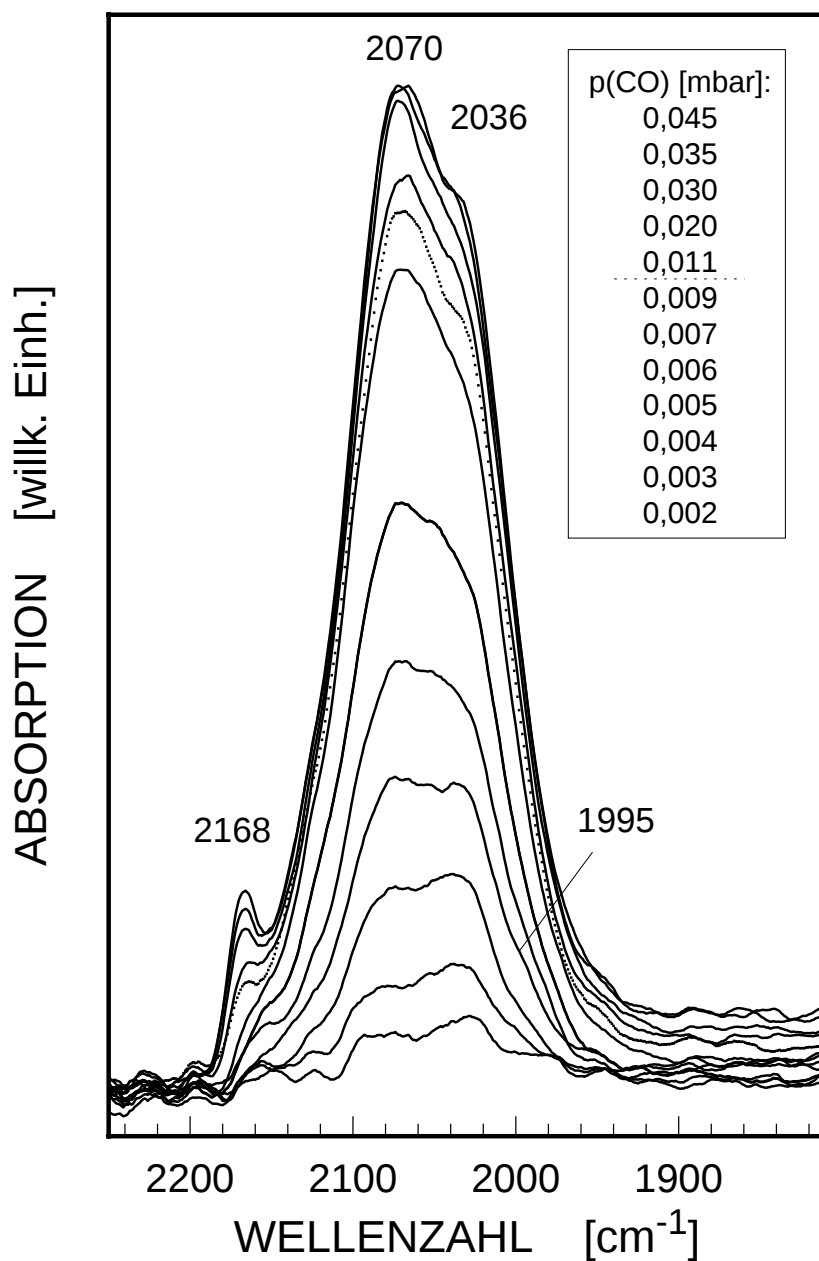


Abbildung 5.11: *In situ* IR-Spektren der CO-Adsorption an dem H_2 -reduzierten RuNaHY-Zeolith 3.3 bei 110 K. Der CO-Druck wurde von 0,001 auf 0,017 mbar schrittweise erhöht.

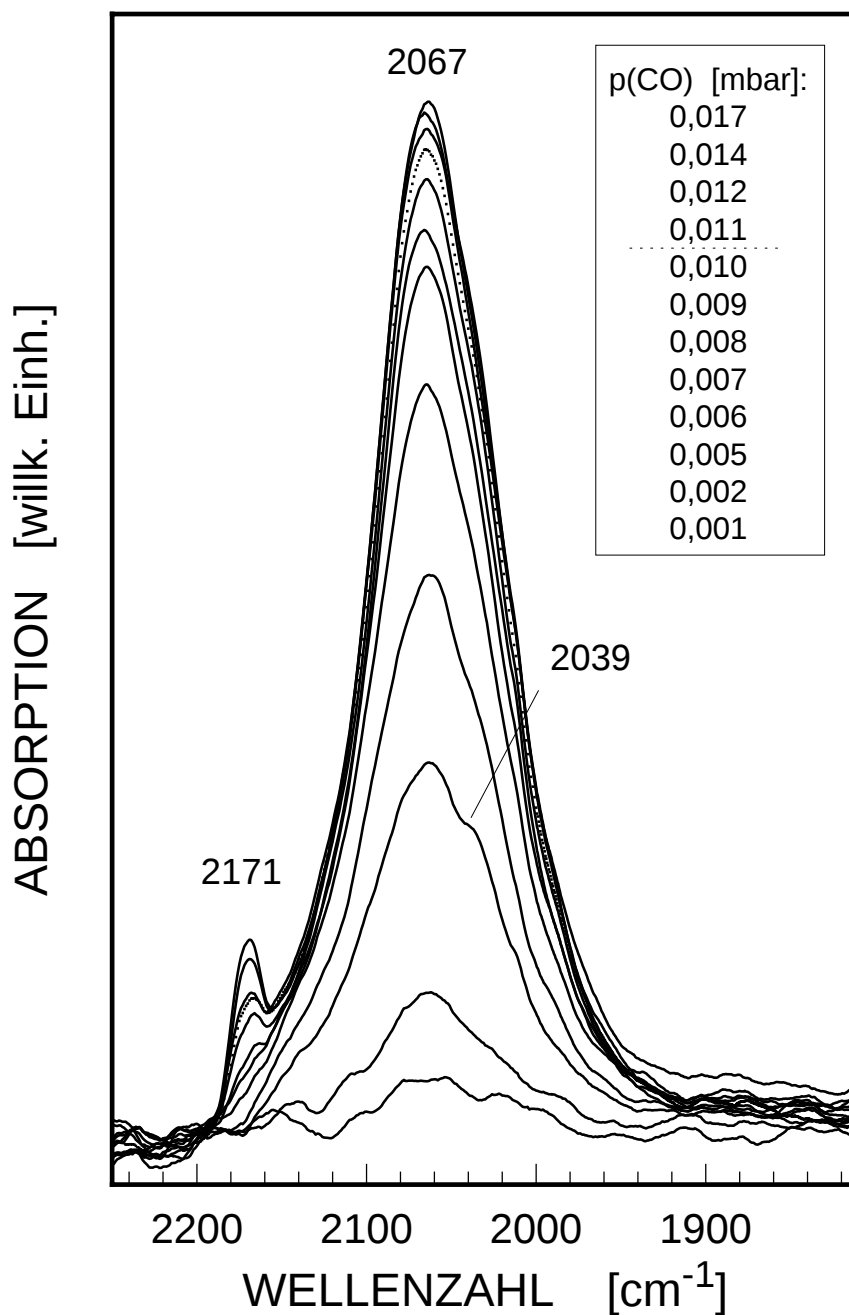


Abbildung 5.12: *In situ* IR-Spektren der CO-Adsorption an dem mild O₂-behandelten (gesinterten) RuNaHY-Zeolith 2.4 bei 110 K. Der CO-Druck wurde von 0,003 auf 0,016 mbar schrittweise erhöht.

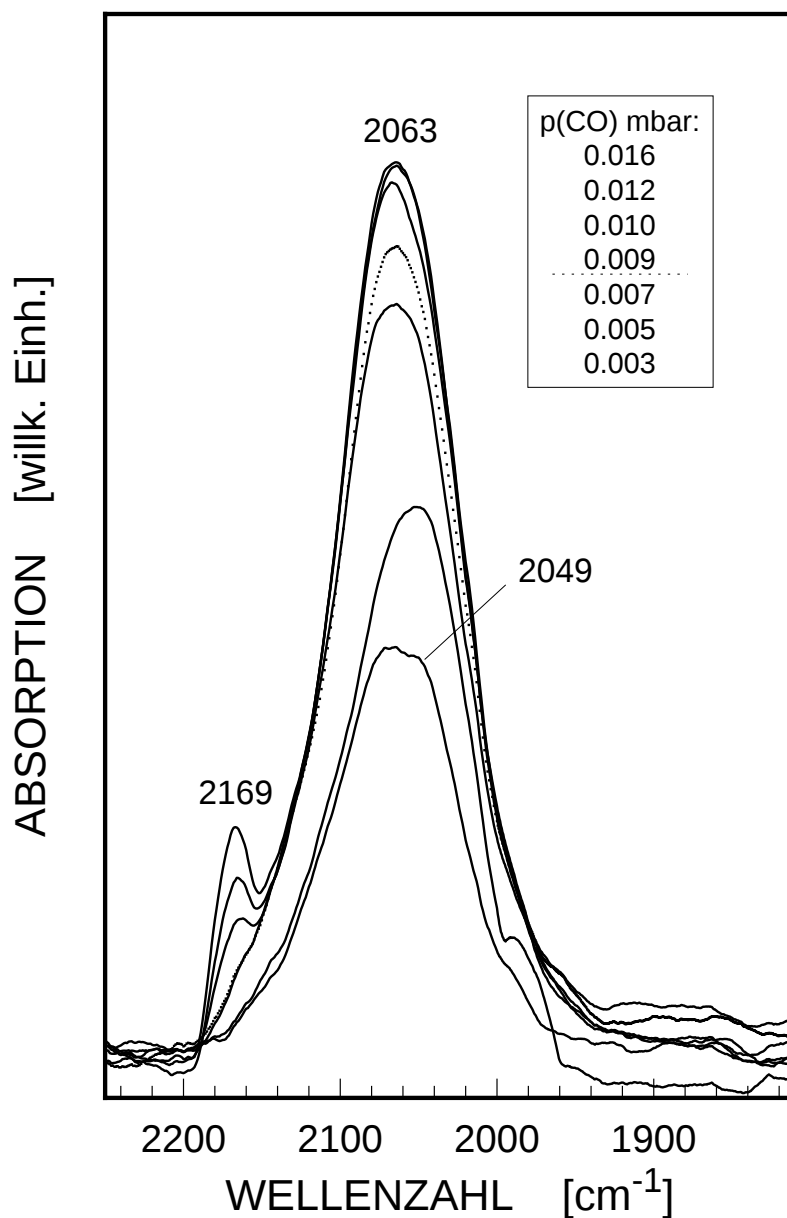


Abbildung 5.13: *In situ* IR-Spektren der CO-Adsorption an dem stark O₂-behandelten (gesinterten) RuNaHY-Zeolith 1.9 bei 110 K. Der CO-Druck wurde von 0,001 auf 0,030 mbar schrittweise erhöht.

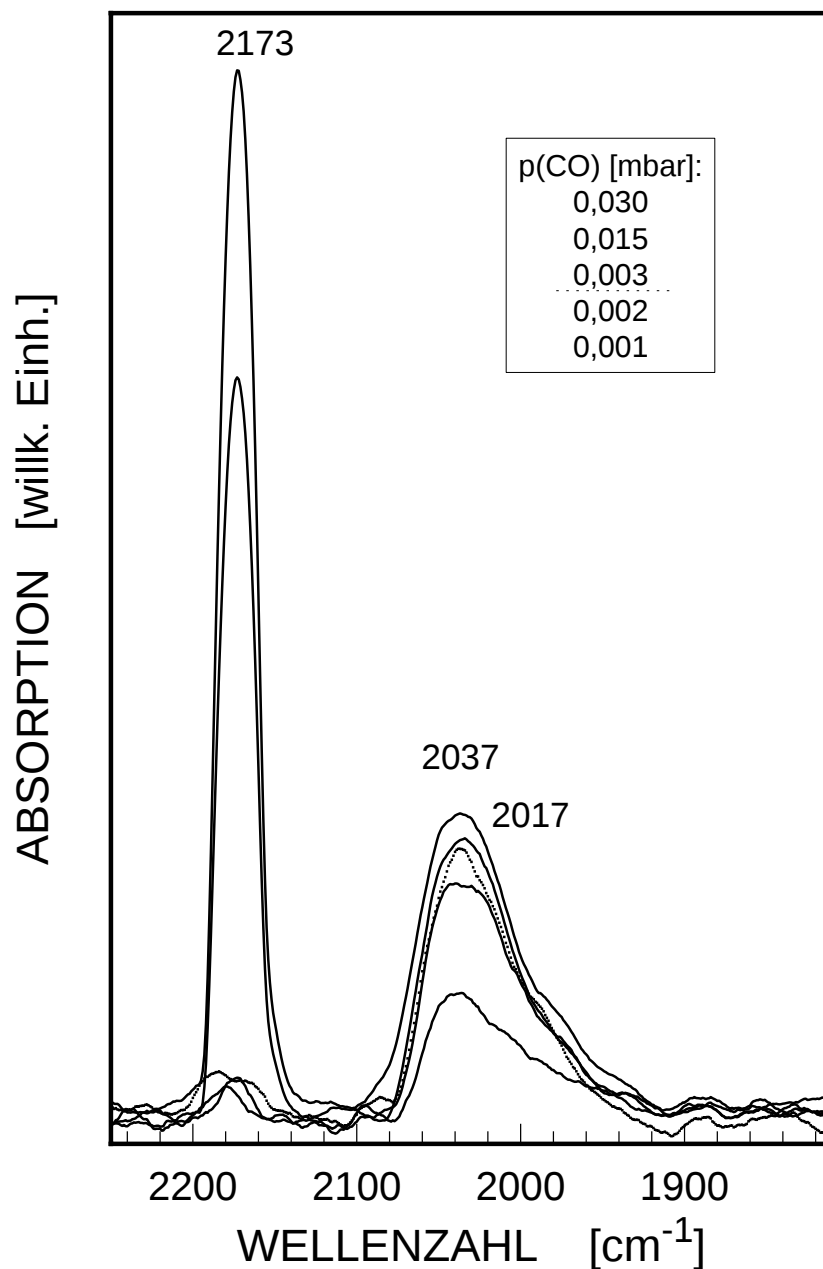
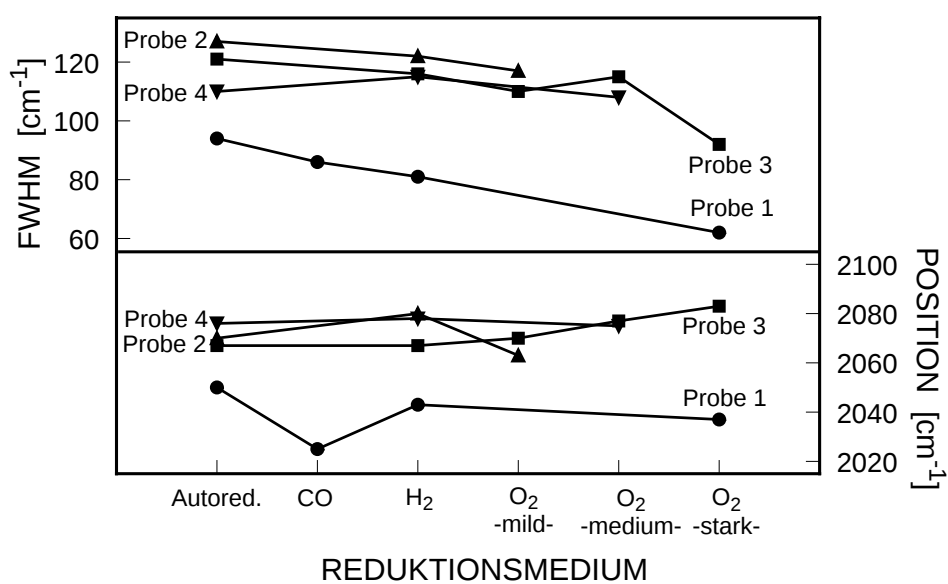


Tabelle 5.2: Position ($\nu(\text{CO})$) und Halbwertsbreite (FWHM) der CO-Bande (Θ_{MAX}).

Reduktion	$\nu(\text{CO})$ / FWHM [cm ⁻¹]			
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Autoreduktion	2050 / 94	2070 / 127	2067 / 121	2076 / 110
CO-Reduktion	2025 / 86			
H ₂ -Reduktion	2043 / 81	2080 / 122	2067 / 116	2078 / 115
O ₂ -Behandlung		2063 / 117	2070 / 110	
-mild-				
O ₂ -Behandlung			2077 / 115	2075 / 108
-medium-				
O ₂ -Behandlung	2037 / 62		2082 / 92	
-stark-				

Abbildung 5.14: Position ($\nu(\text{CO})$) und Halbwertsbreite (FWHM) der CO-Bande (Θ_{MAX}) in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen.



5.4.1.2 Halbwertsbreite und Banden-Profil in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen.

Stellvertretend für alle 4 Proben wurden unterschiedlich reduzierte RuNaHY-Zeolithe der Probe 1 miteinander verglichen. Dazu wurden zwei bei 723 und 823 K autoreduzierte Proben (1.3, 1.4), eine H₂-reduzierte Probe (1.8), eine CO-reduzierte Probe (1.5) und eine gesinterte Probe (1.9) ausgewählt. Die Reduktionsbedingungen und die charakteristischen Daten der genannten Proben können der Tabelle 4.3 im Kapitel 4.6 entnommen werden.

Die Abbildung 5.15 zeigt die Sensitivität der breiten CO-Bande bezüglich ihrer Form, Halbwertsbreite und Auflösung gegenüber den Reduktionsbedingungen. Die dazugehörige Tabelle 5.3 gibt die Veränderung der Halbwertsbreite mit der Änderung der Ruthenium-Partikelgröße wieder. Um die Intensität der CO-Banden besser vergleichen zu können, wurden die Spektren mit Hilfe der berechneten Werte für die Dispersion der Ruthenium-Partikel normalisiert, wobei ausschließlich metallische Partikel angenommen wurden. Dennoch konnten für die Intensitäten keine signifikanten Effekte festgestellt werden. Die Halbwertsbreite nahm dagegen in der Reihenfolge Autoreduktion, CO-Reduktion, H₂-Reduktion und Sinterung deutlich ab. Dieser Trend resultierte in erster Linie aus dem Verschwinden der höherfrequenten CO-Absorption bei 2098 cm⁻¹. Eine Asymmetrie im niederfrequenten Bereich von 1980 – 2000 cm⁻¹ konnte für alle Proben beobachtet werden. Nach Zecchina [17] wird diese Asymmetrie durch die CO-Adsorption an niedrig koordinierten Ruthenium-Atomen, die an Ecken, Stufen, höher indizierten Ruthenium-Flächen und anderen Defekten lokalisiert sind, verursacht. Bond [11] macht isolierte Ru-CO-Spezies, die sich an kleinen Ru-Partikeln und schlecht ausgebildeten Ru-Kristallen bilden, für die Schulter bei ~2000

cm^{-1} verantwortlich. Die höherfrequente Schulter bei $\sim 2098 \text{ cm}^{-1}$ erschien sehr deutlich in den Spektren der autoreduzierten Proben. Aus den Experimenten zur thermischen Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Proben ging hervor, daß generell keine reinen metallischen Partikel vorlagen und daß die RuNaHY-Zeolithe oxidische und metallische Anteile sowie restliche Ruthenium-Komplexen enthielten. Dabei konnte für die autoreduzierten Proben 1 im Vergleich zu der H_2 -reduzierten Probe 1 ein größerer Beitrag an oxidischen Komponenten beobachtet werden. Also resultierte die hochfrequente Absorption bei 2098 cm^{-1} aus der CO-Adsorption an den Ru^{x+} -Spezies.

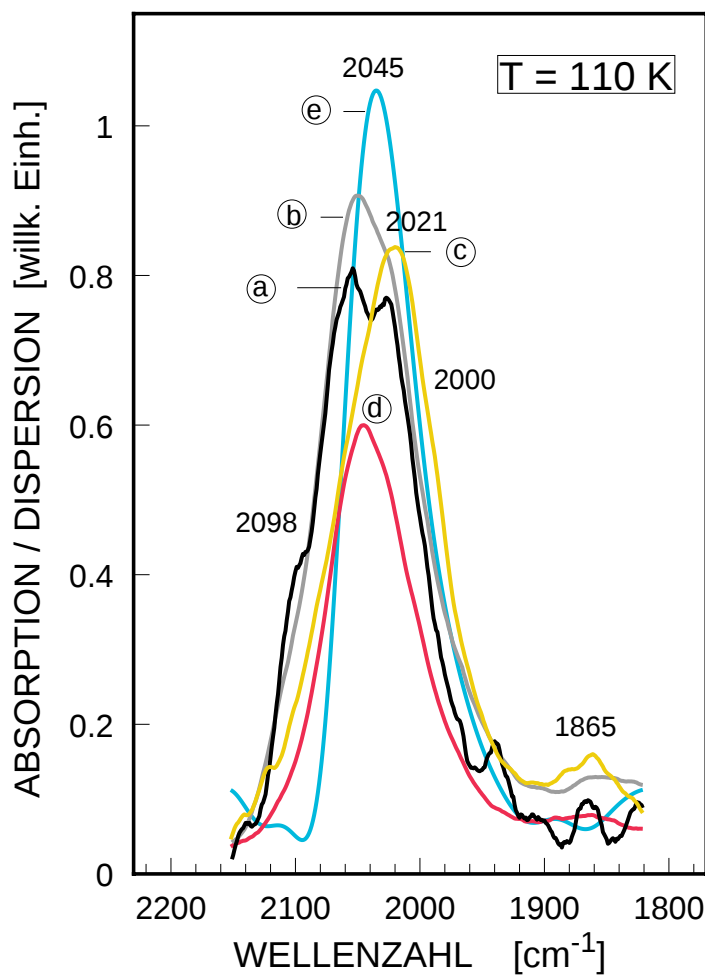
Die Halbwertsbreiten ($62 - 104 \text{ cm}^{-1}$) waren im Vergleich zu denen, die für Ruthenium-Einkristalle ($\sim 15 \text{ cm}^{-1}$) gefunden wurden, sehr breit. Auch die hohe Symmetrie der CO-Bande, wenn das CO an Ru-Einkristallen adsorbiert war, konnte nicht beobachtet werden. Lediglich die gesinterte Probe 1, die größere Partikel sowie hexagonale Ruthenium-Plättchen an der externen Zeolithoberfläche besaß, brachte eine verhältnismäßig schmale und an der höherfrequenten Seite symmetrische CO-Absorptionsbande hervor. Vorerst wurde die Hauptkomponente der Bande der linearen CO-Adsorption an Ruthenium der Oxidationsstufe Null zugeordnet.

Tabelle 5.3: *Veränderung der Halbwertsbreite mit den Reduktionsbedingungen.*

Reduktion (siehe Abbildung 5.15)	FWHM [cm^{-1}]	$d_p(\text{Ru})$ [nm]
(a)	104	0,7 - 1,5
(b)	94	1 - 1,5
(c)	86	2 - 4
(d)	81	1 - 2
(e)	62	5,5 - 30

Abbildung 5.15: Normalisierte IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY-Proben 1 in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen:

- (a) autored. bei 723 K im Hochvakuum (Probe 1.3),
- (b) autored. bei 823 K im Hochvakuum (Probe 1.4),
- (c) reduziert mit CO bei 823 K (Probe 1.5),
- (d) reduziert im H_2 -Strom bei 673 K (Probe 1.8),
- (e) wie (d), anschließend gesintert in O_2 bei 673 K und rereduziert im H_2 -Strom bei 723 K (Probe 1.9).



5.4.1.3 Diskussion

Die unterschiedlich reduzierten RuNaHY-Proben 1 – 4 wurden in der Tieftemperatur-IR-Küvette mit Hilfe der CO-Adsorption untersucht. Ausgehend von den Ergebnissen der Voruntersuchungen erfolgte der CO-Adsorptionsprozeß bei einer Temperatur von 110 K und einer schrittweisen Erhöhung des CO-Partialdrucks. Unter diesen Bedingungen wurde der Adsorptionsprozeß von der Bildung linear gebundener CO-Moleküle und der bevorzugten Adsorption des CO an den Ruthenium-Spezies dominiert. Die so erhaltenen Serien von IR-Spektren zeigten, daß der CO-Adsorptionsprozeß an den Ruthenium-Zentren in jedem Fall sehr gut verfolgt werden kann. Die IR-Spektren enthielten durchweg eine breite CO-Streckschwingungsbande, die aus mindestens drei Teilbanden zusammengesetzt war. Aus dem Vergleich der IR-Spektren von RuNaHY-Proben verschiedener Natur folgt, daß die sich abzeichnenden Teilbanden unabhängig voneinander auftreten. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf linear gebundene CO-Moleküle an strukturell unterschiedlichen Ruthenium-Spezies der Form Ruthenium-CO. Eine multiple CO-Adsorption der Form Ruthenium-(CO)_x würde dagegen ein simultanes Verhalten der Absorptionsbanden verursachen. So konnte eine mögliche oxidative Fragmentation (Kapitel 5.3.3) der Ru-Partikel, die durch ein Bandenpaar des Ru⁺(CO)₂ angezeigt wird, ausgeschlossen werden. Eine dissoziative Adsorption des CO bei 110 K war nach [7, 26, 28] sehr unwahrscheinlich. Ein wesentliches Resultat ist, daß von einer molekularen Adsorption des CO ausgegangen werden kann, wobei immer nur ein CO-Molekül an einem Ruthenium-Zentrum adsorbiert.

