Adsorptions- und ^{129}Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen an kupferausgetauschten Zeolithen vom Typ ZSM-5

---

vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Chem. Jochen Viets
aus Dortmund

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. B. Boddenberg in der Zeit vom Oktober 1994 bis März 1999 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Dortmund angefertigt.

Referent: Prof. Dr. B. Boddenberg (Physikalische Chemie)
Korreferent: Prof. Dr. H. Gies (Mineralogie)

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.1999

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben zahlreiche Leute beigetragen, denen ich meinen herzlichen Dank für ihre Unterstützung aussprechen möchte. Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. B. Boddenberg für die interessante Themenstellung, seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie sein persönliches Interesse.

Mein Dank geht auch an Herrn Prof. Dr. H. Gies für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. A. Gutsze möchte ich für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis an der Medizinischen Akademie in Bydgoszcz (Polen), wo er mir die Durchführung von ESR-Experimenten und Adsorptionsuntersuchungen ermöglichte, und für zahlreiche anregende Diskussionen danken.

Ferner geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. G. U. Rakhmatkariev für seine gastfreundliche Betreuung während meines Aufenthalts an der Akademie der Wissenschaften in Taschkent (Usbekistan) sowie für eine Reihe von Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie II gilt mein Dank für die hilfsbereite Unterstützung, die mir bei so manchem kleinen oder größeren Problem zuteil wurde; insbesondere möchte ich Herrn Dipl.-Chem. Th. Sprang für einen belebenden Ideen- und Meinungsaustausch meinen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt auch dem Graduiertenkolleg „Dynamische Prozesse an Festkörperoberflächen“, sowohl für finanzielle Unterstützung als auch für zahlreiche Anregungen, die ich in Diskussionen mit Mitgliedern des Graduiertenkollegs erhalten habe.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Frau Carmen, die sowohl durch Vorschläge zur schriftlichen Gestaltung der Arbeit als auch durch aufmunternde Worte in schwierigeren Phasen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Etwa 200 Jahre nach der Entdeckung von Zeolithen (1756) begann die chemische Industrie mit der Entwicklung großtechnischer Synthesen dieser Materialien, da man festgestellt hatte, daß Zeolithe in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen eingesetzt werden können [1, 2]. Ein Großteil der Zeolithe wird für die Waschmittelindustrie hergestellt. Die Ionenaustauschfähigkeit der Zeolithe macht man sich aber nicht nur dort, sondern auch in anderen Bereichen zunutze; so werden Zeolithe beispielsweise eingesetzt, um den Gehalt an radioaktivem Material im Kühlwasser von Kernkraftwerken herabzusetzen [3]. Weiterhin werden Zeolithe zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt, insbesondere dort, wo andere Verfahren kaum zum gewünschten Erfolg führen. Beispielsweise gelingt es, mit Hilfe von Zeolithen des Typs A verzweigte und unverzweigte Paraffine voneinander zu trennen [3]. Neben den eben genannten Anwendungen spielen Zeolithe in der heterogenen Katalyse [4, 5] eine wichtige Rolle. Durch die Ermöglichung niedrigerer Reaktionstemperaturen bei verschiedenen industriellen Verfahren sowie eine gesteigerte Produktselektivität tragen sie zur Wirtschaftlichkeit und ökologischen Verträglichkeit vor allem der petrochemischen Industrie bei. In diesem Zusammenhang erhält der synthetische Zeolith ZSM-5, zu dem erst kürzlich ein natürliches Analogen in der Antarktis gefunden wurde [6, 7], eine besondere Bedeutung: Er wird vor allem als Cracking-Katalysator im MTG-Verfahren eingesetzt (MTG: „**m**ethanol **t**o **g**asoline“) [8]. In der letzten Zeit hat man einen weiteren wichtigen Anwendungsbereich des ZSM-5 entdeckt: Kupferhaltige ZSM-5-Zeolithe zeigen interessante katalytische Eigenschaften [9, 10], insbesondere katalytische Aktivität hinsichtlich der Zersetzung von Stickoxiden [11 - 15]. Da der Abbau von NO und NO_2 für den Umweltschutz von großer Bedeutung ist, haben in den letzten Jahren intensive Untersuchungen stattgefunden, welche Materialien den Abbau von Stickoxiden katalysieren; dabei hat es sich herausgestellt, daß kupferhaltige ZSM-5-Zeolithe eine im Vergleich zu anderen untersuchten Substanzen hohe katalytische Aktivität zeigen [13]. Man bezeichnet sie auch als Denox-Katalysatoren („**de**composition of **n**itrogen **ox**ides“). Trotz einer Vielzahl an Untersuchungen gibt es in diesem Zusammenhang noch eine Reihe von ungeklärten Fragen. So weiß man bisher wenig über die aktiven Spezies, die die katalytischen Eigenschaften bestimmen; unter anderem wird vermutet, daß Cu^+ in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle spielt [16]. Vor allem über den Oxidationszustand der Kupfer-Zentren und ihre Position innerhalb des Zeolithen ist wenig bekannt. Solange diese Fragen ungeklärt sind, können auch keine eindeutigen Aussagen über den Mechanismus des Stickoxid-Abbaus gemacht werden. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt somit darin, genauere Informationen über die aktiven Kupferspezies zu erhalten.

Die wesentlichen Methoden, die in dieser Arbeit angewendet werden, sind Adsorptions- und NMR-Messungen. Die seit den achtziger Jahren zur Untersuchung von porösen Oberflächen eingesetzte ^{129}Xe-NMR Spektroskopie basiert auf dem Prinzip, daß Xenon als Sondenmolekül eingesetzt wird [17 - 28]; die erhaltenen chemischen Verschiebungen lassen Rückschlüsse auf die Umgebung der Xenon-Atome zu. Mit Hilfe der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie ist es möglich, selektiv das Innere der Kanäle der Zeolithe zu untersuchen, ohne zusätzlich solche Zentren zu erfassen, die an für Adsorptive unzugänglichen Stellen im Gerüst sitzen. Xenon-Atome mit einem Durchmesser von 0,44 nm sind klein genug, um in die Kanäle der zu untersuchenden Zeolithe diffundieren zu können, sie können aber in keine anderen Bereiche eindringen. Somit können sie genau die Bereiche im Zeolith erfassen, die für katalytische Reaktionen wichtig sind. Um die Aussagekraft bezüglich der Adsorptionszentren in den Kanälen zu erhöhen, werden neben den Xe-Adsorptionsisothermen und chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe auch Adsorptionsisothermen von CO aufgenommen. Da auch CO in den Kanälen adsorbieren kann, können so zusätzliche Informationen über die Art der Adsorptionszentren gewonnen werden. CO zeigt im allgemeinen ein anderes Adsorptionsverhalten und kann insbesondere zur Detektion von Cu^+ herangezogen werden [29 - 31].

In dieser Arbeit werden kupferausgetauschte ZSM-5-Zeolithe hergestellt und mit Hilfe der oben genannten Methoden untersucht. Neben dem konventionellen Austausch aus flüssiger Phase werden auch Festkörperionenaustauschreaktionen durchgeführt. Der eigentlichen Untersuchung gehen einige Vorbehandlungsschritte voraus. Der wichtigste ist das Dehydratisieren der Proben, da die Zeolithe Kristallwasser in ihren Kanälen enthalten [3]. Daneben soll aber vor allem untersucht werden, wie sich der kupferhaltige Zeolith nach verschiedenen Behandlungen wie Oxidation mit O_2 oder Reduktion mit CO oder H_2 verhält. Eine entscheidende Frage ist hierbei, ob sich durch diese Präparationsschritte die Anzahl der Kupfer-Zentren in den Kanälen verändert; beispielsweise ist beobachtet worden, daß starke Reduktion mit H_2 zu einer Agglomeration von Kupfer an der äußeren Oberfläche führen kann [32]. Änderungen im

Inneren der Kanäle konnten bisher noch nicht quantitativ erfaßt werden, weil beispielsweise die in der Festkörperchemie häufig benutzte Röntgen- oder Neutronenbeugung mit anschließender Rietveld-Analyse aufgrund der kleinen Konzentrationen an Kupfer-Zentren in der Regel nicht zum gewünschten Erfolg führt.

ZSM-5-Zeolithe sind in der Literatur ausführlich im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität untersucht worden [14, 15], die Ergebnisse sind aber aufgrund der in der Regel unterschiedlichen Präparations- und Reaktionsbedingungen nur schwer miteinander zu vergleichen. Aus diesem Grund sollen einige der hier zu untersuchenden Zeolithe ebenfalls als Denox-Katalysatoren getestet werden. In diesem Zusammenhang bietet sich auch an, den CuZSM-5 mit einem anderen, von der Struktur her ähnlichen Zeolith zu vergleichen, der aber für die Denox-Katalyse praktisch keine Rolle spielt: dem Mordenit. Zu diesem Zweck werden kupferausgetauschte Mordenit-Proben hergestellt, die ebenfalls mit Adsorptionsuntersuchungen und ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden sollen.

Um die Ergebnisse aus den kombinierten Adsorptions- und NMR-Experimenten abzustützen, werden zusätzlich weitere spektroskopische Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Proben herangezogen. Da Cu^{2+} paramagnetisch ist, bietet sich der Einsatz der ESR-Spektroskopie an. Als weitere ergänzende Untersuchungsmethoden werden UV/VIS-Reflexionsspektroskopie und Photoelektronen-Spektroskopie verwendet. Mit der UV/VIS-Reflexionsspektroskopie soll das Verhalten der kupferhaltigen Zeolithe beim Dehydratisieren bzw. bei der Behandlung mit oxidierenden oder reduzierenden Gasen untersucht werden. Zur Klärung der Frage, ob sich Kupfer an der äußeren Oberfläche anreichert, werden Photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen (XPS und AES) durchgeführt.

Um mit Hilfe der quantitativen ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie die kupferausgetauschten ZSM-5-Proben untersuchen zu können, ist es nötig, auch die Ausgangsmaterialien einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Neben der Na-Form des ZSM-5, die für den Austausch in flüssiger Phase wichtig ist, kommt auch die H-Form in Betracht, die beim Festkörperionenaustausch benutzt wird. Beim HZSM-5 werden Lewis-Zentren in Form von aus dem Gerüst ausgebauten Aluminiumoxid-Spezies diskutiert [33]; in dieser Arbeit wird deshalb versucht, die quantitative ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie in Kombination mit der ESR-Spektroskopie auch zur Detektion dieser Lewis-Zentren einzusetzen.

2 Grundlagen

2.1 Zeolithe

2.1.1 Allgemeines

In der Literatur gibt es eine Reihe von mehr oder weniger präzisen Definitionen von Zeolithen, beispielsweise können Zeolithe nach einer älteren Definition als „kristalline, hydratisierte Alumosilicate, synthetisiert oder natürlich vorkommend, mit Gerüststruktur, die Alkali- bzw. Erdalkalikationen enthalten" [1] definiert werden. Zeolithe genügen folgender allgemeiner Formel:

$M_{x/n}\,[(SiO_2)_y\,(AlO_2)_x]\cdot z\,H_2O$ mit

M: Metall-Kation mit der Ladungszahl n,

x, y, z: stöchiometrische Koeffizienten.

Die elementare Struktureinheit der Zeolithe ist ein Tetraeder, wobei um das Zentralatom, das entweder ein Silicium- oder ein Aluminiumatom ist, vier Sauerstoffatome angeordnet sind. Das zentrale Atom eines solchen Tetraeders wird häufig als T-Atom bezeichnet.

Durch Verknüpfen dieser SiO_4- und AlO_4^--Tetraeder erhält man die sogenannten sekundären Baueinheiten [3]. Die Abfolge von SiO_4- und AlO_4^--Tetraedern folgt der Löwenstein-Regel [34], welche besagt, daß in einem Zeolith niemals zwei Aluminiumatome über ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft sein dürfen.

Die im Alumosilicat-Gerüst vorhandenen AlO_4^--Tetraeder bringen jeweils eine negative Ladung mit ein, die durch Kationen kompensiert werden muß, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten. Meistens handelt es sich dabei um Alkali- oder Erdalkalimetallkationen, die aber gegen andere Kationen ausgetauscht werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Zeolithe untersucht, der ZSM-5 und der Mordenit.

Im ZSM-5 liegt ein Porensystem vor, bei dem gerade verlaufende Kanäle von zickzackförmig verlaufenden Kanälen gekreuzt werden [35]. Abbildung 2.1 zeigt einen Ausschnitt aus der Gerüststruktur des ZSM-5, während in Abbildung 2.2 das Kanalsystem skizziert wird. Die Größen der einzelnen Kanalabschnitte können Abbildung 2.3 entnommen werden [36]. Die Porenöffnungen sind ellipsenförmige zehngliedrige Ringe. Es gibt 24 kristallographisch unterscheidbare T-Atome [35].
Bei einer Temperatur von etwa 330 K gibt es im ZSM-5 einen Phasenübergang: Unterhalb dieser Temperatur liegt monokline Symmetrie vor, oberhalb orthorhombische [37, 38]. Diese Symmetrieänderung kann auch schon bei der Adsorption einiger Moleküle festgestellt werden [39].
ZSM-5-Zeolithe haben im allgemeinen ein sehr hohes Si/Al-Verhältnis. Deshalb ist die Anzahl der zum Ladungsausgleich benötigten Kationen sehr klein. Es gibt auch eine Modifikation, die kein Al enthält, den Silicalith.
Aufgrund der geringen Anzahl an Kationen ist es bisher nur vereinzelt gelungen, Kationenpositionen im dehydratisierten ZSM-5 röntgenographisch zu bestimmen, z. B. für Cs [40].
Die Zusammensetzung der Elementarzelle des ZSM-5 ohne Kristallwasser sieht wie folgt aus: $Na_x[(SiO_2)_{96-x}(AlO_2)_x]$.

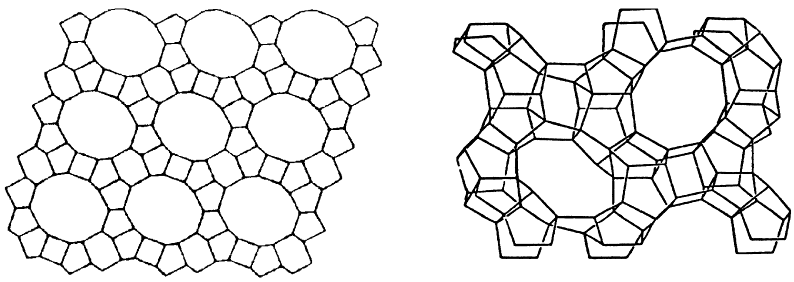


Abb. 2.1: Gerüsttopologie des ZSM-5 [41, 3]

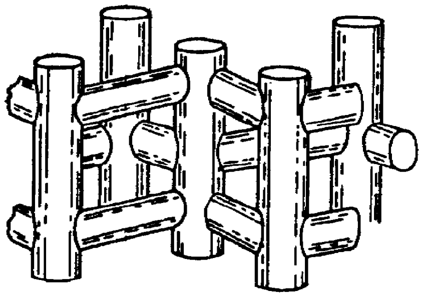


Abb. 2.2: Kanalsystem im ZSM-5 [3]

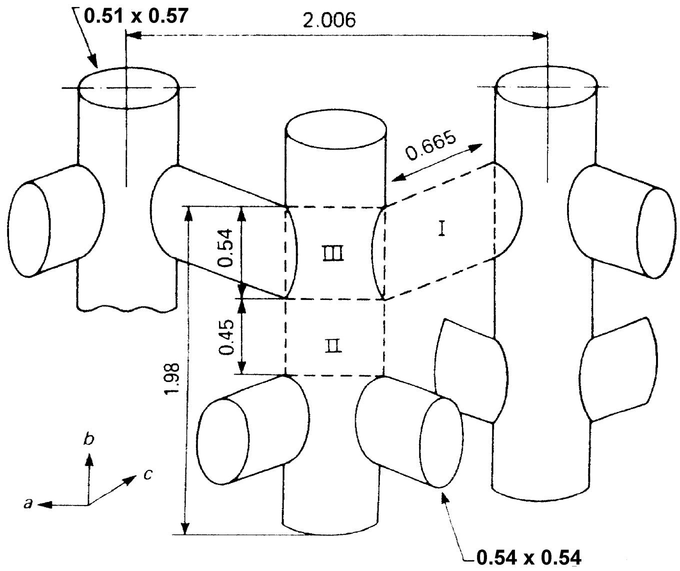


Abb. 2.3: Abmessungen im Kanalsystem des ZSM-5 (Angaben in nm) [36]

Die Struktur des Mordeniten besteht aus Baueinheiten, die aus vier- und fünfgliedrigen Ringen zusammengesetzt sind. Der Zeolith enthält ein zweidimensionales Kanalsystem. Allerdings spricht man bei praktischen Anwendungen nur von einem eindimensionalen Kanalsystem, bei dem sich in den großen Kanälen kleine Seitentaschen befinden, da die Diffusion in den kleinen Kanälen sehr eingeschränkt ist. Vom Hauptkanal kommt man über zwei achtgliedrige Ringe, die die kleinen Kanäle begrenzen, über eine käfig-ähnliche Struktur und zwei weitere achtgliedrige Ringe zum nächsten Hauptring [42].

Das Si/Al-Verhältnis ist bei Mordenit-Zeolithen fast immer in der Nähe von 5. Aufgrund der gegenüber dem ZSM-5 größeren Anzahl an Kationen sind verschiedene Kationenpositionen im Mordenit bekannt [43 - 45].

Die Gerüsttopologie ist in Abbildung 2.4 abgebildet. Die Zusammensetzung der Elementarzelle des Mordeniten ohne Kristallwasser sieht wie folgt aus:

$Na_x[(SiO_2)_{48-x}(AlO_2)_x]$.

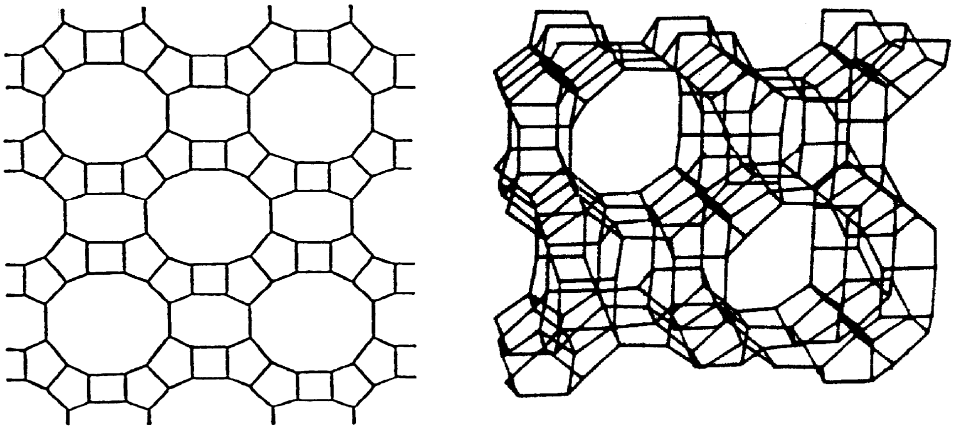


Abb. 2.4: Gerüsttopologie im Mordenit [3, 46]

Während sich im dehydratisierten Zeolith die Kationen auf bestimmten kristallographischen Plätzen aufhalten, sind sie im hydratisierten Zeolith nahezu frei beweglich, was beispielsweise an der elektrischen Leitfähigkeit gezeigt werden kann.

Von besonderem Interesse ist diese große Beweglichkeit, da sie nicht nur innerhalb des Zeolithen vorliegt: Wird ein Zeolith in eine wäßrige Lösung suspendiert, so findet ein Austausch der Kationen im Zeolith mit denen in der Lösung statt, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Die Lage dieses Gleichgewichtes und somit auch der Austauschgrad hängen von einer Reihe von Faktoren ab: Konzentration der Lösung, Temperatur, Art der ein- und auszutauschenden Kationen. Beschrieben wird das Gleichgewicht durch eine Austauschisotherme, welche die Gleichgewichts-Äquivalentbrüche der Kationen im Zeolith und in der Lösung miteinander in Beziehung setzt [47].

2.1.2 Kupferhaltige Zeolithe

Durch Ionenaustausch in wäßriger Phase können die Na^+-Ionen im ZSM-5 und im Mordenit durch Cu^{2+}-Kationen ersetzt werden. Von besonderem Interesse dabei ist die Tatsache, daß Kupfer in verschiedenen Oxidationsstufen (Cu^{2+}, Cu^+ und Cu°) auftreten kann. Das System Cu^{2+}/Cu^+ beispielsweise ist für die bifunktionelle Katalyse von großer Bedeutung [48]. Unter der Annahme, daß ein Cu^{2+}-Kation gegen zwei Na^+-Kationen ausgetauscht wird, können bei einem Zeolith, der n mol Na^+-Kationen enthält, maximal $n/2$ mol Cu^{2+}-Kationen eingetauscht werden (Austauschgrad 100 %). Sowohl beim Mordenit als auch beim ZSM-5 kann man allerdings feststellen, daß mehr Kupfer eingetauscht werden kann, als es nach den eben genannten Überlegungen möglich erscheint [14, 49 - 53]. Man spricht in diesen Fällen von einem Überaustausch. Eine Erklärung dafür ist die, daß nicht Cu^{2+}-Kationen eingetauscht werden, sondern zumindest teilweise $Cu(OH)^+$; eine andere Möglichkeit besteht darin, daß $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$-Spezies entstehen [54 - 57]. „Austauschgrade“ von über 200 %, die man bereits gefunden hat (es wurden sogar 550 % erreicht [14]), lassen sich damit aber auch nicht mehr erklären. Offensichtlich kann man in solchen Fällen eigentlich nicht mehr von einem Austausch sprechen, vielmehr findet eine Einlagerung von Kupfer bzw. Kupferverbindungen statt. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei nicht allzu hohen Austauschgraden (bis etwa 70 %) isolierte Kupfer-Kationen vorliegen [58, 59]. Ein Problem, welches bei der Dehydratisierung der kupferhaltigen Zeolithe auftaucht, ist die Autoreduktion: In Gegenwart von Wasser wird ein Teil des Cu(II) zu Cu(I) reduziert [54].

Eine weitere Möglichkeit, Cu(II)-Kationen in einen Zeolith einzutauschen, besteht darin, einen Festkörperionenaustausch durchzuführen, indem man den Zeolith und Kupfersalz in geeigneten stöchiometrischen Mengen miteinander mischt und anschließend im Vakuum erhitzt [60, 61]. Verwendet man anstelle der Na-Form die H-Form, so entsteht bei der Reaktion HCl, welches während der Reaktion abgepumpt wird. Ein ähnliches Verfahren beruht darin, die Proben nicht konventionell zu erhitzen, sondern sie mit Mikrowellen zu bestrahlen [62].

2.2 Adsorption

2.2.1 Allgemeines

Prozesse an Oberflächen bestimmen die meisten Aspekte in chemischen Verfahren. Selbst wenn man sich auf eine feste Oberfläche beschränkt, so findet man zahllose Beispiele, wo der Oberfläche eine entscheidende Rolle zukommt: Die Güte eines Katalysators in der chemischen Industrie hängt in starkem Maße von seiner Oberflächenbeschaffenheit ab; aber auch Vorgänge wie z.B. Korrosionsreaktionen sind primär Prozesse, die an der Oberfläche eines Körpers ablaufen.
Eine wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang der Begriff der *Adsorption*. Allgemein spricht man von Adsorption, wenn sich in der Grenzflächenschicht zwischen zwei Phasen unter Einfluß von Grenzflächenkräften eine Komponente gegenüber dem Inneren der Phase anreichert [63].
Unter dem *Adsorptiv* versteht man die Komponente, die adsorbiert werden kann, wogegen man die adsorbierte Substanz selbst als *Adsorbat* bezeichnet. Das Material, aus dem die Oberfläche besteht, an welcher die Adsorption stattfindet, nennt man *Adsorbens*.

An der Phasengrenze zwischen einem Feststoff (Adsorbens) und einem Gas (Adsorptiv) kann sich das Gas an der Oberfläche des Feststoffes gegenüber der Gasphase ansammeln. Bei diesem Vorgang läßt sich eine Massenzunahme des Probenkörpers feststellen, der Druck in der Gasphase dagegen nimmt ab. Beide Beobachtungen kann man zur Bestimmung der adsorbierten Substanzmenge heranziehen: Bei gravimetrischen Adsorptionsmeßverfahren mißt man die Massenänderung der Probe, bei volumetrischen Adsorptionsmeßverfahren wird die Druckänderung in der Gasphase registriert.

Es gibt zwei Möglichkeiten, wie Moleküle und Atome an Oberflächen haften können. Die Physisorption beruht auf van-der-Waals-Wechselwirkungen (z. B. Dispersions- oder Dipolwechselwirkungen) zwischen Adsorbat und Adsorbens. Bei der Chemisorption werden die Teilchen über eine chemische (oft kovalente) Bindung an die Oberfläche gebunden. Der wesentliche Unterschied zwischen Physisorption und Chemisorption liegt in der Adsorptionsenthalpie. Liegt die Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} oberhalb von -50 kJ mol^{-1}, spricht man von Physisorption; wenn ΔH_{ads} unterhalb von -50 kJ mol^{-1} ist, liegt Chemisorption vor. Der Übergang ist jedoch fließend.

2.2.2 Adsorptionsisothermen

Zwischen den freien Gasmolekülen und den adsorbierten Teilchen stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die pro Feststoffeinwaage adsorbierte Stoffmenge als Funktion des Gleichgewichtsdruckes wird durch eine Adsorptionsisotherme beschrieben. Wie der Name Isotherme schon sagt, wird dabei die Temperatur T konstant gehalten.
Um Adsorptionsisothermen quantitativ beschreiben zu können, gibt es zahlreiche Adsorptionsmodelle [64]. An dieser Stelle werden zwei von ihnen näher vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit eine größere Rolle spielen.

a) Adsorptionsmodell nach Langmuir
Langmuir entwickelte das Modell der idealen, lokalisierten Monoschichtadsorption [65, 66], das folgende Annahmen voraussetzt:

1. Die Adsorption erfolgt an definierten Adsorptionsplätzen, die alle äquivalent (energetisch gleichwertig) sind.
2. Pro Adsorptionsplatz kann nur ein Adsorptivmolekül gebunden werden; es kann sich also maximal eine Monoschicht bilden.
3. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit hängt nicht davon ab, ob die Nachbarplätze frei oder besetzt sind.
4. Die adsorbierten Moleküle üben keine lateralen Wechselwirkungen untereinander aus.

Im Gleichgewichtszustand sind Adsorptionsgeschwindigkeit

$$v_{\mathrm{ads}} = k_{\mathrm{ads}} \cdot p \cdot N \cdot (1-\Theta) \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

und Desorptionsgeschwindigkeit

$$v_{\mathrm{des}} = k_{\mathrm{des}} \cdot N \cdot \Theta \qquad \text{(Gl. 2.2)}$$

gleich, mit k_{ads} : Geschwindigkeitskonstante der Adsorption,

k_{des} : Geschwindigkeitskonstante der Desorption,

p : Gleichgewichtsdruck,

N : Gesamtzahl der Adsorptionsplätze,

Θ : Bedeckungsgrad.

Man erhält somit eine Beziehung zwischen dem Gleichgewichtsdruck p und dem Bedeckungsgrad Θ:

$$\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p} \qquad \text{(Gl. 2.3)}$$

mit $k = k_{ads}/k_{des}$,

$\Theta = n/n_m$ (n : adsorbierte Stoffmenge im Gleichgewicht,

n_m : adsorbierte Stoffmenge bei Monoschichtbedeckung).

Gleichung 2.3 läßt sich somit wie folgt umformulieren:

$$n = \frac{n_m \cdot k \cdot p}{1 + k \cdot p}. \qquad \text{(Gl. 2.4)}$$

b) Das BET-Modell

Das von Brunauer, Emmet und Teller entwickelte BET-Modell [67] ist ein Multischicht-Adsorptionsmodell und kann als Erweiterung des von Langmuir entwickelten Monoschichtmodells aufgefaßt werden. Als zusätzliche Annahme kommt hier hinzu, daß Multischicht-Adsorption auftreten kann und die Adsorption in allen Schichten gleichwahrscheinlich ist. Die allgemeine BET-Gleichung lautet

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c \cdot p / p_0}{(1 - p/p_0) \cdot (1 + (c-1) \cdot p/p_0)}. \qquad \text{(Gl. 2.5)}$$

n ist die adsorbierte Stoffmenge im Gleichgewicht, n_m ist die adsorbierte Stoffmenge in einer Schicht, und p_0 ist der Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs bei der Meßtemperatur; c ist der BET-Parameter, der ein Maß für die Adsorptionsstärke ist.

Zur Auswertung einer Adsorptionsisotherme nach dem BET-Modell werden die Meßdaten in der folgenden linearisierten Form aufgetragen:

$$\frac{p/p_0}{n \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{c \cdot n_{\mathrm{m}}} + \frac{c-1}{c \cdot n_{\mathrm{m}}} \cdot p/p_0 \,. \qquad \text{(Gl. 2.6)}$$

Im allgemeinen erhält man einen linearen Bereich für $0{,}05 \leq p/p_0 \leq 0{,}3$. Aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung lassen sich dann der BET-Parameter c und die Monoschichtkapazität n_{m} bestimmen.

2.2.3 Isostere Adsorptionsenthalpie

Die Differenz zwischen der molaren Enthalpie des Adsorptivs und der partiellen molaren Enthalpie des Adsorbats bezeichnet man als isostere Adsorptionsenthalpie q_{st} [68]. Sie ist wie folgt definiert:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = \frac{q_{\mathrm{st}}}{R \cdot T^2} \,. \qquad \text{(Gl. 2.7)}$$

Durch Integration erhält man:

$$(\ln p)_n = -\frac{q_{\mathrm{st}}}{R \cdot T} + const. \qquad \text{(Gl. 2.8)}$$

Ermittelt man die Gleichgewichtsdrücke bei Isothermen verschiedener Temperaturen und gleicher adsorbierter Stoffmenge, so kann man mit Gleichung 2.8 die isosteren Adsorptionsenthalpien in Abhängigkeit von der Stoffmenge bestimmen.

2.3 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige spektroskopische Verfahren angewendet, von denen vor allem die NMR-Spektroskopie eine zentrale Rolle übernimmt. Als

ergänzende Methoden dienen ESR-Spektroskopie, UV/VIS-Reflexionsspektroskopie und Photoelektronen-Spektroskopie.
In diesem Kapitel soll auf einige grundlegende Aspekte, deren Verständnis für die Interpretation der gemessenen Spektren wichtig ist, näher eingegangen werden. Für eine systematische Einführung gibt es eine Reihe von Büchern, die sich sowohl mit theoretischen Grundlagen als auch mit Anwendungen der NMR-Spektroskopie [69 - 71], der ESR-Spektroskopie [72], der UV/VIS-Spektroskopie [73] und der Photoelektronen-Spektroskopie [74] beschäftigen.

2.3.1 NMR-Spektroskopie

2.3.1.1 Allgemeines

Mit Ausnahme der Atomkerne, deren Massen- und Kernladungszahlen gerade sind, besitzen alle übrigen Atomkerne einen von Null verschiedenen Kernspin $\hbar \boldsymbol{I}$ mit der Kernspinquantenzahl $I > 0$, so daß man ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ erhält:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \cdot \boldsymbol{I} \qquad \text{(Gl. 2.9)}$$

(dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis). Legt man ein äußeres Magnetfeld $\boldsymbol{B} = (0, 0, B)$ an, können Kerne, die die Spinquantenzahl I haben, $2 \cdot I + 1$ Energieniveaus (sogenannte Zeeman-Niveaus) annehmen. Beispielsweise hat ein Kern mit der Spinquantenzahl $I = ½$ zwei Einstellungsmöglichkeiten (siehe Abbildung 2.5).

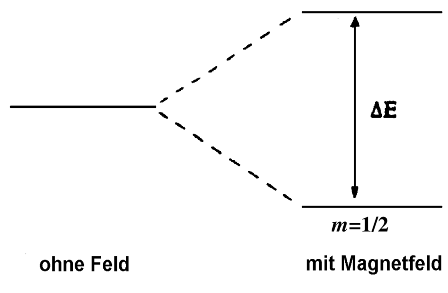


Abb. 2.5: Zeeman-Energieniveaus für $I = ½$

Die Boltzmann-Statistik beschreibt die relative Besetzung der Zeeman-Niveaus im thermischen Gleichgewicht; für das Besetzungsverhältnis zweier Zustände mit den Energieniveaus E_1 und E_2 erhält man:

$$N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/kT) \qquad \text{(Gl. 2.10)}$$

mit $\Delta E = E_2 - E_1$.

Um die quantenmechanischen Übergänge bei einem NMR-Experiment, also letztlich die Frequenzlagen der NMR-Signale im Spektrum, betrachten zu können, ist die Schrödinger-Gleichung zu lösen:

$$\hat{H}\,\Psi_{\mathrm{m_I}} = E_{\mathrm{m_I}}\,\Psi_{\mathrm{m_I}} \qquad \text{(Gl. 2.11)}$$

Da die sogenannte Zeeman-Wechselwirkung, die die Wechselwirkung eines isolierten Atomkerns mit dem anliegenden statischen Feld beschreibt, in der Regel die dominierende ist, kann der Hamilton-Operator $\hat{H}$ im einfachsten Fall durch den Zeeman-Hamilton-Operator $\hat{H}_{\mathrm{z}}$ beschrieben werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{z}} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}. \qquad \text{(Gl. 2.12)}$$

Man erhält die Energieeigenwerte $E_{\mathrm{m_I}}$ der Kernspineigenfunktionen

$$\Psi_{\mathrm{m_I}} = \left|I, m_{\mathrm{I}}\right\rangle: \qquad \text{(Gl. 2.13)}$$

$$E_{\mathrm{m_I}} = -\gamma \cdot h \cdot B \cdot m_{\mathrm{I}} \qquad \text{(Gl. 2.14)}$$

mit $m_{\mathrm{I}} = -I, -I + 1, ..., I - 1, I$. Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus können z. B. durch einen kurzen HF-Impuls senkrecht zum Feld $\boldsymbol{B}$ induziert werden. Die hierzu erforderliche Resonanzfrequenz ω läßt sich aus der Energiedifferenz der beiden Niveaus berechnen:

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega. \quad \text{(Gl. 2.15)}$$

ω heißt Larmor-Frequenz. Nach der klassischen Mechanik führt jeder Kernspin in einem Feld $\boldsymbol{B}$ = (0, 0, B) eine Präzession um die z-Achse des ortsfesten Koordinatensystems mit der Larmor-Frequenz aus. Es gilt:

$$\omega = |\gamma| \cdot B. \quad \text{(Gl. 2.16)}$$

Bei einer Temperatur T in einem Ensemble von Kernspins resultiert aufgrund der Boltzmann-Statistik eine Gleichgewichtsmagnetisierung $\boldsymbol{M}$ parallel zu $\boldsymbol{B}$ aus der Addition der einzelnen magnetischen Momente:

$$\boldsymbol{M} = \Sigma\, \boldsymbol{\mu}_i. \quad \text{(Gl. 2.17)}$$

$\boldsymbol{M}$ ist zerlegbar in eine sogenannte longitudinale Magnetisierung $\boldsymbol{M_z}$ in Feldrichtung und eine transversale Magnetisierung $\boldsymbol{M_{xy}}$ senkrecht zur Feldrichtung, die im Gleichgewicht gleich Null ist. Durch einen Hochfrequenzimpuls eines $\boldsymbol{B_1}$-Feldes senkrecht zu $\boldsymbol{B}$ kann die Gleichgewichtsmagnetisierung gestört werden. Es ergibt sich eine neue Magnetisierung $\boldsymbol{M_1}$, die ebenfalls aus den Anteilen $\boldsymbol{M_z}$ und $\boldsymbol{M_{xy}}$ besteht. Führt man nun ein rotierendes Koordinatensystem ein, welches sich um die z-Achse mit der Larmor-Frequenz ω dreht, so rotiert die Magnetisierung nur noch um den jetzt ortsfesten Vektor $\boldsymbol{B_1}$. Die Auswirkung eines π/2-Pulses auf die Magnetisierung $\boldsymbol{M}$ ist in Abbildung 2.6 abgebildet.

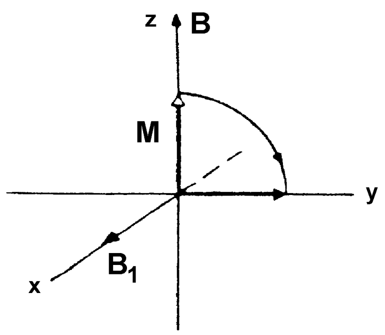


Abb. 2.6: π/2-Puls

Nach Abschalten des Impulses hat die Probe die Magnetisierung $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_{\mathbf{xy}}$ in der xy-Ebene; die z-Komponente ist gleich Null. Die Zeeman-Niveaus sind nun gleichbesetzt. Die transversale Magnetisierung $\boldsymbol{M}_{\mathbf{xy}}$ nimmt aufgrund der Spin-Spin-Relaxation den ursprünglichen Wert Null wieder an. Die zeitliche Änderung von $\boldsymbol{M}_{\mathbf{xy}}$ wird in einer Spule senkrecht zu $\boldsymbol{B}$ als freier Induktionsabfall registriert (Zeitdomäne). Eine Fouriertransformation in die Frequenzdomäne liefert das NMR-Spektrum.

Die hier skizzierten Rechnungen reichen zur Behandlung realer Probleme im allgemeinen nicht aus, da außer der Zeeman-Wechselwirkung weitere Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Von größerer Bedeutung in der Festkörper-NMR können die folgenden Wechselwirkungen sein:

- chemische Verschiebung (beschrieben durch den Hamilton-Operator $\hat{H}_{\mathrm{s}}$),
- magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Hamilton-Operator $\hat{H}_{\mathrm{d}}$),
- elektrische Quadrupol-Wechselwirkung (Hamilton-Operator $\hat{H}_{\mathrm{q}}$).

Der Hamilton-Operator der zu lösenden Schrödinger-Gleichung wäre dann wie folgt zu schreiben:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{z}} + \hat{H}_{\mathrm{s}} + \hat{H}_{\mathrm{d}} + \hat{H}_{\mathrm{q}}\,. \qquad \text{(Gl. 2.18)}$$

Da im Rahmen dieser Arbeit im wesentlichen die ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie im Vordergrund steht, wird im folgenden nur auf die chemische Verschiebung näher eingegangen.

2.3.1.2 Chemische Verschiebung

Diese interne Wechselwirkung beruht auf der Abschirmung des äußeren Magnetfeldes durch die den Kern umgebende Elektronenhülle. Es entsteht ein Magnetfeld $\boldsymbol{B}_{\mathbf{ind}}$:

$$\boldsymbol{B}_{\mathbf{ind}} = -\sigma\boldsymbol{B}. \qquad \text{(Gl. 2.19)}$$

$\sigma = (\sigma_{ij})_{i,j=1,2,3}$ bezeichnet man als Abschirmungstensor. Man erhält

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_s = -\omega_z \hat{I}_z + \omega_z \sigma_{33} \hat{I}_z + \omega_z (\sigma_{13} \hat{I}_x + \sigma_{23} \hat{I}_y) \qquad \text{(Gl. 2.20)}$$

mit $\omega_z = |\gamma| \cdot B$ (Zeeman-Frequenz). $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ sind die Komponenten des Kernspinoperators.

Da die Abweichung von der Zeeman-Energie sehr klein ist und in erster Näherung durch den Term $\omega_z \sigma_{33} \hat{I}_z$ beschrieben werden kann, ergibt eine Störungsrechnung erster Ordnung für die Resonanzfrequenz ω

$$\omega = \omega_z \cdot (1-\sigma_{33}). \qquad \text{(Gl. 2.21)}$$

Diese Verschiebung der Zeeman-Frequenz wird üblicherweise durch die chemische Verschiebung δ ausgedrückt:

$$\delta = 10^6 \cdot \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \text{ ppm}, \qquad \text{(Gl. 2.22)}$$

wobei ω_{ref} die Resonanzfrequenz einer Referenzprobe ist.

Zur Berechnung von ω muß man Informationen über σ_{33} haben. In einem Hauptachsen-Koordinatensystem, das durch die Symmetrie der Elektronenverteilung um den betrachteten Atomkern vorgegeben ist, läßt sich der Abschirmungstensor σ_H wie folgt durch einen isotropen Anteil und einen winkelabhängigen, anisotropen Anteil ausdrücken:

$$\sigma_H = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \sigma_0 \cdot E_3 + \frac{2}{3} \cdot \Delta\sigma \cdot \begin{pmatrix} -0{,}5 \cdot (1+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -0{,}5 \cdot (1-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \text{(Gl. 2.23)}$$

dabei gilt: E_3 ist die (3x3)-Einheitsmatrix,

$\sigma_0 = \frac{1}{3}\mathrm{Spur}(\sigma_H)$ (isotrope Abschirmungskonstante),

$\Delta\sigma = \sigma_{zz}-0{,}5\cdot(\sigma_{xx}+\sigma_{yy})$ (Anisotropieparameter),

$\eta = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{zz} - \sigma_0}$ (Asymmetrieparameter);

ferner liegt die folgende Konvention zugrunde: $\left|\sigma_{zz} - \sigma_0\right| \geq \left|\sigma_{xx} - \sigma_0\right| \geq \left|\sigma_{yy} - \sigma_0\right|$.

Wenn ein axialsymmetrischer Abschirmungstensor vorliegt, gilt wegen $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, daß η gleich Null ist. In diesem Fall bezeichnet man σ_{xx} und σ_{yy} als $\sigma_\perp$ und σ_{zz} als $\sigma_\bullet$. Es folgt dann:

$$\Delta\sigma = \sigma_\bullet - \sigma_\perp. \qquad \text{(Gl. 2.24)}$$

σ_{33} läßt sich nun wie folgt angeben:

$$\sigma_{33} = \sigma_0 + \frac{1}{3}\Delta\sigma \cdot (3\cos^2\vartheta - 1 - \eta \cdot \sin^2\vartheta \cdot \cos 2\varphi); \qquad \text{(Gl. 2.25)}$$

die Polarwinkel ϑ und φ geben die Orientierung von **B** im Hauptachsensystem an.

Wegen $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ gilt für ein isoliertes, kugelsymmetrisches Atom: $\sigma_{zz} = \sigma_0$. Ist die Elektronenhülle des Atoms aber verzerrt, so ist σ_{zz} eine Funktion der relativen Orientierung von ***B*** im Hauptachsen-Koordinatensystem des Abschirmungstensors. Für eine polykristalline Pulverprobe mit einer Vielzahl von zufällig zum äußeren Feld angeordneten Spins ergibt sich ein Anisotropie-Pulverspektrum. Für $\eta = 0$ (axialsymmetrischer Abschirmungstensor) erhält man ein Pulverspektrum, wie es in Abbildung 2.7 dargestellt ist; für $\eta \neq 0$ erhält man ein Pulverspektrum, wie es in Abbildung 2.8 skizziert ist.

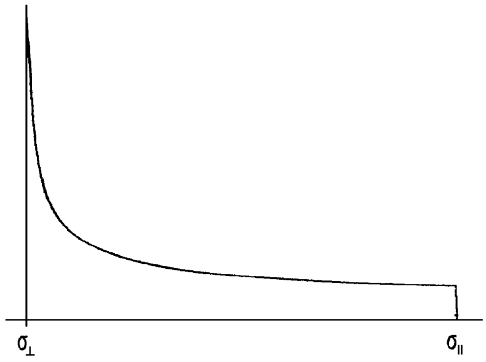


Abb. 2.7: Pulverspektrum für einen axialsymmetrischen Abschirmungstensor ($\eta = 0$)

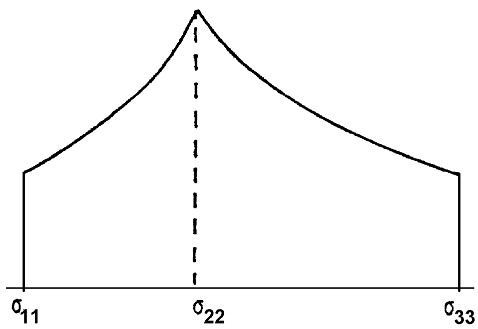


Abb. 2.8: Pulverspektrum für $\eta \neq 0$

Bei schneller Bewegung der den Spin tragenden Kerne, wie es z. B. in einer Flüssigkeit oder bei Gasen, welche adsorbiert werden können, möglich sein kann, resultiert durch die Mittelung der während der Messung auftretenden Orientierungen relativ zum äußeren Magnetfeld ein isotroper Mittelwert von

$$\sigma_{iso} = \sigma_0 = \frac{1}{3} \cdot (\sigma_{\mathrm{xx}} + \sigma_{\mathrm{yy}} + \sigma_{\mathrm{zz}}) \cdot \qquad \text{(Gl. 2.26)}$$

2.3.2 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie ist mit der NMR-Spektroskopie eng verwandt. Das magnetische Moment eines paramagnetischen Atoms oder Moleküls kommt sowohl durch die Bahnbewegung l des Elektrons als auch durch seinen Spin S (magnetische Spinquantenzahl m_s, $m_s = \pm½$) zustande. Der Hamilton-Operator, der die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Moleküls und dem statischen Magnetfeld B beschreibt, läßt sich wie folgt formulieren:

$$\hat{H} = (l + g_e \cdot m_s) \cdot \mu_B \cdot B, \qquad \text{(Gl. 2.27)}$$

wobei μ_B das Bohrsche Magneton und g_e das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons sind. Bei Vernachlässigung des Bahnmomentes, was in der Regel eine gute Näherung ist, erhält man folgende Energieniveaus des Elektronenspins:

$$E_{m_s} = g_e \cdot \mu_B \cdot m_s \cdot B. \qquad \text{(Gl. 2.28)}$$

Wie auch in Abbildung 2.9 ersichtlich ist, beträgt der Abstand der beiden Niveaus

$$\Delta E = g_e \cdot \mu_B \cdot B. \qquad \text{(Gl. 2.29)}$$

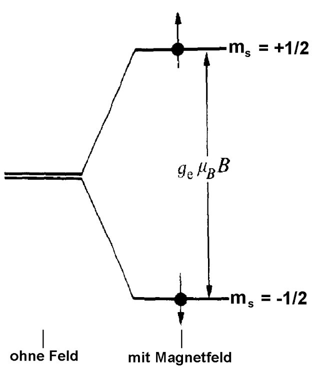


Abb. 2.9: Niveaus der Elektronenspins in einem Magnetfeld

Wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν bestrahlt, so tritt Absorption ein, wenn die Resonanzbedingung

$$h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B\,. \qquad \text{(Gl. 2.30)}$$

erfüllt ist. Da das ungepaarte Elektron mit dem lokalen magnetischen Feld wechselwirkt, läßt sich die Resonanzbedingung (Gleichung 2.30) näher präzisieren:

$$h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B_{lokal} = g_e \cdot \mu_B \cdot (1-\sigma) \cdot B\,. \qquad \text{(Gl. 2.31)}$$

σ bezeichnet man als Abschirmung. Man schreibt üblicherweise $g = (1\text{-}\sigma) \cdot g_e$ und nennt g den g-Wert des Radikals bzw. des Komplexes. Für das freie Elektron hat g einen Wert von 2,0023, für paramagnetische Ionen im festen Zustand kann g jedoch stark variieren. Der g-Faktor hängt im wesentlichen vom paramagnetischen Ion, seinem Oxidationszustand und seiner Koordinationszahl ab. Er ist für die Lage des Absorptionsmaximums verantwortlich und entspricht der chemischen Verschiebung bei der NMR-Spektroskopie.

Magnetfelder von 0,3 T führen zur Resonanz mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz 10 GHz bzw. der Wellenlänge 3 cm. Mit dieser Feldstärke arbeiten die meisten kommerziellen ESR-Spektrometer. Die Strahlung von 3 cm gehört in das sogenannte X-Band des Mikrowellenbereichs.

Bei der Aufnahme eines ESR-Spektrums wird im allgemeinen nicht das Absorptionsspektrum selbst, sondern die erste Ableitung aufgezeichnet (Abbildung 2.10). Da die Fläche unter der Absorptionskurve proportional zur Spinkonzentration ist, muß man die erhaltene erste Ableitung zweimal integrieren, um eine Aussage über die Anzahl der Spins in der Probe machen zu können. Zur Bestimmung einer absoluten Spinkonzentration muß zur Kalibrierung das Spektrum einer Referenzsubstanz aufgenommen werden, deren Spinzahl bekannt ist.

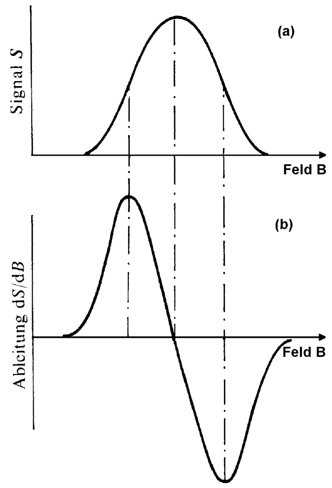


Abb. 2.10: (a) Absorptionsspektrum und (b) erste Ableitung

Ein in der ESR-Spektroskopie wichtiger Aspekt ist die Hyperfeinstruktur; darunter versteht man die Aufspaltung einzelner Resonanzlinien in mehrere Komponenten. Befindet sich beispielsweise ein H-Atom (I = ½) in der Nähe des ungepaarten Elektrons, beobachtet man zwei Linien mit halber Intensität (Abbildung 2.11) in einem Abstand A. Resonanz tritt ein bei den Feldern

$$B_1 = \frac{h\nu}{g\mu_B} + \frac{1}{2}A \text{ und } B_2 = \frac{h\nu}{g\mu_B} - \frac{1}{2}A\,. \qquad \text{(Gl. 2.32)}$$

A wird als Hyperfeinkopplungskonstante bezeichnet. Allgemein führt ein Kern mit dem Spin I zu einer Aufspaltung eines ESR-Signals in $2 \cdot I+1$ Hyperfeinstruktur-Linien.

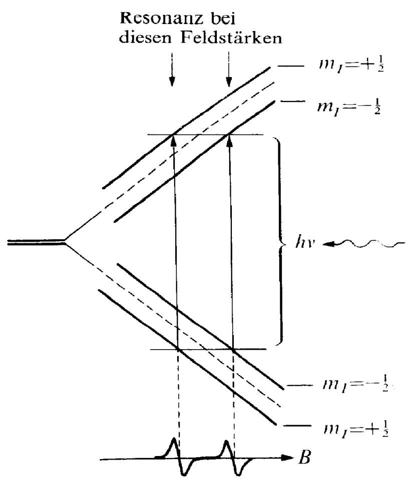


Abb. 2.11: Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Kern mit dem Spin ½

Da im Rahmen dieser Arbeit das NO-Molekül eine wichtige Rolle bei den ESR-Untersuchungen spielt, wird auf seine besonderen Eigenschaften an dieser Stelle etwas näher eingegangen. Obwohl NO ein ungepaartes Elektron enthält, zeigt das freie Gasmolekül, welches einen $^2\Pi_{1/2}$-Grundzustand hat, kein ESR-Signal. Die Erklärung hierfür ist darin zu sehen, daß die π-Orbitale entartet sind, was zu einer Kompensation von Spin- und Bahnmoment führt [75 - 77]. Wird diese Entartung der Orbitale aufgehoben, so wird man ein ESR-Signal erwarten. Eine Möglichkeit besteht nun darin, NO auf einer Oberfläche zu adsorbieren. Wenn man beispielsweise NO in einem Zeolith adsorbiert, so kann die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld eines Kations die Entartung der Orbitale aufheben.

In Abbildung 2.12 sind die Elektronenkonfiguration von NO sowie eine mögliche Konfiguration von NO, wie sie in einigen Zeolith-Systemen vermutet wird [78], skizziert. Als z-Achse wird die N-O-Verbindungslinie gewählt, das Kation im Zeolith liegt in der yz-Ebene.

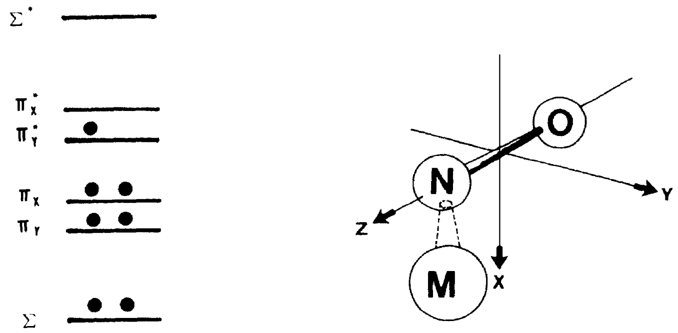


Abb. 2.12: Valenzorbitale von NO, das an einem Kation adsorbiert ist [78]

2.3.3 UV/VIS-Reflexionsspektroskopie

Im UV/VIS-Bereich wird die Lichtabsorption an Gasen und Lösungen durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben (Gleichung 2.33):

$$\lg(\frac{I_0}{I})_{\tilde{\nu}} = \varepsilon_{\tilde{\nu}} \cdot c \cdot d \qquad \text{(Gl. 2.33)}$$

mit I_0: Intensität des in die Probe eintretenden monochromatischen Lichts,
I: Intensität des aus der Probe austretenden monochromatischen Lichts,
c: Konzentration des lichtabsorbierenden Stoffes,
d: Schichtdicke der Probe und
$\varepsilon_{\tilde{\nu}}$: molarer dekadischer Extinktionskoeffizient.

$\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ ist eine stoffspezifische Größe, die von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ abhängt. Der funktionelle Zusammenhang $\varepsilon_{\tilde{\nu}} = f(\tilde{\nu})$ wird als Absorptionsspektrum bezeichnet.