Der Vergleich der IR-Spektren von RuNaHY-Proben verschiedener Natur zeigte weiter, daß sich die Position der CO-Bande im IR-Spektrum in Abhängigkeit von den Präparations- und Reduktionsbedingungen verändert. Bei der Bewertung der Trends (Kapitel 5.4.1.1) nahm die gealterte Probe 1 wieder (Kapitel 4) eine Sonderstellung ein. Die Halbwertsbreite nahm in der Reihenfolge Autoreduktion, CO-Reduktion, H₂-Reduktion und Sinterung meßbar ab. Dieser Trend resultiert maßgebend aus dem Verschwinden der höherfrequenten Teilbande, die der Ru^{x+}-Spezies zugeordnet wurde. Das Bandenprofil verändert sich deutlich in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen. Verglichen wurden zum Beispiel die Bandenprofile unter den Bedingungen der starken Sinterung, der CO-Behandlung und der Autoreduktion. Unter vergleichbaren Parametern führte die Sinterung und die CO-Behandlung zu einer wesentlich diskreteren CO-Bande, d.h. eine schmalere und fast symmetrische CO-Bande lag vor. Zusätzlich wurde beobachtet, daß sich der CO-Sättigungsdruck mit dem Ruthenium-Partikelwachstum verringert. Die Vielzahl von Beobachtungen führten zu dem Schluß, daß die CO-Streckschwingungsbande ein Spiegelbild der Natur der Ruthenium-Partikel ist. Dabei bestimmen die Ruthenium-Form und die Anzahl verschiedener Ruthenium-Spezies sowie die Ruthenium-Partikelgröße und das Alter der RuNaHY-Proben das Aussehen der IR-Spektren im CO-Streckschwingungsbereich.

Aus dem Vergleich der Position und Halbwertsbreite mit den Daten aus den Einkristall-Untersuchungen folgt, daß die IR-Spektren von heterogenen und perfekten Ruthenium-Oberflächen signifikante Unterschiede aufweisen. Die CO/Ru-Einkristall-Spektren dienten lediglich als Richtlinie für die zu erwartende Halbwertsbreite und Symmetrie der CO-Bande für den Fall, daß die CO-Moleküle linear an ausschließlich einer Ruthenium-

Spezies adsorbierten. Die breite CO-Bande der RuNaHY-Proben war demnach aus mehr als drei Teilbanden zusammengesetzt. Die Aufklärung der Struktur der Ruthenium-Partikel mit Hilfe der IR-Spektren erforderte nun die Zerlegung der breiten CO-Bande in ihre Komponenten (Kapitel 5.4.4). Es war abzusehen, daß vergleichsweise diskrete CO-Banden, wie für Proben mit größeren Ruthenium-Partikeln, auf eine höhere Homogenität der Ruthenium-Partikel hindeuten. Dabei könnte es sich um bevorzugt gebildete metallische oder oxidische Ruthenium-Spezies handeln. Der Einfluß der Ruthenium-Partikelgröße auf das Aussehen des IR-Spektums wird im folgenden Kapitel 5.4.2 mit Hilfe der IR-Spektren während der Desorption von CO untersucht.

Bisher zeichnete sich in jeder Phase dieser Arbeit die Komplexität des CO/Ruthenium-Systems ab. Somit muß bei der Verwendung der IR-Spektren zur Berechnung der Adsorptionsisothermen (Kapitel 5.4.3) unbedingt berücksichtigt werden, daß jede erhaltene Isotherme eine Summenfunktion aus mehreren sich überlagernden Isothermen darstellt.

5.4.2 IR-Spektren der Desorption von CO

Mit diesem Experiment sollte das Verhalten der CO-Valenzschwingung während der Erwärmung der RuNaHY-Probe von 110 K auf maximal 723 K untersucht und der Einfluß der Ru-Partikelgröße auf das Desorptionsverhalten von CO ermittelt werden. Die unterschiedlich behandelten Proben wurden nach dem Adsorptionsprozeß bei 110 K entgast und in einem Hochvakuum besser als $1 \cdot 10^{-5}$ mbar erwärmt.

5.4.2.1 Die kleinen Ru-Partikel “ $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})_3$ & $\text{Ru}^+(\text{CO})_2$ “

Die IR-Spektren während der CO-Desorption von RuNaHY-Proben, die überwiegend kleine Partikel zwischen 1 bis 3 nm enthielten, erlaubten den Nachweis von Ru^{2+} und Ru^+ . Die Existenz ließ sich eindeutig durch das Ru^{2+} -Tricarbonyl (2152, 2091 und 2086 cm^{-1}) und das Ru^+ -Dicarbonyl (2092 und 2031 cm^{-1}) nachweisen, was durch die Arbeit von Landmesser bestätigt wird [12]. Die Abbildung 5.16 zeigt stellvertretend für alle nicht gesinterten Proben die CO-Desorptionsspektren der H_2 -reduzierten Probe 2.3. Bei Temperaturen oberhalb von 298 K lagen drei Banden 2142, 2083 und 2036 cm^{-1} vor, wobei die niederfrequente Bande als Schulter auftrat. Mit der Erwärmung der Probe nahm die Intensität der Banden des $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_3$ ab, und zeitgleich entwickelte sich ein neues Doublett bei 2092 und 2036 cm^{-1} des $\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CO})_2$. Nach der Desorption der Dicarbonylspezies erschien bei hoher Temperatur (723 K) die Bande des verbrückt gebundenen CO an Ru° bei $\sim 1889 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich wurde eine stark verrauschte Absorption bei $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$ vermutet, die dem linear gebundenem CO an Ru° entspricht. Diese beiden letzten CO-Absorptionen weisen auf anwesendes Ru° hin und kündigen die Bildung kleiner Ru-Cluster an. Die Beobachtungen korrelieren gut mit den Ergebnissen aus den CO-TPD-MS-Experimenten des Kapitels 4.3.1.

Abbildung 5.16: IR-Spektren während der Desorption von CO der H_2 -reduzierten Probe 2.3 im Temperaturbereich von 110 K bis 723 K unter Hochvakuum.

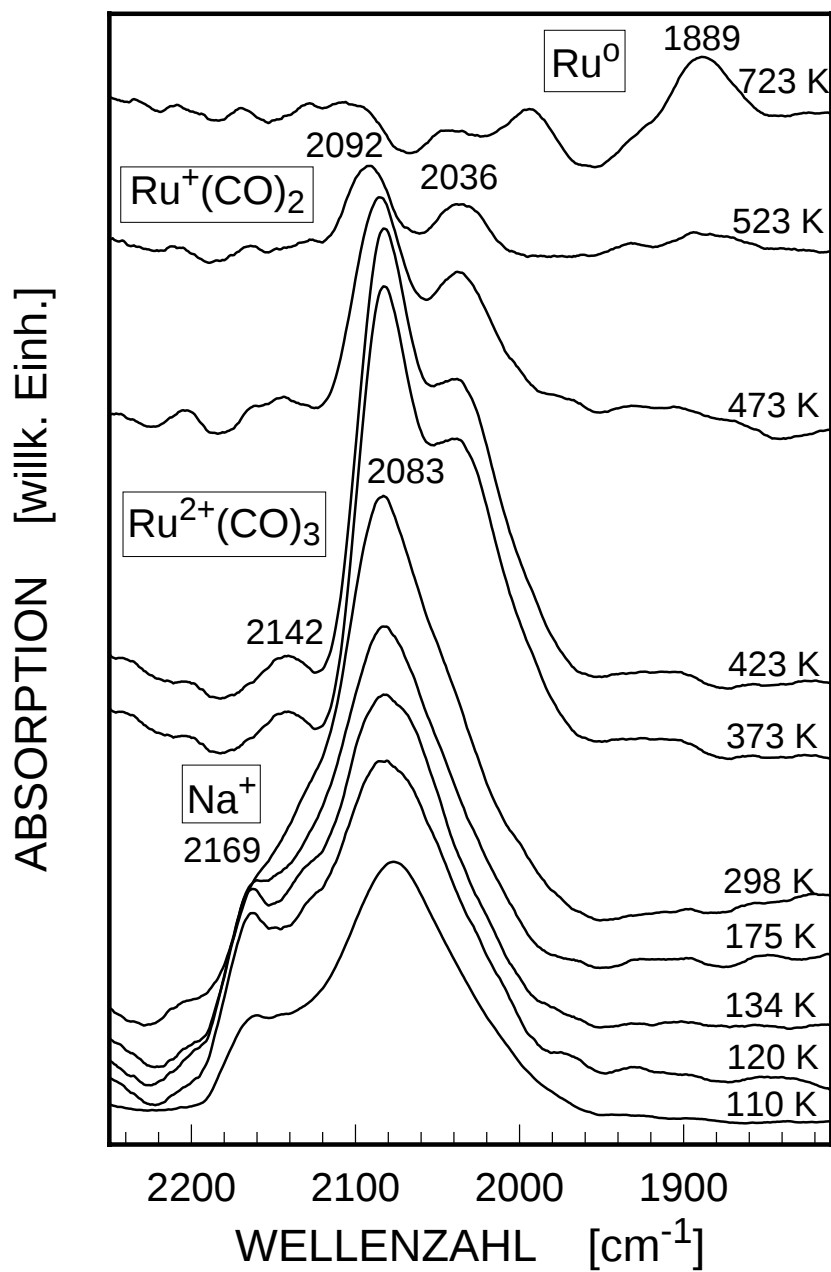
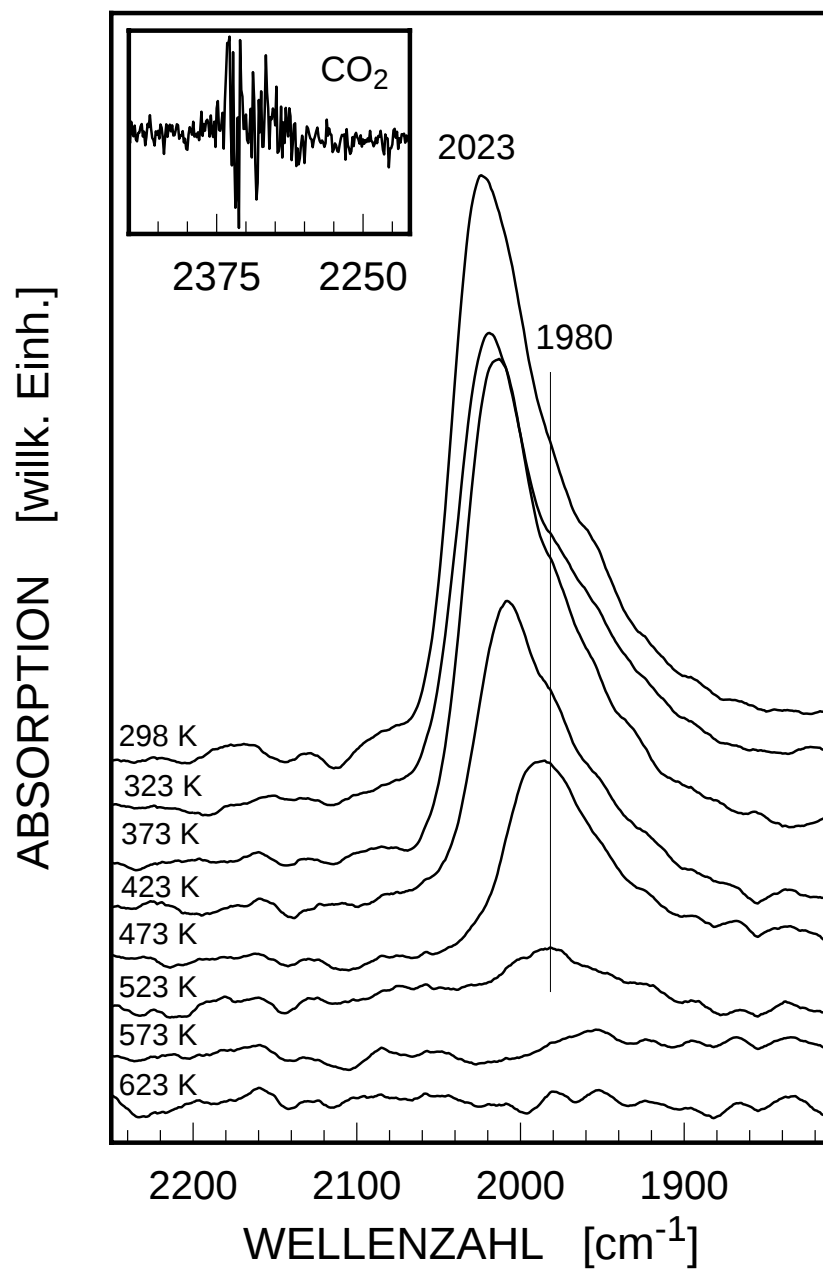


Abbildung 5.17: IR-Spektren während der Desorption von CO der gesinterten Probe 1.9 im Temperaturbereich von 298 K bis 623 K unter Hochvakuum.



5.4.2.2 Die großen Ru-Partikel “ CO an Ru^{±0} “

Die IR-Spektren während der CO-Desorption von der gesinterten Probe 1.9, die überwiegend größere Partikel im Bereich von 3 bis 7 nm und zusätzlich hexagonale Ru-Plättchen aufwies, zeigten bei 298 K nur eine einzige relativ schmale Bande bei 2038 cm⁻¹, die an ihrer niederfrequenten Seite asymmetrisch verlief (Abbildung 5.17). Diese Bande scheint in Anlehnung an frühere Arbeiten aus der linearen CO-Adsorption an Ru⁰ von rein metallischen Partikeln zu resultieren (Tabelle 1.1 und Tabelle 1.2 im Kapitel 1.1). Aus den nachfolgenden Untersuchungen geht jedoch hervor, daß es sich sehr wahrscheinlich um Ru-Partikel handelt, die zusätzlich elektonegative Elemente, wie Sauerstoff und Chlor, enthalten. Während des Aufheizzyklus nahm die Intensität der Bande ab, wobei eine ungewöhnlich starke Verschiebung der Bande zu niedrigen Wellenzahlen (von $\nu = 2038$ cm⁻¹ bei 298 K zu $\nu = 1970$ cm⁻¹ bei 573 K) beobachtet werden konnte. Busch [43] und Bischoff [44] hatten ein analoges Verhalten bei der CO-Adsorption an Rh/NaY, Pt/NaX und Ir/NaX in Anlehnung an Arbeiten von Barthomeuf [45] als *low-frequency-shift* bezeichnet. Dies zeigte sich bisher nur an sehr kleinen Metallpartikeln. Als Ursache wird - bei Abwesenheit anderer Komplexpartner (z.B. Wasser) - eine stabilisierende Wechselwirkung der Pt-CO Spezies mit Na⁺-Ionen des NaX-Zeolithen angegeben. Dadurch wird eine Ladung am Metall induziert. Dieser Promotoreffekt verstärkt zum einen die σ -Donorbindung zwischen Metall und Kohlenmonoxid und erschwert somit die Desorption des CO. Zum anderen wird dadurch die (C=O)-Bindung destabilisiert, was sich in der Frequenzverschiebung äußert. So wurde von Solymosi und Knözinger [46] an alkali-promotierten Metallflächen eine bevorzugte CO-Dissoziation und Bildung von CO₂ gefunden. Ebenso zeigten die dargestellten IR-Spektren

der CO-Desorption oberhalb von 298 K schwach die Rotationsschwingungen des CO₂ (Inset). Damit kann die Aussage aus den Untersuchungen zur thermischen Aktivierung, wonach eine Reaktion des Rutheniums bzw. der Ru-Komplexe mit dem Träger unter Ausbildung von Sauerstoffverbindungen aus Ruthenium, Aluminium und Silicium stattgefunden hat [1], erweitert werden: Das Alkalimetall Natrium ist auch an der Metall-Träger-Wechselwirkung mitbeteiligt.

5.4.2.3 Diskussion

Der Vergleich der CO-Desorption von Proben mit kleinen und großen Partikeln läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Erhöhung des Verhältnisses von CO-Molekül zu Ru-Adsorptionsplatz aus einer Abnahme der Ru-Partikelgröße resultiert. Dalla Betta [8] kam durch die IR-spektroskopische Untersuchung der CO-Adsorption an Ru/Al₂O₃ bei Raumtemperatur zu einem ähnlichen Ergebnis. Er beobachtete für Ru-Partikel mit einer mittleren Größe von 9 nm nur eine einzige CO-Bande bei 2028 cm⁻¹ und für kleinere Ru-Partikel zwei weitere Banden bei 2147cm⁻¹ und 2086 cm⁻¹. Die Bande bei 2028 cm⁻¹ wurde der CO-Adsorption an „low index faces“ des Rutheniums zugeschrieben. Die beiden korrelierenden höherfrequenten Banden sollten aus der CO-Adsorption an niedrig koordinierten Kanten- und Ecken-Metallatomen bzw. einer multiplen CO-Adsorption resultieren. In dieser Arbeit wird geschlußfolgert, daß bei Temperaturen um 298 K die kleinen Partikel leichter oxidiert werden als die größeren. Dabei kommt es in Anwesenheit von CO zur Bildung des Ru-Tricarbonyls der Form Ru^{II}(CO)₃. Das mit zunehmender Erwärmung gebildete Ru-Dicarbonyls der Form Ru^I(CO)₂ sowie das Auftauchen der Banden für linear an Ru⁰ gebundenes CO und für verbrückt an Ru⁰ gebundenes CO zeigen die fortschreitende Reduktion an. Die Gründe für die Oxidation der kleinen

Partikel sind vielfältig. Zum Beispiel besteht die Möglichkeit einer oxidativen Fragmentation der Ru-Partikel, wobei die Metall-Metall-Bindungen während der Wechselwirkung mit dem CO gestört werden und die umgebenden Hydroxylgruppen die Oxidation des Rutheniums bewirken. Eine weitere Möglichkeit wäre die dissoziative Adsorption von CO an Ruthenium und die anschließende Oxidation des Ru⁰ durch den adsorbierten Sauerstoff. Diese Variante wird für Temperaturen oberhalb von 473 K favorisiert [7, 28]. Little [47] machte den Elektronentransfer von den Ru-Partikeln zu den sauren Lewis-Zentren verantwortlich, wobei nach Hulse und Moskovits [48] die kleineren Partikel eher für solch einen Transfer geeignet sind als die größeren. Es wird auch vermutet, daß der zeolithische Sauerstoff einen großen Anteil an der Oxidation der kleinen Partikel hat. Zum Beispiel konnte für das Rhodium/NaY-System ein durch die umgebende Zeolithmatrix stabilisiertes Dicarbonyl der Form $[\text{Rh}(\text{O}_{\text{zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$ nachgewiesen werden [43]. Die Temperaturbeständigkeit des Ru-Dicarbonyls könnte ein Indiz für die Existenz eines Ru-Dicarbonyls der Form $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$ sein.

Es gibt Grund zur Annahme, daß das Auftreten einer einzelnen Bande im Bereich von 2040 bis 2030 cm⁻¹ bei Raumtemperatur als Indiz für die Anwesenheit von größeren metallischen Partikel (3 - 7 nm) angesehen werden kann. Diese größeren Ru-Partikel lassen eine oxidative Fragmentation der Partikel und die dissoziative Adsorption des CO nicht zu. Das CO adsorbiert auch bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur molekular am Metall. Dagegen reagieren die kleinen Partikel sehr empfindlich auf die Anwesenheit von CO bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen. Hier ist neben der molekularen Adsorption auch eine dissoziative Adsorption des CO möglich.

5.4.3 CO-Adsorptionsisotherme und Partikelgrößenbestimmung

In diesem Kapitel werden aus den Daten der IR-Spektren der CO-Adsorption an den RuNaHY-Proben 1 – 4 erstens die Adsorptionsisothermen berechnet. Mit Hilfe der Adsorptionsisothermen wurde die Natur des CO-Adsorptionsprozesses näher untersucht. Hinweise auf die Struktur der Ruthenium-Partikel wurden durch den Vergleich der Adsorptionsisothermen und deren Parametern in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen erhalten. Zweitens werden in diesem Kapitel die mittleren Durchmesser der Ruthenium-Partikel ermittelt. Die mittleren Durchmesser wurden mit den Daten aus TEM, XRD sowie der H₂-Chemisorption verglichen. Dieser Vergleich gab Aufschluß über die Anwendbarkeit der CO-Chemisorption gegenüber den gebräuchlicheren Methoden wie TEM, XRD und H₂-Chemisorption.

5.4.3.1 Bestimmung der CO-Adsorptionsisotherme

Die Beziehung zwischen der Gleichgewichtsbeladung der Ruthenium-Partikel und dem Gleichgewichtsdruck des umgebenen CO wird Adsorptionsisotherme genannt. Das Verhältnis der adsorbierten Stoffmenge $n(\text{CO})$ in mol wird in Abhängigkeit von dem eingestellten CO-Partialdruck $p(\text{CO})$ in mbar aufgetragen.

Die Adsorptionsisothermen des CO an RuNaHY-Zeolithen wurden mit Hilfe der IR-Spektren unter Zuhilfenahme des Lambert-Beer'schen Gesetzes in Kombination mit den Partialdruck-Messungen im Hochvakuum-System mit bekanntem Volumen bestimmt:

$$n(\text{CO}) = A \cdot V_{\text{App.}} / \varepsilon(\nu(\text{CO})) \cdot d_{\text{Preßling}} \quad (5-13)$$

$$A = -\ln I/I_0 \quad (5-14)$$

Dabei sind $n(\text{CO})$ die adsorbierte Stoffmenge an CO, A die gemessene Absorption, $\varepsilon(\nu(\text{CO}))$ der molare natürliche Absorptionskoeffizient im Wellenzahlenbereich von 1990 bis 2100 cm^{-1} , $d_{\text{Preßling}}$ die Dicke der Probe und $V_{\text{App.}}$ das Volumen der Apparatur.

Der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient wurde nach folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\varepsilon(\nu(\text{CO})) = A_{\text{Max}} / c(\text{CO})_{\infty} \cdot d_{\text{Preßling}} \quad (5-15)$$

$$c(\text{CO})_{\infty} = p(\text{CO})_{A_{\text{Max}} / \text{gemessen}} / R \cdot T_{\text{Ads.}} \quad (5-16)$$

mit A_{Max} die maximal erreichte Absorption, $c(\text{CO})_{\infty}$ die CO-Menge, die zur vollständigen Absättigung aller Ruthenium-Spezies notwendig ist (also der Grenzwert der Konzentration, der bei hohen Drücken erreicht wird) und $p(\text{CO})_{A_{\text{Max}} / \text{gemessen}}$ der notwendige CO-Partialdruck bei $T_{\text{Ads.}}$, um $c(\text{CO})_{\infty}$ zu erreichen.

Als Modell zur Beschreibung der Isothermen wurden die zwei folgenden Gleichungen favorisiert: Die Gleichung von I. Langmuir, die für eine monomolekulare Bedeckung der Partikeloberfläche durch Chemisorption gilt und die Gleichung von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller (BET-Methode), die zusätzlich die Physisorption berücksichtigt, wobei die adsorbierten Moleküle der ersten Schicht weitere Moleküle durch van-der-Waalssche Kräfte binden und es zu einer multimolekularen Belegung kommt. Da die beobachtete CO-Streckschwingungsbande der Adsorption von CO an den Ruthenium-Spezies nach dem Entgasen des Probenraumes keine meßbare Veränderung aufwies, wurde die Physisorption vernachlässigt. Ein weiterer Grund, um die BET-Methode nicht anzuwenden, war, daß es sich bei dem zeolithischen Träger um ein mikroporöses Material handelte, in dessen Superkäfige die Ru-Partikel eingeschlossen waren. Damit konnte davon ausgegangen werden, daß die Käfige bereits gefüllt waren, nachdem es zu einer monomolekularen Bedeckung gekommen war. Aus diesen Gründen wurde die Gleichung nach Langmuir angenommen. Er behandelte die Chemisorption wie eine chemische Reaktion und beschrieb diese mit Hilfe eines Gleichgewichtes. In diesem Gleichgewicht sind die Desorptionsgeschwindigkeit und die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich groß. Die grafische Darstellung mit $n(\text{CO}) = f(p(\text{CO})_{\text{TAds.}})$ liefert eine Parabel, die im 1. Quadranten des Koordinatensystems liegt und nach rechts geöffnet ist. Dabei beobachtet man für geringe CO-Drücke eine lineare Abhängigkeit zwischen $n(\text{CO})$ und $p(\text{CO})$. Für große CO-Drücke strebt $n(\text{CO})$ einem Grenzwert $n(\text{CO})_{\infty}$ zu, der Sättigungsmenge.

Die effektive Oberfläche der Ru-Partikel wird durch die Zahl derjenigen Adsorptionsplätze bestimmt, die die CO-Moleküle aus der Gasphase zu erreichen im Stande sind. Nach der Besetzung dieser Plätze wird der weitere Adsorptionsprozeß gehemmt, und es gilt $n(\text{CO})$ gleich $n(\text{CO})_{\infty}$ bei

weiterer Erhöhung des CO-Drucks. Unter der Annahme, daß eine monomolekulare Adsorptionsschicht ausgebildet wird, alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und die Adsorptionswahrscheinlichkeit unabhängig davon ist, ob die Nachbarplätze frei oder besetzt sind, ergibt sich folgende Gleichung:

$$n(\text{CO}) = n(\text{CO})_{\infty} \cdot b \cdot p(\text{CO}) / 1 + (b \cdot p(\text{CO})) \quad (5-17)$$

mit $n(\text{CO})$ die aus der Bedeckung resultierende Oberflächenkonzentration, $n(\text{CO})_{\infty}$ die maximal mögliche Oberflächenkonzentration und b die Gleichgewichtskonstante. Dabei liefert die Größe b das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Adsorption}} / k_{\text{Desorption}}$.

Andererseits haben die Voruntersuchungen gezeigt, daß es sich vielmehr um eine komplexe Adsorptionsisotherme handeln muß. Demnach müßte der Kurvenverlauf von mehreren Adsorptionsprozessen bestimmt werden. Um dies zu überprüfen, wurde eine Linearisierung vorgenommen:

$$p(\text{CO}) / n(\text{CO}) = p(\text{CO}) / n(\text{CO})_{\infty} + 1 / (b \cdot n(\text{CO})_{\infty}) \quad (5-18)$$

Trägt man $p(\text{CO})/n(\text{CO})$ gegen $p(\text{CO})$ bzw. $1/n(\text{CO})$ gegen $1/p(\text{CO})$ in einem Diagramm auf, so sollten die Meßpunkte auf einer Geraden liegen, wenn nach Langmuir ein reiner Chemisorptionsprozeß vorliegt. Die Steigung der Geraden entspricht dann $1/n(\text{CO})_{\infty}$ und der Ordinatenabschnitt $1/(b \cdot n(\text{CO})_{\infty})$. Daraus läßt sich sehr einfach der b -Wert ermitteln.