Das Lambert-Beersche Gesetz setzt Proben voraus, bei denen keine Verluste der Lichtintensität durch Streu- und Reflexionsvorgänge auftreten. Bei molekulardispersen Systemen sind die Streuverluste durch die Teilchen so gering, daß sie weit unterhalb der photometrischen Genauigkeit liegen, während die Reflexionsverluste, die an jeder Phasengrenze auftreten, durch die Meßmethodik mit einer Vergleichsküvette praktisch eliminiert werden. Anders ist die Situation bei stark streuenden oder lichtundurchlässigen Probekörpern, da hier das auftreffende Licht diffus reflektiert wird. Das Reflexionsvermögen hängt auch vom Absorptionsvermögen der Probe ab. Da die diffuse Reflexion durch Einfach- und Mehrfachstreuung an der Oberfläche und im Inneren eines Festkörpers hervorgerufen wird, kann das Reflexionsvermögen eines Körpers in erster Näherung als eine Funktion des Absorptionskoeffizienten und des Streukoeffizienten dargestellt werden. Bei der Reflexionsspektroskopie tritt an die Stelle des Lambert-Beerschen Gesetzes die Kubelka-Munk-Funktion F, die einen Zusammenhang zwischen diffusem Reflexionsvermögen R_∞, dem Absorptionskoeffizienten K und dem Streukoeffizienten S der Probe herstellt:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{K}{S}\,. \qquad \text{(Gl. 2.34)}$$

R_∞ bedeutet im Rahmen der Theorie, daß die Probendicke gegen $d = \infty$ geht und gleichzeitig die Reflexion des Untergrundes R_g gleich Null wird. Gleichung 2.35 gibt den Zusammenhang zwischen dem diffusen Reflexionsvermögen R_0 einer Probe vor einem idealen schwarzen, nicht reflektierenden Untergrund, der Reflexion des Untergrundes R_g für $d = 0$, der Reflexion R der Probe für $d > 0$ und der Reflexion der Probe R_∞ für $d = \infty$ an:

$$R_0 = \frac{R_\infty (R_g - R)}{R_g - R_\infty (1 - R_g R_\infty + R_g R)}\,. \qquad \text{(Gl. 2.35)}$$

Mit $d = \infty$ und somit $R_g = 0$ und $R = R_\infty$ erhält man $R_0 = R_\infty$. Die Werte der Kubelka-Munk-Funktion sind für $0{,}0025 \leq F(R) \leq 4$ proportional zum Absorptionskoeffizienten. Darüber liegende Werte erlauben lediglich qualitative Aussagen; für quantitative Aussagen müssen die Proben mit dem Trägermaterial verdünnt werden. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß die $F(R)$-Werte bis etwa $F(R) = 4$ proportional zur Konzentration sind, wenn man eine weiße Probe mit einem schwarzen Stoff verdünnt. Dies wurde experimentell an $BaSO_4$ und TiO_2 gemessen. Trägt man den relativen Fehler $dF(R)/F(R) = (1+R) \cdot dF(R)/((1-R) \cdot R)$ gegen R oder $F(R)$ auf, findet man einen Fehler $dF(R)$ von etwa 1 % im Bereich $0{,}1 < R < 0{,}8$ bzw. $0{,}025 < F(R) < 4$; außerhalb dieses Bereichs steigt die Kurve steil an.

2.3.4 Photoelektronen-Spektroskopie

Das Grundprinzip der Photoelektronen-Spektroskopie besteht darin, daß ein Photon mit der Energie $h\nu$ in die Oberfläche der zu untersuchenden Substanz eindringt und von einem Elektron mit der Bindungsenergie E_b aufgenommen wird. Dieses Elektron kann dann die Oberfläche mit der kinetischen Energie $h\nu - E_b$ verlassen.

Im allgemeinen gibt es zwei Energiebereiche, in denen Photoelektronen-Spektroskopie betrieben wird; diese beiden jeweils sehr schmalen Bereiche basieren auf den Lichtquellen, die routinemäßig benutzt werden. Im ersten Bereich werden Gasentladungslampen, vor allem mit Helium und anderen Edelgasen gefüllte, benutzt. Im Fall von Helium gibt es Photonen mit 21,2 eV und 40,8 eV. Diese Photonen können aufgrund ihrer relativ geringen Energie nicht bis in die kernnahen Orbitale der Atome vordringen, sondern beschränken sich auf die Valenzorbitale. Man spricht in diesem Fall von UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Der zweite Bereich leicht zugänglicher Photonen-Energiebereiche geht auf die Al- und Mg-K_α-Röntgenstrahlung zurück. In diesem konkreten Fall hat man Energien von 1486,6 eV und 1253,6 eV. Man spricht in diesem Fall von XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Die große Lücke zwischen den beiden eben genannten Energiebereichen trennt UPS und XPS voneinander, obwohl der physikalische Hintergrund der gleiche ist. In letzter Zeit wurde diese Lücke durch den Gebrauch von Synchroton-Strahlung etwas geschlossen. Man bekommt hier in der Regel Energien vom nahen Ultraviolett-Bereich bis zu harter Röntgen-Strahlung ($h\nu$ > 10000 eV). Wenn ein Atom durch ein Photon ionisiert wird, wobei ein Elektron aus einem kernnahen Orbital entfernt wird, so kann das Atom einen Teil seiner potentiellen Energie dadurch abgeben, indem es die Lücke durch ein Elektron aus einem Valenzorbital auffüllt. Die freigewordene Energie kann dann in Form eines Photons entweichen, oder aber sie wird von einem anderen Elektron in einem Valenzorbital aufgenommen, welches dann das Atom verläßt. In letzterem Fall spricht man von AES (Auger Electron Spectroscopy). Die drei Verfahren sind in Abbildung 2.13 skizziert.

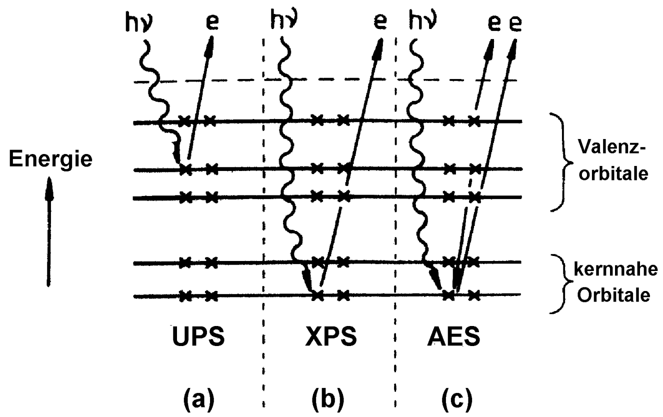


Abb. 2.13: Prinzipien der Photoelektronen-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit werden XPS- und AES-Messungen an kupferausgetauschten ZSM-5-Zeolithen durchgeführt. Sowohl die Bindungsenergien, die bei der XPS-Spektroskopie ermittelt werden, als auch die kinetischen Energien, die man bei der AES-Spektroskopie bestimmt, lassen Rückschlüsse zu auf die Art, wie Kupfer in den Zeolithen vorliegt [32, 79, 80]. Häufig verwendet wird in diesem Zusammenhang der sogenannte Auger-Parameter, der die Summe von Bindungsenergie und kinetischer Energie ist. Mit Hilfe des Auger-Parameters läßt sich ein Konzept erstellen, das auf empirischer Basis beruht und als eine Art „Fingerabdruck“ zur Charakterisierung herangezogen wird [81].

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Substanzen

Als Ausgangsmaterialien für die Ionenaustauschreaktionen wurden die folgenden synthetischen Zeolithe benutzt: ein NaZSM-5 mit Si/Al-Verhältnis von 15 (Chemiewerk Bad Köstritz, Deutschland), der im folgenden mit NaZ bezeichnet wird, ein Na-Mordenit (Bezeichnung: NaM) mit Si/Al-Verhältnis von 4,82 (Chemiewerk Bad Köstritz, Deutschland) und ein HZSM-5 mit Si/Al-Verhältnis von 14 (Bayer, Deutschland), im folgenden mit HZ bezeichnet.
Die bei der Präparation und Charakterisierung der Proben verwendeten Chemikalien sowie die verwendeten Adsorptive sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Substanz	Bezugsquelle	Reinheit
NaCl	Fluka, Neu-Ulm	> 99,5 %
$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$	Heraeus, Karlsruhe	99 %
O_2	Messer-Griesheim, Frankfurt	> 99,99 %
Xe	Messer-Griesheim, Frankfurt	99,99 %
CO	Messer-Griesheim, Frankfurt	98,3 %
H_2	Messer-Griesheim, Frankfurt	99,999 %
N_2	Messer-Griesheim, Frankfurt	99,996 %
NO	Messer-Griesheim, Frankfurt	99,9 %
NH_3	Messer-Griesheim, Frankfurt	99,8 %

Tab. 3.1: verwendete Chemikalien

3.2 Präparation der Zeolithe

3.2.1 Ionenaustausch aus flüssiger Phase

Um die Ausgangssubstanzen NaZ und NaM von eventuell vorhandenen Verunreinigungen wie Fe zu reinigen, wurden die Zeolithe zunächst mit einer 0,1 molaren NaCl-Lösung behandelt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen standen sie dann für den eigentlichen Ionenaustausch zur Verfügung.

Der naßchemische Ionenaustausch erfolgte in wäßrigen $CuCl_2$-Lösungen. Die Konzentration der Lösungen betrug 0,1 mol/l. Der Austausch erfolgte bei Raumtemperatur. Nach dem Abfiltrieren wurden die Proben mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurden sie im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und dann gut gemörsert über gesättigter NH_4Cl-Lösung aufbewahrt. Um auch höhere Austauschgrade zu erreichen, wurde diese Prozedur des Austausches, Abfiltrierens und Waschens bei einer ZSM-5-Probe zweimal und bei einer Mordenit-Probe einmal wiederholt, bevor sie im Trockenschrank getrocknet wurden. Die Proben bekommen die Bezeichnung Cu(*x*)Z im Fall der ZSM-5-Zeolithe und Cu(*x*)M im Fall der Mordenit-Proben. Die Variable *x* kennzeichnet dabei den Austauschgrad bezogen auf die Na^+-Kationen.

3.2.2 Festkörperionenaustausch

Wohldefinierte Mengen an Zeolith wurden in einem Mörser gründlich mit einem Kupfersalz gemischt. Die genauen Ansätze für die Gemische sowie die Bezeichnungen der Proben können Tabelle 3.2 entnommen werden.

Zeolith (Einwaage)	Salz (Einwaage)	Probenbezeichnung
NaZ (0,73483 g)	$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (0,03131 g)	s-NaCu(51)Z
HZ (1,22491 g)	CuCl (0,10282 g)	s-HCu(80)Z

Tab. 3.2: Ansätze für die Festkörperionenaustausch-Proben

Der eingeklammerte Zahlenwert x gibt den „Pseudoaustauschgrad“ in Prozent an. Er ergibt sich, wenn ein vollständiger Umsatz des Kupfersalzes in einer Ionenaustauschreaktion stattfinden würde und berechnet sich gemäß $x = 200 \cdot n_{Cu(II)}/n_{Al}$ für das Gemisch mit $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und $x = 100 \cdot n_{Cu(I)}/n_{Al}$ für den Ansatz mit CuCl.

Anschließend wurde das jeweilige Gemisch in einem Probenröhrchen, wie es auch für die ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie verwendet wird (siehe Kapitel 3.3.5.1), gemäß dem in Abbildung 3.1 gezeigten Temperaturprofil im Hochvakuum auf 400 °C erhitzt. Dazu wurde die jeweilige Probe im Probenröhrchen eingewogen und an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Die Evakuierung erfolgte langsam mit einer Ölrotationspumpe bis zu einem Druck von etwa 200 Pa. Um den Druck weiter zu reduzieren, wurde anschließend eine Turbomolekularpumpe benutzt. Das Aufheizen erfolgte mit einem programmierbaren Spannungsgeber (Eurotherm, Deutschland) und einem Keramikofen; die Temperaturmessung erfolgte mit einem sich in der Nähe der Probe befindenden NiCrNi-Thermoelement. Die Proben wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 30 °C h^{-1} zunächst auf 120 °C aufgeheizt. Die Temperatur wurde für 3 h konstant gehalten, bevor die Proben ebenfalls mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 30 °C h^{-1} auf 400 °C aufgeheizt wurden. Nachdem diese Temperatur über 9 h konstant gehalten wurde, wurden die Proben innerhalb von etwa 4 h (Abkühlgeschwindigkeit 100 °C h^{-1}) auf Raumtemperatur abgekühlt.

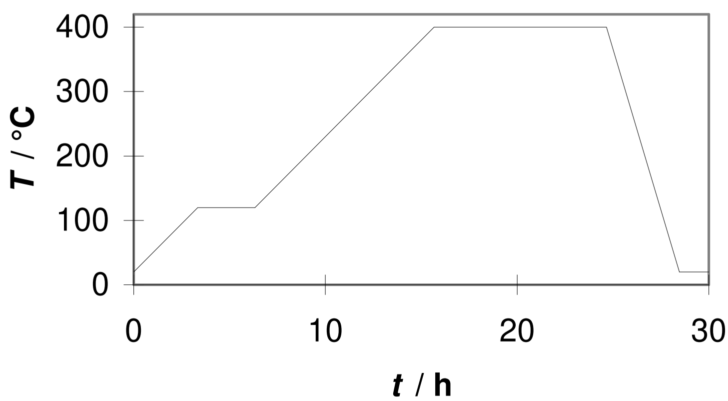


Abb. 3.1: Ausheizprogramm für Festkörperionenaustausch-Proben

3.2.3 Weiterbehandlung der Proben

a) Dehydratisierung

Bevor die kupferhaltigen Zeolithe, die über den Austausch in flüssiger Phase erhalten worden waren, mit Hilfe von Adsorptionsisothermen untersucht werden konnten, mußten sie dehydratisiert werden. Das Anschließen an eine Hochvakuum-Apparatur und das Aufheizen wurden analog dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. In der Probenbezeichnung wird ein „d“ angehängt.

Dieser Schritt des Dehydratisierens wird auch den folgenden Schritten b) bis d) immer vorangestellt.

b) Reduktion mit CO und H_2

Da Reduktion mit CO Cu(II) reduziert [82], wurden ca. 300 hPa CO in den Probenraum eingelassen und die Probe über 12 h bei einer Temperatur von 400 °C gehalten. Anschließend wurde evakuiert und die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. In den Bezeichnungen der mit CO reduzierten Proben wird zur Kennzeichnung ein „r“ angehängt.

Reduktion mit H_2 erfolgte analog: Die Proben wurden bei einem H_2-Druck von etwa 300 hPa über 9 h bei 400 °C gehalten. Bevor die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wurde der Wasserstoff abgepumpt. Die Probenbezeichnungen bekommen den Buchstaben „h“ angehängt.

c) Oxidation mit O_2

Zur Oxidation der Proben wurde im Probenraum ein O_2-Druck von etwa 400 hPa eingestellt. Die Probe wurde über 12 h bei 400 °C gehalten. Anschließend wurde der Sauerstoff abgepumpt und der Zeolith auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Kennzeichnung erhalten die Bezeichnungen ein nachgestelltes „o“.

d) Behandlung mit NH_3

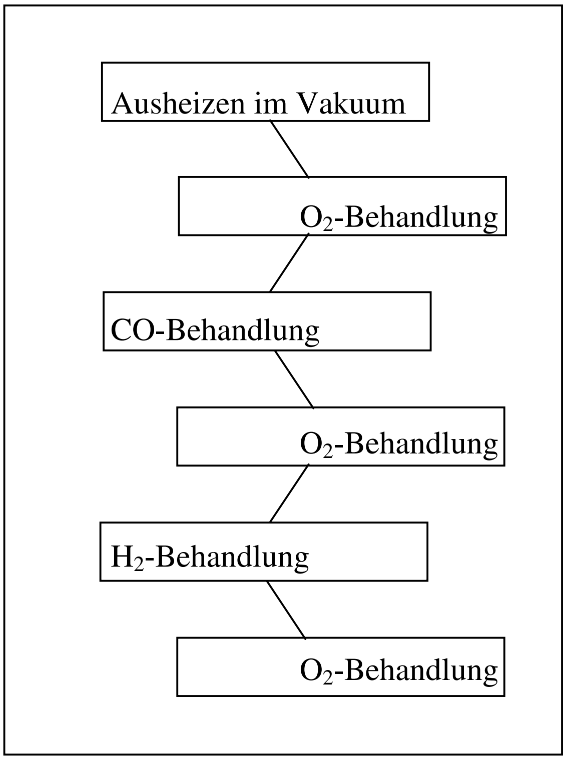
Die Proben NaZd und Cu(41)Zo wurden mit NH_3 belegt, welches anschließend bei 25 °C desorbiert wurde. Diese Probe bekommen die Bezeichnungen NaZdNH_3 bzw. Cu(41)ZoNH_3. Anschließend wurde noch vorhandenes NH_3 bei 400 °C desorbiert. Diese Proben werden mit NaZdNH_3d bzw. Cu(41)ZoNH_3d bezeichnet.

e) Präparation der Proben für die UV/VIS-Spektroskopie

Untersucht wurden die Proben Cu(61)Z und Cu(119)Z. Die beiden Proben wurden folgenden Untersuchungen unterzogen:

1.) Aufnahme von UV/VIS-Spektren der Probe an Luft und im Vakuum bei 30 °C; Aufheizen unter Vakuum auf 400 °C, dabei Aufnahme von UV/VIS-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, anschließend Aufnahme von UV/VIS-Spektren bei 400 °C nach verschiedenen Zeiten,

2.) Aufnahme von UV/VIS-Spektren nach dem Durchlaufen jedes einzelnen Schrittes aus folgendem Zyklus, der bei 400 °C durchlaufen wurde:



Beim ersten Schritt wurde über einen Zeitraum von 9 h bei 400 °C evakuiert. Die Behandlungen mit O_2, CO und H_2 erfolgten jeweils bei einem Druck von 300 hPa. Um festzustellen, ob sich bei einer anderen Ausheiztemperatur als 400 °C größere Unterschiede ergeben, wurde das zweite oben genannte Programm für die Probe Cu(119)Z zusätzlich bei einer Temperatur von 250 °C durchlaufen.

f) Präparation der HZSM-5-Proben

Die HZSM-5-Zeolithe, die keiner Ionenaustauschreaktion unterworfen wurden, wurden mit dem Aufheizprogramm, das auch für den Festkörperionenaustausch verwendet

wurde (Abbildung 3.1) dehydratisiert. Dabei wurde allerdings die maximale Ausheiztemperatur variiert: Es wurden Proben bei Ausheiztemperaturen von 400 °C, 500 °C, 600 °C und 700 °C präpariert. Die Proben bekommen dementsprechend die Bezeichnungen HZd(400), HZd(500), HZd(600) und HZd(700).
Für ESR-Untersuchungen wurden die Proben HZd(400) und HZd(600) mit NO belegt. Dazu wurden sie mit kalibrierten Stoffmengen dieses Sondengases bei Raumtemperatur äquilibriert (3 NO EZ^{-1}) und anschließend zum Ausfrieren des NO mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Probenbezeichnungen sind HZd(400)NO und HZd(600)NO.

3.3 Probencharakterisierung

3.3.1 XRD zur Überprüfung der Kristallinität

Mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie können die Proben auf ihre Kristallinität überprüft werden. Verwendet wurde Cu-K_{α}-Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ = 0,154178 nm. Die Messungen wurden von Frau Dipl.-Chem. A. Krüger an einem Röntgen-Diffraktometer des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Dortmund durchgeführt.

3.3.2 Oberflächenuntersuchung mit REM-Aufnahmen

Von den ausgetauschten Zeolithen sowie den Ausgangssubstanzen NaZ und NaM wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen angefertigt. Die Messungen wurden von Frau Ch. Zweig an dem Rasterelektronenmikroskop Stereoscan 360 mit EDX-Einrichtung (Cambridge Instruments, England) an der Gemeinsamen Einrichtung des Fachbereichs Chemie an der Universität Dortmund durchgeführt. Mit Hilfe der Aufnahmen lassen sich Aussagen über die Homogenität der Proben machen; insbesondere soll festgestellt werden, ob sich bei den Austauschprozessen Hydroxide auf der Oberfläche der Zeolithe abgesetzt haben, wie es bereits bei einer Reihe von Zeolithen beobachtet werden konnte [83, 84].

3.3.3 Chemische Analyse: EDX, AAS und Wassergehaltsbestimmung

Um den Kupfergehalt der Zeolithe zu bestimmen, bei denen ein Ionenaustausch in flüssiger Phase durchgeführt worden war, wurden die Proben sowohl mit energiedispersiver Röntgenfluoreszensspektroskopie (EDX) als auch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht.

Bei den EDX-Untersuchungen dienten Elektronen mit einer Energie von 20 keV als Anregungsstrahlung. Die quantitative Analyse erfolgte durch Untersuchung der Linien der K-Serie. Die Messungen wurden von Frau Ch. Zweig am selben Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, an dem auch die REM-Aufnahmen (siehe Kapitel 3.3.2) gemacht wurden. Untersucht wurden die Proben auf die Elemente Cu, Na, Si und Al. Bei den festkörperionenausgetauschten Proben wurde zusätzlich Cl betrachtet. Als Referenz dienten die nicht ausgetauschten Ausgangszeolithe NaZ, NaM und HZ.

Der Kupfergehalt konnte zusätzlich mit Hilfe von AAS-Messungen festgestellt werden. Die Untersuchungen (Flammen-AAS) wurden von Herrn Dipl.-Chem. Th. Voigt am AAS-Spektrometer Perkin-Elmer 1100 B im Arbeitskreis für Analytische Chemie der Universität Dortmund durchgeführt.

Um den Wassergehalt der Zeolithe zu bestimmen, wurden die Proben im Hochvakuum über 12 h bei 420 °C ausgeheizt. Der Wassergehalt ergab sich dann unmittelbar aus dem Massenverlust, der nach dem Ausheizen festgestellt werden konnte.

3.3.4 Adsorptionsmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an verschiedenen Proben Adsorptionsisothermen von Xe, CO, NO, NH_3 und N_2 aufgenommen. Die Messungen erfolgten volumetrisch in konventionellen Hochvakuum-Apparaturen aus Edelstahl [85]. Zur Kalibrierung der bei den Messungen verwendeten Probenröhrchenvolumina wurde He verwendet, da es bei Raumtemperatur praktisch keine Adsorption in den Zeolithen ZSM-5 und Mordenit aufweist.

Die Xe- und NO-Adsorptionsisothermen wurden bei 25 °C, die CO-Adsorptionsisothermen wurden in einem Bereich von -20 °C bis 50 °C aufgenommen. Die Temperierung der Proben erfolgte entweder durch einen Umlauf-Kryostaten (bei Temperaturen oberhalb von 20°C mit einer Genauigkeit von ±0,1 °C) oder durch Kühlung in einem Eis-Kochsalz-Wasser-Gemisch (mit einer Temperaturkonstanz von ±0,5 °C). Die N_2-Isothermen wurden bei 77,4 K aufgenommen, gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff.

3.3.5 NMR-Spektroskopie

3.3.5.1 ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie

Um an den Proben, an denen Xe-Adsorptionsisothermen aufgenommen wurden, auch ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie durchführen zu können, wurden Probenröhrchen verwendet, wie sie in Abbildung 3.2 gezeigt sind. Nach Einstellen des gewünschten Druckes an der Adsorptionsapparatur konnte der Zeolith in einem Impuls-NMR-Spektrometer CXP 100 (Bruker, Deutschland) bei 25 °C und einer Magnetfeldstärke von 1,872 T (entspricht einer Resonanzfrequenz von 21,4 MHz) untersucht werden.

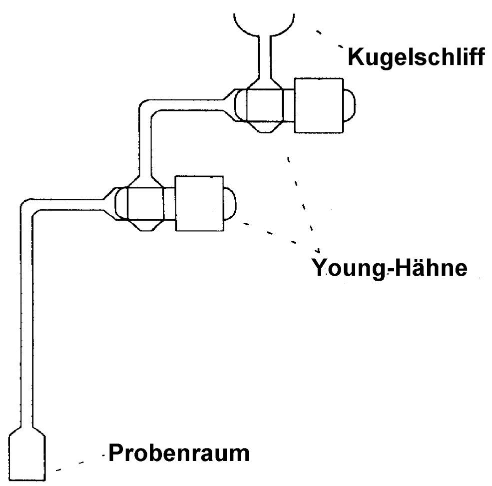


Abb. 3.2: Probenröhrchen für die ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie

Die Anregung erfolgte mit $\pi/2$-Pulsen bei einer Pulsdauer von 3,5 µs. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurde eine größere Anzahl von FIDs (Free Induction Decays) akkumuliert, etwa zwischen 100 und 50000. Je niedriger die Belegung war, um so mehr FIDs wurden akkumuliert, um ein eindeutiges Signal zu erhalten. Die Repetitionszeit betrug 0,8 s.

Als Referenz für die chemische Verschiebung wird Xenongas für $p \rightarrow 0$ Pa verwendet. Für den praktischen Betrieb wurde ein Sekundärstandard benutzt, wobei es sich um einen mit Xe belegten NaY-Zeolith handelte.

3.3.5.2 ^{27}Al-NMR-Spektroskopie

Bei der Präparation oder Dehydratisierung der Zeolith-Proben kann es vorkommen, daß ein Teil des Gerüsts zerstört wird. Vor allem sehr hohe Ausheiztemperaturen und zu niedrige pH-Werte beim Austausch können irreversible Schäden am Gerüst hervorrufen. Wird ein Teil des Gerüsts zerstört, so bedeutet das, daß auch ein Teil des Aluminiums aus dem Gerüst ausgebaut wird. Dieses sogenannte „extraframework"-Aluminium kann spektroskopisch nachgewiesen werden: Im Gegensatz zur tetraedrischen Koordination des Gerüst-Aluminiums ist ausgebautes Aluminium oktaedrisch von Wassermolekülen umgeben. Dieser Unterschied ist in der isotropen chemischen Verschiebung der ^{27}Al-NMR-Spektren detektierbar [71].

Die Aufnahmen wurden am Impuls-NMR-Spektrometer MSL 400 (Bruker, Deutschland) durchgeführt. Das Probenmaterial wurde in ZrO_2-Rotoren mit einem Durchmesser von 4 mm mit einer Frequenz von 4 - 5 kHz um eine Achse rotiert, die mit dem äußeren Magnetfeld einen Winkel von 54,7 °(„magischer Winkel") bildet. Als Pulsprogramm wurde das zur Software des Spektrometers gehörende Programm solidpap.pc verwendet. Die FIDs wurden mit einer Pulsrepetitionszeit von 1 s aufgenommen. Als Referenz diente eine 0,1 molare $AlCl_3$-Lösung.

3.3.5.3 ^{23}Na-NMR-Spektroskopie

Die ^{23}Na-NMR-Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit im wesentlichen zur Untersuchung der beiden folgenden Fragestellungen eingesetzt:
Zum einen sollte überprüft werden, ob der HZSM-5 - im Rahmen der Meßgenauigkeit - vollständig frei von Natrium ist. Zum anderen galt es insbesondere beim NaZ/Kupfersalz-Gemisch herauszufinden, ob ein möglicher Ionenaustausch auch in Unterschieden in den ^{23}Na-NMR-Spektren detektiert werden kann.
Die Aufnahmen wurden wie die ^{27}Al-NMR-Spektren am Impuls-NMR-Spektrometer MSL 400 durchgeführt (siehe Kapitel 3.3.5.2). Die Pulsrepetitionszeit betrug 3 s. Als Referenz diente eine 1 molare NaCl-Lösung.