5.4.3.2 Bestimmung der Ru-Partikelgröße mit Hilfe der CO-Chemisorption

Weiterhin wurde über die IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY-Zeolithen der mittlere Durchmesser der Ruthenium-Partikel ermittelt.

Die CO-Chemisorption ist eine Funktion sowohl der mittleren Partikelgröße als auch der Dispersion. Unter der Annahme sphärischer und metallischer Partikel setzt sich die aktive Metalloberfläche aus der Partikelanzahl n und der Oberfläche eines einzelnen Teilchens gleich $A_p = \pi \cdot d^2$ zusammen. Das Gesamtvolumen läßt sich analog aus dem Kugelvolumen $V_p = 1/6 \cdot \pi \cdot d^3$ und der Partikelanzahl n berechnen. Da der Partikeldurchmesser in beiden Fällen gleich groß ist, erhält man den Ausdruck:

$$A_{\text{Ges.}} / \pi \cdot d^2 = V_{\text{Ges.}} / \pi \cdot d^3 \quad (5-19)$$

Danach ist der Durchmesser eines Teilchens:

$$d = 6 \cdot V_{\text{Ges.}} / A_{\text{Ges.}} \quad (5-20)$$

Die gesamte Metalloberfläche berechnet sich nach der Gleichung:

$$A_{\text{Ges.}} = n_{\text{CO}} \cdot R_{(\text{CO/Ru})} \cdot A_{\text{Ru-Atom}} \cdot N_A \quad (5-21)$$

wobei $A_{\text{Ru-Atom}}$ die von Dalla Betta [49] mit $8,17 \text{ Å}^2/\text{Atom}$ angegebene Oberfläche eines Ru-Atoms und N_A die Avogadro-Konstante in Atom/mol sind. Auf der Grundlage von H_2 -Chemisorptionsmessungen an RuNaHY mit $R_{(\text{H/Ru})} = 1$ und der CO-Chemisorption an Pd-Oberflächen mit $R_{(\text{CO/Pd})} =$

0,75 [50] wurde die Stöchiometrie für das CO adsorbiert an RuNaHY-Zeolithen mit 1 und 0,75 angenommen und die Ergebnisse daraus miteinander verglichen.

Das gesammte Volumen der Ru-Partikel berechnet sich nach der Gleichung:

$$V_{\text{Ges.}} = m_{\text{Ru}} + \rho_{\text{Ru}} \quad (5-22)$$

wobei m_{Ru} die Masse des Rutheniums in der Probe und ρ_{Ru} die Dichte des Rutheniums sind. Die Masse des Ruthenium in der Probe wurde auf der Grundlage der Masse des reduzierten IR-Preßlings berechnet. Der zu berücksichtigende Gewichtsverlust infolge der Reduktion wurde von Guntow [1] mit Hilfe der Kopplung von Thermogravimetrie und Ionenmolekülreaktionsmassenspektroskopie bestimmt. Der gemessene Gewichtsanteil an Wasser betrug 24,32 % und an Ammoniak 5,15 %.

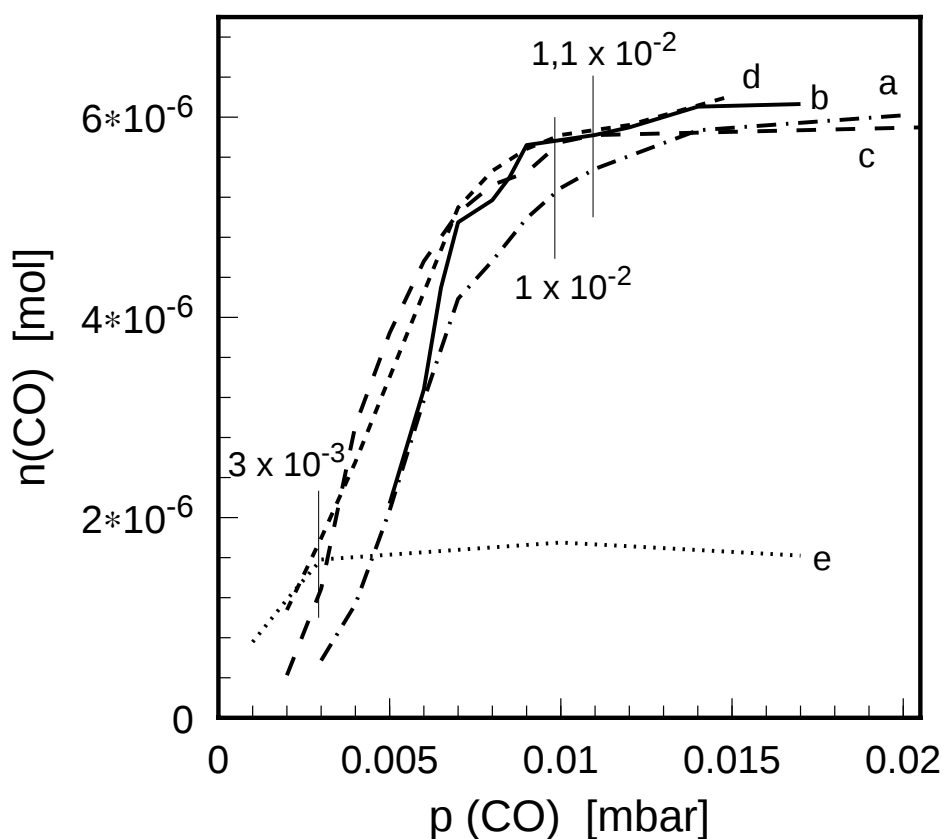
Die Metall-Dispersion D ist definiert als das Verhältnis der Anzahl von Oberflächenmetallatomen N_{S} zur totalen Anzahl der Metallatome N_{T} . Für N_{S} wird der ermittelte Wert für $n(\text{CO})_{\infty}$ verwendet, wobei eine stöchiometrische CO-Chemisorption von einer Monolage angenommen wird.

5.4.3.3 Resultate

Exemplarisch sind die Adsorptionsisothermen der unterschiedlich reduzierten Proben 3 in Abbildung 5.18 dargestellt. Dabei sind die CO-Sorptionsmengen in mol als Funktion des CO-Druckes in mbar aufgetragen. Die Isothermen zeigen oberhalb des Gleichgewichtsdruckes von $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mbar (Kurven a, d), $\sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ mbar (Kurven b, c) und $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ mbar (Kurve e) ein Plateau, welches die Ausbildung einer Monolage und folglich das Ende der Chemisorption kennzeichnet. Die Kurvenverläufe der CO-Chemisorption sind für die unterschiedlich behandelten RuNaHY-Preßlinge ähnlich. Eine Ausnahme bildete die Probe 3.4, die unter starkem O₂-Einfluß gesintert wurde und folglich wesentlich größere Partikel (häufigster Durchmesser zwischen 15 und 25 nm, siehe Abbildung 4.11 im Kapitel 4.4.1) als die anderen vier Proben enthielt. Hier ist die Sättigungskonzentration von $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ mbar deutlich geringer. Die Normalisierung der Funktionen mit Hilfe der berechneten Werte für die Dispersion verdeutlicht nur den zuvor beschriebenen Sachverhalt. Das heißt: Bei gleicher Metallmenge ist der Sättigungsdruck bei großen Partikeln kleiner als bei kleinen.

Abbildung 5.18: *Adsorptionsisothermen von CO an RuNaHY-Proben 3 bei 110 K:*

- (a) autoreduzierte RuNaHY-Probe 3.1,
- (b) H_2 -reduzierte RuNaHY-Probe 3.3,
- (c) mild gesinterte RuNaHY-Probe 3.4,
- (d) medium gesinterte RuNaHY-Probe 3.4,
- (e) stark gesinterte RuNaHY-Probe 3.4.



Trägt man $1/n(\text{CO})$ gegen $1/p(\text{CO})$ auf, so sollten bei Gültigkeit der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme die Meßpunkte auf einer Geraden liegen.

In Abbildung 5.19 sind exemplarisch die Langmuir'schen Diagramme für die unterschiedlich reduzierten Proben 1 dargestellt.

Hier zeigen sich jedoch Abweichungen von der Langmuirschen Theorie, die, genau genommen, auch nur als eine halbempirische Näherung zu verstehen ist. Bei kleinen CO-Drücken beobachtete man einen scharfen Knick in der Meßpunktreihe. Durch die Anpassung der Meßpunkte an eine Geradengleichung wurde deutlich, daß sich zwei Lineare mit unterschiedlichem Richtungskoeffizient $1/n(\text{CO})_{\infty} \cdot b$ überlagerten. Dies deutet auf zwei unterschiedliche Chemisorptionsprozesse hin. Der Schnittpunkt der beiden berechneten linearen Funktionen verschob sich in der Reihenfolge Autoreduktion, H_2 -Reduktion, CO-Reduktion und O_2 -Behandlung zu höheren CO-Drücken.

Die Werte für die Absorbierbarkeit b in Abhängigkeit von der Reduktionsmethode sind in der Tabelle 5.4 zusammengefaßt. Dabei wurden die b -Werte mit einem durchschnittlichen Korrelationskoeffizient von 0,97 ermittelt. Es zeigte sich, daß sehr strapazierte Proben, wie CO- oder O_2 -behandelte Proben, höhere Werte für b aufwiesen. Die schonender behandelten Proben, wie autoreduzierte und H_2 -reduzierte Proben, zeigten dagegen kleinere b -Werte.

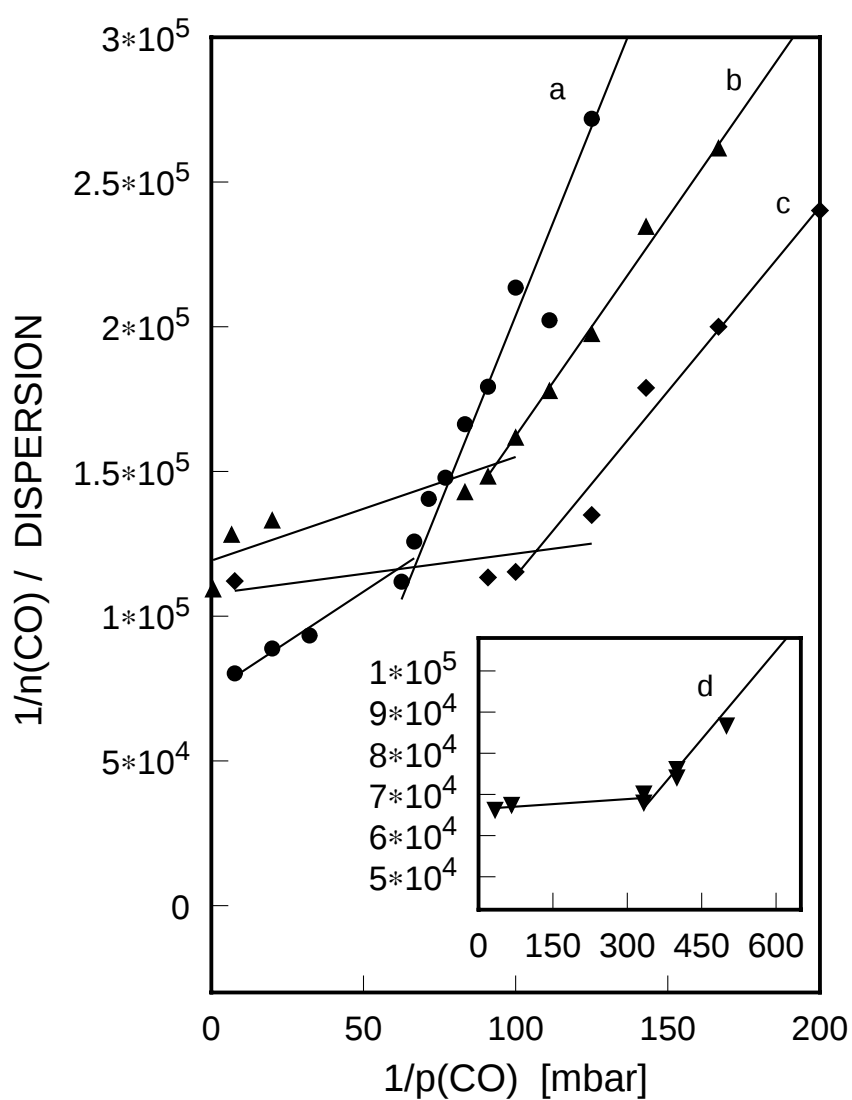
Tabelle 5.4: *Absorbierbarkeit b in Abhängigkeit von der Reduktionsmethode.*

Probe	b-Werte										
	Auto-Reduktion		H ₂ -Reduktion		CO-Reduktion		Sinterung mild		Sinterung medium		Sinterung stark
1	107	22	333	7	4184	11					8139 132
2	247	4	392	167			1226	98			
3	307	59	418	37			646	63	430	161	877*
4	470	5	278	52			1079	502			

* Zu wenig Meßpunkte, um zwei sich schneidende Lineare zu ermitteln.

Abbildung 5.19: Langmuirsches Diagramm für die Adsorption von CO an RuNaHY-Proben 1 bei 110 K:

- (a) autoreduzierte RuNaHY-Probe 1.4,
- (b) H_2 -reduzierte RuNaHY-Probe 1.8,
- (c) CO-reduzierte RuNaHY-Probe 1.5,
- (d) stark gesinterte RuNaHY 1.9.



Die auf den Daten der Chemisorption basierenden mittleren Partikelgrößen wurden unter der Annahme berechnet, daß die Partikel sphärisch sind und das Verhältnis von CO-Molekül zu Metall-Atom gleich 1 oder 0,75 ist. Zur Bestätigung der erhaltenen Werte für die Partikelgröße wurden diese mit den Werten aus TEM und XRD verglichen. In Tabelle 4.3 des Kapitels 4.6 sind die berechneten Partikelgrößen und die Dispersionen für alle untersuchten RuNaHY-Proben zusammengefaßt. Die Ergebnisse aus der CO-Chemisorption stehen danach in guter Übereinstimmung mit den Daten aus den TEM- und XRD-Experimenten.

Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße und der Dispersion kann auch mit Hilfe der selektiven Chemisorption von H_2 durch eine Metalloberfläche erfolgen [1]. In der folgenden Tabelle 5.5 werden beide Methoden am Beispiel der H_2 -reduzierten Proben 1 – 4 miteinander verglichen. Für beide Methoden wurde ein Verhältnis von H-Atom bzw. CO-Molekül zu Metall-Atom gleich 1 zu 1 angenommen. Unter den Bedingungen der CO-Chemisorption ergaben sich Partikelgrößen zwischen 1 und 2,6 nm und Metalldispersionen im Bereich von 51 bis 86 %. Die auf den Daten der H_2 -Chemisorption basierenden mittleren Partikelgrößen lagen zwischen 3 und 4 nm und die Metalldispersion lag im Bereich von 30 %. Anhand der TEM-Abbildungen wurden für die H_2 -reduzierten Proben homogene Bedeckungen mit Partikeln der Größe 1 bis 3 nm beobachtet. Der Vergleich zeigte, daß die Ergebnisse aus der CO-Chemisorption den Werten aus den TEM-Untersuchungen näher waren als die Ergebnisse aus der H_2 -Chemisorption.

Tabelle 5.5: *Vergleich der Resultate aus der CO-Chemisorption mit denen aus der H₂-Chemisorption und der Transmissions-Elektronenmikroskopie.*

Proben	CO-Chemisorption		H ₂ -Chemisorption		TEM	
	d _P (Ru)	D	d _P (Ru)	D	d _P (Ru)	D
	[nm]	[%]	[nm]	[%]	[nm]	beobachtet
1	1,7	86	3,8	26	1 – 1,5	hoch
2	1,9	63	4,4	23	1 – 2	dispers
3	2,1	64	3,3	30	1 – 2	verteilte
4	2,6	51	3,1	32	2 – 3	Ru-Partikel

D Dispersion der Ruthenium-Partikel

d_P(Ru) Durchmesser der Ruthenium-Partikel

5.4.3.4 Diskussion

Anhand der Adsorptionsisothermen konnte gezeigt werden, daß die CO-Sättigungsmenge für die Ruthenium-Spezies $n(\text{CO})_{\infty}$ mit der Ruthenium-Partikelgröße abnimmt. Das ist verständlich, wenn bedacht wird, daß die Partikeloberfläche bei gleicher Metallmenge an großen Partikeln geringer ist als an kleinen.

Aus der Linearisierung der Adsorptionsisothermen folgt, daß jede Adsorptionsisotherme von zwei Chemisorptionsprozessen bestimmt wird. Diese unterscheiden sich in ihrem Wert für die Sorptionswahrscheinlichkeit. Die CO- und O₂-Behandlungen, die die RuNaHY-Proben vergleichsweise stark beanspruchten, stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit den hohen b-Werten. Die höheren b-Werte resultieren offensichtlich aus einem größeren Betrag für die Adsorptionsgeschwindigkeits-Konstante gegenüber der Desorptionsgeschwindigkeits-Konstante. Dieser Sachverhalt deutet auf das

Vorhandensein von Ru-Spezies hin, die, wenn sie mit CO reagieren, zu irreversibleren Chemisorptionsprodukten führen. Es bestand die Annahme, daß die Oberfläche der Ru-Partikel von chemisch sehr strapazierten Proben rauher ist als die von schonender behandelten Proben, wobei als „schonende Methoden“ die Autoreduktion und die Wasserstoffreduktion definiert wurden. Waren die höheren b-Werte jedoch eine Folge von mehr oxidischen Anteilen in den Partikeln, so sollten in den IR-Spektren dieser strapazierten Proben CO-Absorptionen bei Wellenzahlen oberhalb der des linear gebundenen CO an metallischem Ruthenium dominieren (siehe Kapitel 1.1, Tabelle 1.1). Diese Vermutung wird nachfolgend durch die Zerlegung der breiten CO-Absorptionsbande in ihre Teilbanden bestätigt.

Aus den Daten der CO-Chemisorption wurde zusätzlich der mittlere Durchmesser der Ruthenium-Partikel berechnet. Die Resultate stehen in Einklang mit den Daten aus TEM, XRD und der H₂-Chemisorption. Es zeigt sich sogar, daß die Werte aus der CO-Chemisorption den Werten aus TEM näher sind als die aus der H₂-Chemisorption. Diese außerordentlich guten Ergebnisse mit Hilfe der CO-Chemisorption waren so nicht vermutet worden, da alle Untersuchungen zur thermischen Aktivierung der [Ru(NH₃)₆]NaHY-Zeolithe gezeigt haben, daß keine rein metallischen Ru-Partikel, wie angenommen, vorlagen. Eine Möglichkeit, um diese guten Ergebnisse zu erklären, wäre die Annahme der Segregation der Ruthenium-Partikel. Dabei könnte sich das Ruthenium bevorzugt an die Partikeloberfläche gesetzt haben. Liganden wie Sauerstoff, Chlor und Stickstoff wären dann überwiegend im Innern der Partikel lokalisiert.

5.4.4 Charakterisierung der breiten CO-Absorptionsbande (2100 – 1990 cm⁻¹)

5.4.4.1 Zerlegung der breiten CO-Bande in ihre Teilbanden

Es zeigte sich, daß in Abhängigkeit von der Präparations- und Reduktionsmethode verschiedene Partikelzusammensetzungen erhalten wurden. In allen Fällen waren die Partikel Mischungen aus oxidischen und metallischen Ruthenium-Anteilen und unvollständig reduzierten Ruthenium-Komplexen zusammengesetzt. Nach der Autoreduktion war der oxidische Anteil der Hauptbestandteil und nach der Behandlung mit Wasserstoff war es der metallische Anteil. Für die CO- und O₂-behandelten Proben wurde ein hoher oxidischer Betrag vermutet. Mit Hilfe der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie konnte bisher gezeigt werden, daß der CO-Adsorptionsprozeß mindestens zwei Chemisorptionsprozesse beinhaltet, wobei sich die Chemisorptionsprodukte in ihrer Reversibilität unterschieden. Für die CO-Adsorption an RuNaHY-Zeolith im Vergleich zur CO-Adsorption an Ru(001)/SiO₂, Ru(100) und Ru(001) wurde dadurch eine deutlich breitere CO-Absorptionsbande gefunden. Es zeigte sich, daß die Halbwertsbreite von der mittleren Partikelgröße und der Anzahl unterschiedlicher Ru-Spezies mitbestimmt wird. Um weitere Informationen bezüglich der Ruthenium-Partikelzusammensetzung erhalten zu können, wurde die breite CO-Absorptionsbande mit Hilfe von Lorentzfunktionen [41] in ihre Teilbanden zerlegt. Dies sollte entsprechend den Erfahrungen von Hoffmann und Persson [41] bei einer Beladung $\Theta = 1/3$ ML erfolgen (siehe Kapitel 1.1, Seite 7). Die Adsorptionsisothermen zeigten dazu, daß bei einem CO-Druck von 0,005 mbar die Beladung ca. 1/3 ML betrug. Demnach wurden immer die IR-Spektren verwendet, die bei einem CO-

Partialdruck von 0,005 mbar aufgenommen wurden. Weitere Gründe, die diesen Druck rechtfertigten, waren: Höhere CO-Drücke führten zu einer starken Überlagerung der einzelnen Komponenten. Niedrigere CO-Drücke hatten zur Folge, daß die Banden von Spezies, die nur zu einem geringen Anteil vorhanden waren, gar nicht oder sehr schwach hervortraten. Es wurde weiterhin darauf geachtet, daß die Summenfunktion der Teilbanden hinreichend genau mit der gemessenen Linienform übereinstimmte und die Halbwertsbreite einen Wert von 30 cm^{-1} nicht überschritt. Anschließend wurden die charakteristischen Merkmale einer reduzierten Probe, wie Partikelgröße, Lokalisierung der Partikel, restliche Ru-Komplexe, oxidische- und metallische Anteile und anwesende Liganden, dem Ergebnis der Anpassung bezüglich der Anzahl der gefundenen Teilbanden, Hauptkomponente, Bandenlagen und relativen Intensitäten gegenübergestellt. Dies wurde für alle untersuchten Proben durchgeführt. Am Ende konnten mögliche Spezies wie Ru-Ru, Ru-O, Ru-Cl und Ru-N den gefundenen Teilbanden zugeordnet werden. Die Summenfunktion und ihre Teilbanden wurden normalisiert und der prozentuale Anteil jeder Spezies in einer Probe ermittelt.

Als Beispiele für die mathematische Zerlegung der breiten CO-Bande wurden die IR-Spektren der unterschiedlich reduzierten Probe 3 (3.1, 3.3, 3.4) und der CO-reduzierten Probe 1.5 ausgewählt (Abbildung 5.20 a-f). Die folgende Serie von Abbildungen macht deutlich, daß die Behandlung einer Probe die Anzahl der berechneten Teilbanden sowie ihr Intensitätsverhältnis bestimmt. Das Spektrum der autoreduzierten Probe (a) zeigt im Vergleich zu den anderen Spektren die ausgewogenste Intensitätsverteilung. Unter den Bedingungen der H_2 -Reduktion (b) kristallisierten sich die Banden im Bereich der linearen CO-Adsorption an metallischem Ruthenium ($2060\text{--}2045\text{ cm}^{-1}$) stärker heraus. Die

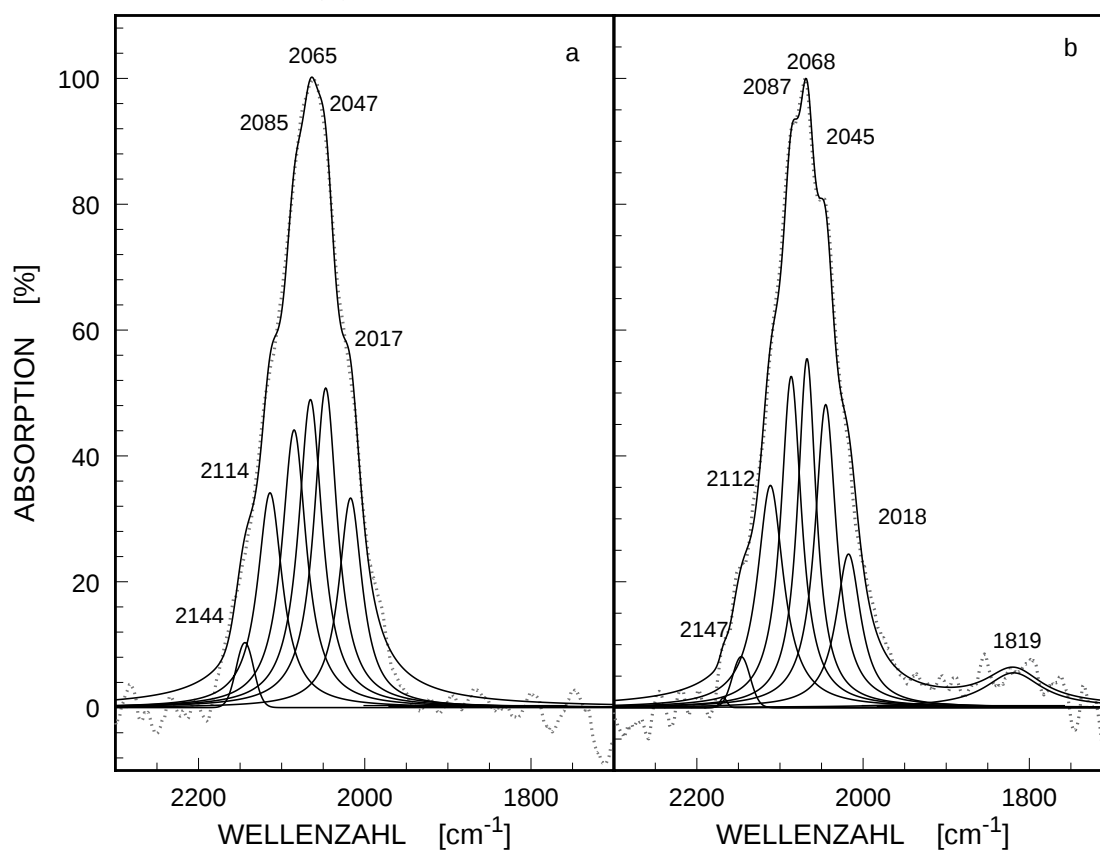
zunehmende Wanderung der Ru-Partikel an die externe Zeolithoberfläche und die anschließend ungehemmte Sinterung der Partikel führten im IR-Spektrum (d – f) zur Verringerung der Anzahl der Teilbanden. Gleichzeitig drängte sich die Bande bei 2085 cm^{-1} an die Spitze. Die CO-reduzierte Probe (c) besaß eine dominierende Absorption bei 2021 cm^{-1} .

Nachdem die Spektren aller untersuchten Proben im CO-Streckschwingungsbereich berechnet worden waren, konnten insgesamt neun Teilbanden unterschiedlicher Wellenzahlenbereiche ausgemacht werden (siehe Tabelle 5.6).

Abbildung 5.20: Gemessene und berechnete IR-Spektren von CO adsorbiert an RuNaHY-Zeolith (Probe 3 und 1) bei 0,005 mbar CO und 110 K:

(a) autoreduzierte RuNaHY-Probe 3.1,

(b) H₂-reduzierte RuNaHY-Probe 3.3,

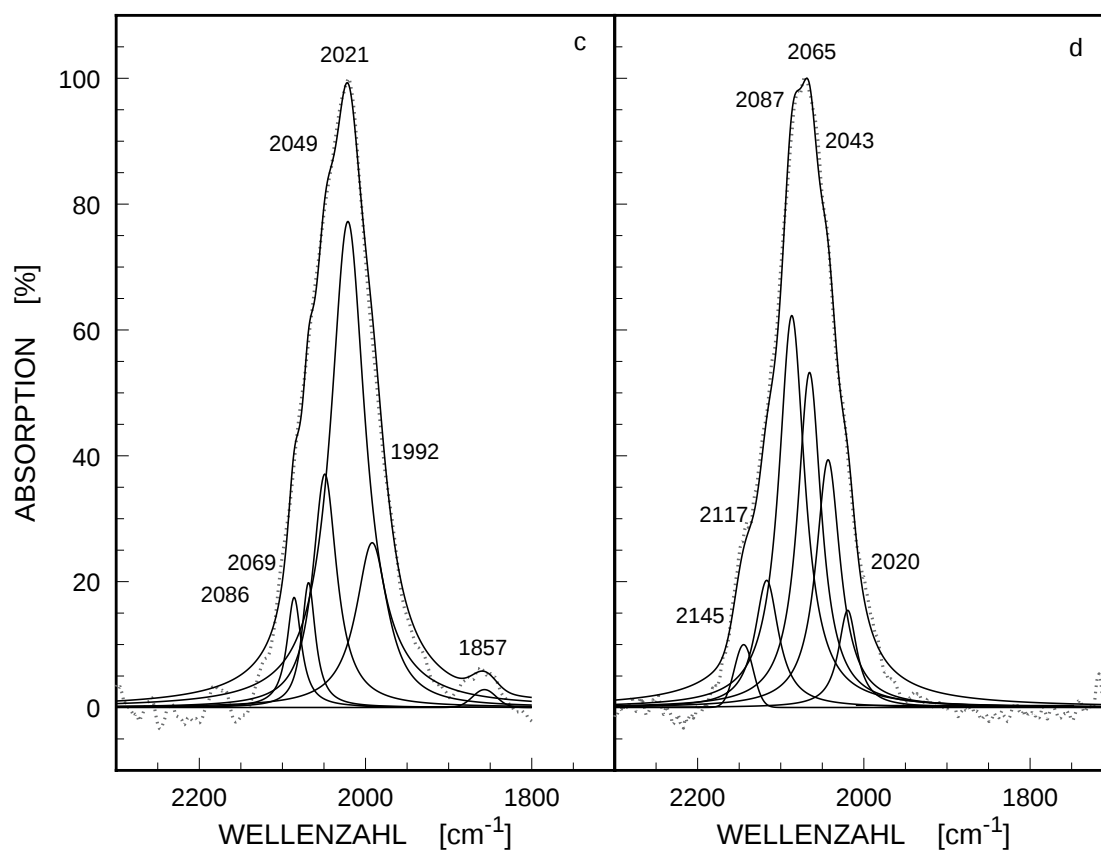


Daten der Anpassung				Daten der Anpassung			
Position	Intensität	Breite	Flächen-	Position	Intensität	Breite	Flächen-
[cm ⁻¹]	[%]	[cm ⁻¹]	%	[cm ⁻¹]	[%]	[cm ⁻¹]	%
2144	10,3	30	4	2147	8	30	3
2114	34,2	36	16	2112	35,3	38	14
2085	44,1	35,5	20	2087	52,5	30	20
2065	50	34,7	23	2068	55,4	27	22
2047	50,8	33,9	22	2045	48,2	31	21
2017	33,9	34	15	2018	24,4	36	12
				1819	5,52	83	6

Abbildung 5.20: Gemessene und berechnete IR-Spektren von CO adsorbiert an RuNaHY-Zeolith (Probe 3 und 1) bei 0,005 mbar CO und 110 K:

(c) CO-reduzierte RuNaHY-Probe 1.5,

(d) mild gesinterte RuNaHY-Probe 3.4,

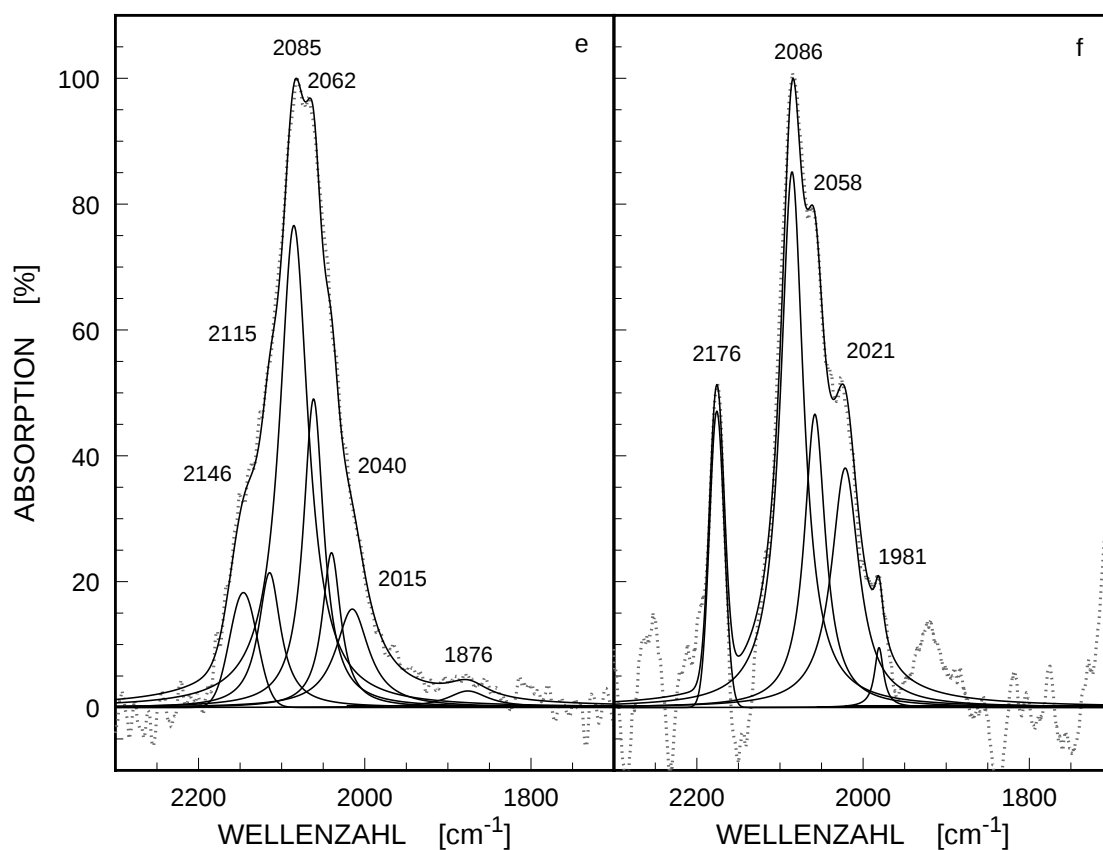


Daten der Anpassung				Daten der Anpassung			
Position	Intensität	Breite	Flächen-	Position	Intensität	Breite	Flächen-
[cm ⁻¹]	[%]	[cm ⁻¹]	%	[cm ⁻¹]	[%]	[cm ⁻¹]	%
2086	17,5	21	5	2145	10	32	5
2069	19,8	20	5	2117	20,3	34,5	10
2049	37,1	34	17	2087	62,2	37,7	34
2021	77,2	50	52	2065	53,3	34,5	26
1992	25,7	47	19	2043	39,3	35	19
1857	2,8	40	2	2020	15	27	6

Abbildung 5.20: Gemessene und berechnete IR-Spektren von CO adsorbiert an RuNaHY-Zeolith (Probe 3 und 1) bei 0,005 mbar CO und 110 K:

(e) medium gesinterte RuNaHY-Probe 3.4,

(f) stark gesinterte RuNaHY-Probe 3.4.



Daten der Anpassung				Daten der Anpassung			
Position	Intensität	Breite	Flächen-	Position	Intensität	Breite	Flächen-
[cm ⁻¹]	[%]	[cm ⁻¹]	%	[cm ⁻¹]	[%]	[cm ⁻¹]	%
2146	18,3	47	11	2176	47	25	
2115	21,5	32	9	2086	86,5	36	51
2085	75,1	40,7	40	2058	46	30	23
2062	48,8	29,5	19	2021	38	40	24
2040	24,5	27	9	1981	9,3	13	2
2015	15,8	48	10				
1876	2,7	59	2				

5.4.4.2 Zuordnungen der gefundenen Teilbanden

Es bestand nun die schwierige Aufgabe, den gefundenen neun Teilbanden unterschiedlicher Wellenzahlenbereiche entsprechende Ru-Spezies zuzuordnen. Aus der Kombination von gefundenen Teilbanden, charakteristischen Eigenschaften der Probe aus TEM, XRD, FTIR-Spektroskopie, CO-TPD-MS und EXAFS-Spektroskopie und Daten aus der Literatur wurden den Teilbanden bestimmte Spezies zugeordnet. In Tabelle 5.6 sind die gefundenen Wellenzahlenbereiche und die ihnen zugeordneten Spezies zusammengestellt. Im nachstehenden Text werden die Zuordnungen diskutiert.

Tabelle 5.6: Zuordnungen der gefundenen Wellenzahlen-Bereiche.

Nr.	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
1	2160 – 2141	2158 cm ⁻¹ , SiOH ^{δ+} --- CO [5] 2148 cm ⁻¹ , (Ru(CO) ₃ Cl ₂) ₂ /NaY [15]
2	2136 – 2112	Kleine Ruthenium-Partikel nahe dem atomar verteilten Ruthenium, welche durch benachbarten zeolithischen Sauerstoff oder Chlor partiell positiv geladen vorliegen können. Ru ^{δ+} _{atomar} -CO
3	2110 – 2090	Schwache Wechselwirkung des CO mit Ruthenium-Komplexen, Evtl. korrelieren Nr. 3 und 8 über Ru-Komplexe, die an zeolithischen Sauerstoff und zwei CO-Molekülen koordiniert sind, wie z.B. [Ru(O _{Zeol.}) ₂ (CO) ₂] ⁺ , miteinander.
4	2088 – 2075	O ^{δ-} ← Ru ^{δ+} -CO
5	2070 – 2051	Cl ^{δ-} ← Ru ^{δ+} -CO FWHM ≈ 30 cm⁻¹ → Ru-Partikel mit → rauhe Ecken, Kanten, Stufen Oberfläche
6	2048 – 2035	Ru ^o ← Ru ^o -CO
7	2023 – 2010	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻], RuO ₂ [15]
8	2007 – 1980	stabile Ru-Komplexe, z. B. [Ru(II)(NH ₃) _x (H ₂ O, OH, O(1) _{Zeol.}) _y (CO)], [Ru(O _{Zeol.}) ₃ (NH ₃) _x NO] evtl. [Ru(O _{Zeol.}) ₂ (CO) ₂] ⁺ , siehe Nr. 3
9	1870 – 1819	Ru ^o ₂ -CO [15, 18, 22, 23]

Goodwin et al. [15] geben für den Komplex (Ru(CO)₃Cl₂)₂ in NaY-Zeolith bei Raumtemperatur die Bandenlage 2148 cm⁻¹ an. In dieser Arbeit wurde die Bande bei einer Temperatur von 110 K gefunden, wobei ihre Intensität mit steigender Temperatur abnahm. Bei Raumtemperatur entwickelte sich eine neue Bande bei einer Wellenzahl von 2154 cm⁻¹, die dem Ruthenium-Tricarbonyl zugeordnet werden konnte. In Übereinstimmung mit Beebe, Gelin und Yates [5] entspricht die Bande im Wellenzahlenbereich **2160 - 2141 cm⁻¹** der CO-Adsorption an den nachgewiesenen isolierten Silanolgruppen des verwendeten NaY-Zeolithen.

Die Bande im Wellenzahlenbereich **2110 - 2090 cm⁻¹** wurde in den Spektren der unterschiedlich behandelten Probe 2 und der mild O₂-behandelten Probe 4 gefunden. Im Zusammenhang mit dem Auftreten dieser Bande standen Absorptionen bei 1449, 1630 – 1640 und 1830 cm⁻¹, die auf die Anwesenheit restlicher Ru-Komplexe zurückgeführt wurden. Daher war zu vermuten, daß die Absorptionen zwischen 2110 und 2090 cm⁻¹ aus einer schwachen Wechselwirkung des CO mit restlichen Ru-Komplexen resultiert.

Die Bande im Wellenzahlenbereich **2048 - 2035 cm⁻¹** trat unabhängig von der mittleren Ru-Partikelgröße auf. Diese Bande wurde bevorzugt für RuNaHY-Proben beobachtet, in denen das metallische Ruthenium favorisiert werden konnte. Die gesinterte Probe 1.9 zum Beispiel, sie enthielt anhand der TEM-Aufnahmen einen hohen Anteil an metallischem Ruthenium (TEM-Abbildung 4.10 im Kapitel 4.4.1 und Kapitel 4.5, XRD). Ein weiteres Beispiel lieferte der Vergleich der H₂-reduzierten Probe 1.8 mit der autoreduzierten Probe 1.4. Hier wurde mittels der EXAFS-Spektroskopie herausgefunden, daß unter den Bedingungen der Wasserstoffreduktion deutlich mehr metallisches Ruthenium gebildet wird. Der Vergleich der Spektren dieser beiden Proben zeigte für die H₂-reduzierte Probe 1.8 eine flächenmäßig größere Teilbande im Bereich 2048 – 2035 cm⁻¹. Solche Beobachtungen und die Ergebnisse früherer Arbeiten (Kapitel 1.1), wobei auch der Einfluß des CO-Drucks und der Adsorptionstemperatur auf die CO-Streckschwingungsfrequenz mit berücksichtigt wurden, führten zu dem Ergebnis, daß der Wellenzahlenbereich 2048 - 2035 cm⁻¹ aus der linearen Adsorption des CO an metallischem Ruthenium resultiert. Dabei wurde das Ru⁰-Adsorbens von gleichartigen Atomen umgeben. Dem gebildeten Adsorbat wurde die Form Ru⁰←Ru⁰-CO zugewiesen. CO-Frequenzverschiebungen von diesem

Bereich $2048 - 2035 \text{ cm}^{-1}$ spiegelten Veränderungen der chemischen Bindungsverhältnisse zwischen dem Ruthenium und dem Kohlenstoff wider. Nach [51] machen sich selbst kleine Einflüsse auf die Bindungsverhältnisse in den Frequenzen deutlich bemerkbar, noch lange bevor an veränderten Bindungsabständen (die z.B. durch Röntgenbeugung ermittelt werden können) etwas zu erkennen ist. Die Ruthenium-C-Bindung wurde maßgeblich von der Masse seitens des Rutheniums sowie der partiellen Ladung bzw. dem Ionencharakter des Rutheniums bestimmt. Diese Erkenntnis wurde mit in die Interpretation der Wellenzahlenbereiche (Nr. 2, 4, 5 und 7) einbezogen.

Die Bande im „wesentlich höheren“ Wellenzahlenbereich **2136 - 2112 cm^{-1}** verglichen mit der Bande bei $2048 - 2035 \text{ cm}^{-1}$ des $\text{Ru}^{\circ} \leftarrow \text{Ru}^{\circ} \text{-CO}$ wurde für RuNaHY-Proben mit einem Partikel-Durchmesser von 1 bis 2 nm beobachtet. Es wurde vermutet, daß diese Proben auch kleinere Partikel enthielten, die auf den TEM-Bildern nicht zu erkennen waren. Des weiteren konnte festgestellt werden, daß die Bande in Zusammenhang mit den Rutheniumcarbonyl-Banden bei höheren Temperaturen auftritt. Im Kapitel 5.4.2.1 konnte nachgewiesen werden, daß die kleinen Partikel leichter oxidiert werden können als die größeren. Dies führt in Anwesenheit von CO und bei Temperaturen von 298 K und darüber zur Bildung von Rutheniumcarbonylen. Somit wurden diesem Wellenzahlenbereich sehr kleine Ru-Partikel zugeordnet. Ein weiteres Indiz dafür war die „wesentlich höhere“ CO-Frequenz im Vergleich zur CO-Frequenz des $\text{Ru}^{\circ} \leftarrow \text{Ru}^{\circ} \text{-CO}$. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf den Zustand des Rutheniums ziehen. Gemäß der Gleichung (2-3) im Kapitel 2.3.2 ist die CO-Schwingungsfrequenz und die Wellenzahl umso höher, je größer die Kraftkonstante (Stärke der chemischen Bindung) und je kleiner die Massen $m_{\text{Ru+C}}$ und m_{O} sind. Daraus folgt, daß die Masse $m_{\text{Ru+C}}$ dieses Adsorbats kleiner sein mußte als die des $\text{Ru}^{\circ} \leftarrow \text{Ru}^{\circ} \text{-CO}$. Die Ru-Atome der

kleineren Ru-Partikel konnten z.B. durch benachbarten Sauerstoff sehr leicht oxidiert werden. Dadurch wurden Elektronen aus dem besetzten d-Orbital des Rutheniums abgezogen, was zu einer Schwächung der π -Komponente der Ruthenium-C-Bindung führte (Kapitel 1.2). Dagegen wurde die CO-Bindung gestärkt, was eine höhere CO-Frequenz bewirkte. Es hat sich gezeigt, daß sehr kleine Ru-Partikel bis hin zu atomar verteiltem Ruthenium für den Wellenzahlenbereich $2136 - 2112 \text{ cm}^{-1}$ verantwortlich sind. Diese konnten durch benachbarte elektronegative Elemente wie zeolithischen Sauerstoff und Chlor partiell positiv geladen sein. Das ließ starke Metall-Träger-Wechselwirkungen vermuten. Treten sogenannte pseudo-Ruthenium-Kationen als Vorstufe von Ruthenium-Partikeln der Größe 1 bis 2 nm auf, sind die beobachteten Gitterdefekte des NaY-Zeolithen um die resultierenden Ruthenium-Partikel vorprogrammiert. Dem beschriebenen Adsorbat wurde die Form $\text{Ru}^{\delta+}_{\text{atomar}}\text{-CO}$ zugewiesen. Die Bande im „höheren“ Wellenzahlenbereich **$2088 - 2075 \text{ cm}^{-1}$** verglichen mit der Bande bei $2048 - 2035 \text{ cm}^{-1}$ des $\text{Ru}^{\circ} \leftarrow \text{Ru}^{\circ}\text{-CO}$ wurde für alle untersuchten RuNaHY-Proben beobachtet. Dabei nahm ihr Flächenanteil an der breiten CO-Bande mit dem Partikelwachstum zu (Abbildung 5.20 d-f). Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten keine zusätzlichen RuO_2 -Reflexe. Die Intensitätsverhältnisse der auftretenden Ruthenium-Reflexe unterschieden sich jedoch nachweislich von denen der Ruthenium-Einheitszelle. Diese Veränderungen könnten zum einen durch bestehende Textureffekte und zum anderen durch die Einlagerung von Liganden wie Sauerstoff oder Chlor hervorgerufen worden sein. Solche hoch elektronegativen Elemente induzieren am Metall eine partielle positive Ladung, wodurch weniger d-Elektronen für die π -Rückbindung zwischen Metall und Kohlenstoff zur Verfügung stehen. Somit wird eine Schwächung der Ruthenium-C-Bindung und folglich eine Stabilisierung

der CO-Bindung hervorgerufen, was sich in einer CO-Frequenzverschiebung zu höheren Wellenzahlen äußert. Diese geringere Verschiebung im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Bande, kann auf die Zunahme der Masse $m_{\text{Ru}+\text{C}}$ (größere Partikel) zurückgeführt werden. Demnach stammten die verantwortlichen Ruthenium-Zentren nicht von atomar verteiltem Ruthenium sondern von Ruthenium-Partikeln. Die genannten Sachverhalte deuten darauf hin, daß die Bande im Wellenzahlenbereich $2088 - 2075 \text{ cm}^{-1}$ infolge der CO-Adsorption an Sauerstoff-beeinflußten Ruthenium-Oberflächen-Atomen entstanden ist. In der Diskussion über das Verhalten der b-Werte war diese Beobachtung schon vermutet worden (Kapitel 5.4.3.3). Dem Adsorbat wurde die Form $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+} - \text{CO}$ zugewiesen.

Die Bande im „*leicht höheren*“ Wellenzahlenbereich **$2070 - 2051 \text{ cm}^{-1}$** verglichen mit der Bande bei $2048 - 2035 \text{ cm}^{-1}$ des $\text{Ru}^{\circ} \leftarrow \text{Ru}^{\circ} - \text{CO}$ wurde unabhängig von der Ru-Partikelgröße beobachtet. Da die $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe nach ihrer Präparation nicht chlorfrei gewaschen waren, mußten die reduzierten RuNaHY-Proben einen erheblichen Anteil an Chlor enthalten haben. Die Elektronegativität von Chlor mit 3,0 ist im Vergleich zu der des Sauerstoffs mit 3,5 geringer, d.h. das Bestreben des Chlors, d-Elektronen abziehen, ist geringer als beim Sauerstoff. Deshalb wird dieser Wellenzahlenbereich der CO-Adsorption an Ruthenium-Oberflächen-Atomen zugeschrieben, die im Einflußbereich von schwächer elektronegativen Elementen, wie Chlor, lokalisiert sind.

Die diskutierten Banden Nr. 4, 5 und 6 zeigten Halbwertsbreiten von ca. 30 cm^{-1} . Die beobachteten Halbwertsbreiten der CO-Streckschwingungsbande für das System CO/Ru-Einkristall lagen dagegen unterhalb von 15 cm^{-1} [18]. Aus diesem Grunde wurde für den RuNaHY-Zeolithen angenommen, daß sich die gefundenen Ruthenium-Spezies im Hinblick auf ihren energetischen Zustand weiter unterteilen lassen. Als

mögliche Ursache kann eine raue Oberfläche der Ruthenium-Partikel genannt werden. Demnach sind die Ecken-, Kanten- und Stufenposition von strukturell nahezu identischen Ru-Spezies für die leichten Frequenzverschiebungen und folglich für die noch zu breiten Teilbanden verantwortlich. An dieser Stelle ist unter den angegebenen Meßbedingungen der Charakterisierungsmethode „Tieftemperatur-IR-Spektroskopie“ eine Grenze gesetzt.

Die Bande im „*niedrigeren*“ Wellenzahlenbereich **2023 - 2010 cm⁻¹** verglichen mit der Bande bei 2048 – 2035 cm⁻¹ des Ru⁰←Ru⁰-CO wurde für alle RuNaHY-Proben beobachtet. Die Spektren der gealterten Probe 1 zeigten jedoch im Vergleich zu denen der Proben 2, 3 und 4 den größten prozentualen Anteil an dieser Teilbande. Die autoreduzierte Probe 1.4 und CO-reduzierte Probe 1.5, für die ein hoher Beitrag an oxidischem Ruthenium vermutet wurde (Kapitel 4.1.4, EXAFS und Kapitel 4.3.1, CO-TPD-MS), besaßen von allen Proben die höchsten prozentualen Flächenanteile an dieser Bande. Davydov [52] zeigte, daß die CO-Chemisorption an oxidischen Metalloberflächen bei 298 K und darüber unter Beteiligung des Sauerstoffs abläuft. Die dabei gebildeten Metall-Carbonat-Carboxylat-Ione ($M^{m+}(CO_3)^{2-}$, $M^{m+}(COO)^-$) besitzen eine negative Ladung. Diese negative Ladung drängt die Bindungselektronen etwas mehr an die Peripherie des Ions, d.h. die π -Rückbindung aus besetzten d-Orbitalen des Metalls in antibindende π^* -Orbitale der CO-Gruppe nimmt zu und schwächt die CO-Bindung [51]. Dabei wird die CO-Valenzkraftkonstante verringert, was mit einer Verschiebung der CO-Frequenz nach niedrigeren Werten verbunden ist. Gleichzeitig wird die Metall-C-Bindung gestärkt. Auf der Grundlage eigener Beobachtungen und in Anlehnung an die Ergebnisse von Davydov wurde dem Wellenzahlenbereich 2023 – 2010 cm⁻¹ die Ru-Spezies der Form

$[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ zugeordnet. Nach Goodwin et al. [15] spiegelt diese Bande die Existenz von RuO_2 wider.