3.3.6 ESR-Messungen

Verschiedene ZSM-5-Proben wurden nach Dehydratisierung, Oxidation und Reduktion mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht. Die ESR-Messungen konnten an einem CW-X-Band-Spektrometer (Radiopan, Polen) bei einer Arbeitsfrequenz von 9,1 GHz durchgeführt werden. Zur Kalibrierung der g-Skala und zur Berechnung der absoluten Spinkonzentrationen stand eine Standardprobe (Varian, Deutschland) mit g = 2,0032 und einer Spinkonzentration von $3 \cdot 10^{15}$ cm^{-1} zur Verfügung.
Um die ESR-Spektroskopie nicht nur in Cu^{2+}-haltigen Zeolithen [86], sondern auch beim HZSM-5 anwenden zu können, der - außer möglichen Verunreinigungen - keine paramagnetischen Zentren enthält, wurde zuvor NO in den HZSM-5-Proben adsorbiert.
Der Zeolith HZ (Einwaage etwa 200 mg) wurde in ESR-Probenröhrchen aus Quarzglas über 1,5 h im Hochvakuum bei 400 °C bzw. 600 °C ausgeheizt. Anschließend wurden die Proben mit einer bestimmten Menge NO belegt, wobei die Proben mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden, so daß das NO auf der jeweiligen Probe ausfrieren konnte. Die Probenröhrchen waren durch Ventile mit speziellen Kupferdichtungen versehen, so daß kein Gasaustausch mit der Außenluft stattfinden konnte. Bevor die Messungen im ESR-Spektrometer durchgeführt wurden, wurden die verschlossenen Proben für etwa 20 min bei einer Temperatur von 77,4 K aufbewahrt. Auch während der Messungen wurden die Proben mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die NO-Belegung der Proben

HZd(400) und HZd(600) betrug 3 NO EZ^{-1}. Die Probenbezeichnungen sind HZd(400)NO und HZd(600)NO.

3.3.7 UV/VIS-Messungen

Die Messungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. G. Grubert an der Universität Bremen an einem Cary-4-Photospektrometer der Firma Varian mit einer Reaktionskammer der Firma Harrick durchgeführt. Als Referenz für die Umrechnung in die Kubelka-Munk-Spektren wurde ein Teflonstandard der Firma LOT verwendet (LOT 75 %).

3.3.8 Photoelektronen-Spektroskopie

Die XPS- und AES-Messungen wurden von Herrn Dr. M. Wark im Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum an einem LHS-10-System der Firma Leybold-Heraeus mit Schleuse, Präparationskammer und Analysenkammer durchgeführt. Der Druck in der Analysenkammer betrug 10^{-7} Pa.

3.3.9 Katalyse

Da kupferhaltige Zeolithe vom Typ ZSM-5 als Denox-Katalysatoren eingesetzt werden können [87 - 95], lag es nahe, im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Zeolithe auf ihre katalytischen Aktivitäten bei der Zersetzung von Stickoxiden zu untersuchen. Die Proben wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. Th. Liese am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum an einer dort konstruierten Katalyse-Vorrichtung durchgeführt. Das Eduktgas wurde über einen Massendurchflußregler der Firma Brooks zugegeben; für die Analytik standen folgende Geräte zur Verfügung: ein Massenspektrometer der Firma Balzers für NO und C_3H_6 (Propen), ein Gaschromatograph der Firma Delsi für N_2 und O_2 sowie ein Infrarotdetektor der Firma Bionics für CO, CO_2 und N_2O.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Proben

4.1.1 Zusammensetzung der Proben

Die drei hydratisierten Ausgangszeolithe NaZ, NaM und HZ haben die folgende chemische Zusammensetzung:

NaZ: $Na_6\,[(SiO_2)_{90}\,(AlO_2)_6]\cdot 20\,H_2O$ (Si/Al = 15),
HZ: $H_{6,4}\,[(SiO_2)_{89,6}\,(AlO_2)_{6,4}]\cdot 15\,H_2O$ (Si/Al = 14),
NaM: $Na_{8,2}\,[(SiO_2)_{39,8}\,(AlO_2)_{8,2}]\cdot 21\,H_2O$ (Si/Al = 4,9).

Die chemischen Analysen (AAS, EDX) lieferten den Kupfergehalt der Zeolithe, die durch Ionenaustausch in flüssiger Phase erhalten worden waren; im folgenden ist der jeweilige Austauschgrad als Prozentwert in Klammern hinter das Element Cu geschrieben:

ZSM5-Zeolithe: Cu(24)Z, Cu(41)Z, Cu(61)Z, Cu(119)Z,
Mordenit-Zeolithe: Cu(23)M, Cu(34)M.

4.1.2 Kristallinität

Stichprobenartig durchgeführte Messungen ließen keine signifikanten Unterschiede in den Beugungsmustern erkennen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß es keine signifikanten Gerüstzerstörungen gegeben hat. Insbesondere kann eine gute Übereinstimmung der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit aus der Literatur bekannten Beugungsmustern festgestellt werden. Abbildung 4.1 zeigt das Pulverdiffraktogramm des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zeolithen NaZ, in Abbildung 4.2 ist zum Vergleich ein Pulverdiffraktogramm aus der Literatur abgebildet [96].

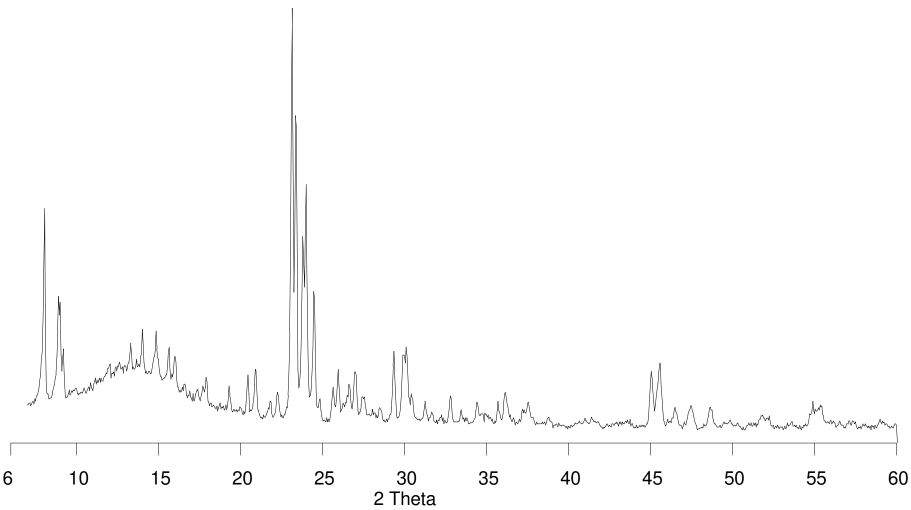


Abb. 4.1: Pulverdiffraktogramm von NaZ

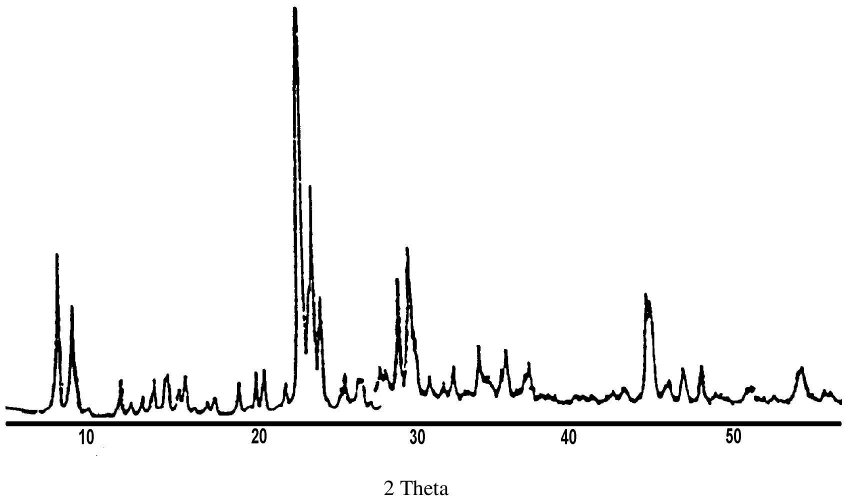


Abb. 4.2: Vergleichs-Pulverdiffraktogramm von NaZ [96]

Auch mit Hilfe der ^{27}Al-NMR-Spektroskopie konnte keine Zerstörung des Zeolithgerüsts nachgewiesen werden: Rehydratisierte Zeolithe, die aus der Natrium-Form (NaZ oder NaM) hergestellt worden waren, zeigten auch nach verschiedenen Weiterbehandlungsschritten (Dehydratisieren, Oxidation, Reduktion) nur ein Signal bei etwa 57 ppm. Dieses Signal ist typisch für tetraedrisch koordiniertes Aluminium [71].

Wäre ausgebautes Al vorhanden gewesen, so hätte man ein Signal bei 0 ppm finden müssen, welches auf oktaedrisch koordiniertes Al hinweist.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.3 ein ^{27}Al-NMR-Spektren abgebildet: Das Spektrum der Probe s-NaCu(51)Z zeigt nur eine Linie bei etwa 57 ppm.

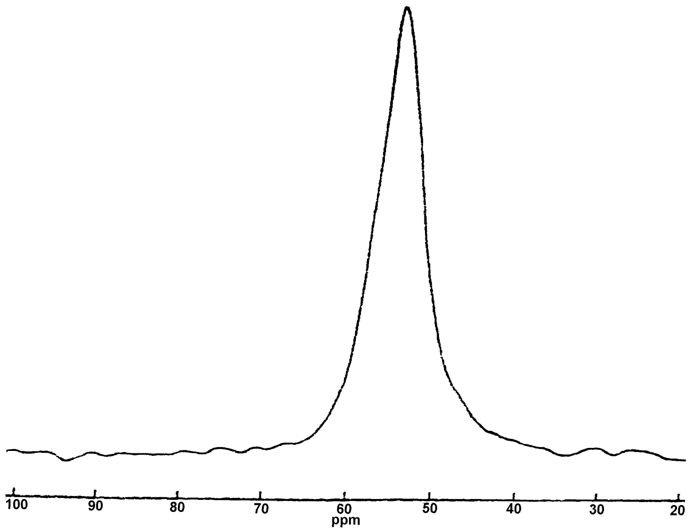


Abb. 4.3: ^{27}Al-NMR-Spektrum der rehydratisierten Probe s-NaCu(51)Z

Die Untersuchungen mit Hilfe der ^{23}Na-NMR-Spektren am HZSM-5 ergaben, daß der Zeolith kein Na enthält. Bei den anderen untersuchten, durch Austausch in flüssiger Phase erhaltenen Proben konnte ein Signal bei etwa -5 ppm detektiert werden. Bei der Probe s-NaCu(51)Z wurde allerdings zusätzlich ein deutliches Signal bei etwa 7 ppm gefunden. In Abbildung 4.4 ist das entsprechende ^{23}Na-NMR-Spektrum von s-NaCu(51)Z abgebildet. Diese Ergebnisse werden später ausführlich diskutiert.

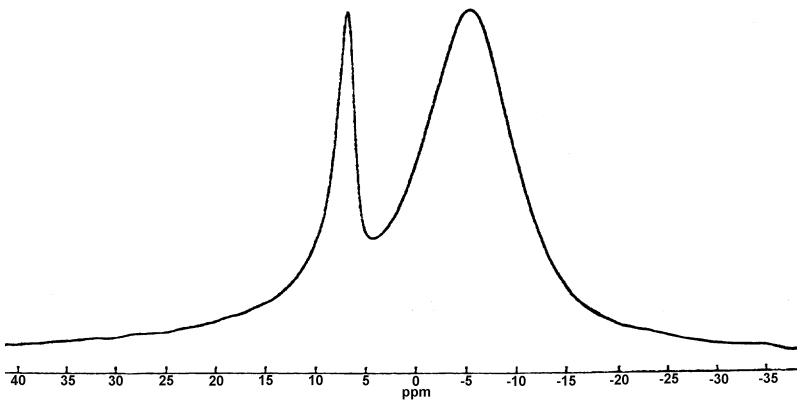


Abb. 4.4: ^{23}Na-NMR-Spektrum von s-NaCu(51)Z

4.1.3 Oberflächenuntersuchungen

Auf den REM-Aufnahmen der Zeolithe, die durch Austausch in flüssiger Phase erhalten wurden, konnten keine Ablagerungen auf der äußeren Oberfläche entdeckt werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 4.5 eine REM-Aufnahme von Cu(41)Z.
Dagegen kann man bei den festkörperionenausgetauschten Proben deutliche Ablagerungen auf der äußeren Oberfläche erkennen; offensichtlich hat sich hier auf der äußeren Oberfläche der Kristallite Salz angelagert, wie Abbildung 4.6 am Beispiel der Probe s-NaCu(51)Z zeigt.

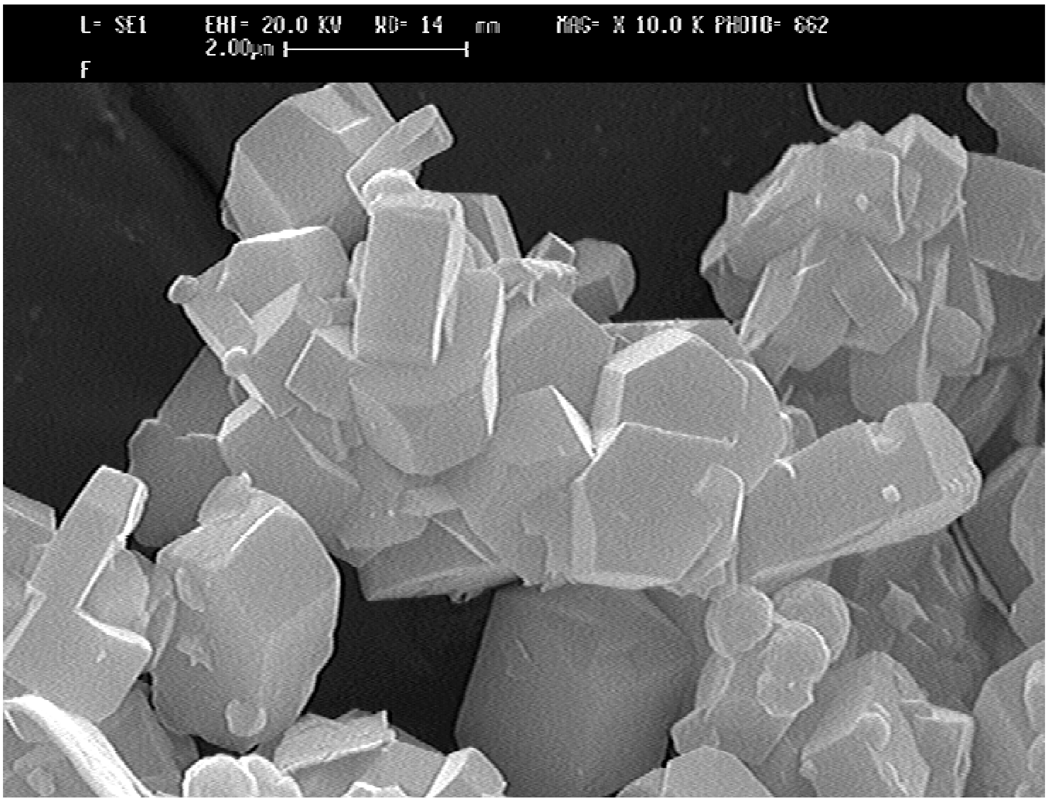


Abb. 4.5: REM-Aufnahme von Cu(41)Z

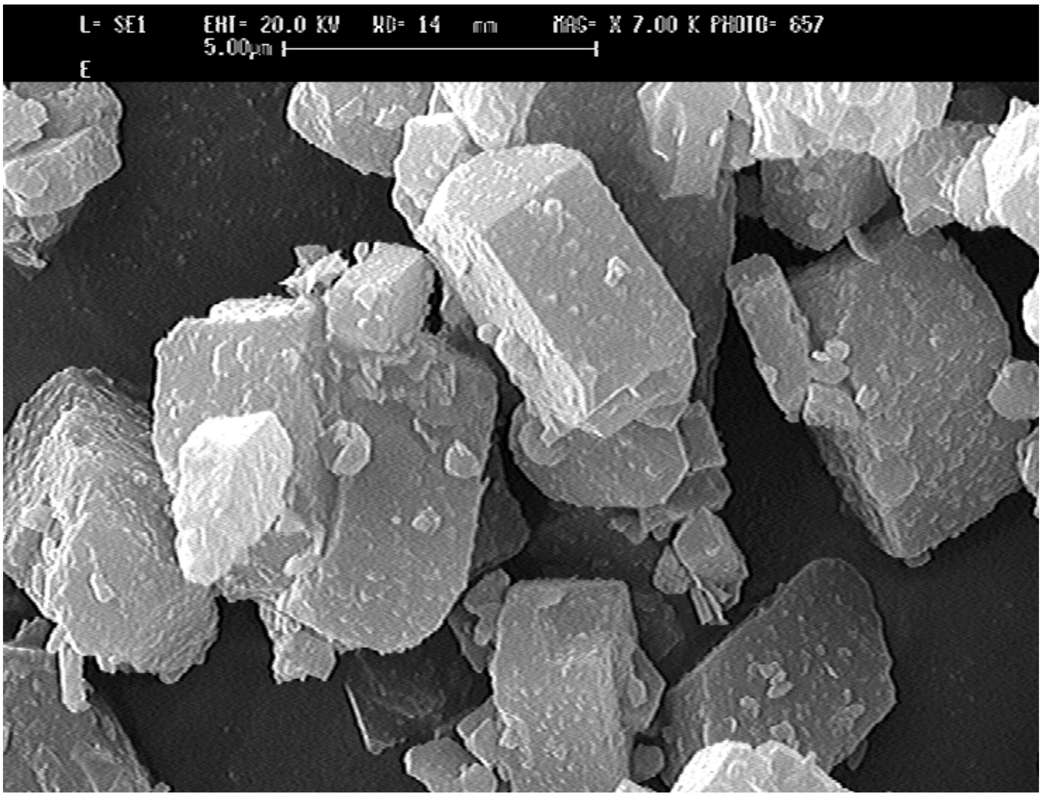


Abb. 4.6: REM-Aufnahme von s-NaCu(51)Z

Die ZSM-5-Kristallite haben Durchmesser von etwa 2 - 5 µm, die Mordenit-Kristallite Durchmesser von etwa 1 µm. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Abschätzung der äußeren Oberfläche der Zeolithe, da auch hier Adsorption auftreten kann. Für eine grobe Abschätzung wird für die einzelnen Kristallite die Geometrie eines hexagonalen Prismas angenommen. Die Oberfläche eines einzelnen Kristalliten läßt sich dann zu etwa 20 μm^2 abschätzen. Der Anteil der äußeren Oberfläche an der gesamten Oberfläche der Zeolith-Kristallite liegt damit unter 1% und kann somit bei den später beschriebenen Adsorptionsmessungen vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der inneren Oberfläche der Proben wurden Adsorptionsisothermen von N_2 bei einer Temperatur von 77,4 K aufgenommen und nach der BET-Methode ausgewertet. Auf diese Art erhält man die sogenannte BET-Oberfläche. Dazu muß der Platzbedarf eines N_2-Moleküls bekannt sein, wobei man üblicherweise mit einem Wert von 0,162 nm^2 rechnet [64]. Man erhält für die untersuchten Proben Werte, die bei etwa 300 $m^2\ g^{-1}$ für die BET-Oberfläche liegen. Ähnliche Werte werden auch in der Literatur gefunden [13]. Es treten bei den einzelnen Proben Schwankungen von einigen Prozent auf, die aber im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden. Eine Ausnahme bildet allerdings die Probe Cu(41)ZoNH_3. Für sie erhält man eine kleinere BET-Oberfläche, die bei etwa 218 $m^2\ g^{-1}$ liegt. Auf dieses Ergebnis wird in Kapitel 4.2.1.3 näher eingegangen.

4.1.4 ESR-Untersuchungen

Als Untersuchungsmaterial diente der Zeolith Cu(41)Z. ESR-Spektren wurden nach Dehydratisieren, Oxidation mit O_2 und Reduktion mit CO aufgenommen. In Abbildung 4.7 ist das ESR-Spektrum der Probe Cu(41)Zo abgebildet.

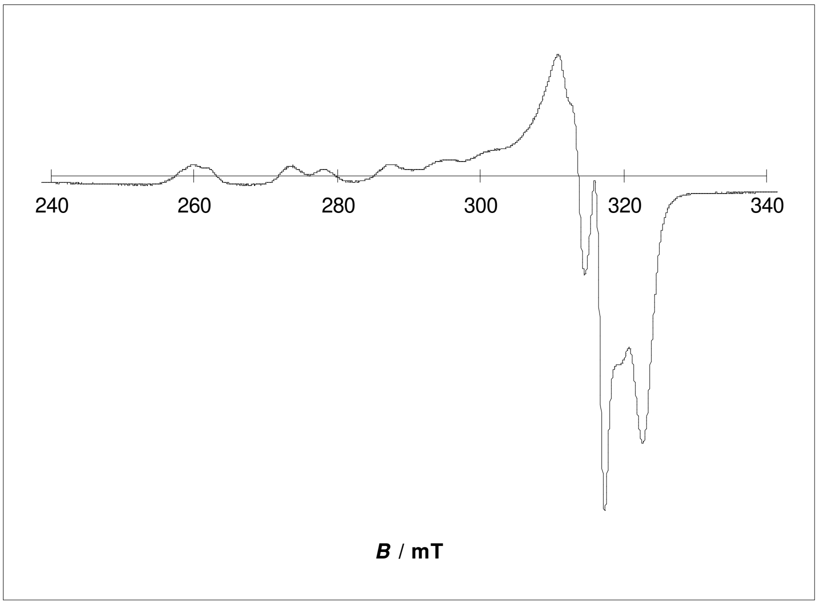
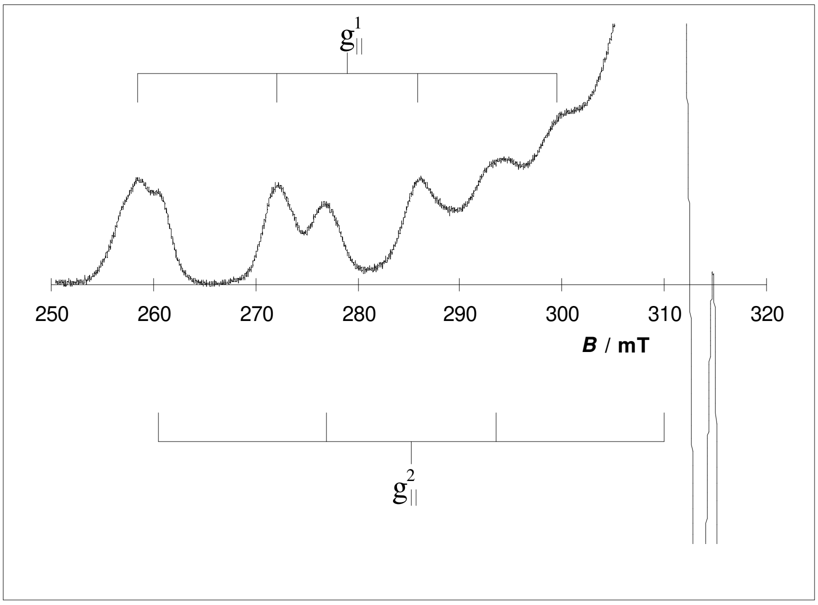


Abb. 4.7: ESR-Spektrum der Probe Cu(41)Zo

Zusätzlich zu den Spektren der Probe Cu(41)Zo wurden auch Spektren von den Proben Cu(41)Zd und Cu(41)Zr aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß es bei den Spektren im wesentlichen nur Änderungen in der Intensität gab: Bei Cu(41)Zd fällt die Signal-Intensität gegenüber der Probe Cu(41)Zo bereits deutlich geringer aus. Offensichtlich ist beim Dehydratisieren ein Teil der Cu^{2+}-Kationen reduziert worden, wie es bereits früher schon erwähnt wurde und auch aus der Literatur bekannt ist [54]. Die Probe Cu(41)Zr zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Proben eine noch viel geringe Intensität. Die Anzahl der paramagnetischen Zentren ist hier gegenüber der oxidierten und der dehydratisierten Form sehr klein. Cu^{2+} kann in Gegenwart von CO zu Cu^{+} reduziert werden [82].

Von besonderem Interesse ist die Hyperfeinstruktur der Spektren. Cu hat einen Spin von I = 3/2, man kann deshalb eine Aufspaltung in Quartetts erwarten. In den Abbildungen 4.8 und 4.9 sind Spektren von Cu(41)Zo dargestellt, die den linken und rechten Bereich (zwischen 250 mT und 310 mT bzw. zwischen 305 mT und 330 mT) des Gesamtspektrums besser auflösen.



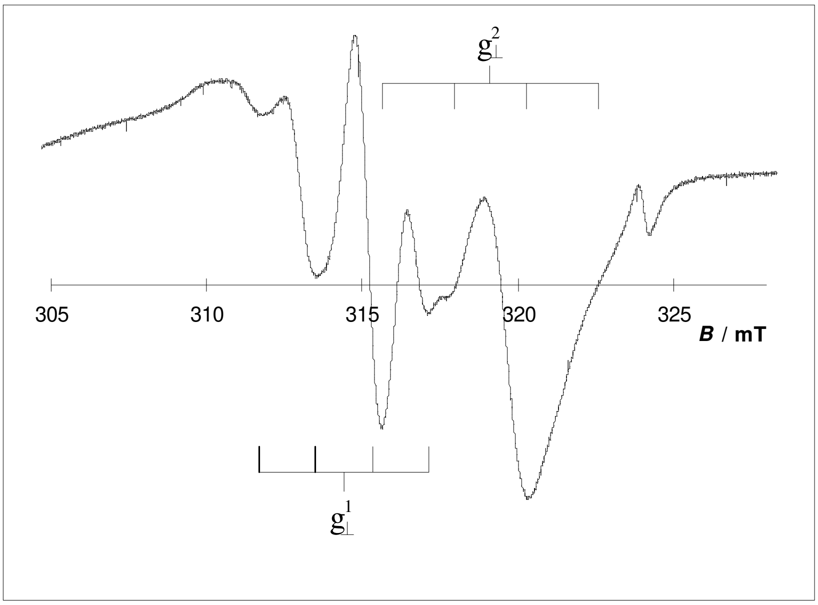


Abb. 4.8 und **4.9**: Ausschnitte aus dem ESR-Spektrum der Probe Cu(41)Zo

Um die g-Werte bestimmen zu können, wird versucht, in den abgebildeten Bereichen des Spektrums Linienquartetts zu erkennen. Das wichtigste Merkmal eines Quartetts sind die äquidistanten Abstände der Signale. Dieser Abstand von zwei benachbarten Linien ist durch die Hyperfein-Wechselwirkungskonstante gegeben. Man findet im linken Bereich des Spektrums (Abbildung 4.8) zwei mögliche Quartetts, die dazugehörigen g-Werte werden mit $g^1\bullet$ und $g^2\bullet$ bezeichnet. Aus der Abbildung kann man die beiden zugehörigen Feldstärken ablesen. Die g-Werte lassen sich nun analog zu Gleichung 2.31 berechnen. Man erhält folgende Ergebnisse: $g^1\bullet$ = 2,33 und $g^2\bullet$ = 2,28.

Die entsprechenden Hyperfeinkopplungskonstanten betragen $A^1_{\bullet}$ = 13,7 mT und $A^2_{\bullet}$ = 16,5 mT. In der Literatur werden ebenfalls zwei Quartetts gefunden [32, 97 - 99]. Im rechten Teil des Spektrums (Abbildung 4.9) können ebenfalls zwei Quartetts ausfindig gemacht werden. Die beiden hier bestimmbaren $g_{\perp}$-Werte sowie die Hyperfeinkopplungskonstanten haben folgende Werte: $g^1_{\perp}$ = 2,07, $g^2_{\perp}$ = 2,04, $A^1_{\perp}$ = 1,81 mT und $A^2_{\perp}$ = 2,32 mT. Ähnliche Werte für g konnten bereits in CuZSM-5-Zeolithen gefunden werden, die einen geringeren Austauschgrad hatten [97, 98].