Die Bande im Wellenzahlenbereich **2007 – 1980 cm^{-1}** zeigte sich sehr deutlich in den Spektren der gealterten Proben 1. In den Spektren der Proben 2 und der gesinterten Probe 3 erschien diese Bande nur sehr schwach. Für die Intensität dieser Bande konnte keine Abhängigkeit von der Behandlungsmethode beobachtet werden. In den Spektren der unterschiedlich behandelten Probe 1 zeigte die Bande nahezu den gleichen prozentualen Anteil an der Gesamtfläche der breiten CO-Bande. Hier handelt es sich sehr wahrscheinlich um die Wechselwirkung des CO mit Ru-Spezies, die bereits während des Autoreduktionsprozesses gebildet wurden und gegenüber weiteren Behandlungen, wie unter H_2 , CO und O_2 , stabil waren. Ausgehend von den vergleichsweise niedrigen Wellenzahlen mußte hier eine relativ starke Wechselwirkung zwischen der Spezies und dem CO vorliegen. Aufgrund dieser Beobachtung und unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den Untersuchungen zur temperaturprogrammierten Reduktion konnte diese Bande auf die Anwesenheit von stabilen Ru-Komplexen zurückgeführt werden. Die Bildung eines sehr stabilen Ru-Komplexes, der an zeolithischem Sauerstoff koordiniert war, wurde während der thermischen Aktivierung unter Hochvakuum beobachtet. Diesem Komplex wurde die Form $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_3(\text{NH}_3)_x\text{NO}]$ zugeschrieben. Ein weiterer durch zeolithischen Sauerstoff stabilisierter Ruthenium-Komplex, der neben NH_3 auch CO enthielt, wurde unter den Bedingungen der CO-Reduktion gebildet. Nach [14] besitzt dieser Komplex die Form $[\text{Ru}(\text{II})(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O}(1)_{\text{Zeol.}})_y(\text{CO})]$.

Es hat sich gezeigt, daß die Banden der Bereiche **2007 – 1980 cm^{-1}** und **2110 - 2090 cm^{-1}** aus anwesenden Ru-Komplexen resultieren. Ein direkter Zusammenhang der beiden Absorptionen konnte nicht festgestellt werden. Shannon et al. [53] untersuchten mit Rhodium ausgetauschte Zeolithe bei

Raumtemperatur. Sie beobachteten ein Bandenpaar bei 2022 und 2099 cm^{-1} , das sie dem $[\text{Rh}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$ -Komplex zugeordnet haben. Ein weiteres Bandenpaar bei 2050 und 2115 cm^{-1} wurde dem $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_{\text{Zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$ zugewiesen. Es ist denkbar, daß es CO-Absorptionen in den oben genannten Wellenzahlenbereichen gibt, die infolge der Bildung ähnlicher Komplexe, wie z. B. $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$, miteinander korrelieren. Um dies zu überprüfen, wäre eine feinere Zerlegung der breiten CO-Bande notwendig, was jedoch durch die starke Überlagerung der Teilbanden nicht möglich war.

Die Bande im „*stark niedrigeren*“ Wellenzahlenbereich **1870 - 1819 cm^{-1}** verglichen mit der Bande bei 2048 – 2035 cm^{-1} des $\text{Ru}^\circ \leftarrow \text{Ru}^\circ\text{-CO}$ wurde nur sehr selten beobachtet. Es hat sich gezeigt, daß die Erhöhung der Koordinationszahl eines Atoms in der Regel eine Senkung der Frequenzwerte der Schwingungen bewirkt, an denen es beteiligt ist. Da die Koordinationszahl oft mit der Vorstellung einer bestimmten Hybridisierung des Atoms verknüpft wird, kann man auch einen Zusammenhang zwischen Frequenz und Hybridisierung sehen. Besonders markant ist der Unterschied zwischen Koordinationszahl 1 (terminaler Ligand) und 2 (verbrückter Ligand) (Kapitel 2.3.3). Damit weist dieser Wellenzahlbereich auf die Bildung von verbrückt gebundenen CO-Molekülen der Form $\text{Ru}^\circ_2\text{-CO}$ hin. Diese Zuordnung wird durch zahlreiche Wissenschaftler bestätigt [15, 18, 22, 23]. Die geringe Intensität dieser Bande deutet auf sehr wenig verbrückt gebundene CO-Moleküle hin. Damit können die Beobachtung von Gelin und Yates [54] bestätigt werden, daß Adsorptionstemperaturen unter 300 K die Bildung von linear gebundenem CO gegenüber dem verbrückten CO begünstigen. Dennoch bleibt ein Hinweis auf anwesendes metallisches Ruthenium erhalten.

5.4.4.3 Diskussion -Zusammensetzung der Ruthenium-Partikel-

Unter den angegebenen Bedingungen für die Zerlegung der breiten CO-Bande wurden neun CO-Wellenzahlenbereiche unterschieden. Aus der Kombination von experimentellen Ergebnissen und unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Literatur wurde jedem Wellenzahlenbereich die entsprechende Ruthenium-Spezies zugeordnet. Der prozentuale Flächenanteil jeder Ru-Spezies in einem RuNaHY-Zeolith wurde mit Hilfe der Anpassungsparameter Intensität und Halbwertsbreite ermittelt. In der folgenden Tabelle 5.7 sind alle untersuchten Proben und ihre dazugehörigen Ru-Spezies aufgeführt. Daneben sind auch die prozentualen Flächenanteile jeder Spezies angegeben. Aus der Gaschromatographie ist bekannt, daß, um genaue quantitative Ergebnisse zu erhalten, die jeweiligen Peakflächen mit substanzeigenen Faktoren korrigiert werden müssen, weil im allgemeinen gleiche Massen unterschiedlicher Substanzen unterschiedlich große Peakflächen ergeben. Dazu müssen die einzelnen Komponenten eines zu analysierenden Gemisches in Substanz vorliegen. Gleiches gilt auch für die Banden der IR-Spektroskopie. Da es jedoch unmöglich war, für die gefundenen Ruthenium-Spezies Korrekturfaktoren zu ermitteln, konnten nur die Flächenprozentage gleicher Spezies miteinander verglichen werden.

Die Tabelle 5.7 zeigt, daß generell alle RuNaHY-Proben eine Vielzahl von Ru-Spezies enthalten. Es wurden die $\text{Ru}^{\circ} \leftarrow \text{Ru}^{\circ}$ -Spezies, $[\text{Ru}_x^{\text{m}+} \text{O}_y^{\text{n}-}]$ -Spezies und die Spezies der Form $(\text{O}^{\delta-}, \text{Cl}^{\delta-}) \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$, wo Sauerstoff und Chlor in der näheren Umgebung der Ruthenium-Atome dieselben beeinflussten, unterschieden. Weiterhin konnten in den RuNaHY-Zeolithen atomar verteiltes Ruthenium sowie restliche Ruthenium-Komplexe nachgewiesen werden. Es wurde angenommen, daß jede dieser Ru-Spezies

im Hinblick auf ihren energetischen Zustand sich weiter unterteilen läßt. Diese Annahme beruhte darauf, daß die Halbwertsbreite der berechneten Teilbanden von ca. 25 bis 30 cm^{-1} deutlich über dem Wert von 15 cm^{-1} für die CO-Adsorption an ausschließlich einer Ruthenium-Spezies lag. Die Zerlegung der breiten CO-Bande mit Hilfe von Lorentzfunktionen ließ jedoch eine noch feinere Aufspaltung nicht zu.

Aus den CO-Adsorptionsisothermen (Abschnitt 5.4.3.3) ging hervor, daß zwei Chemisorptionsprozesse vorlagen, die sich in ihrer Reversibilität deutlich voneinander unterschieden. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, daß die Irreversibilität beider Chemisorptionsprozesse infolge der O_2 - und CO-Behandlungen zunimmt. Die Tabelle 5.7 zeigt dazu, daß die O_2 - und CO-Behandlungen zu einem deutlich höheren $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ -Anteil und zu mehr Ruthenium-Atomen, in deren näherer Umgebung Sauerstoff lokalisiert war, führten. Folglich ist der Sauerstoff als Ursache für die Zunahme der Irreversibilität anzusehen. Der deutlich niedrigere CO-Wellenzahlenbereich der $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ -CO-Spezies gegenüber der $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ -CO-Spezies zeigte die höhere Irreversibilität dieser CO-Chemisorption an. Demnach wurde dem irreversibleren Chemisorptionsprozeß die Spezies der Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ zugeschrieben. Es gibt somit Grund zur Annahme, daß es zwei Arten von Partikeln gibt: Zum einen die oxidischen Partikel der Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$, die in Abhängigkeit von den Präparations- und Reduktionsbedingungen unterschiedliche Werte für x und y besitzen und zum anderen die quasi metallischen Partikel, die neben den Ru-Atomen auch andere Elemente, wie Sauerstoff und Chlor, enthalten. Als restliche Ruthenium-Komplexe wurden neben denen aus Kapitel 4 und der Arbeit von Guntow [1] auch solche favorisiert, die an zeolithischen Sauerstoff koordiniert waren. Die Verankerung der

Komplexe mit dem Zeolithgitter deutete darauf hin, daß diese Spezies isoliert vorlagen.

Es wurden folgende vier Typen des Rutheniums unterschieden:

- (1) Sehr kleine Ru-Partikel nahe dem atomar verteilten Ruthenium, $\text{Ru}^\circ_{\text{atomar}}$ oder $\text{Ru}^{\delta+}_{\text{atomar}}$,
- (2) metallische / quasi metallische Ru-Partikel, $\text{Ru}^\circ / (\text{O}^{\delta-}, \text{Cl}^{\delta-}) \leftarrow \text{Ru}^\circ / \text{Ru}^{\delta+}$,
- (3) Rutheniumoxid, $[\text{Ru}_x^{\text{m}+} \text{O}_y^{\text{n}-}]$,
- (4) restliche Ru-Komplexe (inkl.: isoliert auftretende und sehr stabile Ruthenium-Komplexe der Form $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_3(\text{NH}_3)_x\text{NO}]$, $[\text{Ru}(\text{II})(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O}(1)_{\text{Zeol.}})_y(\text{CO})]$, $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$.

Es wurde zudem gezeigt, daß es zwei Arten von Partikeln gibt. Zum einen die oxidischen Partikel, deren dominierende Spezies die Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+} \text{O}_y^{\text{n}-}]$ besitzen. Zum anderen die metallischen / quasi metallischen Partikel, deren Struktur von den Spezies der Formen $\text{Ru}^\circ \leftarrow \text{Ru}^\circ$, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ und $\text{Cl}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ geprägt ist. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, daß in den oxidischen oder metallischen / quasi metallischen Ru-Partikel einzelne Ru-N-Verbindungen enthalten waren.

Der Vergleich der RuNaHY-Katalysatoren (1 – 4) bezüglich der durchschnittlichen Ru-Partikelgröße, Dispersion, bevorzugt gebildeten Rutheniumformen und des Probenalters ergab:

Die *autoreduzierte, gealterte Probe 1.4* enthielt im Vergleich zu den autoreduzierten Proben 2 – 4 sehr kleine Partikel im Bereich zwischen 0,7 und 1,5 nm, und die Dispersion war mit 34 % deutlich geringer. Die Anteile an $[\text{Ru}_x^{\text{m}+} \text{O}_y^{\text{n}-}]$ von 34 % und stabilisierten Ru-Komplexen von 17 % lagen über den Werten, die für die autoreduzierten Proben 2 – 4 gefunden wurden. Dagegen lag der metallische Charakter mit 20 % in der

Größenordnung, wie er auch für die autoreduzierten Proben 2 – 4 beobachtet wurde. Damit nahm die autoreduzierte und älteste Probe 1 gegenüber den autoreduzierten Proben 2 – 4 eine Sonderstellung ein. Ihre Präparations- und Reduktionsbedingungen führten dazu, daß zum einen sehr kleine oxidische Partikel bevorzugt gebildet wurden. Zum anderen wurden Ru-Komplexe durch die umgebende Zeolithmatrix stabilisiert, was sie gegenüber dem Reduktionsmedium unempfindlich machte. Es zeigte sich weiter, daß alle RuNaHY-Proben 1 unabhängig von der Reduktionsmethode diese stabilisierten Ru-Komplexe enthielten. Die prozentualen Anteile der Komplexe im Bereich von 17 bis 22 % waren sogar nahezu identisch. Die Ursache für die Entstehung von Ru-Komplexen, die an zeolithischen Sauerstoff koordiniert waren, war demnach das Alter der Probe 1. Die H₂-reduzierte Probe 1.8, die Partikel der Größe 1 – 1,5 nm besaß und eine außergewöhnlich hohen Dispersion von 86 % aufwies, zeigte einen um 10 % höheren Anteil an metallischen Eigenschaften als die autoreduzierte Probe 1.4. Dabei war der oxidische Beitrag um 8 % gesunken. Damit bestätigte sich die Beobachtung aus der EXAFS-Spektroskopie, daß die Reduktion mit Wasserstoff gegenüber der Autoreduktion effektiver ist.

Die *autoreduzierten und H₂-reduzierten frischen Proben 3 und 4* wiesen eine mittlere Partikelgröße zwischen 1 - 3 nm auf. Die Dispersion betrug 50 – 60 %. Diese Partikel enthielten ca. 50 – 60 % Ru-Oberflächenatome, die koordiniert waren an Ru-Atomen, aber auch an Sauerstoff und Chlor. Der durchschnittliche Anteil an der $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ -Spezies betrug nur ca. 10 %, also deutlich weniger als für die gealterte Probe 1. Hinweise auf restliche Ruthenium-Komplexe gab es nur sehr selten. Unter den Bedingungen der Autoreduktion und H₂-Reduktion der frischen Proben erfolgte somit die

Zersetzung der Ru-Komplexe vollständig. Es wurden überwiegend kleine Ru-Partikel mit metallischem / quasi metallischem Charakter gebildet.

Die *autoreduzierte und H₂-reduzierte Probe 2 (gealtert)* nahm eine Mittelstellung zwischen der gealterten Probe 1 und den beiden frischen Proben 3 und 4 ein. Die Partikel zeigten Durchmesser zwischen 1 und 2 nm und die Dispersion erreichte Werte von 62 und 63 %. Der Anteil an den restlichen Ru-Komplexen betrug 23 und 18 %. Diese Werte ähnelten denen der ältesten Probe 1. Jedoch dominierten hier Komplexe, die aufgrund ihrer Struktur verhältnismäßig schwach mit dem CO in Wechselwirkung standen. Die $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ -Spezies war mit 6 und 11 % schwach vertreten im Vergleich zur ältesten Probe 1. Diese Werte stimmten mit denen der frischen Proben 3 und 4 überein. Unter den Bedingungen der Autoreduktion und H₂-Reduktion der gealterten Probe 2 wurden somit überwiegend kleine Ru-Partikel mit metallischem / quasi metallischem Charakter gebildet. Die Zersetzung der Ru-Komplexe war unvollständig, wobei Ru-Komplexe zurückblieben, die nicht von der umgebenden Zeolithmatrix beeinflusst wurden. Die gezeigte Mittelstellung verdankte die Probe 2 möglicherweise seiner Präparation, da diese als einzige bei Raumtemperatur durchgeführt wurde.

Für die *O₂-behandelten Proben 1 - 4* konnte beobachtet werden, daß mit zunehmender Partikelgröße, infolge höherer Oxidationstemperaturen, der Anteil an $\text{O}^{\delta-}\leftarrow\text{Ru}^{\delta+}$ -Spezies stieg. Da alle O₂-behandelten Proben mit Ausnahme der Probe 1.9 unter den gleichen Bedingungen rereduziert wurden, lag die Vermutung nahe, daß die Reduktion des Rutheniumoxids mit dem Partikelwachstum effektivere Bedingungen verlangte. Die O₂-behandelte Probe 1.9 wurde dagegen als einzige unter effektiveren Bedingungen rereduziert. Dies erklärte den vergleichsweise hohen Anteil von 44 % an metallischem Ruthenium. Das gezeigte TEM-Bild dieser Probe (Abbildung 4.10 im Kapitel 4.4.1) ließ viele hexagonale Ru-

Plättchen erkennen, was den metallischen Charakter bestätigte. Dennoch war der oxidische Anteil von 34 % und der Beitrag der restlichen Ru-Komplexe von 22 % vergleichsweise hoch. Hier machte sich das Alter der Probe 1 wieder bemerkbar. Es zeigte sich weiter, daß der Anteil an $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ gegenüber dem $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ -Anteil mit dem Partikelwachstum zunahm. Sehr wahrscheinlich besaßen die größeren Partikel (schätzungsweise > 4 nm) der gesinterten Proben den metallischen / quasi metallischen Charakter, und die kleineren Partikel der gesinterten Proben (schätzungsweise 2,5 – 4 nm) lagen als Rutheniumoxid vor.

Die *CO-Reduktion der Probe 1.5* führte im Vergleich zu den anderen Behandlungsmethoden zu einem erhöhten Anteil von 52 % an $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ -Spezies. Des weiteren enthielt diese Probe 19 % an sehr stabilen Ru-Komplexen, die an zeolithischen Sauerstoff koordiniert waren. Das metallische Ruthenium war mit 17 % Flächenanteil vertreten. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen aus den CO-TPD-MS-Experimenten (Kapitel 4.3.1). Dort wurden metallisches Ruthenium, größere mit Sauerstoff verunreinigte Partikel (bis 4 nm) und stabilisierte Ru-Komplexe, wie der $[\text{Ru(II)(NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O,OH,O(1)_{Zeol.}})_y(\text{CO})]$ -Komplex, nachgewiesen.

Das verbrückt gebundene CO an Ruthenium der Form $\text{Ru}_2\text{-CO}$ wurde nur sehr selten beobachtet. Auch während der Erwärmung der RuNaHY-Proben auf Raumtemperatur änderte sich das Spektrum in diesem Wellenzahlenbereich nicht (Abbildung 5.21 des Kapitels 5.5) Erst bei Temperaturen oberhalb von 298 K trat die Bande, die die Bildung des verbrückt gebundenen CO an Ru° anzeigte, hervor (Abbildung 5.16 des Kapitels 5.4.2.1). Damit wurde klar, daß die sehr schwach ausgebildete Bande bzw. fehlende Bande des $\text{Ru}^\circ_2\text{-CO}$ nicht ausschließlich auf die tiefe

Temperatur zurückgeführt werden durfte. Vielmehr resultierte dies aus der Abwesenheit von $\text{Ru}^\circ\text{-Ru}^\circ$ -Strukturen, die rein metallische Ru-Partikel voraussetzten.

Die Ergebnisse aus den Experimenten zur Ammoniak-Synthese (Kapitel 4.2.4) und die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Alterung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe einen negativen Einfluß auf den Verlauf der Reduktion und die katalytische Aktivität des Katalysatormaterials hat. Die gealterten Proben enthielten im Vergleich zu den frischen Proben sehr viel der restlichen Ruthenium-Komplexe. Da diese Komplexe die einzigen Ru-Spezies waren, die die gealterten Proben gegenüber den frischen Proben auszeichneten, folgt, daß die verbliebenen Ruthenium-Komplexe als hemmende Komponenten in der Ammoniak-Synthese wirken. Da die größeren Partikel (>4 nm) viele Nachteile besitzen, wie kleinere aktive Metalloberfläche, Lokalisierung an der externen Zeolithoberfläche sowie ungehemmte Sinterung unter Synthesebedingungen, wurden für die Ammoniak-Synthese vorerst Ruthenium-Partikel der Größe 1 – 3 nm favorisiert. Unter der Voraussetzung, daß frische Proben eingesetzt werden und die Aktivierung unter Wasserstoff durchgeführt wird, tragen die Partikel der Größe 1 – 3 nm metallischen / quasi metallischen Charakter. Welchen Einfluß jedoch die Menge an zusätzlich eingelagerten Elementen, wie Sauerstoff und Chlor, auf die katalytische Aktivität dieser Partikel hat, bleibt ungeklärt. Um die selektive Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Katalysatoren erfolgreich durchführen zu können, müssen zudem auch verfahrenstechnische Voraussetzungen geschaffen werden, wie zum Beispiel die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors bzw. Strömungsrohres mit laminaren Strömungsverhältnissen, Heizraten kleiner als 5 K pro Minute,

Optimierung der Strömungsgeschwindigkeiten, Minimierung der Temperaturgradienten und kontinuierliche pH-Wert-Überwachung.

Es stellte sich die Frage, ob aus den IR-Spektren der CO-Adsorption bei Raumtemperatur einige Hinweise auf Präparations- und Reduktionseinflüsse abgeleitet werden können und ob sich anhand der Rutheniumcarbonyl-Spektren unterschiedliche Typen des Rutheniums beobachten lassen. Im folgenden Abschnitt werden die IR-Spektren der CO-Adsorption an den unterschiedlich reduzierten Proben (1 – 4) -unter der Bedingung der Raumtemperatur- miteinander verglichen.

Tabelle 5.7: Vergleich der Zusammensetzung der Ruthenium-Partikel der RuNaHY-Proben 1 – 4.

Probe	Autoreduktion	H ₂ -Reduktion	CO-Reduktion	milde O ₂ -Behandlung	medium O ₂ -Behandlung	starke O ₂ -Behandlung
1	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]	Ru-CO	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]			
	34%		30%			
	Ru-CO	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]	Ru-Kompl Nr.8			
	20%		26%			
	Ru-Kompl Nr.8.	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO	Ru-CO			
	O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO	Ru-Kompl Nr.8	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO			
	15%		18%			
	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO	Ru ₂ -CO	O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO			
	13%		3%			
		O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO	Ru ₂ -CO			
			2%			
2	O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO					
	23%					
	Ru-Kompl. Nr.3	O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO				
	21%		20%			
	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO				
	16%		19%			
	Ru-CO	Ru-CO				
	13%		17%			
		Ru-Kompl Nr.3				
			15%			
	Ru ^{δ+} _{atomar} -CO	Ru ^{δ+} _{atomar} -CO				
	12%		14%			
	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]				
	6%		11%			
	Ru-Kompl. Nr.8	Ru-Kompl Nr.8				
	2%		3%			
3	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO					
	23%					
	Ru-CO	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO				
	22%		22%			
	O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO	O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO				
	20%		21%			
	Ru ^{δ+} _{atomar} -CO	Ru ^{δ+} _{atomar} -CO				
	16%		20%			
	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]				
	15%		14%			
		Ru ₂ -CO				
			6%			
4	O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO					
	36%					
	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO	Cl ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO				
	18%		28%			
	Ru-CO	O ^{δ-} ←Ru ^{δ+} -CO				
	11%		26%			
		Ru ^{δ+} _{atomar} -CO				
			16%			
	Ru ^{δ+} _{atomar} -CO	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]				
	11%		11%			
	[Ru _x ^{m+} O _y ⁿ⁻]					
	7%					

5.5 Raumtemperatur-IR-Spektroskopie

5.5.1 Motivation

Mit Hilfe der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie konnten vier Typen des Rutheniums unterschieden werden. Es wurde zudem gezeigt, daß es zwei Arten von Ruthenium-Partikeln gibt. Zum einen die oxidischen Partikel, deren dominierende Spezies die Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ besitzen. Zum anderen die metallischen / quasi metallischen Partikel, deren Struktur von den Spezies der Formen $\text{Ru}^\circ \leftarrow \text{Ru}^\circ$, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ und $\text{Cl}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ geprägt ist. Welche der beiden Partikel-Arten in Abhängigkeit von der Partikelgröße bevorzugt gebildet werden, konnte bisher nur vermutet werden. Für die gesinterten Proben ergab sich (Kapitel 5.4.4.3), daß die größeren Partikel (schätzungsweise > 4 nm) den metallischen / quasi metallischen Charakter besaßen, und die kleineren Partikel (schätzungsweise 2,5 – 4 nm) lagen als Rutheniumoxid vor. Für die CO-behandelten Proben ergab sich (Kapitel 4.3.2), daß die Partikel der Größe 2,5 – 4 nm mit Sauerstoff verunreinigt waren, und die kleiner Partikel mit $< 2,5$ nm den metallischen Charakter trugen. Eine Möglichkeit, um näheres zum Einfluß der Partikelgröße zu erfahren, boten die IR-Spektren der Desorption von CO (Kapitel 5.4.2). Aus den Spektren der Desorption von CO folgte, daß das Verhalten von CO bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Ruthenium-Partikelgröße verschieden war. Der Vergleich der Raumtemperatur-IR-Spektren von Proben mit kleinen und großen Partikeln zeigte, daß die Erhöhung des Verhältnisses von CO-Molekül zu Ru-Adsorptionsplatz aus einer Abnahme der Ru-Partikelgröße resultierte. Für größere Ruthenium-Partikel mit 3 – 7 nm wurde nur eine breite CO-Bande beobachtet. Kleinere Partikel mit < 3

nm zeigten zusätzlich höherfrequente CO-Banden, die aus der Bildung von Rutheniumcarbonylen resultierten. Da bislang die Bildung von Rutheniumcarbonylen nur an kleinen metallischen Ruthenium-Partikeln beobachtet wurde [8, 12], konnten die zugehörigen CO-Absorptionsbanden als Hinweis auf solche Partikel-Typen verwendet werden. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden alle RuNaHY-Proben 1 – 4 zusätzlich bei Raumtemperatur untersucht.

In diesem Kapitel werden die Raumtemperatur-IR-Spektren der RuNaHY-Proben 1 – 4 vorgestellt und miteinander verglichen. Es wird diskutiert, welche der Ruthenium-Typen aus der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie in Abhängigkeit von der Partikelgröße bevorzugt auftreten.

5.5.2 IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY-Proben 1 – 4 bei Raumtemperatur

Die Abbildung 5.21 (a - d) zeigt die IR-Spektren der CO-Adsorption an RuNaHY-Proben 1 - 4 bei Raumtemperatur. Dabei wurden die IR-Spektren jeder Probe 1 – 4 in einem Bild dargestellt.

Abbildung 5.21: *IR-Spektren der CO-Adsorption an unterschiedlich reduzierten und gesinterten Proben (1 - 4) bei Raumtemperatur:*

(a) *[Ru(NH₃)₆]NaHY-Zeolith und RuNaHY-Proben 1*

(b) *RuNaHY-Proben 2,*

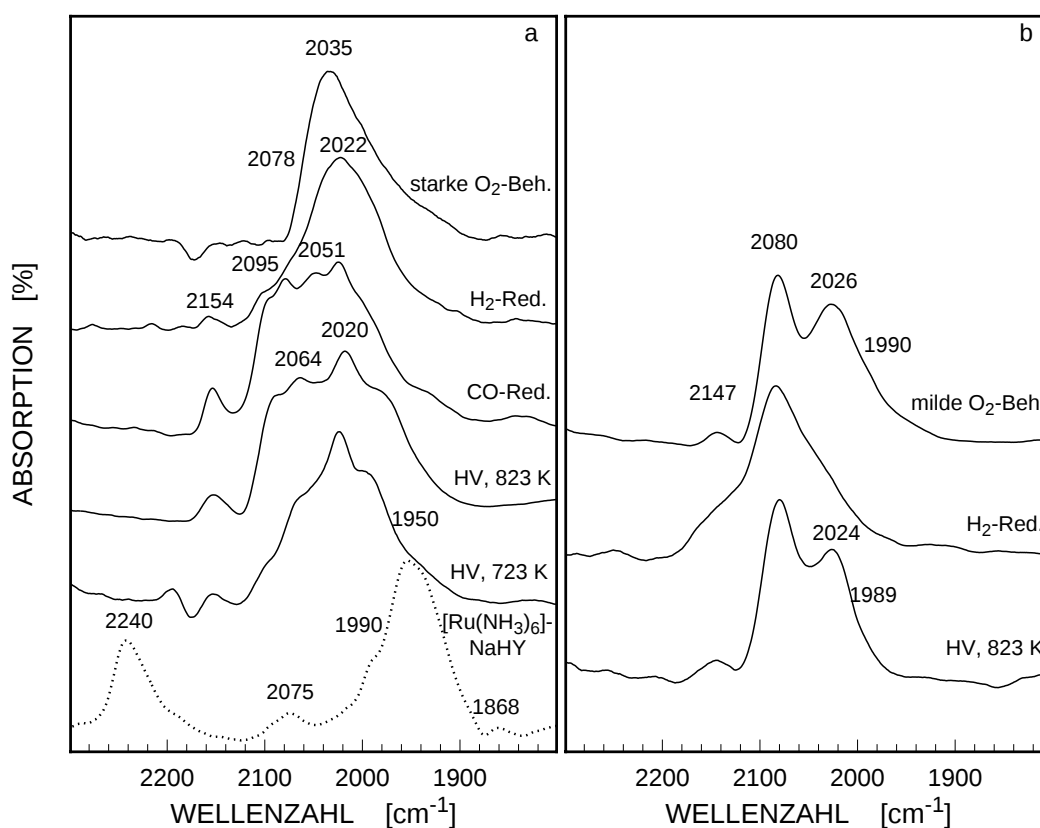
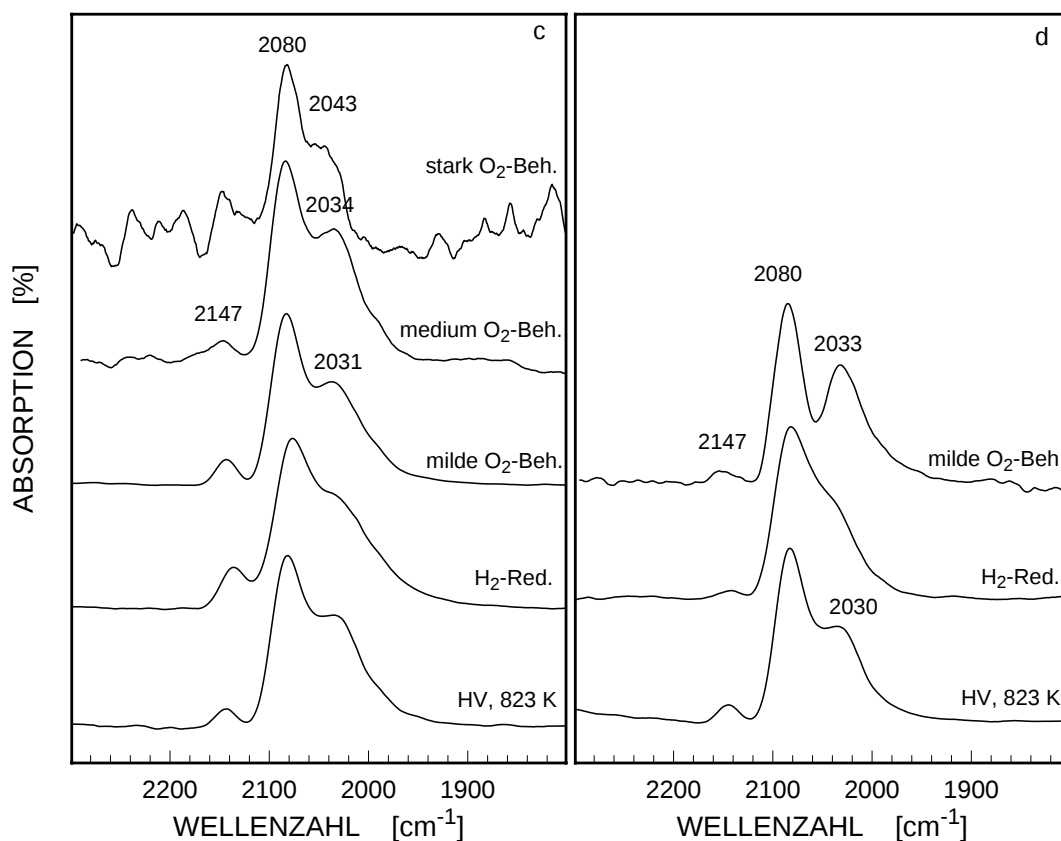


Abbildung 5.21: IR-Spektren der CO-Adsorption an unterschiedlich reduzierten und gesinterten Proben (1 - 4) bei Raumtemperatur:

(c) RuNaHY-Proben 3,

(d) RuNaHY-Proben 4.



Aus dem Vergleich der Raumtemperatur-IR-Spektren der RuNaHY-Proben 1 – 4 folgte, daß die Proben 2, 3 und 4 sehr ähnlich waren. Eine sichtbare Ausnahme machten die IR-Spektren der RuNaHY-Proben 1. Damit bestätigte sich die Besonderheit der ältesten Probe 1.

Anhand der CO-Adsorptionsspektren der Probe 1 konnte gezeigt werden, daß sich die Spektren von reduzierten Proben grundsätzlich von dem Spektrum einer nicht reduzierten Probe (Kapitel 5.3.2) unterscheiden.

Der Vergleich dieser Spektren ermöglichte Aussagen zum Reduktionsgrad. Am Beispiel der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Probe 1 wurde das IR-Spektrum der CO-Adsorption an einer nicht reduzierten Probe gestrichelt dargestellt. Hier erschien eine Bande bei $\sim 1868 \text{ cm}^{-1}$, die dem Nitrosyl-Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$ zugeordnet wurde [6] und zum Grundspektrum der Probe 1 gehörte. Des weiteren zeigten sich eine intensive Bande mit einem Maximum bei $\sim 1950 \text{ cm}^{-1}$ und zwei Schultern bei 1990 und 1937 cm^{-1} sowie eine schwache Bande bei 2075 cm^{-1} . Die niederfrequenten Absorptionen resultierten aus der Reaktion des CO mit den Ruthenium-Komplexen. Dabei entstanden über die stufenweise Substitution der NH_3 -Liganden durch CO Verbindungen, wie z. B. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{CO}]^{2+}$ bei 1918 cm^{-1} [7]. Die Bande bei 2075 cm^{-1} wurde anwesenden Rutheniumcarbonylen zugeschrieben. Die Bande bei $\sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ entsprach der Spezies Ru-NCO. Im Vergleich dazu zeigten die IR-Spektren der reduzierten RuNaHY-Proben 1 – 4, daß in jedem dargestellten Fall eine Reduktion stattgefunden hatte. Diese Beobachtung wurde neben dem Verschwinden der Banden im NH-Bereich (Abbildung 5.4 des Kapitels 5.3.2) und den TEM-Bildern (Kapitel 4) auch durch die Intensitätsabnahme der Banden zwischen 1990 und 1900 cm^{-1} des $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_x(\text{CO})_y]^{z+}$, 2240 cm^{-1} des Ru-NCO und 1868 cm^{-1} des $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{3+}$ angezeigt. Zusätzlich deuteten die höherfrequenten Absorptionen der zwei- und einwertigen Rutheniumcarbonyle auf die Entstehung kleiner Ru-Partikel hin. Auskunft über den Reduktionsgrad gaben die verbliebenen niederfrequenten CO-Banden. Die IR-Spektren der reduzierten Proben 1 sowie der gesinterten Probe 1 wiesen eine ausgeprägte niederfrequente Schulter bei $\sim 1990 \text{ cm}^{-1}$ auf, die die Existenz von restlichen Ru-Komplexen widerspiegelte. Die reduzierten Proben 2 sowie die gesinterte Probe 2 zeigten einen leicht erhöhten Untergrund in dieser Region. Die frischen

Proben 3 und 4 besaßen fast keine Absorptionen in diesem Wellenzahlenbereich. Diese Beobachtungen standen in guter Übereinstimmung mit dem Resultat aus der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie, wonach nur für die gealterten Proben restliche Ru-Komplexe gefunden wurden.

Sehr interessant war die CO-Bande im Bereich von 2045 bis 2020 cm^{-1} . Sie verhielt sich unabhängig von den anderen Banden. Im Spektrum der Probe 1.9 erschien sie als einzige Bande und im Spektrum der Probe 1.8 dominierte sie gegenüber schwach ausgeprägten höherfrequenten Banden. Die Proben 2 – 4 zeigten zusätzlich intensive Banden bei 2147 und 2080 cm^{-1} . Die Proben 1, außer 1.9, besaßen zusätzliche CO-Banden bei 2154, 2095, 2078, 2064 und 2051 cm^{-1} . Diese höherfrequenten Banden resultierten aus der Anwesenheit von Rutheniumcarbonylen (siehe Abschnitt 5.4.2.1). Es schien, daß die einzelne Bande zwischen 2045 und 2020 cm^{-1} auf Ru-Partikel zurückgeführt werden konnte, die nicht zur Carbonylbildung neigten. Dazu gehörten in Anbetracht der Probe 1.9 die größeren Partikel mit einem Durchmesser oberhalb von 2,5 nm, die sowohl metallisch (TEM-Abbildung 4.10 im Kapitel 4.4.1) als auch oxidisch (Kapitel 4.5, XRD und Kapitel 5.4.3.3, b-Werte) waren. In Anbetracht der Probe 1.8, die kleinere metallische und oxidische Partikel enthielt (Kapitel 4.1.4, EXAFS), gehörten nur die kleineren oxidischen Partikel dazu. Die kleineren metallischen Partikel unterlagen nach [8, 12] der Carbonylbildung. Entsprechend den Ergebnissen aus der Literatur [10, 15, 19] müßte die einzelne Bande zwischen 2045 und 2020 cm^{-1} alleinig der linearen CO-Adsorption an metallischem Ruthenium zugeschrieben werden. Nach Dalla Betta [8] resultierte sie aus der Anwesenheit von metallischen Ruthenium-Partikel mit einem mittleren Durchmesser oberhalb von 9 nm. Goodwin und Naccache [15] beobachteten dagegen in diesem Bereich die Adsorption von CO an Rutheniumoxid. Die Zuordnungen

sowohl von Dalla Betta als auch von Goodwin und Naccache entsprechen eigenen Beobachtungen. Die Verantwortlichkeit des oxidischen Rutheniums wurde durch die folgende zusätzliche Beobachtung bestätigt. Die Position der CO-Bande veränderte sich im Bereich zwischen 2045 und 2020 cm^{-1} in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen. Das Bandenpaar bei 2147 und 2080 cm^{-1} des $\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ zeigte dagegen solche Verschiebungen nicht. Die wechselnde Bandenlage deutete auf sich verändernde Bindungsverhältnisse zwischen dem Ruthenium und dem Kohlenstoff hin. Ein eindeutiger Trend ließ sich anhand der Abbildung 5.21 c für die verschieden gesinterte Probe 3.4 erkennen. Das Maximum der Bande verschob sich mit steigender Oxidationstemperatur zu höheren Wellenzahlen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie, wonach der Sauerstoffanteil in den Partikeln in der Reihenfolge milde, medium und starke Sinterung erheblich zunahm (Kapitel 5.4.4.3, Tabelle 5.7), wurde dieser Trend auf die Zunahme von elektrophilen Elementen wie Sauerstoff zurückgeführt. Die Literatur zur Koadsorption von CO und Sauerstoff bestätigte dies (Kapitel 1.1, Tabelle 1.1). Auf der Grundlage der beschriebenen Beobachtungen waren für die Bande bei 2045 – 2020 cm^{-1} Ruthenium-Partikel verantwortlich, die aufgrund ihrer Struktur und Größe nicht zur Carbonylbildung neigten: Zum einen waren es die kleineren Partikel ($< 2,5 \text{ nm}$), die aus Rutheniumoxid bestehen mußten, um nicht der Carbonylbildung zu unterliegen. Zum anderen waren es die größeren Ru-Partikeln ($> 2,5 \text{ nm}$), die sowohl metallischen als auch oxidischen Charakter tragen konnten.

Die beiden korrelierenden Banden 2147 und 2080 cm^{-1} resultierten aus der Bildung von $\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CO})_2$. Es zeigte sich, daß die kleinen Ru-Partikel mit einem Durchmesser unterhalb von 2,5 nm dafür verantwortlich waren. Diese Partikel konnten zum einen metallischer Natur gewesen sein, wobei

sie in Anwesenheit von CO bei Raumtemperatur oxidiert wurden (siehe Kapitel 5.4.2.3). Zum anderen konnte das Ruthenium dieser kleinen Partikel bereits partiell positiv geladen vorliegen. Demzufolge und in Einklang mit [8, 12] dokumentierte das Bandenpaar des $\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ die Anwesenheit von Ru-Partikeln mit einem Durchmesser unterhalb von 2,5 nm und einem metallischen / quasi metallischen Charakter. In den H_2 -reduzierten Proben 2 – 4 dominierte das $\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CO})_2$. Somit bildet die Wasserstoffreduktion als einzige Methode bevorzugt kleine metallische / quasi metallische Ru-Partikel.

Die zusätzlichen Banden der Probe 1 korrelierten sehr stark mit den Absorptionen, die für Ru-Carbonyl- und Ru-Halocarbonyl-Verbindungen gefunden wurden. In der Tabelle 5.8 sind CO-Streckschwingungsfrequenzen für eine Reihe von Ruthenium-Komplexen aufgelistet. Die Wellenzahlenverschiebung der beobachteten Frequenzen zu den Frequenzen, die mit den tabellarisch aufgeführten Ru-Komplexen verbunden waren, sind verständlich, wenn die Sensibilität der CO-Frequenz gegenüber der Bindungsänderung zwischen Metall und Kohlenstoff berücksichtigt wird. So zeigte sich die Probe 1 als der RuNaHY-Katalysator mit der reichhaltigsten Chemie.

Tabelle 5.8: *CO-Streckschwingungsfrequenzen in Rutheniumcarbonyl-Komplexen und als Referenz in Rhodiumcarbonyl-Komplexen.*

Ru-Komplex	ν_{CO} [cm^{-1}]	Referenz
$\text{Ru}(\text{CO})_2$	2095 2023	[7]
$\text{Ru}(\text{CO})_3$	2152 2091 2086	[12]
$\text{Ru}(\text{CO})_5$	2035 s, 1999 s	[13]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	2059 s, 2029 m, 2010 w	[55]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NaY}$	2119 w, 2058 s, 2025 m	[56]

Ru-Komplex	ν_{CO} [cm ⁻¹]	Referenz
Ru(CO) ₄ Cl ₂	2182 w, 2132 s, 2113 ms, 2080 s	[57]
[Ru(CO) ₃ Cl ₂] ₂	2140 s, 2092 s, 2066 s	[57]
[Ru(CO) ₃ Cl ₂] ₂ /NaY	2148 s, 2137 sh, 2074 s, 2047 m(sh), 2015 sh, 1994 sh	[15]
[Rh(H ₂ O) ₂ (O _{Zeol.}) ₂ (CO) ₂] ⁺	2050 2115	[43]
[Rh(O _{Zeol.}) ₂ (CO) ₂] ⁺	2022 2099	[43]

s = starke Intensität, m = medium, sw = schwach, sh = Schulter

5.5.3 Diskussion

In der Raumtemperatur-IR-Spektroskopie fand die Tieftemperatur-IR-Spektroskopie in einigen, aber wesentlichen Ergebnissen ihre Absicherung. Mit Hilfe der Raumtemperatur-IR-Spektroskopie konnte bestätigt werden, daß erstens unter allen Reduktionsbedingungen eine Reduktion der Ruthenium-Komplexe stattgefunden hatte. Der Grad der Reduktion war dabei abhängig von den Präparations- und Reduktionsbedingungen. Zweitens wurden nur für die gealterten Proben 1 und 2 restliche Ruthenium-Komplexe nachgewiesen. Drittens konnte die älteste Probe 1 gegenüber der Proben 2, 3 und 4 als eine besondere Probe mit der reichhaltigsten Chemie herausgestellt werden. Viertens erwies sich die Reduktion im Wasserstoffstrom als die effektivste Reduktionsmethode.

Des weiteren wurden mit Hilfe der IR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur vier Typen des Rutheniums unterschieden:

- (1) kleine metallische Ru-Partikel, die sich sehr leicht oxidieren ließen, bzw. kleine quasi metallische Ru-Partikel (< 2,5 nm); beide Typen bildeten Rutheniumcarbonyle,

- (2) kleine Ru-Partikel ($< 2,5$ nm) in Form von Rutheniumoxid, die keine Rutheniumcarbonyle bildeten,
- (3) größere Ru-Partikel ($> 2,5$ nm) mit metallischem Charakter oder als Rutheniumoxid, die keine Rutheniumcarbonyle bildeten,
- (4) restliche Ruthenium-Komplexe.

Die vier RuNaHY-Proben 1 – 4 wurden demnach wie folgt charakterisiert: Die *gealterte Probe 1* unterschied sich deutlich von den Proben 2, 3 und 4. Sie enthielt in erheblichem Maße noch restliche Ruthenium-Komplexe. Die autoreduzierten Proben und die CO-reduzierte Probe zeigten die reichhaltigste Chemie. Die H₂-reduzierte Probe bildete dagegen bevorzugt die kleinen Rutheniumoxidpartikel. Die O₂-behandelte Probe besaß nur 2 der 4 angegebenen Typen des Rutheniums: Die großen metallischen und oxidischen Partikel sowie die restlichen Ru-Komplexe.

Die *frischen Proben 3 und 4* verhielten sich in Anwesenheit von CO bei Raumtemperatur sehr ähnlich. Es wurden keine restlichen Ruthenium-Komplexe nachgewiesen. Ihre H₂-reduzierten Proben bildeten anhand der Spektren bevorzugt die kleinen metallischen / quasi metallischen Ru-Partikel. Dagegen zeigten die autoreduzierten Proben eine Zunahme an den kleinen Rutheniumoxid-Partikel. Die Reduktion unter Wasserstoff erwies sich damit als die effektivere Reduktionsmethode. Die O₂-behandelten Proben enthielten alle angegebenen Typen, ausgenommen die restlichen Ru-Komplexe.

Die *gealterte Probe 2* - als einzige Probe bei Raumtemperatur präpariert - ähnelte bezüglich der nachgewiesenen restlichen Ru-Komplexe der Probe 1. In allen anderen Punkten verhielt sie sich entsprechen der Proben 3 und 4. Demnach nahm die Probe 2 wieder eine Mittelstellung ein.

Aus diesen Resultaten folgte, daß die Raumtemperatur-IR-Spektroskopie und die Tieftemperatur-IR-Spektroskopie zu ähnlichen Ergebnissen geführt haben. Beide Untersuchungsmethoden favorisierten die Wasserstoffreduktion und die Verwendung von ausschließlich frischen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithen, um bevorzugt die kleinen metallischen / quasi metallischen Ruthenium-Partikel zu bilden. Die kleinen metallischen / quasi metallischen Ruthenium-Partikel wurden als die aktive Spezies in der Ammoniak-Synthese angesehen (Kapitel 5.4.4.3). Mit Hilfe der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie konnte eine genauere Strukturbestimmung der gebildeten Ru-Spezies erreicht werden als durch die Raumtemperatur-IR-Spektroskopie. Das favorisierte diese neue Charakterisierungsmethode gegenüber der Raumtemperatur-IR-Spektroskopie.

5.6 Gesamtdiskussion

Die Erforschung der RuNaHY -Zeolithe mit Hilfe der Tieftemperatur-IR Spektroskopie unter Verwendung von CO als Sondenmolekül erforderte die Änderung der in der Einleitung beschriebenen Untersuchungsstrategie (Kapitel 1.1). Die ursprüngliche Strategie basierte auf rein metallische und isoliert auftretende Ruthenium-Partikel mit perfekten Oberflächen. Es zeigte sich jedoch (Kapitel 4.6), daß die resultierenden Ruthenium-Partikel von heterogener Natur waren, und daß diese in einem nicht inerten Trägermaterial lokalisiert waren. Die IR-Spektren der CO-Adsorption an heterogenen Ruthenium-Oberflächen waren somit nicht vergleichbar mit denen der CO-Adsorption an Ruthenium-Einkristallflächen aus der Literatur. Die Bestimmung eines Flächenhäufigkeitsfaktors der Ruthenium-Partikel war folglich nicht möglich. Die IR-Spektren der CO-Adsorption an

Ruthenium-Einkristallflächen dienten lediglich der Vorgabe der Halbwertsbreite der CO-Steckschwingungsbande für den Fall, daß die CO-Moleküle linear an ausschließlich einer Ruthenium-Spezies adsorbierten. Die Ergebnisse der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie zeigten, daß diese spezielle Untersuchungsmethode und die veränderte Strategie zum gewünschten Erfolg geführt haben. Es konnten die Struktur der erhaltenen Ruthenium-Partikel und der Zusammenhang zwischen der Struktur der Ruthenium-Partikel und ihrer katalytischen Aktivität beschrieben werden. Die Zusammensetzung der resultierenden Ruthenium-Partikel wurde genauer als bisher bestimmt. Das Struktur-Aktivitäts-Verhältnis der Ruthenium-Partikel in der Katalyse wurde dahingehend geklärt, daß die aktive Ruthenium-Spezies und die hemmenden Komponenten beschrieben wurden.

Die Anpassung, Erprobung und Anwendung der Tieftemperatur-IR-Küvette verlief ohne nennenswerte Schwierigkeiten. Dies ist ein Beleg dafür, daß sie für Raumtemperatur- und Tieftemperaturmessungen geeignet war. Auch die Aktivierung der freitragenden IR-Preßlinge im Wasserstoffstrom oder unter Hochvakuum und die Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur verliefen nach mehreren Testreihen problemlos. Die größte Schwierigkeit bestand darin, mit Hilfe von flüssigem Stickstoff (77 K) eine über längere Zeit konstante Temperatur im Bereich von 90 bis 200 K aufrecht zu erhalten. Aus diesem Grund wurde nachträglich eine Gegenheizung in die IR-Küvette eingebaut. Für weitere umfangreiche Meßprogramme wäre demnach der Einbau einer Temperaturregelung unerläßlich.

Die Grundzüge des CO-Adsorptionsprozesses an heterogenen Ruthenium-Partikel in einem nicht inerten zeolithischen Trägermaterial wurden mit

Hilfe von umfangreichen Voruntersuchungen studiert. Es zeigte sich, daß bei einer Adsorptionstemperatur von 110 K sowie einer schrittweisen Erhöhung des CO-Partialdrucks der CO-Adsorptionsprozeß für die vorliegende Aufgabenstellung gestaltet werden konnte: Danach konnten erstens die Ruthenium-Zentren von den sauren Zentren und Natrium-Zentren des NaHY-Trägers im IR-Spektrum klar unterschieden werden. Zweitens erfolgte die Adsorption der CO-Moleküle an den Ruthenium-Zentren. Drittens wurde das linear gebundene CO-Molekül an den Ruthenium-Zentren selektiv beeinflußt. Die erhaltenen IR-Spektren zeigten eine breite CO-Streckschwingungsbande, die mit zunehmendem CO-Partialdruck an Intensität und Profil gewann. Die Zunahme der Intensität endete mit der Sättigung der vorhandenen Ruthenium-Zentren. Die weitere Erhöhung des CO-Partialdrucks führte zur Entwicklung einer neuen Absorptionsbande, die aus der schwachen Wechselwirkung der CO-Moleküle mit den Natrium-Kationen resultierte. Das Profil der Bande deutete auf mindestens drei sich überlappende Teilbanden hin. Die Hauptkomponente lag bei $2020 - 2070 \text{ cm}^{-1}$ und die niederfrequente Schulter sowie die höherfrequente Schulter lagen bei $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2098 \text{ cm}^{-1}$. Die Ergebnisse waren für die weitere Arbeit von großer Bedeutung, da sie die erste Voraussetzung waren, um das CO als Sondenmolekül zur Untersuchung der Ruthenium-Partikel einzusetzen.

Für die Interpretation der breiten CO-Bande wurden alle unterschiedlich präparierten und aktivierten RuNaHY-Zeolithe 1 – 4 bei 110 K IR-spektroskopisch untersucht. Unter vergleichbaren Parametern wurden außerdem die IR-Spektren unter Berücksichtigung der charakteristischen Merkmale jeder RuNaHY-Probe miteinander verglichen. Aus dem Vergleich der IR-Spektren folgte, daß die sich abzeichnenden Teilbanden

unabhängig voneinander auftraten. Das war ein Indiz für linear gebundene CO-Moleküle an strukturell unterschiedlichen Ruthenium-Spezies der Form Ruthenium-CO. Eine multiple CO-Adsorption der Form Ruthenium-(CO)_x würde dagegen ein simultanes Verhalten der Absorptionsbanden verursachen. Damit wurde unter den angegebenen Adsorptionsbedingungen die mögliche oxidative Fragmentation (Kapitel 5.3.3) der Ru-Partikel, die durch ein Bandenpaar des Ru⁺(CO)₂ angezeigt wird, ausgeschlossen. Ebenso wurde die dissoziative Adsorption des CO bei 110 K ausgeschlossen [7, 26, 28]. Ein wesentliches Resultat daraus war, daß von einer molekularen Adsorption des CO ausgegangen werden durfte, wobei immer nur ein CO-Molekül an einem Ruthenium-Zentrum adsorbierte. Der Vergleich der IR-Spektren zeigte weiter, daß sich die Position, Halbwertsbreite und das Profil der CO-Bande in Abhängigkeit von den Präparations- und Reduktionsbedingungen verändern. Zwei wesentliche Beobachtungen waren: Erstens, die Halbwertsbreite nahm in der Reihenfolge Autoreduktion, CO-Reduktion, H₂-Reduktion und Sinterung ab. Dieser Trend resultierte maßgebend aus dem Verschwinden der höherfrequenten Teilbande, die der Ru^{x+}-Spezies zugeordnet wurde. Zweitens, das Profil veränderte sich deutlich in Abhängigkeit von den Reduktionsbedingungen. Unter vergleichbaren Parametern zeigten die IR-Spektren der autoreduzierten RuNaHY-Proben die profil-reichste CO-Bande. Die Sinterung sowie die CO-Behandlung führten dagegen zu einer wesentlich diskreteren CO-Bande, d.h. es lag eine schmalere und fast symmetrische CO-Bande vor. Die CO-Bande war damit ein Spiegelbild der Natur der Ruthenium-Partikel. Die Form der Ruthenium-Zentren und die Anzahl an verschiedenen Ruthenium-Spezies sowie die Ruthenium-Partikelgröße und das Alter der RuNaHY-Proben bestimmten das Aussehen der CO-Streckschwingungsbande. Um nun aus den IR-Spektren genaue Informationen bezüglich der Ruthenium-Partikelzusammensetzung

erhalten zu können, wurden zum einen die Adsorptionsisothermen berechnet. Zum anderen wurde die breite CO-Absorptionsbande mit Hilfe von Lorentzfunktionen in ihre Teilbanden zerlegt und nach entsprechenden Zuordnungen geforscht.