Die beiden hier gefundenen Arten von Cu(II)-Kationen können durch ihre unterschiedliche Geometrie näher charakterisiert werden. Gemäß Untersuchungen in der Literatur [98] ist eine Sorte quadratisch-pyramidal koordiniert ($g_{\bullet}$ = 2,33, $g_{\perp}$ = 2,07), die andere befindet sich in einer quadratisch-planaren Umgebung ($g_{\bullet}$ = 2,28, $g_{\perp}$ = 2,04). Von besonderem Interesse ist hierbei die Tatsache, daß es sich offensichtlich um koordinativ nicht abgesättigte Geometrien handelt. Ähnliche Geometrien wie die quadratisch-planare im ZSM-5 sind bereits für Cu-Cluster im Y-Zeolith vermutet worden [100]. Bei zumindest einer der beiden Positionen handelt es sich um eine für Adsorptive nicht zugängliche Position [101]. Wenn man die Probe mit O_2 oxidiert bzw. mit CO reduziert, ändern sich im Rahmen der Meßgenauigkeit die g-Werte nicht.

4.1.5 UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen

In den Abbildungen 4.10 und 4.11 sind die temperaturabhängigen UV/VIS-Spektren der Proben Cu(61)Z und Cu(119)Z dargestellt. Sämtliche Spektren wurden in einem Bereich von 200 nm bis 900 nm aufgenommen. Da im Bereich von 400 nm bis 900 nm praktisch keine Reflexion mehr auftritt, sind die Spektren, die in dieser Arbeit diskutiert werden, nur im interessanten Bereich von 200 nm bis 400 nm dargestellt.

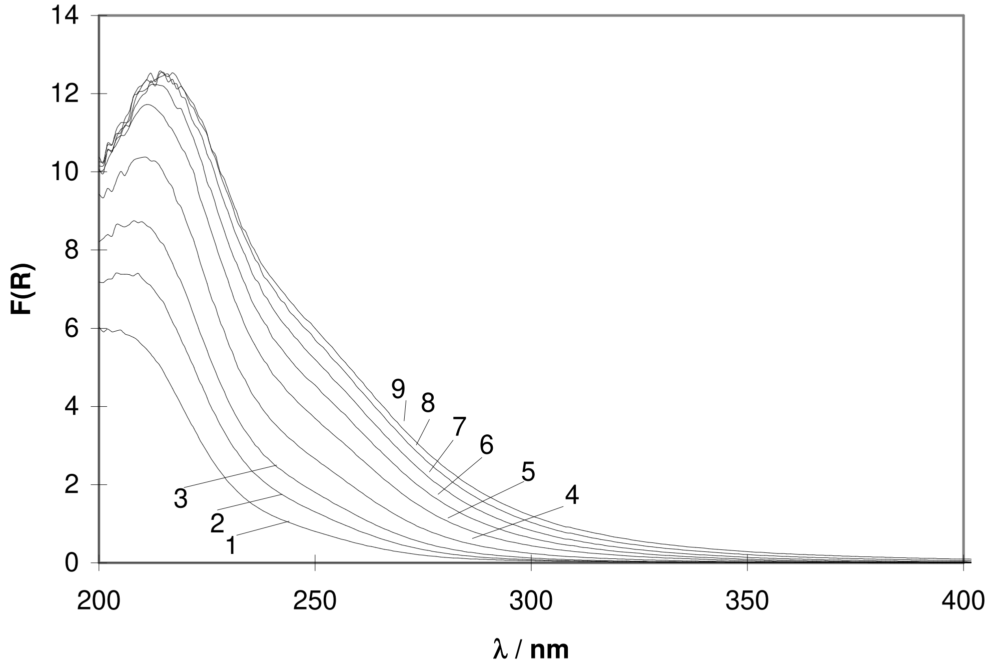


Abb. 4.10: UV/VIS-Spektren von Cu(61)Z in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur: **1**: 30 °C an Luft, **2**: 30 °C im Vak., **3**: 30 °C nach 20 min, **4**: 70 °C, **5**: 110 °C, **6**: 150 °C, **7**: 190 °C, **8**: 230 °C, **9**: 270 °C

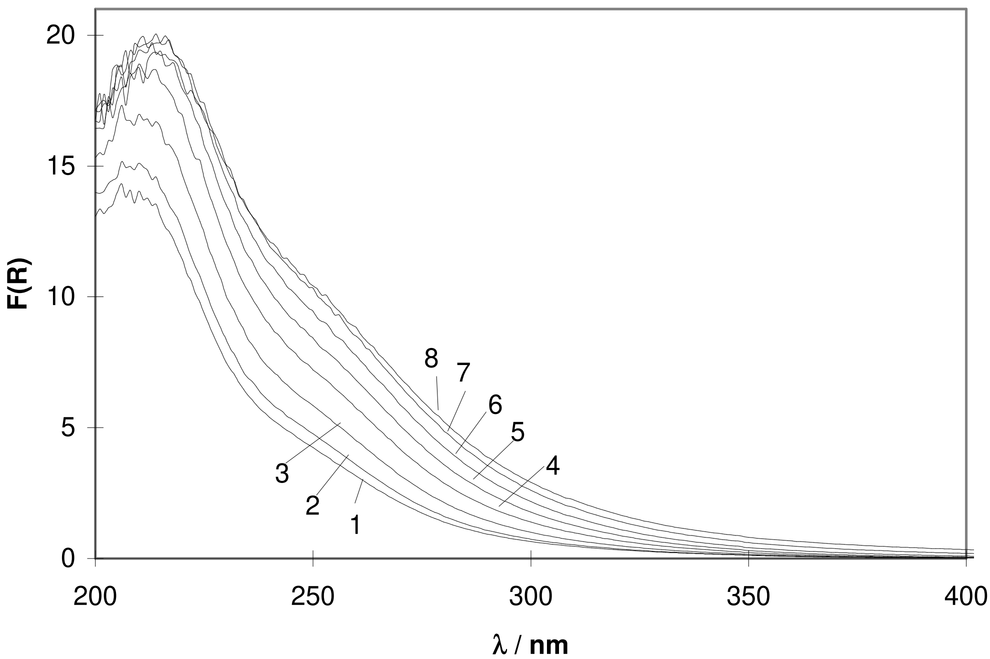


Abb. 4.11: UV/VIS-Spektren von Cu(119)Z in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur: **1**: 30 °C an Luft, **2**: 30 °C im Vak. nach 20 min, **3**: 70 °C, **4**: 110 °C, **5**: 150 °C, **6**: 190 °C, **7**: 230 °C, **8**: 270 °C

In den Abbildungen sind nur die Spektren bis 270 °C eingetragen, da die Unterschiede der weiteren Spektren bis einschließlich 400 °C sehr klein sind. Nachdem die Endtemperatur von 400 °C erreicht worden war, wurden die Proben 10 h bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit wurde alle 2 h ein Spektrum aufgenommen. Es zeigt sich dabei, daß keine signifikanten Änderungen mehr auftreten, die Spektren der Proben sind annähernd identisch über den gesamten Zeitraum. Man erkennt, daß ein längeres Ausheizen offensichtlich keine Auswirkungen mehr auf die Zeolithe hat.

Die beiden untersuchten Proben zeigen ein Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 220 nm; insbesondere beim Cu(119)Z kann man ein weiteres Maximum erkennen, das in Form einer Schulter bei etwa 255 nm erscheint. Je höher die Ausheiztemperatur, umso intensiver tritt dieses zweite Maximum hervor. Die Maxima bei 220 nm und 255 nm können Cu^{2+} zugeordnet werden; es handelt sich um Cu^{2+}-Kationen, die sich durch ihre räumliche Lage voneinander unterscheiden [102, 103]. Ähnliche Maxima konnten in der Literatur auch in anderen Zeolithen gefunden werden, da die Lage der Maxima nicht durch die Struktur der Zeolithe beeinflußt wird [104, 105]. Die Auswirkungen der Redoxzyklen können den Abbildungen 4.12 und 4.13 entnommen werden.

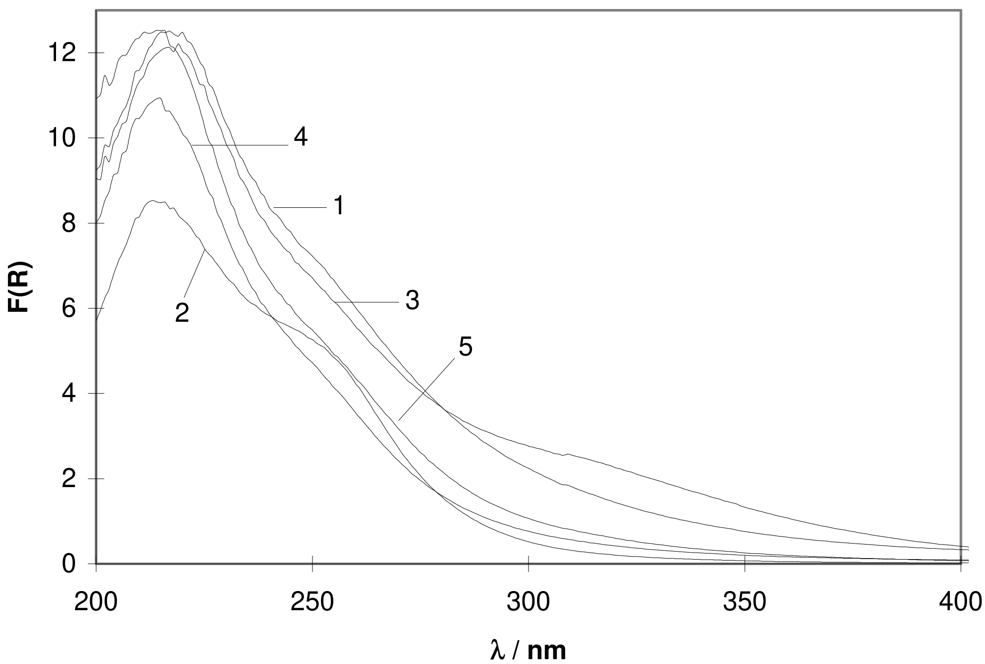


Abb. 4.12: UV/VIS-Spektren von Cu(61)Z während des Oxidations-Reduktions-Zyklusses: **1**: nach erster Ox. mit O_2, **2**: nach Red. mit CO, **3**: nach zweiter Ox. mit O_2, **4**: nach Red. mit CO, **5**: nach dritter Ox. mit O_2

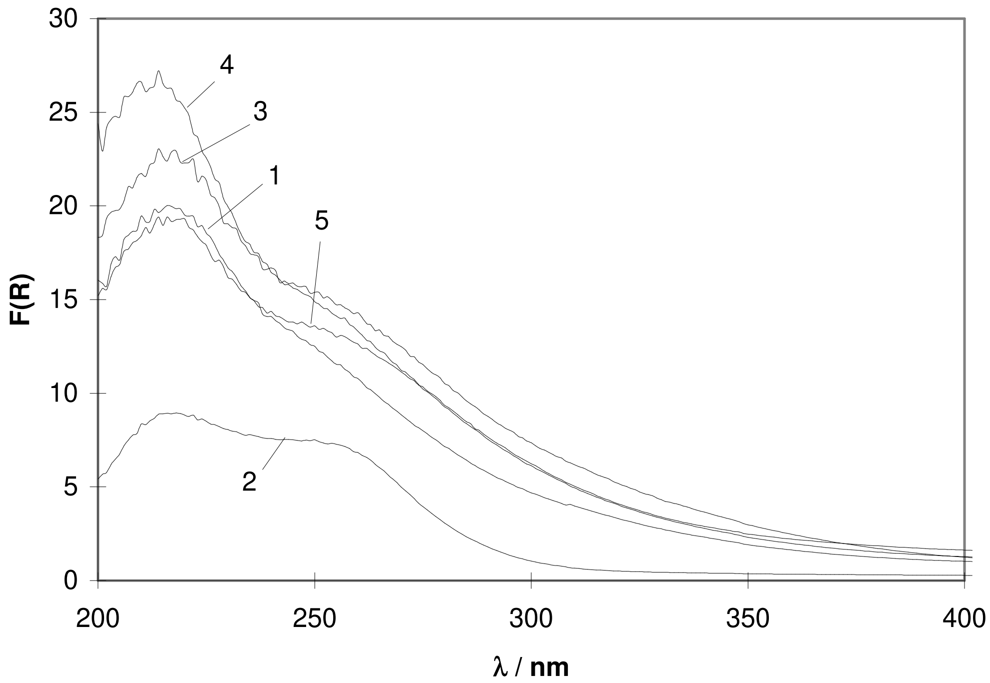


Abb. 4.13: UV/VIS-Spektren von Cu(119)Z während des Oxidations-Reduktions-Zyklusses: **1**: nach erster Ox. mit O_2, **2**: nach Red. mit CO, **3**: nach zweiter Ox. mit O_2, **4**: nach Red. mit CO, **5**: nach dritter Ox. mit O_2

Die beiden unterschiedlichen Arten von Cu^{2+}-Zentren werden in unterschiedlich starkem Maß reduziert. Die Tatsache, daß nach der ersten Reduktion mit CO das Signal bei 255 nm im Vergleich zum Signal bei 220 nm stark ausgeprägt ist, zeigt, daß die Cu^{2+}-Kationen, die das Signal bei 255 nm hervorrufen, weniger leicht reduziert werden können. Ein Vergleich mit dem bei 250 °C durchgeführten Oxidations-Reduktions-Zyklus für den Zeolith Cu(119)Z zeigt, daß ähnliche Beobachtungen wie für die Spektren des Zyklusses bei 400 °C gemacht werden können.

4.1.6 Photoelektronen-Spektroskopie

Untersucht wurden folgende Proben: Cu(41)Zd, Cu(119)Zd, Cu(119)Zh und s-NaCu(51)Zh. Insbesondere bei den beiden letzten Proben stand die Frage im Vordergrund, ob sich Kupfer an der äußeren Oberfläche der Zeolithe angesammelt hat.

Gemessen wurden die Bindungsenergien in der Cu-2p-Region ($2p_{3/2}$) und die kinetischen Energien der Cu-L_3VV-Auger-Linie. In Tabelle 4.1 sind die Bindungsenergien *B*, die kinetischen Energien *K* und der Auger-Parameter α, der sich als Summe von Bindungsenergie und kinetischer Energie *K* ergibt, eingetragen. Als Vergleich sind die entsprechenden Werte auch für die beiden reinen Oxide CuO und Cu_2O [32] mit angeführt.

Zeolith	*B* / eV	*K* / eV	α / eV
Cu(41)Zd	935,4	911,6	1847,0
Cu(119)Zd	935,2	911,6	1846,8
Cu(119)Zh	935,4	912,6	1848,0
s-NaCu(51)Zh	937,5	914,0	1851,5
CuO [32]	933,8	917,6	1851,4
Cu_2O [32]	932,3	916,6	1848,9

Tab. 4.1: Bindungsenergien *B*, kinetische Energien *K* und Auger-Parameter α

Man erkennt, daß die Bindungsenergien gegenüber den reinen Kupferoxiden ungewöhnlich hoch sind, die kinetischen Energien dagegen gegenüber den reinen Oxiden sehr niedrig. Ähnliche Beobachtungen konnten bereits in der Literatur [32, 106] gemacht werden. Auger-Parameter, die sich etwa im Bereich von 1847 bis 1849 eV befinden, deuten darauf hin, daß sich keine großen metallischen Kupfercluster abgeschieden haben [32]. Somit können derartige Cluster nur bei der Probe s-NaCu(51)Zh detektiert werden. Geringe kinetische Energien und Auger-Parameter deuten auf Cu(I)-Spezies hin [107, 108]. Der Wert von 912,6 eV für die kinetische Energie für Cu(119)Zh kann in zwei Komponenten aufgespalten werden; das relativ breite Signal kann durch Anpassung als Überlagerung zweier Signale interpretiert werden [109], diese haben kinetische Energien von 912,1 eV und 915,5 eV. Ersteres (bei 912,1 eV) ist etwa fünfmal so intensiv wie das zweite (bei 915,5 eV). Die so erhaltenen zwei Auger-Parameter liegen bei 1847,5 eV und 1850,9 eV. Dieses deutet darauf hin, daß sich nach Behandlung mit H_2 ein kleiner Teil des Kupfers an der äußeren Oberfläche befindet, der größere Teil ist noch im Zeolith.

4.1.7 Katalyse

Untersucht wurden zwei ZSM-5-Proben und eine Mordenit-Probe: Cu(61)Z, Cu(119)Z und Cu(34)M. Gegenstand der Betrachtung war die Zersetzung von NO: $2\ NO \rightarrow N_2 + O_2$. Da bekannt ist, daß neben der Anwesenheit von NO die Gegenwart von O_2 und einem Kohlenwasserstoff (wobei hier häufig Propen genommen wird) für eine optimale Umsetzung wichtig ist (man spricht in diesem Falle von einer selektiven Reduktion) [15], wurde folgendes Eduktgemisch gewählt: 1000 ppm NO, 1000 ppm C_3H_6, 2 % O_2, der Rest besteht aus He. Die Katalysatorbelastung lag bei 30000 h^{-1}. Die Zersetzung von NO wurde in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur untersucht. Dabei wurde der Temperaturbereich von 350 °C bis 550 °C in Schritten von 50 °C untersucht. In Abbildung 4.14 sind die Umsätze der drei Zeolithe in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur eingetragen.

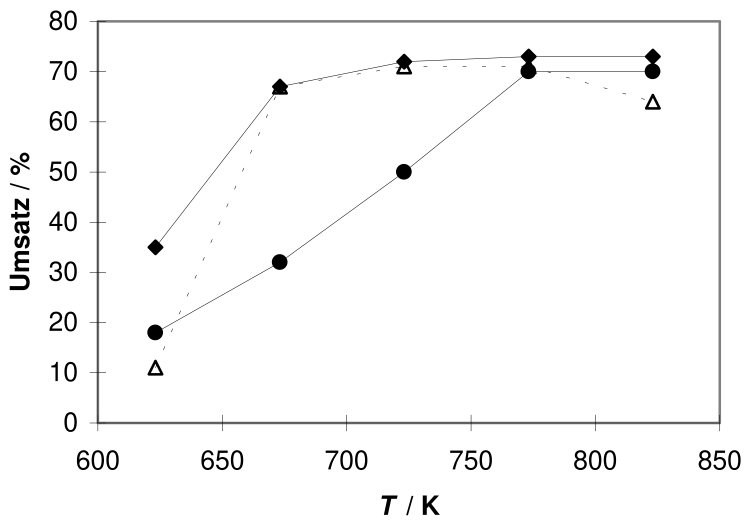


Abb. 4.14: Umsatz von NO in Cu(61)Z (◆), Cu(119)Z (●) und Cu(34)M (Δ)

Es fällt auf, daß der maximale Umsatz bei etwa 70 % liegt. Während die kupferhaltigen ZSM-5-Proben auch bei Temperaturen über 800 K diesen Umsatz beibehalten, fällt er bei der Mordenit-Probe dort bereits wieder ab. Offensichtlich ist der für die katalytische Umsetzung sinnvolle Temperaturbereich beim Mordenit nach oben hin stärker eingeschränkt. Auffällig ist, daß die höher ausgetauschte Probe Cu(119)Z im Vergleich zur Probe Cu(61)Z erst später den maximalen Umsatz erreicht. Insgesamt ist aber festzustellen, daß bei einer Temperatur von etwa 500 °C der maximale Umsatz bei beiden ZSM-5-Proben erreicht ist, wie es auch aus der Literatur bekannt ist. Ähnliche Kurvenverläufe, wie sie hier erhalten wurden, konnten bereits unter ähnlichen Bedingungen für kupferhaltige ZSM-5-Zeolithe gemessen werden [15]. Neben der Zersetzung von NO wurde auch die Zersetzung von C_3H_6 untersucht. Die Umsätze der drei Zeolithe als Funktion der Reaktionstemperatur sind in Abbildung 4.15 skizziert.

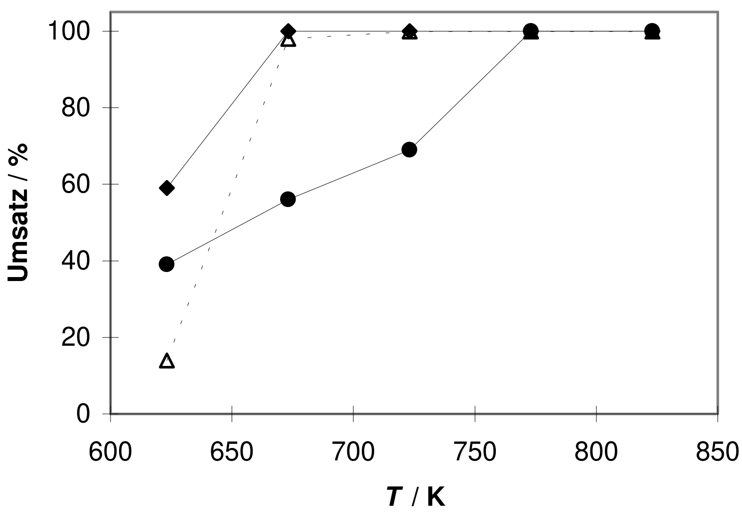


Abb. 4.15: Umsatz von C_3H_6 in Cu(61)Z (◆), Cu(119)Z (●) und Cu(34)M (Δ)

Alle drei Proben erreichen den maximalen Umsatz von 100 %. Auch hier zeigt sich wieder die Besonderheit, daß die Probe Cu(119)Z erst nach der Probe Cu(61)Z den maximalen Umsatz erreicht.

4.2 Kationische Zentren im ZSM-5

4.2.1 Untersuchung der in flüssiger Phase ausgetauschten Zeolithe

4.2.1.1 Adsorptions- und NMR-Messungen

In Abbildung 4.16 sind die Xe-Adsorptionsisothermen für das System Cu(24)Z dargestellt. Zum besseren Vergleich mit dem Ausgangszeolith ist auch die Xe-

Adsorptionsisotherme von NaZd mit eingetragen. Die in dieser Abbildung durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien sind die Ergebnisse einer Modellanpassung, die später ausführlich diskutiert wird. Analoges gilt für die weiteren, noch folgenden Abbildungen. Als Ordinate wird die Belegung in der Einheit Elementarzelle^{-1} (EZ^{-1}) gewählt. Gegenüber der in der Literatur häufig benutzten Einheit mmol/g hat die hier verwendete den Vorteil, daß man eine bessere Vorstellung von der Anzahl der adsorbierten Atome bzw. Moleküle bekommt. Gleichzeitig erleichtert sie den Bezug zur Anzahl an Kanalabschnitten, Kanalkreuzungen und kationischen Adsorptionsplätzen.

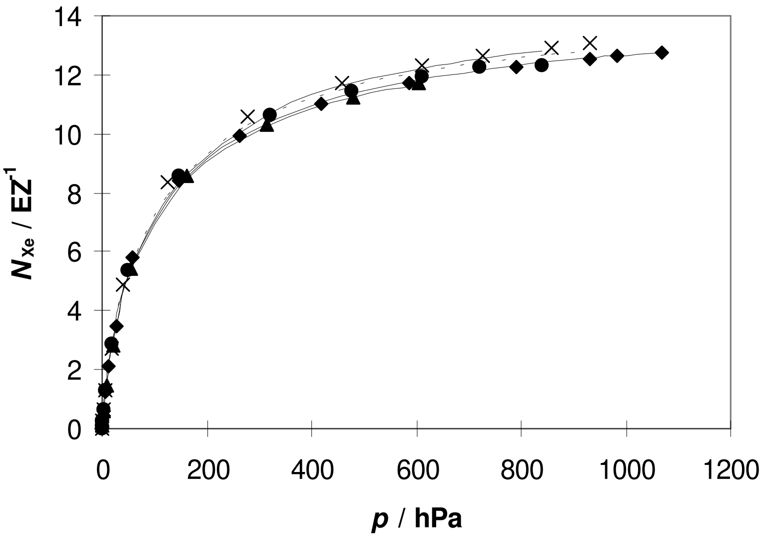


Abb. 4.16: Adsorptionsisothermen von Xe (25 °C) in Cu(24)Zd (◆), Cu(24)Zr (▲), Cu(24)Zo (●) und NaZd (✕)

Man erkennt, daß alle Isothermen einander sehr ähnlich sind; nach einem steilen Anstieg bei niedrigen Drücken wird die Krümmung langsam kleiner. Insgesamt ergibt sich ein Langmuir-ähnlicher Verlauf; bei 1000 hPa geht die Adsorption langsam bereits in die Sättigungphase. Aus der Literatur ist bekannt, daß im Silicalith etwa bis zu 16 Xenon-Atome pro Elementarzelle bei Raumtemperatur adsorbiert werden können [110, 111]. Für die Zeolithe Cu(41)Z und Cu(61)Z ergeben sich in den Adsorptionsisothermen von Xe praktisch keine Unterschiede zu den hier für Cu(24)Z vorgestellten Kurven.

In den Abbildungen 4.17 bis 4.22 sind die CO-Adsorptionsisothermen sowie die chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe der Proben Cu(24)Z, Cu(41)Z und Cu(61)Z dargestellt.