Die Adsorptionsisothermen wurden aus den Daten der IR-Spektren der CO-Adsorption an den RuNaHY-Proben berechnet. Infolge der gezeigten Komplexität des zu untersuchenden Systems mußte unbedingt berücksichtigt werden, daß jede Isotherme eine Summenfunktion aus mehreren sich überlagernden Isothermen darstellt. Als Modell zur Beschreibung der CO-Adsorptionsisothermen diente die Gleichung von Langmuir, wobei die Realität stark vereinfacht wurde. Aus der Linearisierung der Isothermen und den ermittelten Werten für die Gleichgewichtskonstante b folgte, daß mindestens zwei unterschiedliche CO-Chemisorptionsprozesse abgelaufen waren. Diese unterschieden sich nachweislich in ihrer Reversibilität. Bei RuNaHY-Proben, die durch eine CO- oder O₂-Behandlung vergleichsweise stark strapaziert wurden, nahm das irreversible Verhalten beider Chemisorptionsprozesse zu. Als Ursachen wurden zum einen eine sehr raue Ruthenium-Partikeloberfläche und zum anderen ein zunehmender oxidischer Charakter der Ruthenium-Partikel nachgewiesen.

Der mittlere Durchmesser der Ruthenium-Partikel wurde zusätzlich aus den Daten der CO-Chemisorption berechnet. Damit sollte die Anwendbarkeit der CO-Chemisorption auf der Basis der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie gegenüber den gebräuchlicheren Methoden wie TEM, XRD und H₂-Chemisorption überprüft werden. Die ermittelten Partikeldurchmesser standen in Einklang mit den Daten aus TEM, XRD und der H₂-Chemisorption. Es zeigte sich sogar, daß die Werte aus der CO-

Chemisorption den Werten aus TEM näher waren als die aus der H₂-Chemisorption. Diese außerordentlich guten Ergebnisse mit Hilfe der CO-Chemisorption waren so nicht vermutet worden, da alle Untersuchungen zur thermischen Aktivierung der [Ru(NH₃)₆]NaHY-Zeolithe gezeigt haben, daß keine reinen metallischen Ruthenium-Partikel, wie für die Berechnungen angenommen, vorlagen. Eine Möglichkeit, um diese guten Ergebnisse zu erklären, war die Annahme der Segregation der Ruthenium-Partikel. Dabei könnte sich das Ruthenium bevorzugt an die Partikeloberfläche gedrängt haben. Liganden wie Sauerstoff, Chlor und Stickstoff wären dann überwiegend im Innern der Partikel lokalisiert gewesen.

Mit Hilfe von Lorentzfunktionen wurde die breite CO-Bande, die eine Summenfunktion bestehend aus sich überlagernden Teilbanden darstellte, in ihre Komponenten zerlegt. Die berechnete Summenfunktion und ihre Teilbanden wurden normalisiert. Der prozentuale Flächenanteil jeder Ru-Spezies in einem RuNaHY-Zeolith wurde mit Hilfe der Anpassungsparameter Intensität und Halbwertsbreite ermittelt. Danach konnten insgesamt neun Teilbanden unterschiedlicher Wellenzahlenbereiche unterschieden werden. Die Zuordnungen wurden durch die Verknüpfung der Anpassungsparameter (Anzahl der gefundenen Teilbanden, Hauptkomponente, Bandenposition und relative Intensitäten) mit den charakteristischen Merkmale der reduzierten Proben (Partikelgröße, Lokalisierung der Partikel, restliche Ru-Komplexe, oxidische- und metallische Anteile und anwesende Liganden) gefunden. Demnach enthielten alle RuNaHY-Proben unabhängig von der Präparations- und Reduktionsmethode eine Vielzahl von Ruthenium-Spezies.

Es wurden vier Typen des Rutheniums unterschieden:

- (1) sehr kleine Ru-Partikel, nahe dem atomar verteilten Ruthenium, das zur Bildung von pseudo-Ruthenium-Kationen neigte; $\text{Ru}^\circ_{\text{atomar}}$ oder $\text{Ru}^{\delta+}_{\text{atomar}}$,
- (2) metallische / quasi metallische Ru-Partikel, die neben den Ruthenium-Atomen auch Elemente, wie Sauerstoff und Chlor, enthielten; $\text{Ru}^\circ / (\text{O}^{\delta-}, \text{Cl}^{\delta-}) \leftarrow \text{Ru}^\circ / \text{Ru}^{\delta+}$,
- (3) das Rutheniumoxid der Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+} \text{O}_y^{\text{n}-}]$ sowie
- (4) restliche Ru-Komplexe (inkl.: isoliert auftretende und sehr stabile Ruthenium-Komplexe der Form $[\text{Ru}(\text{II})(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O}(1)_{\text{Zeol.}})_y(\text{CO})]$, $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol.}})_3(\text{NH}_3)_x\text{NO}]$).

Es wurde angenommen, daß jede dieser Ruthenium-Typen im Hinblick auf den energetischen Zustand sich weiter unterteilen läßt. Eine feinere Zerlegung der breiten CO-Bande mit Hilfe von Lorentzfunktionen war jedoch nicht möglich. Es wurden weiter zwei Arten von Partikeln nachgewiesen: Zum einen die oxidischen Partikel, deren dominierende Spezies die Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+} \text{O}_y^{\text{n}-}]$ besaß. Zum anderen die metallischen / quasi metallischen Partikel, deren Struktur von den Spezies der Formen $\text{Ru}^\circ \leftarrow \text{Ru}^\circ$, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ und $\text{Cl}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ geprägt war. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, daß in den oxidischen oder metallischen / quasi metallischen Ruthenium-Partikel einzelne Ruthenium-Stickstoff-Verbindungen enthalten waren. Die Ruthenium-Partikel besaßen unabhängig von ihrer Größe eine sehr raue Oberfläche. Für die gesinterten RuNaHY-Proben wurde zusätzlich beobachtet, daß der Anteil an $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ gegenüber dem $[\text{Ru}_x^{\text{m}+} \text{O}_y^{\text{n}-}]$ -Anteil mit dem Partikelwachstum zunahm. Demnach besaßen die größeren Partikel (schätzungsweise > 4 nm) der gesinterten Proben den metallischen / quasi metallischen Charakter. Die

kleineren Partikel der gesinterten Proben (schätzungsweise 2,5 - 4 nm) lagen dagegen als Rutheniumoxid vor. Letzteres wurde auch für die CO-reduzierte RuNaHY-Probe beobachtet. Sie besaß Partikel der Größe 2 – 4 nm und vergleichsweise einen erhöhten Anteil an Rutheniumoxid.

Die Raumtemperatur-IR-Spektroskopie erwies sich zum einen als Referenzmethode, zum anderen wurden zusätzliche Informationen erhalten. Mit Hilfe der IR-spektroskopischen Untersuchungen der RuNaHY-Zeolithe bei Raumtemperatur wurde der Einfluß der Ruthenium-Partikelgröße auf die Struktur des Rutheniums studiert. Die Motivation zu diesen Untersuchungen gaben die Ergebnisse aus den CO-Desorptionsexperimenten. Aus den IR-Spektren der Desorption von CO folgte, daß das Verhalten von CO bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Ruthenium-Partikelgröße verschieden war. Anhand der Raumtemperatur-IR-Spektren wurden vier Typen des Rutheniums unterschieden:

- (1) kleine metallische Ru-Partikel, die sich sehr leicht oxidieren ließen, bzw. kleine quasi metallische Ru-Partikel ($< 2,5$ nm); beide Typen bildeten Rutheniumcarbonyle,
- (2) kleine Ru-Partikel ($< 2,5$ nm) in Form von Rutheniumoxid, die keine Rutheniumcarbonyle bildeten,
- (3) größere Ru-Partikel ($> 2,5$ nm) mit metallischem Charakter oder als Rutheniumoxid, die keine Rutheniumcarbonyle bildeten,
- (4) restliche Ruthenium-Komplexe.

Die Verknüpfung der Ergebnisse aus der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie und der Raumtemperatur-IR-Spektroskopie führte zu den folgenden fünf Ruthenium-Partikeltypen:

- (1) Sehr kleine Ru-Partikel, nahe dem atomar verteilten Ruthenium, die z.B. durch zeolithischen Sauerstoff oder Chlor partiell positiv geladen vorliegen konnten. Diese pseudo-Ruthenium-Kationen der Formen $\text{Ru}^\circ_{\text{atomar}} / \text{Ru}^{\delta+}_{\text{atomar}}$ wurden als Vorstufe etwas größerer Partikel angesehen. Die vorhandenen starken Metall-Träger-Wechselwirkungen verursachten um die resultierenden Ruthenium-Partikel Löcher in der Zeolithstruktur.
- (2) Kleine Ru-Partikel mit einem Durchmesser bis ca 2,5 nm, die metallischen / quasi metallischen Charakter besaßen. Diese Partikel ließen sich leicht oxidieren und bildeten in Anwesenheit von CO Rutheniumcarbonyle. Sie waren ausschließlich in den Superkäfigen des NaY-Zeolithen lokalisiert. Die beobachtete lokale Zerstörung des Zeolithgitters um einen resultierenden Partikel erlaubte, daß sich Partikel, die größer waren als der Innendurchmesser eines Superkäfigs (1,3 nm), im Innern des Zeolithen aufhalten konnten. Die Partikel enthielten Ruthenium-Spezies der Formen $\text{Ru}^\circ \leftarrow \text{Ru}^\circ$, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ und $\text{Cl}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$.
- (3) Kleine Ru-Partikel mit einem Durchmesser bis ca 2,5 nm, die als Rutheniumoxid der Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ vorlagen. Diese Partikel bildeten aufgrund ihrer Struktur keine Rutheniumcarbonyle. Sie waren in den Superkäfigen des NaY-Zeolithen lokalisiert.
- (4) Größere Ru-Partikel mit einem Durchmesser von >2,5 bis ca. 4 nm, für die bevorzugt die Form des Rutheniumoxids nachgewiesen wurde. Diese Partikel bildeten aufgrund ihrer Größe und Struktur keine Rutheniumcarbonyle. Sie befanden sich sehr wahrscheinlich in den Super-Käfigen des NaY-Zeolithen. Es bestand die Vorstellung, daß diese Partikel aus einem Verband einzelner kleinerer Partikel, die sich durch die Käfig-Fenster berührten, aufgebaut waren.

- (5) Große Ru-Partikel mit einem Durchmesser von > 4 nm, für die bevorzugt ein metallischer / quasi metallischer Charakter gefunden wurde. Die Struktur war durch Ruthenium-Spezies der Formen $\text{Ru}^\circ \leftarrow \text{Ru}^\circ$, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ und $\text{Cl}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ geprägt. Diese Partikel bildeten aufgrund ihrer Größe in Anwesenheit von CO bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur keine Rutheniumcarbonyle. Sie waren ausschließlich an der externen Zeolithoberfläche lokalisiert und unterlagen bei thermischer Behandlung der Agglomeration. Die TEM-Aufnahmen zeigten für diese Partikel häufig eine hexagonale Struktur, was den metallischen Charakter favorisierte.

Beurteilt wurde dann der Einfluß der Präparations- und Reduktionsmethode auf die chemische Zusammensetzung der Ruthenium-Partikel. Es wurden signifikante Unterschiede zwischen den gealterten und frischen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithen beobachtet. Ein gealterter und folglich stark hydrolysiertes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolith zeigte unabhängig von seinen Aktivierungs- oder Sinterungsbedingungen einen höheren Anteil an Rutheniumoxid-Partikel als ein frischer $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolith, der im geringeren Ausmaß hydrolysiert war. Weiterhin enthielten die gealterten RuNaHY-Zeolithe erhebliche Anteile an restlichen, sehr stabilen Ruthenium-Komplexen. Es zeigte sich weiter, daß die Reduktion unter Wasserstoff effektiver war als unter Hochvakuum in Form der Autoreduktion. Die Autoreduktion der Ruthenium-Komplexe verlief nur unvollständig. Nach der Aktivierung im Wasserstoffstrom war der metallische Anteil der kleinen Partikel (1 – 2 nm) höher als nach der Autoreduktion. Die gesinterten RuNaHY-Proben enthielten bevorzugt die großen metallischen / quasi metallischen Partikel, die durch eingelagerten Sauerstoff gekennzeichnet waren. Mit zunehmender Partikelgröße nahm der Anteil an Sauerstoff zu. Dies hätte jedoch vermieden werden können,

wenn die Reduktion des Rutheniumoxids mit dem Partikelwachstum unter effektiveren Bedingungen durchgeführt worden wäre. Unter den Bedingungen der CO-Reduktion wurden bevorzugt die Rutheniumoxid-Partikel mit einer Größe von 2 – 4 nm gebildet.

Das Struktur-Aktivitäts-Verhältnis der Ruthenium-Partikel in der Katalyse wurde mit Hilfe der Resultate aus der Tieftemperatur / Raumtemperatur-IR-Spektroskopie und der Ammoniak-Synthese beschrieben. Die aktive Spezies in der Ammoniak-Synthese wurde von Ruthenium-Partikeln der Größe 1 – 2,5 nm getragen, die einen metallischen / quasi metallischen Charakter besaßen. Die nach der Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe verbliebenen Ruthenium-Komplexe wirkten als Katalysator-Gift. Daher wurde die Verwendung von ausschließlich frisch präparierten $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithen vorgeschlagen. Weiter wurde vermutet, daß auch der oxidische Charakter der Ruthenium-Partikel zur Aktivitätsminderung beitrug. Zusätzlich wurde ein Alkali-Promotoreffekt nachgewiesen, der mit großer Wahrscheinlichkeit die katalytische Aktivität des RuNaHY -Katalysators mit beeinflusste. Aufgrund dieser Ergebnisse war es nun möglich, durch die Wahl von geeigneten Präparations- und Reduktionsmedien einen für die Katalyse aktiven RuNaHY -Katalysator herzustellen. Zudem müssen auch verfahrenstechnische Voraussetzungen geschaffen werden, wie zum Beispiel die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors bzw. Strömungsrohres mit laminaren Strömungsverhältnissen, Heizraten kleiner als 5 K pro Minute, Optimierung der Strömungsgeschwindigkeiten, Minimierung der Temperaturgradienten und kontinuierliche pH-Wert-Überwachung.

Der Zeolith konnte anhand dieser Arbeit und der Arbeit von Guntow [1] nicht weiter als inerter Träger für die Ruthenium-Partikel betrachtet werden. Ähnliches wurde schon für die Systeme Pt/NaX, Ir/NaX und Rh/NaY beobachtet. Im folgenden sind alle Aspekte zusammengestellt, die gezeigt haben, daß der Zeolith an den Geschehnissen im $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolith teilnahm:

- (1) Die Ausbildung von Sauerstoffverbindungen, $\text{Ru}_n\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.
- (2) Die Entstehung eines Ru-Komplexes, der an zeolithischen Sauerstoff koordiniert war, $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol}})_3(\text{NH}_3)_x\text{NO}]$.
- (3) Die Bildung - unter den Bedingungen der CO-Reduktion - eines durch die umgebende Zeolithmatrix stabilisierten Ru-Dicarbonyls, $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{Zeol}})_2(\text{CO})_2]^+$ und eines Komplexes der Form $[\text{Ru}(\text{II})(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O}(1)_{\text{Zeol}})_y(\text{CO})]$.
- (4) Der Alkali-Promotoreffekt, wonach eine partielle Ladung am Metall durch die Na^+ -Ionen des NaY-Zeolithen induziert wurde.
- (5) Der mögliche Einfluß der Hydroxylgruppen des RuNaHY-Zeolithen auf die Ru-Partikel.
- (6) Der mögliche Elektronentransfer von den Ru-Partikeln zu den sauren Lewis-Zentren.

5.7 Literatur

- [1] U. Guntow, *Präparation und katalytische Anwendung von rutheniumausgetauschten Y-Zeolithen*. Dissertation, Technische Universität Berlin (1997).
- [2] J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner und W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2117 (1965).
- [3] A. Zecchina, *J.C.S. Faraday Trans.*, **88**(9), 2959 (1992).
- [4] T. Beutel und H. Knözinger, *J.C.S. Faraday Trans.*, **90**(9), 1335 (1994).
- [5] T. P. Beebe, P. Gelin und J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **148**, 526 (1984).
- [6] J. R. Pearcs, B. L. Gustafson und J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **20**, 2975 (1981).
- [7] J. J. Verdonck, R. A. Schoonheydt und P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **87**, 683 (1983).
- [8] R. A. Dalla Betta, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2519 (1975).
- [9] M. Kobayashi und T. Shirasaki, *J. Catal.*, **28**, 289 (1973).
- [10] A. A. Davydov und A. T. Bell, *J. Catal.*, **49**, 332 (1977).
- [11] E. Guglielminotti und L. Bond, *J. C. S. Faraday Trans.*, **86** (6), 979 (1990).
- [12] H. Landmesser und H. Mießner, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10544 (1991).
- [13] F. Calderazzo und F. L'Éplattenier, *Inorg. Chem.*, **6**, 1220 (1967).
- [14] R. A. Schoonheydt und H. Leemann, *Zeolites*, Vol. **5**, 225 (1985).
- [15] J. G. Goodwin und C. Naccache, *J. Catal.*, **64**, 482 (1980).

-
- [16] G. D. Lei und L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6384 (1990).
- [17] E. Guglielminotti, G. Spoto und A. Zecchina, *Surface Science*, **161**, 202 (1985).
- [18] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega und A. M. Bradshaw, *Surface Science*, **93**, 431 (1980).
- [19] F. M. Brown und R. D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1731 (1976).
- [20] J. E. Earley und T. Fealey, *Inorg. Chem.*, **12**, 323 (1973).
- [21] M. L. Unland, *J. Catal.*, **31**, 459 (1973).
- [22] G. Lauth, T. Solomun, W. Hirschwald und K. Christmann, *Surf. Sci.*, **210**, 201 (1989).
- [23] K. L. Kostov, H. Rauscher und D. Menzel, *Surf. Sci.*, **278**, 62 (1992).
- [24] J. T. Yates, P. R. Antoniewicz und R. R. Cavanagh, *J. Chem. Phys.*, **73**(7), 3456 (1980).
- [25] J. A. Anderson und F. Solymosi, *J.C.S. Faraday Trans.*, **87**(20), 3435 (1991).
- [26] F. Solymosi, É. Novák und A. Molnár, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7250 (1990).
- [27] P. Basu, D. Panayotov und J. T. Yates Jr., *J. Phys. Chem.*, **91**, 3133, (1987).
- [28] A. Erdöhelyi und F. Solymosi, *J. Catal.*, **84**, 446 (1983).
- [29] M. Primet, *J.C.S. Faraday I*, **74**, 2570 (1978).
- [30] M. I. Zaki, G. Kunzmann, B. C. Gates und H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1486 (1987).
- [31] M. I. Zaki, B. Tesche, L. Kraus und H. Knözinger, *Surface and Interface Analysis*, **12**, 239 (1988).
- [32] R. Schumacher, *Kinetik und Thermodynamik der Sorption ausgewählter Alkylbenzole in MFI-Zeolithen*. Dissertation, Technische Universität Berlin (1997).

-
- [33] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker und J. G. Keil, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1812 (1967).
- [34] S. Huber, *Charakterisierung von Zeolith-Katalysatoren mit basischen Eigenschaften*. Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität München (1997).
- [35] J. P. Biberian und M. A. Van Hove; R. Caudano, J. M. Gilles und A. A. Lucas (Hersg.): *Vibrations at Surfaces*, p. 91, New York (1982).
- [36] G. E. Thomas und W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **70**, 1437 (1979).
- [37] G. Michalk, W. Moritz, H. Pfnür und D. Menzel, *Surf. Sci.*, **129**, 92 (1983).
- [38] E. D. Williams, W. H. Weinberg und A. C. Sobrero, *J. Chem. Phys.*, **76**(2), 1150 (1982).
- [39] E. D. Williams und W. H. Weinberg, *Surface Science*, **82**, 93 (1979).
- [40] D. Weaire, *Surface Science*, **103**, L 115-L120 (1981).
- [41] F. M. Hoffmann und B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B*, **34**(6), 4354 (1986).
- [42] A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **80**, 215 (1979).
- [43] F. Busch, *Herstellung und Charakterisierung von Rhodium-, Iridium- und Platindispersionen in Faujasiten*. Dissertation, Universität Bremen (1994).
- [44] H. Bischoff, *Platin- und Iridiumdispersionen in Zeolithen: Eine spektroskopische Charakterisierung der Metall-Träger-Wechselwirkungen*. Dissertation, Universität Bremen (1991).
- [45] A. DeMallmann und D. Barthhomeuf, *Cat. Letters*, **5**, 293 (1990).
- [46] F. Solymosi und H. Knözinger, *J.C.S. Faraday Trans.*, **86**/2, 389 (1990),

-
- [47] L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species.*, Academic Press, New York (1966).
- [48] J. E. Hulse und M. Moskovits, *Surf. Sci.*, **57**, 125 (1976).
- [49] R. A. Dalla Betta, *J. Catal.*, **34**, 57 (1974).
- [50] A. Palazov, C. C. Chang und R. J. Kokes, *J. Catal.*, **36**, 338 (1975).
- [51] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, (1982).
- [52] A. A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. John Wiley & Sons, (1984).
- [53] R. D. Shannon, J. C. Vedrine, C. Naccache und F. Lefebvre, Rhodium Exchange in Zeolites. *J. Catal.*, **88**, 431 (1984).
- [54] P. Gelin und J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **136**, L1-L8 (1984).
- [55] M. L. Bruce und F. G. A. Stone, *Anorg. Chem. int. Ed.*, **1**, 427 (1968).
- [56] J. G. Goodwin, Jr., und C. Naccache, AIChE 86th National Meeting, Houston, Texas, April 1-5, 1979, paper 72b.
- [57] E. Benedetti, G. Braca, G. Sbrana, F. Salvetti und B. Grassi, *J. Organomet. Chem.*, **37**, 361.

6 Zusammenfassung

Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß der Ruthenium-NaY-Zeolith eine hohe katalytische Aktivität in Bezug auf die Ammoniak-Synthese und vielversprechende Möglichkeiten in der NO/CO-Reaktion besitzt. Dieses Katalysatorsystem zeichnete sich durch seine hohe aktive Oberfläche und seine langzeitstabilen Umsätze aus. Im Vergleich zu dem industriell angewandten Eisenkatalysator erzielte der Ruthenium-NaY-Zeolith jedoch nur geringe Umsätze. Aus diesem Grund bestand großes Interesse an einer weiteren Optimierung dieses jungen Katalysatormaterials.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Struktur-Aktivitäts-Verhältnis der Ruthenium-Partikel in der Katalyse näher untersucht werden. Als wesentliche Untersuchungsmethode wurde die Tieftemperatur-Infrarot-Spektroskopie unter Verwendung von CO als Sondenmolekül ausgebaut. Die dafür ausgearbeitete Untersuchungsstrategie erwies sich im Verlaufe der thermischen Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe als nur bedingt geeignet. Die ursprüngliche Strategie basierte nämlich auf rein metallische und isoliert auftretende Ruthenium-Partikel mit perfekten Oberflächen. Es zeigte sich aber, daß die resultierenden Ruthenium-Partikel von heterogener Natur und in einem nicht inerten Trägermaterial lokalisiert waren. Die Tieftemperatur-IR-Spektren der CO-Adsorption an heterogenen Ruthenium-Oberflächen waren somit nicht vergleichbar mit denen der CO-Adsorption an Ruthenium-Einkristallflächen aus der Literatur. Die Bestimmung eines Flächenhäufigkeitsfaktors der Ruthenium-Partikel war

folglich nicht möglich. Die IR-Spektren der CO-Adsorption an Ruthenium-Einkristallflächen dienten lediglich der Vorgabe der Halbwertsbreite der CO-Steckschwingungsbande für den Fall, daß die CO-Moleküle linear an ausschließlich einer Ruthenium-Spezies adsorbierten. Ausgangspunkt der Tieftemperatur-Infrarot-Experimente war die Darstellung von verschiedenen Ruthenium-NaHY-Zeolithen bezüglich der Größe, Gestalt, Verteilung und Struktur der Ruthenium-Partikel. Dies beinhaltete die Variation der Präparations- und Reduktionsbedingungen. Die Interpretation der erhaltenen Tieftemperatur-Infrarot-Spektren zur Strukturaufklärung der Ruthenium-Partikel war sehr aufwendig. Sie erforderte umfangreiche Vergleichsmessungen sowie weitere Informationen aus FTIR und IR-Spektroskopie bei Raumtemperatur und darüber, CO-TPD-Massenspektrometrie, CO- und H₂-Chemisorption, TEM, XRD und EXAFS-Spektroskopie. Zur Untersuchung des Struktur-Aktivitäts-Verhältnisses der Ruthenium-Partikel wurden ausgewählte Ruthenium-NaY-Zeolithe in der Ammoniak-Synthese getestet. Die Resultate haben gezeigt, daß die Methode der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie zusammen mit der veränderten Untersuchungsstrategie zu den gewünschten Zielen geführt hat.