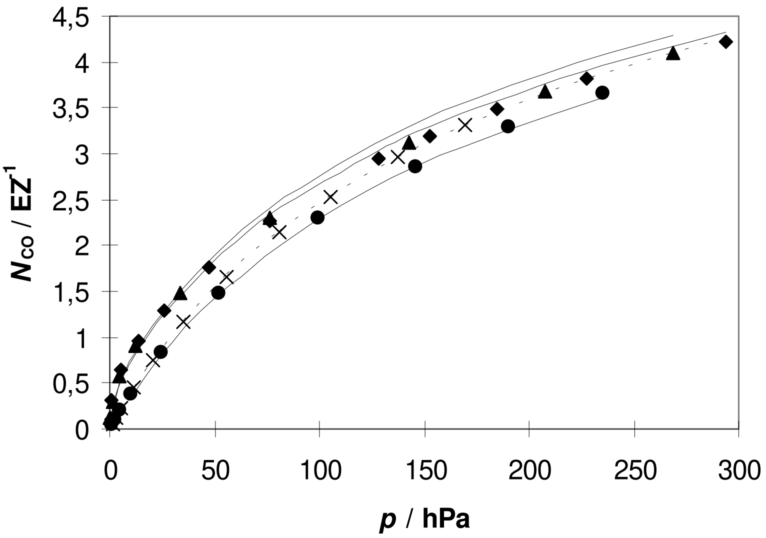


Abb. 4.17: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in Cu(24)Zd (◆), Cu(24)Zr (▲), Cu(24)Zo (●), und NaZd (✕)

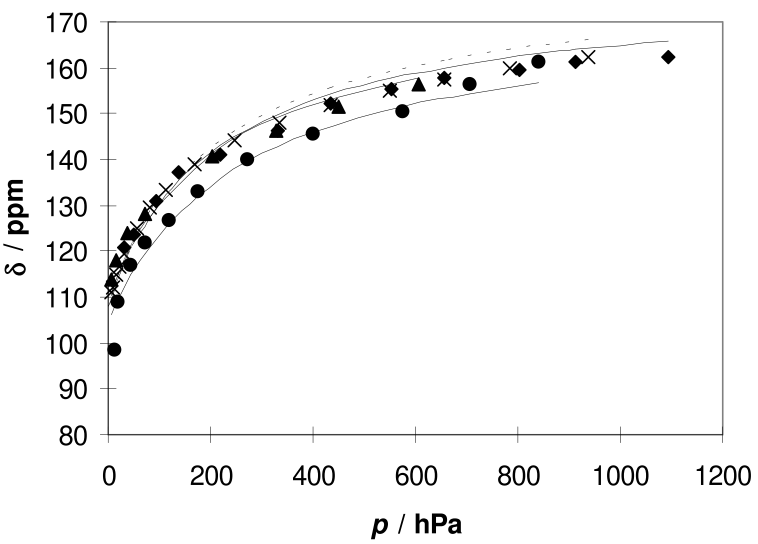


Abb. 4.18: chemische Verschiebungen von ^{129}Xe (25 °C) in Cu(24)Zd (◆), Cu(24)Zr (▲), Cu(24)Zo (●), und NaZd (✕)

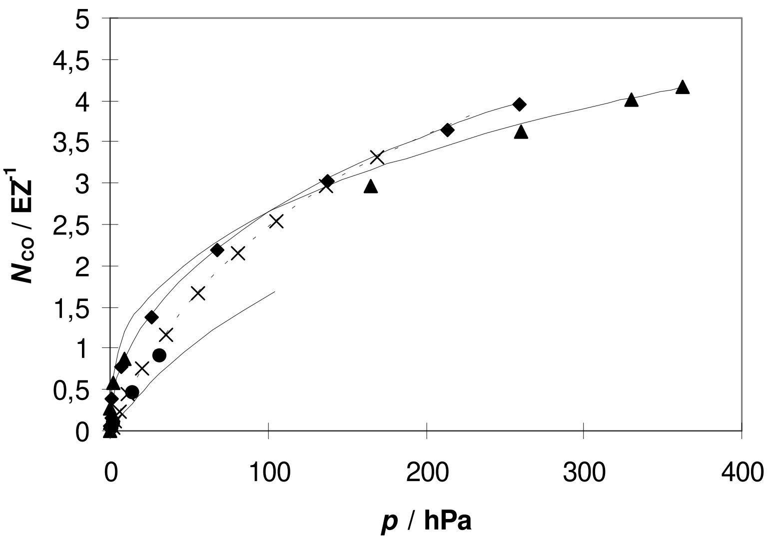


Abb. 4.19: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in Cu(41)Zd (◆), Cu(41)Zr (▲), Cu(41)Zo (●) und NaZd (✕)

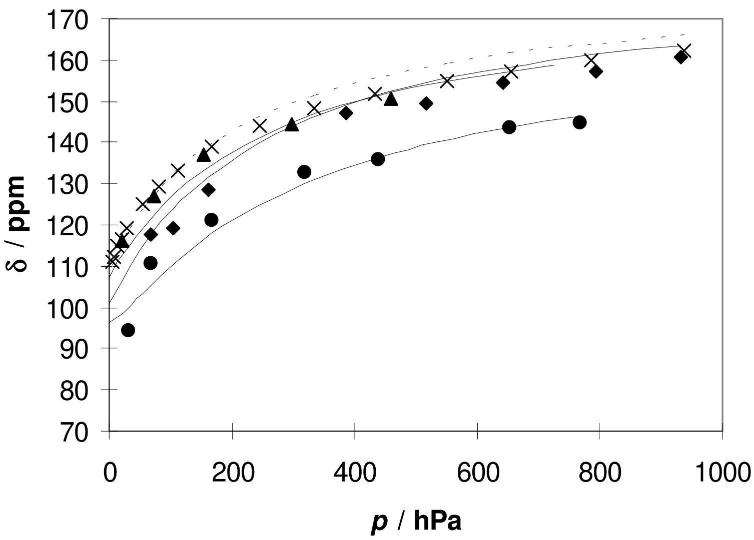


Abb. 4.20: chemische Verschiebungen von ^{129}Xe (25 °C) in Cu(41)Zd (◆), Cu(41)Zr (▲), Cu(41)Zo (●) und NaZd (✕)

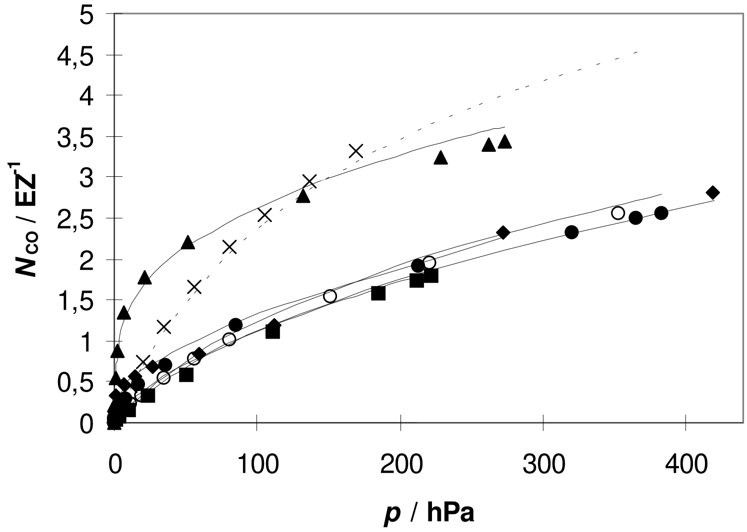


Abb. 4.21: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in Cu(61)Zd (◆), Cu(61)Zr (▲), Cu(61)Zo (●), Cu(61)Zh (■), Cu(61)Zho (O) und NaZd (✕)

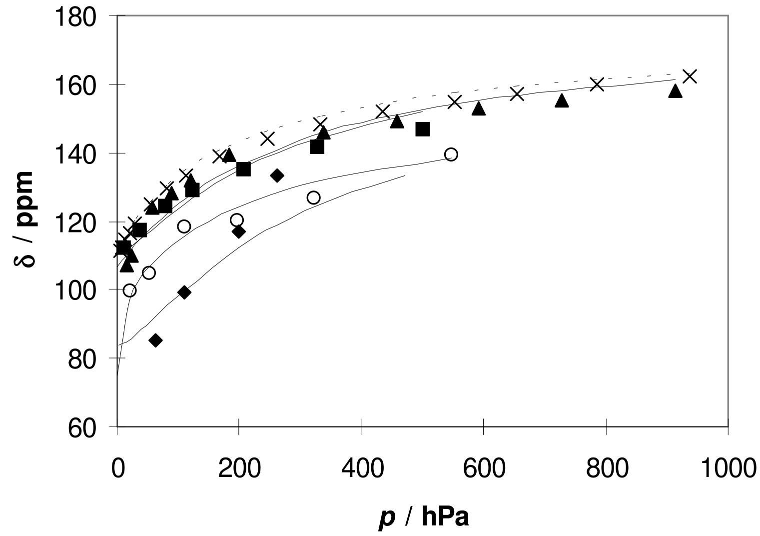


Abb. 4.22: chemische Verschiebungen von ^{129}Xe (25 °C) in Cu(61)Zd (◆), Cu(61)Zr (▲), Cu(61)Zo (●), Cu(61)Zh (■), Cu(61)Zho (O) und NaZd (✕)

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen, so fällt auf, daß die Kurven, ausgehend von einem „Startwert“ für $p \to 0$ Pa, zunächst stark ansteigen, zu höheren Drücken allerdings wird die Steigung immer kleiner. Der Startwert der Probe NaZd liegt bei etwa

111 ppm; ähnliche Werte werden auch in der Literatur gefunden [112]. Während bei allen drei untersuchten Zeolithen die chemische Verschiebung der mit CO reduzierten Probe weitgehend gleich mit der des Ausgangszeolithen ist, sieht man bereits bei den dehydratisierten Proben Unterschiede: Je höher der Austauschgrad, umso stärker macht sich eine Hochfeldverschiebung (d. h. eine Verschiebung zu kleineren δ-Werten) bemerkbar. Diese Tendenz kann man auch bei den mit O_2 oxidierten Proben beobachten, hier stehen allerdings nur zwei Proben dafür zur Verfügung, da bei der Probe Cu(61)Zo keine ^{129}Xe-NMR-Signale beobachtet werden konnten.
Betrachtet man die CO-Adsorptionsisothermen, so fällt auf, daß die Unterschiede zum Ausgangszeolith NaZd mit steigendem Austauschgrad zunehmen. Insbesondere bei den mit CO reduzierten Proben stellt man im Niedrigdruckbereich eine gegenüber dem Ausgangszeolith höhere Adsorption fest. Dagegen fällt die Adsorptionsfähigkeit der mit O_2 behandelten Proben geringer als beim Ausgangsmaterial aus. Auch die mit H_2 behandelte Probe Cu(61)Zh zeigt eine vergleichsweise geringe Adsorption.

Als weitere Information können die Halbwertsbreiten der chemischen Verschiebungen dienen. Exemplarisch sind in Abbildung 4.23 die Halbwertsbreiten $\delta_{1/2}$ der chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe für den Zeolith Cu(61)Z eingetragen.

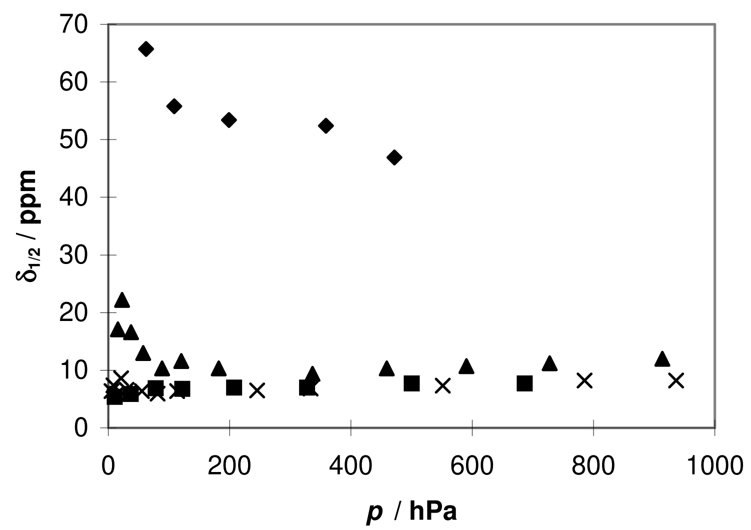


Abb. 4.23: Halbwertsbreiten $\delta_{1/2}$ der chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe (25 °C) in Cu(61)Zd (◆), Cu(61)Zr (▲), Cu(61)Zh (■) und NaZd (✕)

Die chemischen Verschiebungen im Ausgangszeolith NaZd haben eine Halbwertsbreite von etwa 7 - 8 ppm, die über den untersuchten Druckbereich annähernd konstant bleibt. Für die dehydratisierte Probe Cu(61)Zd findet man extrem große Linienbreiten zwischen 45 und 70 ppm, während bei den Proben Cu(61)Zr und Cu(61)Zh die Linienbreiten etwa den Wert von NaZd erreichen. Große Linienbreiten können auf paramagnetische Zentren zurückgeführt werden, ähnliche Beobachtungen konnten bereits in kupferhaltigen Zeolithen des Faujasit-Typs gemacht werden [85]. Offensichtlich liegen Cu^{2+}-Kationen vor, die mit ihrem ungepaarten Elektron für die große Halbwertsbreite der NMR-Spektren verantwortlich sind. Aus diesem Grund konnten für die Probe Cu(61)Zo keine ^{129}Xe-NMR-Signale detektiert werden.

Bei der Betrachtung der Adsorptionsisothermen und chemischen Verschiebungen der drei Proben Cu(24)Z, Cu(41)Z und Cu(61)Z kann man bereits folgende qualitative Merkmale erkennen: Die mit CO reduzierten Proben zeigen im Niedrigdruckbereich gegenüber den anderen Proben eine starke Adsorption von CO. Da Reduktion mit CO zu Cu^{+}-Zentren führt [82] und Cu^{+} eine starke Wechselwirkung mit CO zeigt, kann davon ausgegangen werden, daß in diesen Proben vornehmlich Cu^{+} vorliegt. Die Tatsache, daß die Halbwertsbreiten der chemischen Verschiebungen sehr gering sind, deutet ebenfalls darauf hin, daß praktisch keine Cu^{2+}-Kationen mehr vorhanden sind, zumindest nicht in dem interessierenden Bereich in den Kanälen. Gerade diese Tatsache muß man bei den Betrachtungen immer berücksichtigen, da hier generell nur Aussagen über Teilchen in den Kanälen oder zumindest in unmittelbarer Nähe der Kanäle gemacht werden können und sollen. Auch der Farbwechsel des Zeolithen von blaugrün in Richtung grau deutet auf eine Reduktion hin, da eine blaue Färbung auf Cu^{2+} hinweist [113]. Eine sehr schwache Adsorption findet man bei Cu(61)Zh. Wird ein kupferhaltiger ZSM-5-Zeolith mit H_2 reduziert, so führt eine Reduktionszeit, die größer als etwa 0,5 h ist, bei Temperaturen von 400 °C zu Cu^0 [82]. Mit den hier gewählten Bedingungen kann man also davon ausgehen, daß Cu^0 vorliegt. Die Verfärbung der Probe in Richtung rosa deutet ebenfalls auf metallisches Kupfer hin [114]. In der Literatur wird diskutiert, daß sich unter solchen Reaktionsbedingungen metallisches Kupfer auf der äußeren Oberfläche der Zeolithe abscheiden kann [32]. Die geringe Adsorption von CO kann dann damit erklärt werden, daß in den Kanälen weniger starke Adsorptionszentren zur Verfügung stehen.

Es fällt auf, daß die Proben, die Cu^{2+}-Kationen enthalten, eine Hochfeldverschiebung zeigen. Ähnliche Beobachtungen konnten bereits in Cu^{2+}-Kationen enthaltenden Y-Zeolithen gemacht werden; dort befinden sich die Cu^{2+}-Kationen nicht in den Superkäfigen, sie sind also für Xe nicht direkt zugänglich [85]. Der paramagnetische Einfluß kommt hier nur indirekt über die dazwischenliegenden Sauerstoffatome zustande. Bei direktem Kontakt mit den paramagnetischen Kationen erwartet man eine Tieffeldverschiebung, wie sie bereits bei Ni^{2+}-haltigen Zeolithen beobachtet wurde [115]. Offensichtlich sind auch beim ZSM-5 die Cu^{2+}-Kationen nicht in einer exponierten Lage in den großen Hohlräumen, so daß sie mit Xe nicht in direkte Wechselwirkung treten können.
Weiterhin fällt bei den hier betrachteten Proben auf, daß die Xe-Adsorptionsisothermen einander sehr ähnlich sind. Offensichtlich unterscheiden sich die verschiedenen vorhandenen Adsorptionszentren in den Kanälen hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit dem Edelgas Xe kaum voneinander. Die unterschiedlichen Umgebungen von Xe dagegen können mit Hilfe der ^{129}Xe-NMR-Messungen detektiert werden.

Um die erhaltenen Ergebnisse quantitativ verstehen zu können, wird ein Adsorptionsmodell eingeführt, das auf der lokalisierten Adsorption an verschiedenen Adsorptionszentren beruht. Dieses Modell, das bereits in ähnlicher Form auf eine Reihe von übergangsmetallausgetauschten Zeolithen von Typ Y erfolgreich angewendet werden konnte [23, 25, 26, 116], beruht auf folgenden Annahmen:

- Sowohl die Xe-Atome als auch die CO-Moleküle zeigen eine lokalisierte Adsorption an Adsorptionsplätzen in den Kanälen. Die für Xe und CO zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze sind die gleichen.
- Die Eigenschaften eines Adsorptionsplatzes werden von den Eigenschaften der benachbarten Adsorptionsplätze nicht beeinflußt.
- Der Austausch der Xe-Atome zwischen den einzelnen Adsorptionsplätzen ist schnell auf der NMR-Zeitskala.

Stehen jeweils n_i Zentren von Adsorptionsplatz i zur Verfügung, so kann man die Adsorptionsisothermen zur Berechnung der Gesamtadsorption N wie folgt formulieren:

$$N = \sum_{i=1}^{n} n_i \Theta_i \ , \qquad \text{(Gl. 4.1)}$$

$\Theta_i = \Theta_i(p,T)$ ist der Anteil der belegten Adsorptionsplätze vom Typ *i*, *n* ist die Anzahl der verschiedenen Adsorptionszentren, wobei diese Anzahl zunächst noch nicht bestimmt ist. Da die Adsorptionsisothermen einen Langmuir-ähnlichen Verlauf zeigen, liegt es nahe, den Belegungsanteil Θ_i folgendermaßen zu formulieren:

$$\Theta_i = \frac{k_\mathrm{i}(\mathrm{G}) \cdot p}{1 + k_\mathrm{i}(\mathrm{G}) \cdot p}, \qquad \text{(Gl. 4.2)}$$

$k_\mathrm{i} = k_\mathrm{i}(\mathrm{G})$ ist eine für den Adsorptionsplatz *i* charakteristische Adsorptionskonstante, wobei G für Xe oder CO steht. k_i ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung von G mit dem Adsorptionsplatz *i*.
Die Adsorptionsisothermen lassen sich dann in folgender Form formulieren:

$$N = \sum_{i=1}^{n} \frac{n_\mathrm{i} \cdot k_\mathrm{i}(\mathrm{G}) \cdot p}{1 + k_\mathrm{i}(\mathrm{G}) \cdot p}. \qquad \text{(Gl. 4.3)}$$

Geht man von einem schnellen Austausch der Xe-Atome auf der NMR-Zeitskala aus, so läßt sich die beobachtete chemische Verschiebung δ als eine Mittelung verstehen, die aus einer gewichteten Summierung einzelner, für einen Adsorptionsplatz *i* charakteristischer lokaler chemischer Verschiebungen δ_i herrührt (Gleichung 4.4). Die Gewichtungsfaktoren entsprechen dabei dem Anteil der besetzten Adsorptionsplätze vom Typ *i* im Bezug auf die vorhandene Gesamtadsorption *N*:

$$\delta = \sum_{i=1}^{n} \frac{N_\mathrm{i}}{N} \delta_\mathrm{i} + f(N). \qquad \text{(Gl. 4.4)}$$

Zusätzlich kommt ein Term $f(N)$ hinzu, der die Xe-Xe-Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Belegung *N* bzw. in Abhängigkeit des Druckes *p* beschreibt (da *N* eine Funktion von *p* ist). In der Literatur wird diese Wechselwirkung durch ein Polynom beschrieben [117 - 119]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Polynom zweiten Grades ohne konstantes Glied gewählt ($f(N) = F_1 \cdot N + F_2 \cdot N^2$). Bei Zeolithen vom Typ Faujasit lassen sich auch Anpassungen mit einem Polynom vom Grad 1 ohne konstantes Glied erfolgreich durchführen, beim ZSM-5 kommt man mit einem solchen Ansatz nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da die Wechselwirkung aufgrund der engeren Hohlräume stärker ist.

Setzt man $N_\mathrm{i} = \dfrac{n_\mathrm{i} \cdot k_\mathrm{i}(\mathrm{Xe}) \cdot p}{1 + k_\mathrm{i}(\mathrm{Xe}) \cdot p}$ sowie $f(N) = F_1 \cdot N + F_2 \cdot N^2$ in Gleichung 4.4 ein, erhält man:

$$\delta = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{n_\mathrm{i} \cdot k_\mathrm{i}(\mathrm{Xe}) \cdot \delta_\mathrm{i} \cdot p}{1 + k_\mathrm{i}(\mathrm{Xe}) \cdot p} + F_1 \cdot N + F_2 \cdot N^2 . \qquad \text{(Gl. 4.5)}$$

Um eine Computer-unterstützte Optimierung zur Bestimmung der Parameter sinnvoll durchführen zu können, ist es nötig, die Adsorptionsisothermen und die chemischen Verschiebungen gleichzeitig anzupassen, vor allen Dingen, da die Xe-Adsorptionsisothermen aufgrund ihrer Ähnlichkeit untereinander nicht sehr aussagekräftig sind. Ferner sind eine Reihe von Restriktionen einzuführen, um die Anzahl der optimierbaren Parameter zu minimieren.

Grundsätzlich werden die folgenden Adsorptionszentren für Xe und CO in den Kanälen angenommen: Platz 1: Na^+-Kationen, Platz 2: Cu^+-Kationen, Platz 3: reines Zeolithgerüst. Da bei Austauschgraden bis etwa 70 % die Kationen im wesentlichen isoliert vorliegen [59], brauchen Spezies wie z. B. größere Kupfer- oder Kupferoxid-Agglomerate hier nicht diskutiert zu werden. Im Gegensatz zu einigen anderen Zeolithen wie beispielsweise dem Faujasit oder dem Mordenit sind beim ZSM-5 keine Kationenpositionen bekannt, es wird lediglich angenommen, daß es z. B. für Kupfer solche Positionen in den Kanälen in der Nähe der Schnittstellen gibt [82], wenngleich es auch in diesem Punkt keine einheitliche Meinung in der Literatur gibt [120]. Cu^+ liegt als isoliertes Kation vor, an das ein CO-Molekül adsorbieren kann [121]. Aus der Literatur ist bekannt, daß CO eine starke Wechselwirkung mit Cu^+ zeigt, aber in geringem Maße auch an Cu^{2+} und an Cu^0 adsorbieren kann [122 - 124]. Cu^{2+} wurde nicht als Adsorptionszentrum eingeführt, weil wie bereits erwähnt, davon ausgegangen werden kann, daß sich kein Cu^{2+} unmittelbar in den Kanälen befindet, wie es auch bereits in der Literatur diskutiert worden ist [120, 125]. Cu^+-Kationen dagegen können sich innerhalb der Kanäle befinden [126]. Die maximale Gesamtanzahl an Natrium- und Kupfer-Zentren ist jeweils durch den Austauschgrad der Probe bestimmt.

Als Restriktion wird verlangt, daß in den mit O_2 behandelten Proben keine Cu^+-Zentren auftreten können, da durch die Behandlung mit O_2 nur Cu^{2+}-Kationen vorhanden sein können, die sich nicht innerhalb der Kanäle befinden. Analoges gilt für die mit CO reduzierten Proben; für sie ist bekannt, daß kein Cu^{2+} mehr vorliegt. Die Frage, in welchen Proben noch Cu^{2+}-Zentren vorkommen können, spielt bei den chemischen Verschiebungen eine wichtige Rolle. Diese paramagnetischen Kationen fungieren hier zwar nicht als Adsorptionszentren, haben aber dennoch einen Einfluß auf die chemische Verschiebung. In diesem Zusammenhang wird angenommen, daß die lokale chemische Verschiebung δ_3 in den Proben, in denen Cu^{2+} vorliegt, unterschiedliche Werte annehmen kann. Wenn sich ein Xe-Atom entlang der Wände durch die Kanäle bewegt, so ergibt sich eine bestimmte lokale chemische Verschiebung, wenn es sich in der Nähe paramagnetischer Zentren befindet. Sind diese Zentren nicht in der Nähe, ergibt sich eine andere chemische Verschiebung. Aufgrund der schnellen Bewegung der Xe-Atome registriert man allerdings nicht diese unterschiedlichen Werte direkt, sondern einen Mittelwert.

Da der Einfluß dieser Zentren auf die Adsorption vernachlässigbar klein sein dürfte, wird im folgenden angenommen, daß die Adsorptionskonstanten k_3(Xe) und k_3(CO) wie auch die anderen Adsorptionskonstanten unabhängig von der Probe und somit konstant sind; die lokale chemische Verschiebung δ_3 jedoch wird für die Proben, die Cu^{2+} enthalten können, unterschiedliche Werte annehmen können.

Die durch eine Optimierung erhaltenen Adsorptionsplatz-spezifischen Parameter k_i und δ_i sowie die Adsorptionsplatz-Konzentrationen n_i ($i = 1, 2, 3$) können den Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 entnommen werden. Die in Tabelle 4.4 unterstrichenen Werte sind keine Optimierungen, sondern wurden als Restriktionen vorgegeben. Die beiden Konstanten F_1 und F_2, die für alle hier betrachteten Proben den gleichen Wert haben sollen, haben folgende Werte: $F_1 = 1{,}82$ ppm $\cdot$ EZ und $F_2 = 0{,}23$ ppm $\cdot$ EZ^2. Die hier durch die Konstanten F_1 und F_2 beschriebene Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von den Xe-Xe-Wechselwirkungen ist in der Literatur ebenfalls mit einem Polynom vom Grad 2 durchgeführt worden, wobei die Faktoren, die F_1 und F_2 entsprechen, den hier gefundenen Werten sehr ähnlich sind [27].

	Na^+ ($i = 1$)	Cu^+ ($i = 2$)	Gerüst ($i = 3$)
k_i(Xe)/hPa^{-1}	0,039	0,016	0,0055
k_i(CO)/hPa^{-1}	0,0080	0,41	0,00032
δ_i/ppm	110	109	(siehe Tab. 4.3)

Tab. 4.2: Adsorptionsplatz-spezifische Parameter k_i und δ_i

Probe	NaZd	Cu(24)Zo	Cu(41)Zo	Cu(61)Zd	Cu(61)Zho
δ_3 / ppm	102	88	76	72	90

Tab. 4.3: lokale chemische Verschiebung δ_3

	n_1 (Na^+)/EZ^{-1}	n_2 (Cu^+)/EZ^{-1}	n_3 (Gerüst)/EZ^{-1}
NaZd	4,9	<u>0</u>	9,6
Cu(24)Zd	4,3	0,48	9,5
Cu(24)Zr	4,6	0,48	8,9
Cu(24)Zo	4,4	<u>0</u>	10,4
Cu(41)Zd	3,5	0,76	10,9
Cu(41)Zr	2,5	1,2	10,5
Cu(41)Zo	2,8	<u>0</u>	12,9
Cu(61)Zd	0,8	0,5	15,5
Cu(61)Zr	1,8	1,5	10,9
Cu(61)Zo	1,9	<u>0</u>	12,3
Cu(61)Zh	1,9	<u>0</u>	12,5
Cu(61)Zho	1,7	<u>0</u>	11,9

Tab. 4.4: Adsorptionsplatz-Konzentrationen n_i in den Zeolithen Cu(24)Z, Cu(41)Z, Cu(61)Z und NaZ

Betrachtet man die Adsorptionskonstanten und die lokalen chemischen Verschiebungen, so fallen einige Aspekte deutlich auf: Die starke Hochfeldverschiebung der NMR-

Signale bei den oxidierten und auch bei den nur dehydratisierten Proben ist auf die Cu^{2+}-Kationen zurückzuführen, die sich hinter den Kanalwänden befinden.
Die Adsorptionskonstanten k_3 für Xe und CO sind wesentlich kleiner als die anderen Adsorptionskonstanten k_1 und k_2. Daß die Wechselwirkung mit einem mehr oder weniger exponierten Kation größer ist als mit dem reinen Gerüst, erscheint verständlich. Bei CO fällt der große Wert für k_2, also die starke Wechselwirkung mit Cu^+, auf. Diese auffallende Stärke der Wechselwirkung zwischen Cu^+ und CO ist auch in der Literatur bereits beschrieben worden [30, 127].
Die lokalen chemischen Verschiebungen für Na^+ und Cu^+ sind annähernd gleich. Besondere Aufmerksamkeit verdient die lokale chemische Verschiebung δ_3. In allen Proben, die keine Cu^{2+}-Kationen enthalten, beträgt sie 102 ppm. In den anderen Proben liegt sie je nach Anzahl an Cu^{2+} mehr oder weniger deutlich darunter. Für die Probe Cu(24)Zo beträgt der Wert 88 ppm; für Cu(41)Zro liegt er bereits bei 76 ppm, da hier die Anzahl an Cu^{2+} in der Nähe der Kanäle größer ist. Noch größer ist sie in der Probe Cu(61)Z, wo man einen Wert von 72 ppm erhält. Für die oxidierte Probe Cu(61)Zo kann kein Wert angegeben werden, da keine Signale detektiert werden konnten. Wird aber vor einer erneuten Oxidation noch eine Reduktion mit H_2 zwischengeschaltet, so findet man eine lokale chemische Verschiebung von 90 ppm. Da durch die Reduktion ein Teil des Kupfers an der äußeren Oberfläche sitzt, ist die Anzahl an Cu^{2+} nach der zweiten Oxidation mit O_2, in der Cu^0 zu Cu^{2+} oxidiert werden kann [113], so gering, daß man ein Signal beobachten kann.
Nach Dehydratisieren und nach Reduktion mit CO findet man Cu^+-Zentren. Insbesondere nach Reduktion mit CO ist der Anteil an Cu^+ relativ hoch, wobei er mit steigendem Austauschgrad immer größer wird. Aus der Literatur ist bekannt, daß sich keine zwei Cu^+-Kationen in unmittelbarer Nähe zueinander befinden [128]. Je nach Weiterbehandlung der Proben findet man, daß nicht immer alle Na^+-Kationen in den Kanälen sind. Daß es verschiedene Positionen für Na^+ gibt, ist aus der Literatur bekannt [101], wenngleich über deren genaue Lagen noch keine eindeutigen Aussagen vorliegen.

Von besonderem Interesse ist nun die Frage, ob die erhaltenen Adsorptionsplatz-Parameter auch auf einen Zeolith mit einem deutlich höheren Austauschgrad übertragen werden können. Um dieser Frage nachzugehen, wurde der Zeolith Cu(119)Z ebenfalls mit Hilfe der Xe- und CO-Adsorptionsisothermen und der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie untersucht. Es handelt sich hierbei um einen überausgetauschten Zeolith; der hohe Austauschgrad kann beispielsweise dadurch zustande gekommen sein, daß ein Teil der Cu^{2+}-Kationen als $Cu(OH)^+$ eingetauscht worden ist. Bei Austauschgraden, die nicht allzu sehr über 100 % liegen, ist nicht klar, ob außer isolierten Kationen bereits größere Cluster vorliegen [14, 94, 129, 130]. Für katalytische Zwecke werden zwar im allgemeinen besonders hoch ausgetauschte Zeolithe genommen; allerdings hat man festgestellt, daß auch Zeolithe, bei denen ein größerer Teil des Kupfers auf der äußeren Oberfläche ist, katalytisch aktiv sind [32], so daß die Anwesenheit größerer kupferhaltiger Cluster in den Kanälen möglicherweise nicht unbedingt nötig ist. In diesem Sinne wurde versucht, die Modellanpassung mit den bereits eingeführten Adsorptionszentren für die Zeolithe Cu(24)Z, Cu(41)Z und Cu(61)Z auf den überausgetauschten Zeolith Cu(119)Z zu übertragen. Da bei der mit H_2 reduzierten Probe eine deutliche Tieffeldverschiebung beobachtet werden konnte, wird ein zusätzlicher Adsorptionsplatz n_4 eingeführt, der Cu^0 als Adsorptionszentrum annimmt [131]. CO kann auch in Wechselwirkung mit Cu^0 treten [122, 123, 132]. Eine wichtige Voraussetzung ist, daß die für die Adsorptionsplätze bereits erhaltenen k_i- und δ_i-Werte (außer δ_3) übernommen und nicht mehr erneut als Variablen zur Verfügung gestellt werden. Für den neuen Adsorptionsplatz (i = 4) erhält man als Ergebnis der Anpassung: k_4(Xe) = 0,029 hPa^{-1}, k_4(CO) = 0,22 hPa^{-1}, δ_4 = 209 ppm.

Die Adsorptionsisothermen von Xe und CO sowie die chemischen Verschiebungen können den Abbildungen 4.24, 4.25 und 4.26 entnommen werden.

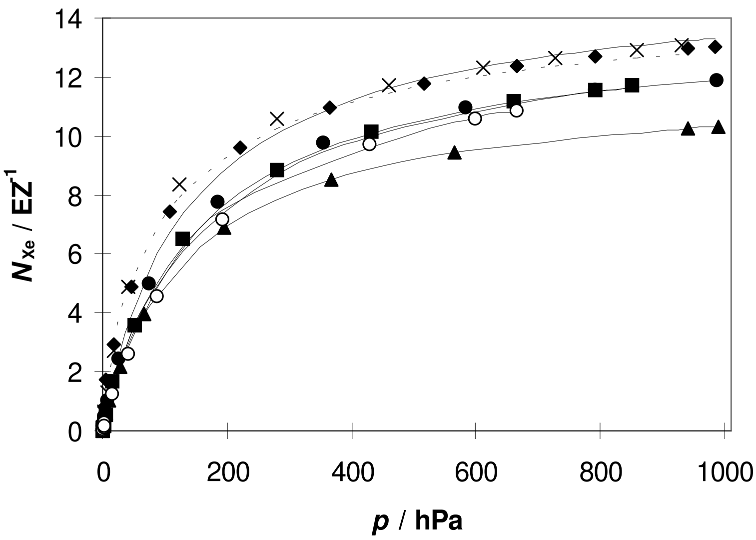


Abb. 4.24: Adsorptionsisothermen von Xe (25 °C) in Cu(119)Zd (◆), Cu(119)Zr (▲), Cu(119)Zo (●), Cu(119)Zh (■), Cu(119)Zho (O) und NaZd (✕)

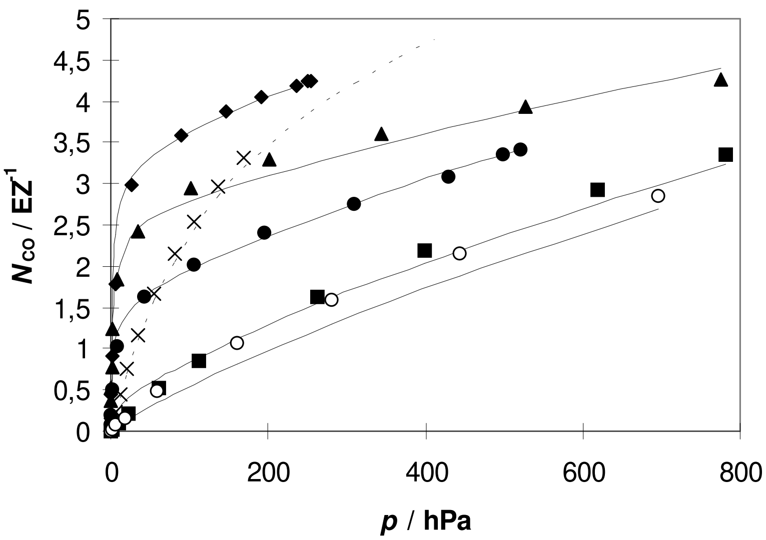


Abb. 4.25: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in Cu(119)Zd (◆), Cu(119)Zr (▲), Cu(119)Zo (●), Cu(119)Zh (■), Cu(119)Zho (O) und NaZd (✕)

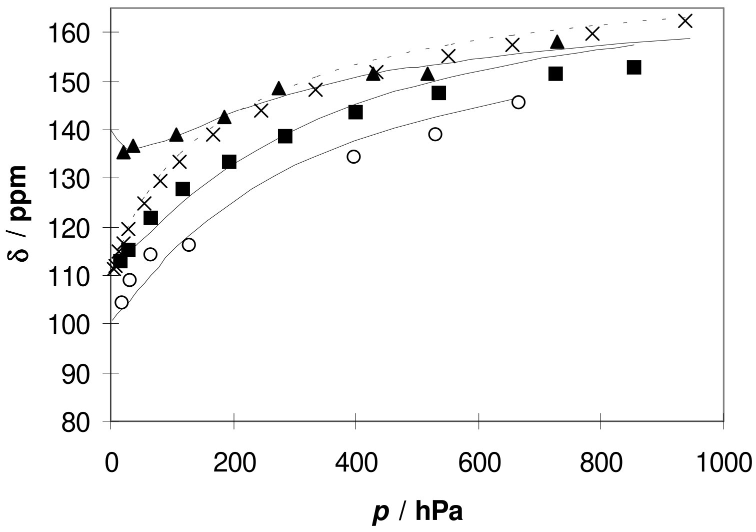


Abb. 4.26: chemische Verschiebungen von ^{129}Xe (25 °C) in Cu(119)Zr (▲), Cu(119)Zh (■), Cu(119)Zho (O) und NaZd (✕)

Die Adsorptionsplatz-Konzentrationen n_i können Tabelle 4.5 entnommen werden.

	n_1 (Na^+)/EZ^{-1}	n_2 (Cu^+)/EZ^{-1}	n_3 (Ger.)/EZ^{-1}	n_4 (Cu^0)/EZ^{-1}
Cu(119)Zd	0,3	3,2	11,9	0
Cu(119)Zr	0	1,3	9,3	1,3
Cu(119)Zo	0,3	1,5	12,1	0
Cu(119)Zh	0,3	0	13,4	0,32
Cu(119)Zho	0,3	0	13,5	0

Tab. 4.5: Adsorptionsplatz-Konzentrationen n_i in den Zeolithen Cu(119)Zd, Cu(119)Zr, Cu(119)Zo, Cu(119)Zh und Cu(119)Zho

Bemerkenswert ist, daß eine gute Anpassung mit den bereits vorgegebenen Parametern möglich ist. Bereits nach Behandlung mit CO findet man hier Cu^0; daß CO nicht nur zu Cu^+, sondern auch zu Cu^0 führen kann, konnte an CuZSM-5-Zeolithen bereits beobachtet werden [82]. Keine Informationen dagegen lagen darüber vor, ob dieses Kupfer sich ausschließlich auf der äußeren Oberfläche befindet oder ob zumindest ein Teil in den Kanälen verbleibt. Die hier durchgeführten Berechnungen kommen zu dem Ergebnis, daß ein kleiner Teil des zu Cu^0 reduzierten Kupfers in den Kanälen ist. Nach einer längeren Reduktion mit H_2 nimmt dieser Anteil allerdings noch weiter ab (auf etwa 0,32 EZ^{-1}); offensichtlich befindet sich nach Reduktion mit H_2 elementares Kupfer vorwiegend auf der äußeren Oberfläche des Zeolithen, wie bereits bei den Photoelektronen-spektroskopischen Untersuchungen festgestellt werden konnte. Nach der Oxidation mit O_2 verschwinden die Cu^0-Zentren aus den Kanälen, allerdings bleibt ein Teil an Cu^+-Zentren, der unter den hier gegebenen Bedingungen nicht weiter zu Cu^{2+} oxidiert werden kann. Die Tatsache, daß offensichtlich nur ein Teil der Kupfer-Kationen in höher ausgetauschten Zeolithen einer einfachen Redoxchemie zugänglich ist, ist für CuZSM-5-Zeolithe bereits vermutet worden [98, 125] (siehe auch Kapitel 4.1.5).

4.2.1.2 Isostere Adsorptionsenthalpien

Als zusätzliche Informationsquelle für die Wechselwirkung der Adsorbate mit den Adsorptionszentren können isostere Adsorptionsenthalpien herangezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu CO-Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Grundlage der weiteren Betrachtungen ist die Annahme, daß sich die Adsorptionskonstanten k_i wie folgt als Funktion der Temperatur ausdrücken lassen:

$$k_\mathrm{i}(T) = k_\mathrm{i,0} \cdot \exp(\frac{q_\mathrm{i}}{R \cdot T}). \qquad \text{(Gl. 4.6)}$$

Hierbei sind q_i die isostere Adsorptionsenthalpie am Adsorptionsplatz i und $k_\mathrm{i,0}$ eine weitere Konstante.

Man kann nun versuchen, die durchgeführten Anpassungen für die bei Raumtemperatur aufgenommenen Isothermen auch auf die CO-Adsorptionsisothermen zu übertragen, die bei anderen Temperaturen gemessen wurden. Dabei werden die Adsorptionsplatz-Konzentration n_i festgehalten. Variiert werden die temperaturabhängigen Adsorptions-konstanten k_i(CO).

Es wurden CO-Adsorptionsisothermen gemessen für einige ausgewählte Zeolithe: NaZd, Cu(41)Zd, Cu(41)Zo, Cu(61)Zd, Cu(61)Zr und Cu(61)Zo. Gemessen wurde jeweils bei drei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 25 °C und -25 °C (mit Ausnahme von Cu(61)Zo, diese Probe wurde nur bei zwei verschiedenen Temperaturen vermessen).

Bei den durchgeführten Optimierungen wurde vorausgesetzt, daß die k_i-Werte verschiedener Proben, die bei der gleichen Temperatur untersucht wurden, gleich groß sind.

Exemplarisch sind in den Abbildungen 4.27 und 4.28 die CO-Adsorptionsisothermen für die Proben Cu(41)Zd und Cu(61)Zr abgebildet. Die durchgezogenen Linien entsprechen dabei wieder der Modellanpassung.

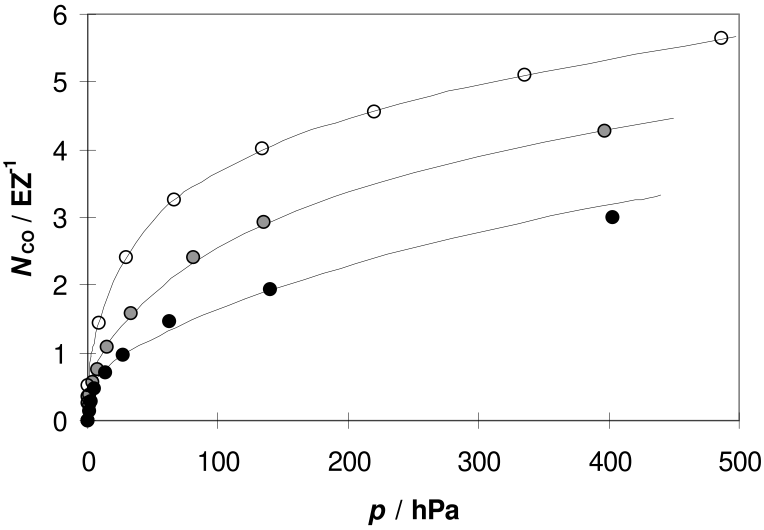


Abb. 4.27: Adsorptionsisothermen von CO in Cu(41)Zd bei 18,8 °C (●), 0,2 °C (◉) und -16,8 °C (O)

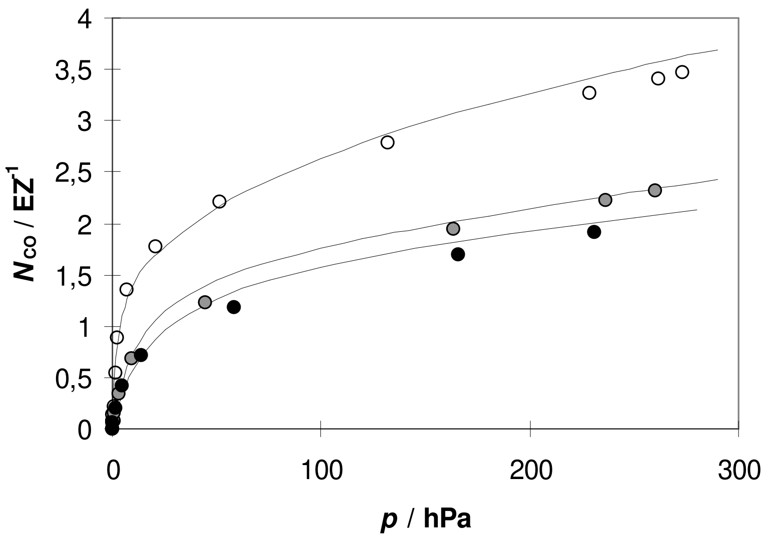


Abb. 4.28: Adsorptionsisothermen von CO in Cu(61)Zr bei 50,0 °C (●), 39,2 °C (◉) und 24,4 °C (○)

Um zu überprüfen, ob die erhaltenen k_i-Werte durch Gleichung 4.6 beschrieben werden können, empfiehlt es sich, sie in einem van't-Hoff-Diagramm einzutragen (Auftragung $\ln(k_i \cdot \text{hPa})$ gegen T^{-1}). In den Abbildungen 4.29a und 4.29b sind die k_i-Werte für die beiden Zeolithe Cu(41)Zd und Cu(61)Zr, deren Adsorptionsisothermen in den Abbildungen 4.27 und 4.28 dargestellt sind, in van't-Hoff-Diagrammen eingetragen. Die durchgezogenen Geraden sind affin-lineare Anpassungen. Diese wurden aus einer optimierten Anpassung erhalten, in der nicht nur die hier gezeigten Zeolithe Cu(41)Zd und Cu(61)Zr eingingen, sondern sämtliche ZSM-5-Zeolithe, für die CO-Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen worden waren.

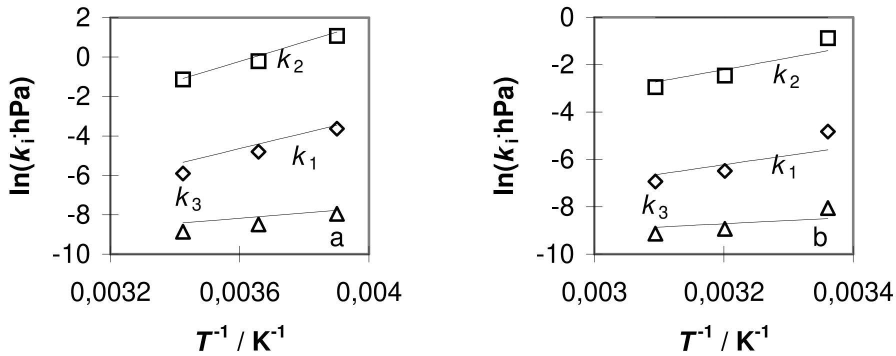


Abb. 4.29a und **4.29b**: van't-Hoff-Diagramme für Cu(41)Zd (a) und Cu(61)Zr (b)

Aus den Steigungen der Geraden können gemäß Gleichung 2.8 die isosteren Adsorptionsenthalpien q_i bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

q_1 / kJ mol^{-1}	q_2 / kJ mol^{-1}	q_3 / kJ mol^{-1}
33	41	11

Tab. 4.6: isostere Adsorptionsenthalpien im ZSM-5

Mit Hilfe dieser q_i-Werte ist es nun möglich, die Druck- bzw. Belegungsabhängigkeit der isosteren Adsorptionsenthalpie q_{st} bei der Adsorption von CO im ZSM-5 allgemein zu berechnen. Grundlage hierfür ist die Definitionsgleichung für q_{st} (Gleichung 2.7). Mit $N = N(p,T)$ und $dN = 0$ ergibt sich folgendes:

$$\mathrm{d}N = \left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_N = -\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_T}. \qquad \text{(Gl. 4.7)}$$

In die Definitionsgleichung für q_{st} (Gleichung 2.7) eingesetzt erhält man:

$$q = R \cdot T^2 \cdot \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_N = -\frac{R \cdot T^2}{p} \cdot \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_T}. \qquad \text{(Gl. 4.8)}$$

Zur Berechnung dieses Terms sind die partiellen Ableitungen von N nach T und p zu bestimmen. Geht man von der Gültigkeit des in dieser Arbeit diskutierten Adsorptionsmodell (Kapitel 4.2.1.1) aus, so kann man mit Hilfe des Ansatzes

$$N = \sum \frac{n_i \cdot k_i \cdot p}{1 + k_i \cdot p} = \sum \frac{n_i \cdot k_{i,0} \cdot \exp\left(\frac{q_i}{R \cdot T}\right) \cdot p}{1 + k_{i,0} \cdot \exp\left(\frac{q_i}{R \cdot T}\right) \cdot p} \qquad \text{(Gl. 4.9)}$$

die partiellen Ableitungen berechnen. Man kommt zu folgendem Ergebnis:

$$q_{st} = \frac{\sum \frac{n_i \cdot k_i \cdot q_i}{(1 + k_i \cdot p)^2}}{\sum \frac{n_i \cdot k_i}{(1 + k_i \cdot p)^2}}. \tag{Gl. 4.10}$$

Man kann nun den Kurvenverlauf von q_{st} in Abhängigkeit des Druckes angeben. In den Abbildungen 4.30 und 4.31 sind die Kurvenverläufe der Proben Cu(41)Zd, Cu(41)Zr, Cu(41)Zo und NaZd bzw. Cu(61)Zd, Cu(61)Zr, Cu(61)Zo und NaZd eingetragen. Während man für den Ausgangszeolith NaZd einen annähernd affin-linearen Verlauf erhält, beobachtet man bei den Proben, die Cu^+ enthalten, daß die Kurven bei kleinen Drücken stark fallen. Hier macht sich die Wechselwirkung mit den Cu^+-Zentren bemerkbar.

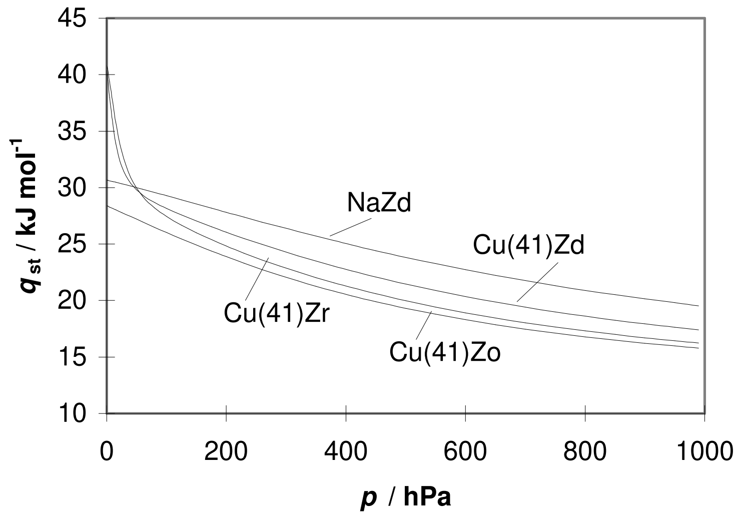


Abb. 4.30: Abhängigkeit der berechneten isosteren Adsorptionsenthalpien q_{st} von CO vom Gleichgewichtsdruck p in den Zeolithen Cu(41)Zd, Cu(41)Zr, Cu(41)Zo und NaZd

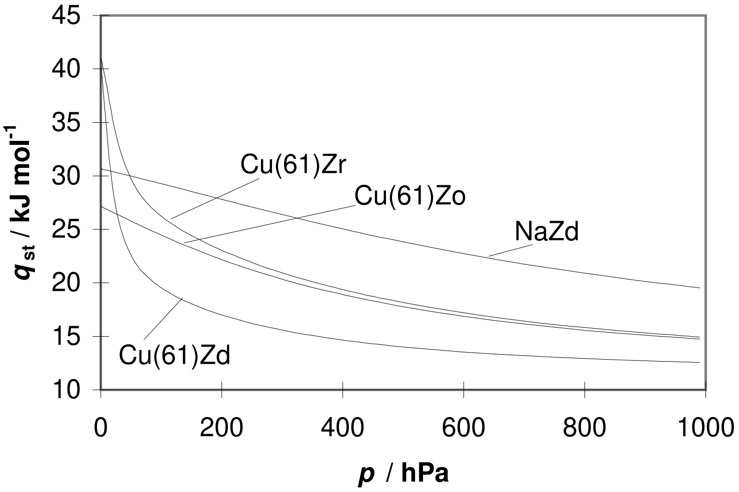


Abb. 4.31: Abhängigkeit der berechneten isosteren Adsorptionsenthalpien q_{st} von CO vom Gleichgewichtsdruck p in den Zeolithen Cu(61)Zd, Cu(61)Zr, Cu(61)Zo und NaZd

Eine größere Aussagekraft kann man bekommen, indem man q_{st} nicht in Abhängigkeit vom Druck p, sondern in Abhängigkeit der Belegung N angibt, was aufgrund des bekannten Zusammenhanges von p und N im Adsorptionsmodell leicht möglich ist. Die q_{st}-Werte als Funktion der Belegung für die gleichen Proben können den Abbildungen 4.32 und 4.33 entnommen werden.

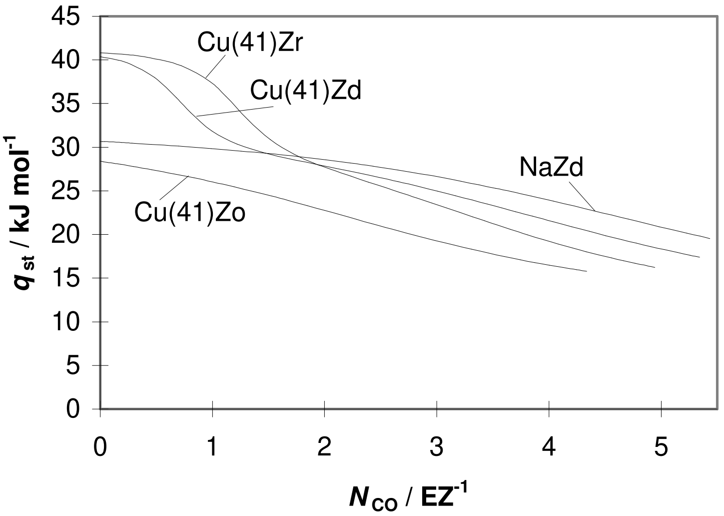


Abb. 4.32: Abhängigkeit der berechneten isosteren Adsorptionsenthalpien q_{st} von CO von der Belegung N in den Zeolithen Cu(41)Zd, Cu(41)Zr, Cu(41)Zo und NaZd

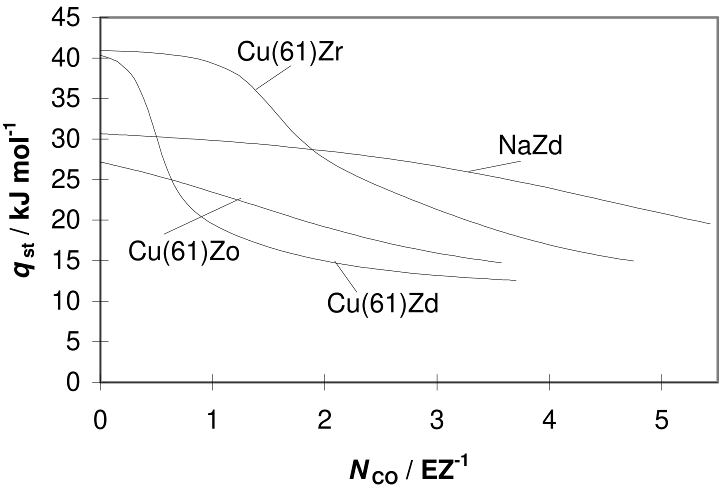


Abb. 4.33: Abhängigkeit der berechneten isosteren Adsorptionsenthalpien q_{st} von CO von der Belegung N in den Zeolithen Cu(61)Zd, Cu(61)Zr, Cu(61)Zo und NaZd

Die Anwesenheit von Cu^{+}-Zentren kann man an den hohen q_{st}-Werten (etwa 40 kJ mol^{-1}) bei kleinen Belegungen erkennen. Während die isostere Adsorptionsenthalpie für Cu(61)Zd schon bei sehr kleinen Belegungen (etwa ab 0,5 CO-Molekülen pro Elementarzelle) schnell abfällt, so ist sie für Cu(61)Zr, wo mehr Cu^{+}-Zentren vorhanden sind, bis zu einem Wert von etwa einem CO-Molekül pro Elementarzelle annähernd konstant.

4.2.1.3 Position der Kupfer-Zentren

Bei der Modellanpassung wurde, wie bereits gesagt, davon ausgegangen, daß sich keine Cu^{2+}-Kationen in den Kanälen befinden, wie auch bereits in der Literatur vermutet wurde [120, 133]. Um diese Aussage zu unterstützen, können die folgenden Adsorptions- und NMR-Messungen herangezogen werden. Es soll versucht werden, die Cu^{2+}-Kationen aus den Wänden herauszulösen, wobei NH_3 verwendet wird.
Um einerseits festzustellen, wieviel NH_3 adsorbieren kann und um andererseits vor allem den bei Raumtemperatur irreversibel adsorbierten Anteil an NH_3 zu bestimmen, wurden von der Probe Cu(41)Zo zwei aufeinander folgende NH_3-Adsorptionsisothermen aufgenommen. Nach Aufnahme der ersten Adsorptionsisotherme wurde im Vakuum bei Raumtemperatur NH_3 desorbiert und anschließend eine zweite

Adsorptionsisotherme aufgenommen (Probenbezeichnungen siehe Kapitel 3.2.3). In Abbildung 4.34 sind die Adsorptionsisothermen der Proben Cu(41)Zo und Cu(41)ZoNH$_3$ eingetragen.

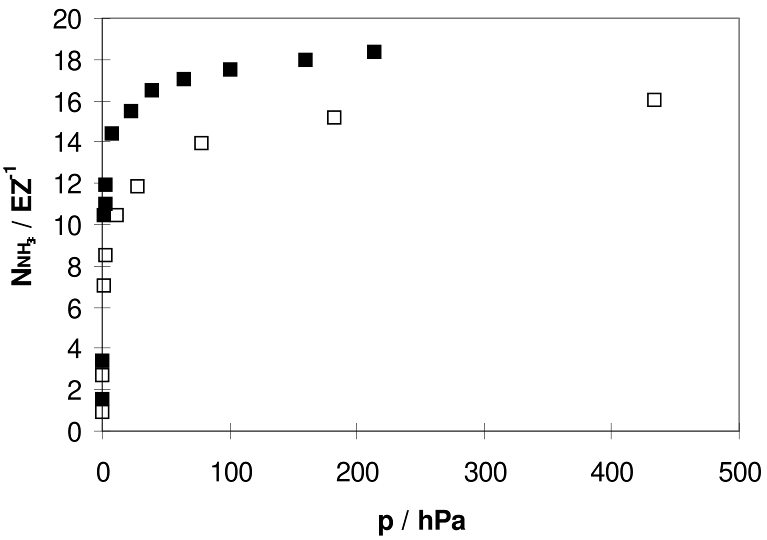


Abb. 4.34: Adsorptionsisothermen von NH$_3$ in Cu(41)Zo (■) und Cu(41)ZoNH$_3$ (□)

Man erkennt, daß beide Isothermen nach einem sehr steilen Anstieg bereits bei einem Druck von etwa 100 hPa fast ihre Sättigung erreicht haben. Die Sättigungskapazität von Cu(41)Zo liegt etwa bei 19 NH$_3$ EZ^{-1}, während die Probe Cu(41)ZoNH$_3$ etwa 16 NH$_3$ EZ^{-1} aufnehmen kann. Die hier wichtigste Information ist die Differenz von etwa 3 NH$_3$ EZ^{-1}. Dies bedeutet, daß nach Evakuieren bei Raumtemperatur nicht alle NH$_3$-Moleküle desorbiert sind, sondern wahrscheinlich in Form von kationischen Komplexen im Zeolith vorliegen. Da es starke Wechselwirkungen zwischen NH$_3$ und Cu^{2+} gibt, ist es wahrscheinlich, daß sich nach Evakuieren noch Cu(NH$_3$)$_x^{2+}$-Komplexe in den Kanälen befinden. Das Vorhandensein derartiger Komplexe muß sich dann auch in den Adsorptionsisothermen von Xe und CO widerspiegeln. Nachdem nur noch der irreversibel adsorbierte Anteil an NH$_3$ auf der Probe war, wurden Xe- und CO-Adsorptionsisothermen gemessen. Ferner wurde versucht, chemische Verschiebungen von ^{129}Xe aufzunehmen, es konnten allerdings im Gegensatz zur Probe Cu(41)Zo keine Signale detektiert werden. In der Literatur ist bei NMR-Untersuchungen an mit NH$_3$ belegten CuZSM-5-Proben eine Tieffeldverschiebung von ^{129}Xe gefunden worden, was darauf hindeutet, daß sich die Kationen nun innerhalb der Kanäle befinden [133]. Nach Ausheizen der Probe bei 400 °C wurden ebenfalls Xe- und CO-Adsorptionsisothermen aufgenommen. Auch bei dieser Probe konnten keine ^{129}Xe-NMR-Signale erhalten werden. Die Adsorptionsisothermen von Xe und CO der Proben Cu(41)ZoNH_3 und Cu(41)ZoNH_3d können den Abbildungen 4.35 und 4.36 entnommen werden. Als Vergleich sind auch die entsprechenden Adsorptionsisothermen der Probe Cu(41)Zo, also vor der Behandlung mit NH_3, eingetragen.

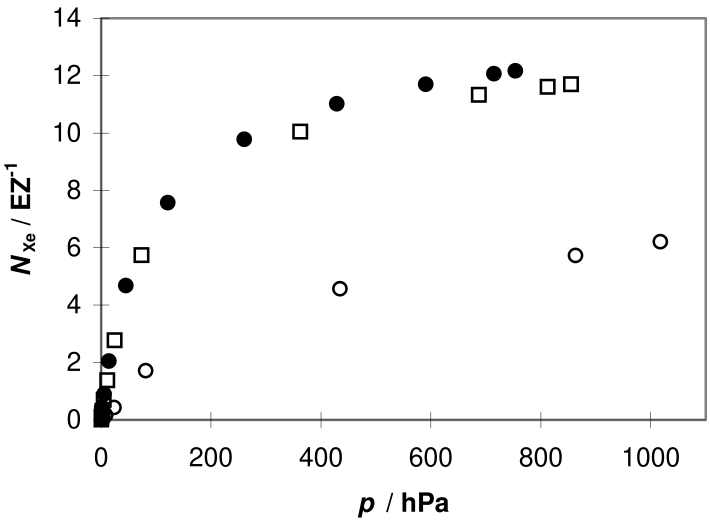


Abb. 4.35: Adsorptionsisothermen von Xe (25 °C) in Cu(41)ZoNH_3 (O), Cu(41)ZoNH_3d (□) und Cu(41)Zo (●)

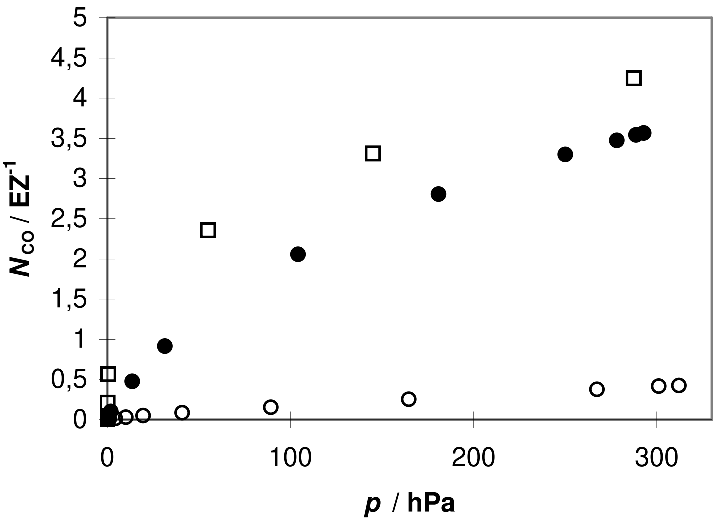


Abb. 4.36: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in Cu(41)ZoNH$_3$ (O), Cu(41)ZoNH$_3$d (□) und Cu(41)Zo (●)

Bei den Xe-Adsorptionsisothermen zeigt sich ein deutlicher Rückgang in der Adsorption der Probe Cu(41)ZoNH$_3$. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Zum einen ist zumindest ein Teil der starken Adsorptionszentren (Kationen) komplexiert, zum anderen sind wahrscheinlich einige Kanäle für Xe und CO nicht mehr erreichbar, da diese Kanäle durch die Komplexe blockiert sind. Daß diese zweite Erklärung auf jeden Fall zutrifft, kann mit Hilfe der ermittelten BET-Oberflächen gezeigt werden: Während bei den ZSM-5-Proben, die nicht mit NH$_3$ behandelt wurden, ein Wert von etwa 300 m^2 g^{-1} gefunden wird, liegt er für die Probe Cu(41)ZoNH$_3$ bei etwa 218 m^2 g^{-1}. Von besonderem Interesse ist nun die Tatsache, daß keine NMR-Signale gefunden wurden. Offensichtlich macht sich hier der paramagnetische Einfluß stark bemerkbar: Xe kann mit Cu^{2+} in Wechselwirkung treten, so daß man aufgrund der großen Linienbreiten kein Signal mehr beobachten kann. Diese Aussage deutet bereits an, daß in der Probe Cu(41)Zo, wo man durchaus noch Signale findet, im Gegensatz zur Probe Cu(41)ZoNH$_3$ wahrscheinlich kein direkter Kontakt zwischen Xe und Cu^{2+} besteht.
Nach Ausheizen bei 400 °C ist die Xe-Adsorption etwa wieder so stark wie für die Probe Cu(41)Zo. Ob sich in der Anzahl und Verteilung der Kationen etwas geändert hat, kann mit Hilfe der Xe-Adsorptionsisothermen nicht genau entschieden werden. Betrachtet man dagegen die CO-Adsorptionsisothermen, so erkennt man, daß nach Belegung mit NH$_3$ die Adsorption ebenfalls extrem stark zurückgeht, aber nach

Ausheizen bei 400 °C eine deutlich stärkere Adsorption als in der Probe Cu(41)Zo gefunden wird. Offensichtlich sind nach dem Entfernen der NH_3-Moleküle zumindest einige der Cu^{2+}-Kationen nicht mehr in ihre ursprüngliche Position zurückgekehrt und können nun direkt in den Kanalinnenwänden mit Xe und CO wechselwirken: Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß auch nach Ausheizen bei 400 °C keine ^{129}Xe-NMR-Signale gefunden werden können. In einem Y-Zeolith dagegen wurden andere Beobachtungen gemacht: Während man bei nicht vollständiger Desorption von NH_3 eine starke Tieffeldverschiebung der ^{129}Xe-NMR-Signale beobachten konnte [127], verschwanden die Cu^{2+}-Kationen nach Ausheizen bei 400 °C wieder aus den großen Käfigen, wo sie sich auch vor der Belegung mit NH_3 befanden. Im ZSM-5 dagegen scheinen die Cu^{2+}-Kationen nach dem Austausch in flüssiger Phase und anschließendem Dehydratisieren nicht direkt in den Kanälen zu sein, wohin sie aber durch Komplexierung mit NH_3 und anschließendem Entfernen des Ammoniaks gebracht werden können. Die Möglichkeit, daß die Kupfer-Kationen in die Kanäle wandern, ist in der Literatur bereits vermuten worden [134].

Um diese Aussagen zu stützen, wird ein weiteres Experiment durchgeführt. In den oben angeführten Erklärungen für die stärkere Adsorption von CO in der Probe Cu(41)ZoNH$_3$d gegenüber der Probe Cu(41)Zo wird davon ausgegangen, daß die Cu^{2+}-Kationen nun auf zugänglicheren Positionen in den Kanalinnenwänden sitzen und für eine stärkere Adsorption verantwortlich sind. Um auszuschließen, daß eine durch die Komplexbildung hervorgerufene stärkere Anzahl an Na^+-Kationen für diese stärkere Adsorption verantwortlich ist, wurde auch der Ausgangszeolith NaZ wie oben mit NH_3 behandelt und mit Hilfe von CO-Adsorptionsisothermen untersucht. Dazu wurde die dehydratisierte Probe NaZd mit NH_3 belegt. Bekannt ist, daß sich unter diesen Bedingungen $Na(NH_3)_6^+$-Komplexe bilden [135]. Die Adsorptionsisothermen von CO der Proben NaZdNH$_3$ und NaZdNH$_3$d sowie des Ausgangszeolithen NaZd können Abbildung 4.37 entnommen werden.

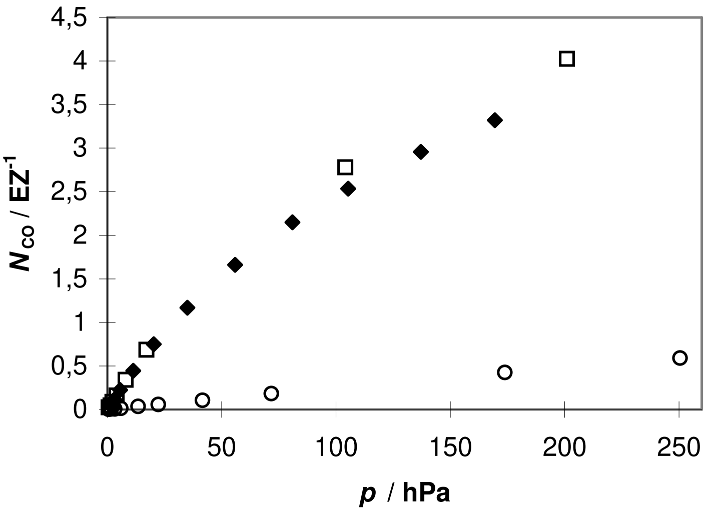


Abb. 4.37: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in $NaZdNH_3$ (O), $NaZdNH_3d$ (□) und NaZd (◆)

Man beobachtet auch hier einen sehr starken Rückgang in der Adsorption, solange die Probe noch mit NH_3 belegt ist. Nach anschließendem Ausheizen dagegen ist die Adsorptionsisotherme annähernd identisch mit der des Ausgangszeolithen NaZd. Man erkennt, daß tatsächlich praktisch keine Veränderung in Anzahl und Position der Na^+-Kationen festzustellen ist, wie es auch bei den weiter oben angeführten Interpretationen angenommen wurde.

Um die in diesem Kapitel gemachten Aussagen noch weiter zu unterstützen, ist der Vergleich mit einem weiteren Zeolith hilfreich. Dazu wird auf den bereits erwähnten Zeolith vom Typ Y zurückgegriffen. Mit Hilfe von Adsorptions- und ^{129}Xe-NMR-Messungen konnte gezeigt werden, daß sich keine Cu^{2+}-Kationen innerhalb der Superkäfige befinden [85]. Die beobachtete Hochfeldverschiebung der ^{129}Xe-NMR-Signale kann auf eine indirekte Wechselwirkung des Xenons mit den hinter Sauerstoffatomen liegenden Cu^{2+}-Kationen zurückgeführt werden. Daß paramagnetisches Cu(II), welches sich direkt im Superkäfig befindet, eine Tieffeldverschiebung hervorruft, zeigt sich, wenn man die Proben ähnlich wie in den hier beschriebenen Experimenten zunächst mit NH_3 belegt und anschließend bei moderaten Temperaturen (175 °C) das NH_3 wieder desorbiert [85]; in diesem Fall beobachtet man ebenfalls eine stärkere

Tieffeldverschiebung der ^{129}Xe-NMR-Signale. Eine anschließende Behandlung bei 400 °C läßt die Kupfer-Kationen wieder aus dem Superkäfig verschwinden.
Eine Hochfeldverschiebung in Gegenwart paramagnetischer Cu^{2+}-Kationen deutet somit darauf hin, daß sich die Kationen nicht in direktem Kontakt mit Xe befinden, sondern hinter den Gerüstatomen verborgen sind. Die in den Cu^{2+}-Kationen enthaltenden ZSM-5-Proben ebenfalls beobachtbare Hochfeldverschiebung ist somit ein deutlicher Hinweis darauf, daß sich die Cu^{2+}-Kationen nicht in direktem Kontakt mit Xe befinden.

Die durchgeführten Adsorptions- und NMR-Messungen lassen Rückschlüsse auf die Art und Anzahl der sich in den Kanälen befindenden Kationen zu. An dieser Stelle stellt sich deshalb die grundsätzliche Frage nach den genauen Positionen der Kupfer-Zentren innerhalb der Kanäle. Dieses führt auf das etwas allgemeiner formulierte Problem, welche Kationenpositionen es im ZSM-5 überhaupt gibt. Im allgemeinen sind Röntgen- oder Neutronenstreuexperimente geeignete Methoden, um solche Zentren zu detektieren. Beim ZSM-5 allerdings gibt es zwei Probleme, die solche Messungen sehr erschweren: Zum einen haben ZSM-5-Zeolithe ein sehr hohes Si/Al-Verhältnis; das bedeutet, daß sie überhaupt nur wenige Kationen enthalten. Zum anderen ist keineswegs sichergestellt, daß eine wohlgeordnete periodische Anordnung der Kationen im Zeolith besteht. Es gibt zwar vereinzelte Arbeiten, die sich mit den Kationenpositionen beschäftigen (z. B. in Cs-ausgetauschtem ZSM-5 [40], die dort gefundenen Kationenpositionen sind in Abbildung 4.38 eingezeichnet), allerdings gibt es noch keine allgemeinen Aussagen über die Positionen von Kationen im ZSM-5.

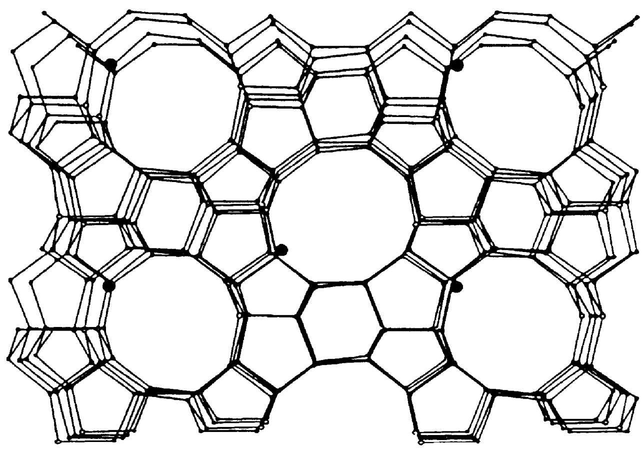


Abb. 4.38: Kationenpositionen (●) im CsZSM-5 [40]

Mit Hilfe von NMR-Untersuchungen konnte für den NaZSM-5 gezeigt werden, daß sich Na^+-Kationen in den Kanälen befinden [136], wie es auch in dieser Arbeit angenommen wurde. Über die Position von Kupfer-Kationen gibt es zwar eine Reihe von Arbeiten, diese liefern jedoch immer nur Teilinformationen; eine allgemeine Übereinstimmung besteht lediglich darin, daß es sowohl Kupfer-Zentren gibt, die sich innerhalb der großen Kanäle befinden, als auch solche, die von den großen Kanälen aus nicht zugänglich sind [58, 97]. Ferner wurden Simulationen durchgeführt, die mögliche Positionen für Kupfer-Zentren liefern [137]. Die Kupfer-Kationen befinden sich danach in den Kanälen in der Nähe der T7- und T12-Atome, wobei diese Nomenklatur auf Röntgenuntersuchungen des Gerüstes zurückgeht [35].

4.2.2 Untersuchungen am HZSM-5-Zeolith

4.2.2.1 Adsorptions- und NMR-Messungen

Beim HZSM-5 ist vor allem die Frage von Interesse, inwiefern sich Lewis-acide Zentren in diesem Zeolith nachweisen lassen. Bekannt ist, daß sich beim Dehydratisieren sogenannte „true Lewis acid sites“ bilden, bei denen es sich um Aluminiumoxid-Spezies (z. B. AlO^+) handelt. Solche Zentren lassen sich im allgemeinen bei der Verwendung von Sondenmolekülen spektroskopisch nachweisen [138 - 141]. Im folgenden werden diese „true Lewis acid sites“ vereinfacht als Lewis-Zentren bezeichnet. Bisher am HZSM-5 durchgeführte ^{129}Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen im Bereich niedriger Drücke starke Tieffeldverschiebungen [33], liefern jedoch keine quantitativen Aussagen über die dafür verantwortlichen Lewis-Zentren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Xe-, CO- und NO-Adsorptionsisothermen aufgenommen, die in den Abbildungen 4.39, 4.40 und 4.41 für die Proben HZd(400), HZd(500), HZd(600) und HZd(700) dargestellt sind.

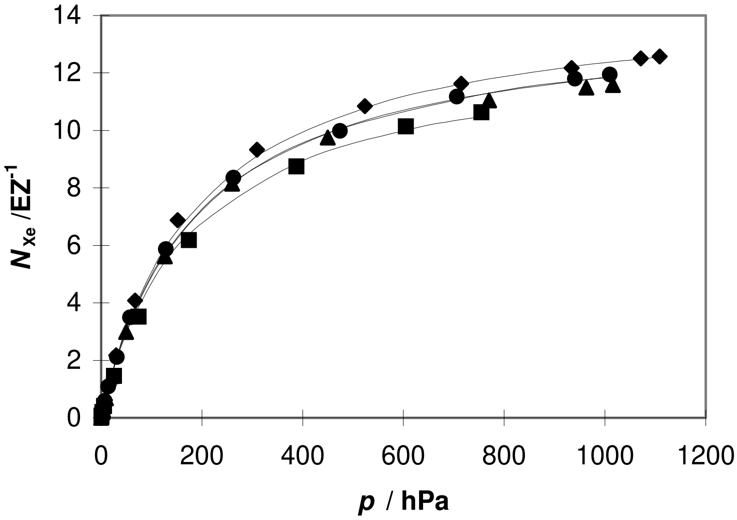


Abb. 4.39: Adsorptionsisothermen von Xe (25 °C) in den Zeolithen HZd(400) (◆), HZd(500) (▲), HZd(600) (●) und HZd(700) (■)

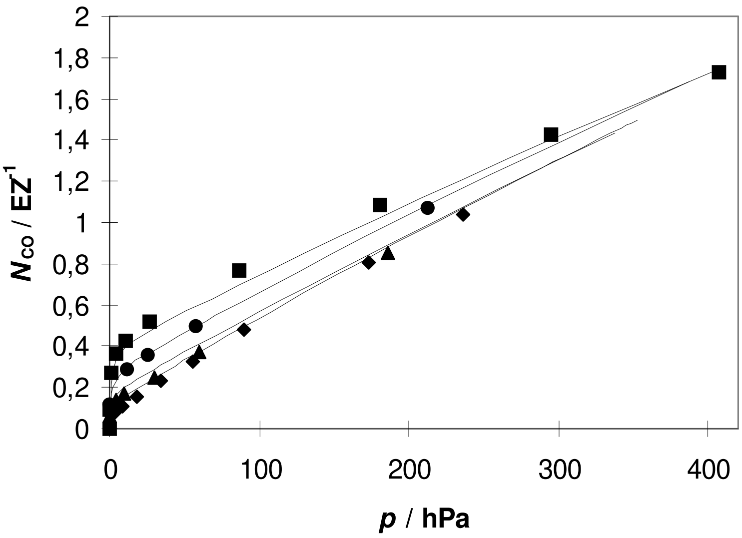


Abb. 4.40: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in den Zeolithen HZd(400) (◆), HZd(500) (▲), HZd(600) (●) und HZd(700) (■)

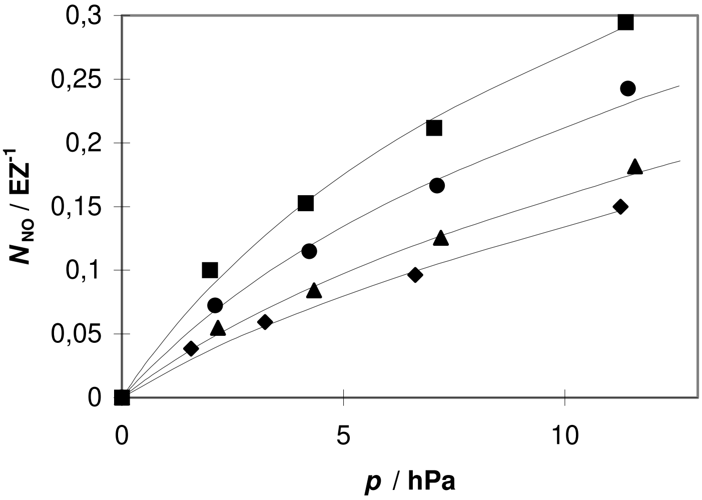


Abb. 4.41: Adsorptionsisothermen von NO (25 °C) in den Zeolithen HZd(400) (◆), HZd(500) (▲), HZd(600) (●) und HZd(700) (■)

Es fällt auf, daß mit steigender Ausheiztemperatur bei Xe die Adsorption im allgemeinen leicht abnimmt, bei CO und NO aber der umgekehrte Effekt auftritt. CO und NO reagieren offensichtlich sehr empfindlich auf Änderungen im Zeolith, die sich aufgrund der unterschiedlichen Dehydratisierungstemperaturen ergeben haben.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die chemischen Verschiebungen. Im Gegensatz zum NaZd und zu den kupferausgetauschten Proben kann man hier im Niedrigdruckbereich zwei getrennte Signale beobachten; diese seien mit I und II bezeichnet. Mit steigendem Druck nähern sie sich einander an und sind schließlich nicht mehr als zwei getrennte Signale erkennbar. Die beiden Signale unterscheiden sich insbesondere durch ihre Intensitäten: Das schwächere Signal (Signal II) hat eine Intensität von nur einigen wenigen Prozent im Vergleich zum stärkeren Signal (Signal I). Da zwei Signale auf zwei voneinander getrennte Bereiche im Zeolith hindeuten, werden die beiden Signale I und II zwei Bereichen (mit den gleichen Bezeichnungen I und II) zugeordnet. Der relative Anteil von Signal II gegenüber Signal I nimmt mit steigender Ausheiztemperatur ab, insbesondere können für die Proben HZd(600) und HZd(700) die Signale des Bereichs II nur für sehr wenige Messungen überhaupt registriert werden.

In Abbildung 4.42 sind die chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe eingezeichnet; aus Gründen der besseren Übersicht enthält die Abbildung nur die chemischen Verschiebungen in den Proben HZd(400) und HZd(700). Die chemischen Verschiebungen der

Proben HZd(500) und HZd(600) liegen zwischen den gezeigten chemischen Verschiebungen, wobei die Werte der Probe HZd(600) näher bei denen von HZd(700) liegen als die Werte der Probe HZd(500). Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.42 entsprechen der später diskutierten Modellanpassung. Die schwarz gefüllten Symbole gehören zu Bereich I, die weiß gefüllten gehören zu Bereich II. Die chemischen Verschiebungen im Bereich II konnten, wie bereits erwähnt, nur in einem kleinen Druckbereich registriert werden.