Die Untersuchung begann mit der Präparation von vier verschiedenen [Ru(NH₃)₆]NaHY-Katalysatoren. Dazu wurde die Synthese der [Ru(NH₃)₆]NaHY-Zeolithe unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und unter Verwendung von NaY-Zeolithen unterschiedlicher Hersteller durchgeführt. In jedem Stadium der Präparation lagen Gemische aus Komplexen vor, in denen das Ruthenium an Liganden wie OH⁻, H₂O, Cl⁻, NH₃ und NO koordiniert war und in denen das Ruthenium in verschiedenen Oxidationsstufen vorlag. Die Polymerisation der Ruthenium-Komplexe in den Superkäfigen führte zur Bildung von Rutheniumrot, welches das

Ruthenium innerhalb der Superkäfige stabilisierte und die Probe tiefviolett färbte. Durch die Variation der Reaktionstemperatur konnten $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe mit unterschiedlicher Zusammensetzung an Ruthenium-Komplexen hergestellt werden. Bei Raumtemperatur wurde ein gelber $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolith erhalten, in dem das Ruthenium in geringerem Ausmaß hydrolysiert war als in den Proben, die bei 60°C hergestellt wurden. Die verwendeten vier $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe unterschieden sich somit in Hydrolysegrad, Zusammensetzung der Ruthenium-Komplex-Gemische, Herkunft des Zeolithmaterials und im Alter.

Die thermische Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe wurde in Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Sauerstoff mit anschließender Wasserstoffreduktion und im Hochvakuum in Form der Autoreduktion durchgeführt. Es wurden RuNaHY -Zeolithe erhalten, die sich in Reduktionsgrad, Ruthenium-Partikelgröße, Dispersion, Zusammensetzung der Ruthenium-Partikel und katalytischer Aktivität unterschieden. Unter allen Reduktionsbedingungen verliefen die Reaktionen sehr komplex. Es konnte gezeigt werden, daß nach allen Reduktionsformen keine rein metallischen Ruthenium-Partikel vorlagen. Die Partikel enthielten oxidische und metallische Anteile. Es konnte gezeigt werden, daß nach der Aktivierung mit Wasserstoff der metallische Anteil höher war als nach der Autoreduktion. Die autoreduzierte Probe enthielt einen größeren Beitrag an oxidischen Komponenten. Unter den Bedingungen der Alterung und der Autoreduktion wurden restliche Ruthenium-Komplexe und sehr stabile Komplexe, die an zeolithischen Sauerstoff koordiniert waren, nachgewiesen. Die TEM-Aufnahmen zeigten zudem lokale Zerstörungen

der zeolithischen Gitterstruktur um die resultierenden Ruthenium-Partikel. Diese lokalen Defekte führten zu Änderungen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen. Die Änderungen nahmen mit der thermischen Beanspruchung der Proben zu. Der Zeolith konnte anhand dieser Beobachtungen nicht weiter als inerter Träger für die Ruthenium-Partikel betrachtet werden. Durch die Wahl eines bestimmten Reduktionsmediums konnte nicht nur die Struktur und der Reduktionsgrad, sondern auch der Durchmesser und die Verteilung der Ruthenium-Partikel gesteuert werden. Unter den Bedingungen der Autoreduktion wurden Partikel kleiner als 2 nm erhalten. Die Wasserstoffreduktion führte zu fein verteilten Partikeln zwischen 1 und 2 nm. Die Reduktion unter Kohlenmonoxid führte über die Bildung von Ruthenium-Komplexen, die neben NH_3 auch CO enthielten, und Rutheniumcarbonylen zu fein verteilten Ruthenium-Partikel zwischen 2 und 4 nm. In Gegenwart von Sauerstoff wurden Rutheniumoxid-Partikel gebildet, die durch Wanderung an die externe Zeolithoberfläche gelangten, wo sie in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur ungehindert agglomerierten. Die Reduktion des Rutheniumoxids verlangte mit wachsender Partikelgröße effektivere Bedingungen wie höhere Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes und höhere Temperaturen.

Die Methode der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie führte zusammen mit der veränderten Untersuchungsstrategie zu den gewünschten Zielen. Es konnten die Struktur der erhaltenen Ruthenium-Partikel und der Zusammenhang zwischen der Struktur der Ruthenium-Partikel und ihrer katalytischen Aktivität bezüglich der Ammoniak-Synthese beschrieben werden. Die Zusammensetzung der resultierenden Ruthenium-Partikel wurde genauer als bisher bestimmt. Das Struktur-Aktivitäts-Verhältnis der Ruthenium-Partikel in der Katalyse wurde dahingehend geklärt, daß die

aktive Ruthenium-Spezies und die hemmenden Komponenten bestimmt wurden. Die Raumtemperatur-IR-Spektroskopie erwies sich zum einen als Referenzmethode, zum anderen wurden zusätzliche Informationen daraus gewonnen. Danach konnte der Einfluß der Ruthenium-Partikelgröße auf die Struktur des Rutheniums beschrieben werden. Durch die Verknüpfung der Ergebnisse beider Methoden konnten fünf Typen von Ruthenium-Partikeln unterschieden werden:

- (1) Sehr kleine Ru-Partikel, nahe dem atomar verteilten Ruthenium, die z.B. durch zeolithischen Sauerstoff oder Chlor partiell positiv geladen vorliegen konnten. Diese pseudo-Ruthenium-Kationen der Formen $\text{Ru}^{\circ}_{\text{atomar}}$ / $\text{Ru}^{\delta+}_{\text{atomar}}$ wurden als Vorstufe etwas größerer Partikel angesehen. Die vorhandenen starken Metall-Träger-Wechselwirkungen verursachten um die resultierenden Ruthenium-Partikel Löcher in der Zeolithstruktur.
- (2) Kleine Ru-Partikel mit einem Durchmesser bis ca 2,5 nm, die metallischen / quasi metallischen Charakter besaßen. Diese Partikel ließen sich leicht oxidieren und bildeten in Anwesenheit von CO Rutheniumcarbonyle. Sie waren ausschließlich in den Superkäfigen des NaY-Zeolithen lokalisiert. Die beobachtete lokale Zerstörung des Zeolithgitters um ein resultierenden Partikel erlaubte, daß sich Partikel, die größer waren als der Innendurchmesser des Superkäfigs (1,3 nm), im Innern aufhalten konnten. Die Struktur dieser Partikel war durch die Spezies der Formen $\text{Ru}^{\circ} \leftarrow \text{Ru}^{\circ}$, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ und $\text{Cl}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ geprägt.
- (3) Kleine Ru-Partikel mit einem Durchmesser bis ca 2,5 nm, die als Rutheniumoxid der Form $[\text{Ru}_x^{\text{m}+}\text{O}_y^{\text{n}-}]$ vorlagen. Diese Partikel

bildeten aufgrund ihrer Struktur keine Rutheniumcarbonyle. Sie waren in den Superkäfigen des NaY-Zeolithen lokalisiert.

- (4) Größere Ru-Partikel mit einem Durchmesser von $>2,5$ bis ca. 4 nm, für die bevorzugt die Form des Rutheniumoxids nachgewiesen wurde. Diese Partikel bildeten aufgrund ihrer Größe und Struktur keine Rutheniumcarbonyle. Sie waren sehr wahrscheinlich in den Superkäfigen des NaY-Zeolithen lokalisiert. Es wurde angenommen, daß diese Partikel aus einem Verband einzelner kleinerer Partikel, die sich durch die Käfig-Fenster berührten, aufgebaut waren.
- (5) Große Partikel mit einem Durchmesser von > 4 nm, für die bevorzugt ein metallischer / quasi metallischer Charakter gefunden wurde. Diese Partikel enthielten Ruthenium-Spezies der Formen $\text{Ru}^\circ \leftarrow \text{Ru}^\circ$, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$ und $\text{Cl}^{\delta-} \leftarrow \text{Ru}^{\delta+}$. Sie bildeten aufgrund ihrer Größe in Anwesenheit von CO bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur keine Rutheniumcarbonyle. Sie waren ausschließlich an der externen Zeolithoberfläche lokalisiert und unterlagen bei thermischer Behandlung der Agglomeration. Die TEM-Aufnahmen zeigten für diese Partikel häufig eine hexagonale Struktur, was den metallischen Charakter favorisiert.

Es konnte nicht ausgeschlossen werden, daß in den oxidischen oder metallischen / quasi metallischen Ruthenium-Partikel einzelne Ruthenium-Stickstoff-Verbindungen enthalten waren. Die Ruthenium-Partikel besaßen unabhängig von ihrer Größe eine sehr raue Oberfläche.

Der RuNaHY-Katalysator ist nach diesen Ergebnissen weit entfernt von der ursprünglich angenommenen Struktur (Abbildung 6.1). Das gedachte Modell basierte auf rein metallische Ruthenium-Partikel. Diese sollten isoliert, d.h. ohne Wechselwirkung mit der umgebenden Zeolithmatrix, in den Superkäfigen liegen („ship-in-the-bottle“-Modell). Die Abbildung 6.2

und Abbildung 6.3 zeigen Gegendarstellungen zum gedachten Modell. In Abbildung 6.2 ist ein heterogener Ruthenium-Partikel dargestellt, der neben Sauerstoff auch Chlor enthält. Seine Form richtet sich nach der Struktur der Superkäfige des NaY-Trägermaterials. Der Partikel besteht aus drei kleineren Partikeln, die über die Käfig-Fenster miteinander verbunden sind. Im TEM-Bild könnte sich ein solcher Partikel als dunkler Punkt mit einem Durchmesser größer als ein Superkäfig darstellen. Das Modell zeigt weiter, daß im Fall einer monomolekularen CO-Bedeckung der Partikel pro Superkäfig nicht größer als 0,9 nm sein dürfte. So ein Wachstumsverhalten ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Viel glaubhafter ist daher das Modell in Abbildung 6.3. Hier ist ein heterogener Ruthenium-Partikel dargestellt, dessen umgebende Zeolithmatrix infolge von Partikel-Wachstum, -Wanderung und -Agglomeration zerstört ist. Die Zerstörung der Zeolithstruktur erfolgt mit Sicherheit nicht nur in nächster Nähe des Partikels, sondern es werden weite Teile der Struktur weg brechen. Demzufolge gibt es auch Platz für das zu adsorbierende CO. Die TEM-Aufnahmen mit den nahezu runden Ruthenium-Partikel-Flecken und den beobachteten Gitterdefekten um diese sowie die Tatsache, daß mit Hilfe der CO-Adsorption vergleichbare Partikelgrößen berechnet und verschiedene Ruthenium-Spezies in Abhängigkeit von den Präparations- und Reduktionsbedingungen nachgewiesen werden konnten, *favorisierten das Modell in Abbildung 6.3*. Eine mögliche Vorstufe zur Bildung solcher Partikel stellen die pseudo-Ruthenium-Kation dar (Abbildung 6.2). Die dargestellten Metall-Träger-Wechselwirkungen führen zum Bruch der Struktur des Trägermaterials. Die Abbildung 6.2 zeigt zusätzlich ein durchaus realistisches Modell eines 0,5 – 1 nm großen Ruthenium-

Partikels, das bequem in einen Superkäfig paßt und dessen umgebende Zeolithmatrix unbeschädigt ist.

Abbildung 6.1: *Modell eines 1,3 nm großen homogenen Ruthenium-Partikels, eingeschlossen in einen Superkäfig des NaY-Zeolithen.*

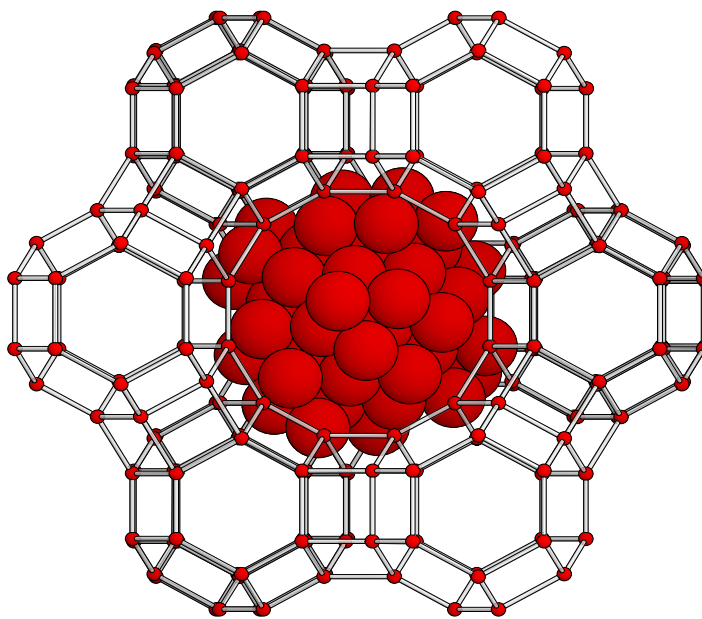


Abbildung 6.2: Modell eines 2 - 3 nm großen heterogenen Ruthenium-Partikels, angepaßt an die Struktur der Superkäfige des NaY-Zeolithen. Modell eines 0,5 – 1 nm großen heterogenen Ruthenium-Partikels, eingeschlossen in einen Superkäfig. Modell eines pseudo-Ruthenium-Kations als Vorstufe größerer heterogener Partikel, dessen umgebende Zeolithmatrix partiell zerstört ist.

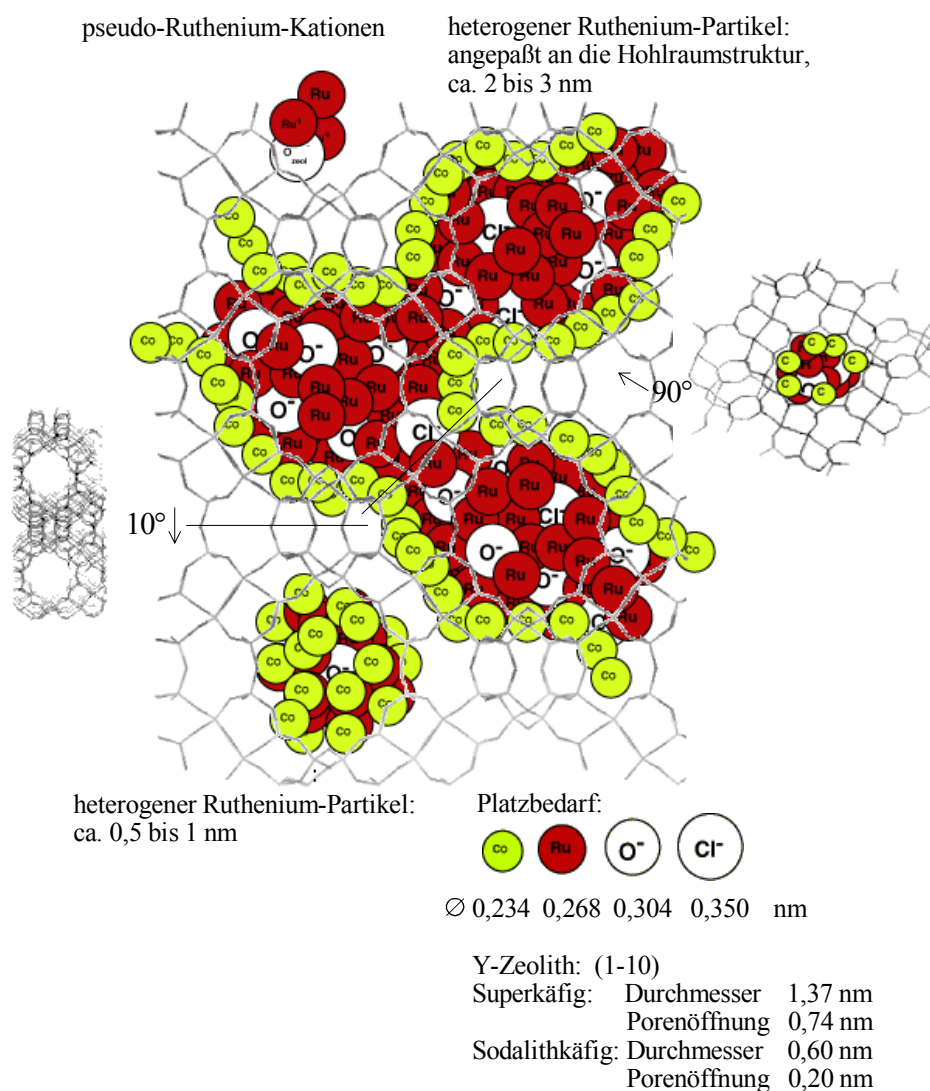
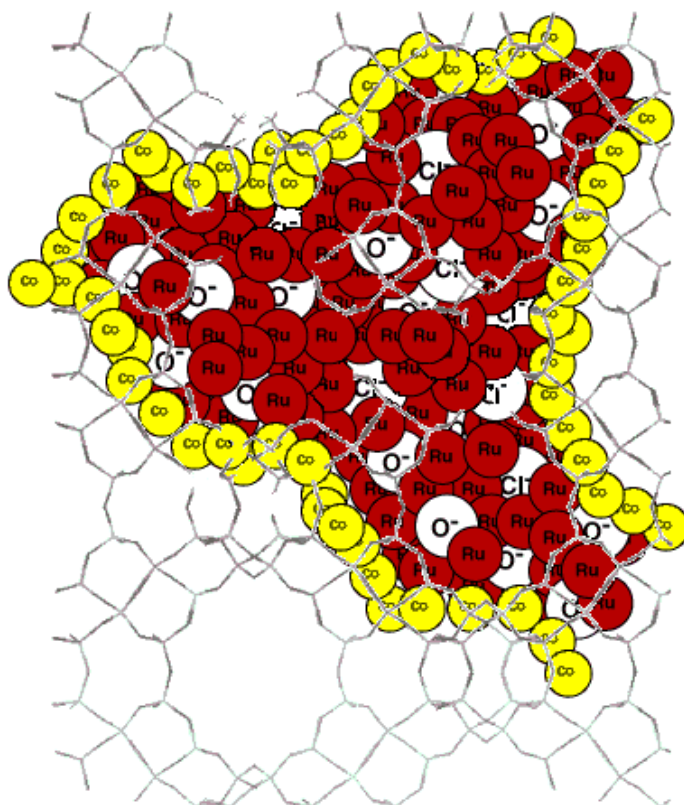


Abbildung 6.3: *Modell eines 2 – 3 nm großen heterogenen Ruthenium-Partikels, dessen umgebende Zeolithmatrix partiell zerstört ist. Das Wachstum des Partikels erfolgt unbegrenzt entsprechend der Reduktionsbedingungen. Der Zeolith als Trägermaterial verliert seine Funktion.*



Durch die Wahl eines bestimmten Präparations- und Reduktionsmediums war es nun möglich, definierte RuNaHY-Katalysatoren bezüglich der Größe, Gestalt, Verteilung und Struktur der Ruthenium-Partikel herzustellen. Darüber hinaus konnten restliche Ruthenium-Komplexe nachgewiesen werden, die Aufschluß über den Reduktionsgrad und damit

über die Effektivität einer Methode gaben. Aufgrund dieser Kenntnisse und der Ergebnisse aus den katalytischen Testreaktionen war es nun möglich, Aussagen zum Struktur-Aktivitäts-Verhältnis der Ruthenium-Partikel in der Ammoniak-Synthese zu treffen. Die aktiven Spezies wurden demnach von Ruthenium-Partikeln der Größe 1 – 2,5 nm getragen, die einen metallischen / quasi metallischen Charakter besaßen. Die nach der Aktivierung der $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Zeolithe verbliebenen Ruthenium-Komplexe wirkten als Katalysator-Gift. Es konnte gezeigt werden, daß die aktiven Ruthenium-Spezies bevorzugt in den frischen und H_2 -reduzierten RuNaHY -Proben gebildet wurden und daß diese Proben nahezu keine störenden Ruthenium-Komplexe enthielten. Daher waren die Verwendung von ausschließlich frisch präparierten $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{NaHY}$ -Zeolithen und der Einsatz von Wasserstoff als Reduktionsmittel zwei von zahlreichen Möglichkeiten, die potentiellen katalytischen Qualitäten des Ruthenium- NaY -Katalysators zu verbessern.

Alle Untersuchungen zeigten, daß das zeolithische Trägermaterial aktiv an den Geschehnissen im Ruthenium- NaHY -Zeolithen teilnahm. Dieses nicht inerte Verhalten ergab sich aus zahlreichen Hinweisen wie lokale Zerstörungen des Zeolithgitters um die Ruthenium-Partikel, Sauerstoffverbindungen der Form $\text{Ru}_n\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, stabile Komplexe der Form $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{zeol.}})_3(\text{NH}_3)_x\text{NO}]$, $[\text{Ru}(\text{II})(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O}(1)_{\text{zeol.}})_y (\text{CO})]$ und $[\text{Ru}(\text{O}_{\text{zeol.}})_2(\text{CO})_2]^+$, Natrium-Kationen als Promotoren und saure Zentren (Brønsted-OH-Gruppen und saure Lewis-Zentren der Form Al^{3+}).

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Tieftemperatur-IR-Spektroskopie unter Verwendung von CO als Sondenmolekül in der Lage war, neue Erkenntnisse über die Struktur der Ruthenium-Partikel und das Struktur-Aktivitäts-Verhältnis der Ruthenium-Partikel in der Ammoniak-Synthese zu gewinnen. Es gelang, die hohe Reaktivität des Rutheniums gegenüber dem CO zu minimieren und das linear gebundene CO an den Adsorptionsplätzen, die das Ruthenium bot, selektiv zu beeinflussen. Durch einen definierten Adsorptionsvorgang konnte zudem eine bevorzugte Adsorption der CO-Moleküle an den Ruthenium-Spezies erzwungen werden. Aus diesen Gründen stellte das CO ein echtes Sondenmolekül dar. Das relativ junge RuNaHY-Katalysatormaterial besaß eine bemerkenswerte katalytische Aktivität bezüglich der Ammoniak-Synthese. Eine entscheidende Steigerung der Aktivität kann durch den Einsatz von ausschließlich frischen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{NaHY}$ -Präparaten erzielt werden. Die effektivste Aktivierungsmethode des $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{NaHY}$ -Zeolithen ist die Reduktion im Wasserstoffstrom. Auf eine Aktivierung mit CO sollte aus Gründen der hohen Reaktivität des Rutheniums mit dem CO und der Entstehung von überwiegend oxidischen Ruthenium-Partikel verzichtet werden. Des weiteren kann durch die umgebende Zeolithmatrix ein stabilisiertes Dicarbonyl entstehen. Bei der Optimierung dieses Katalysatorsystems sind die Metall-Träger-Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

Die *Absicherung der Ergebnisse aus der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie* erfolgte teilweise durch die Raumtemperatur-IR-Spektroskopie, CO-TPD-Massenspektroskopie, TEM, XRD und EXAFS-Spektroskopie. Das Struktur-Aktivitäts-Verhältniss der Ruthenium-Partikel läßt aber noch viel Raum für bestätigende sowie weiterführende Untersuchungen, vor allem

mit anderen Methoden. Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden eine wichtige Grundlage für weiterführende Forschungsarbeiten. Erkenntnisreiche Experimente zu diesem Thema wären z.B. umfangreichere katalytische Tests. Dazu sollten die verschiedene Ruthenium-NaHY-Zeolithe - bezogen auf die Größe, Gestalt, Verteilung und Struktur der Ruthenium-Partikel - sowohl in der Ammoniaksynthese als auch in der NO/CO-Reaktion getestet werden. Die möglicherweise daraus gewonnen Erfahrungen in Bezug auf die Optimierung eines Katalysators für die NO- und CO-Zersetzung sind von großer Bedeutung, u.a. für die Emissionsvermeidung. Weitere interessante Ergebnisse könnte man durch die Kopplung von FTIR-Spektroskopie und Gaschromatographie / Massenspektrometrie erhalten. Von hoher wissenschaftlicher und praktischer Relevanz wären auch IR-spektroskopische Untersuchungen zur CO-Adsorption an verwandten Systemen wie PtNaY-, RhNaY-, IrNaY- und PdNaY-Zeolith bei tiefen Temperaturen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin unter Anleitung und persönlicher Förderung von Herrn Prof. Dr. R. Schlögl und Herrn Dr. H. G. Karge angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Schlögl für die Themenstellung und die Betreuung sowie die Förderung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Karge für die Finanzierung und Bereitstellung der erforderlichen Arbeitsmittel.

Meinem Mitstreiter Dr. U. Guntow danke ich für die außergewöhnlich gute Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen sowie die Hilfsbereitschaft.

Allen Mitarbeitern des Fritz-Haber-Institutes danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.

Ferner gilt mein Dank

- Herrn Dr. J. Koy, Herrn Dr. D. Herein und Herrn Dr. J. Find für die zahlreichen XRD-Messungen.
- Herrn N. Pfänder für die Qualität und die immer rasche Anfertigung der TEM-Abbildungen.
- Frau E. Popovic für die AAS-Messungen und die Unterstützung bei den TPD-MS-Experimenten.
- Herrn J. Wrabetz für die schnelle Hilfe bei Rechnerproblemen.
- und allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Lebenslauf

Name:	Wrabetz, Sabine	geb. Müller
Geburtsdatum und -ort:	04.12.1966 in Berlin	
Familienstand:	verheiratet, 2 Kinder	
Schulbildung:	September 1973 bis Juni 1983 10-klassige Oberschule	
Lehrausbildung:	September 1983 bis Mai. 1985 am Berufsbildungszentrum Chemie in Berlin mit Abschluß „Chemielaborantin“	
Hochschulreife:	September 1985 bis Juni 1986 an der TH Köthen	
Studium:	September 1986 bis Juni 1990 an der TH Köthen, im Studiengang Verfahrenstechnik	
Beruflicher Werdegang:	Juni 1985 bis August 1985 Arbeit als Chemielaborantin im heutigen AC-Adlershof September 1990 bis Dezember 1990 Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin im heutigen AC-Adlershof September 1993 bis Februar 1994 Verfahrenstechnikerin bei der GWA Umweltkonzept GmbH März 1994 bis Dezember 1996 Doktorandin am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin Mai 1998 bis Dezember 1998 Ausbilder am Berufsbildungszentrum Chemie in Berlin Januar 1999 bis auf weiteres Arbeit am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin	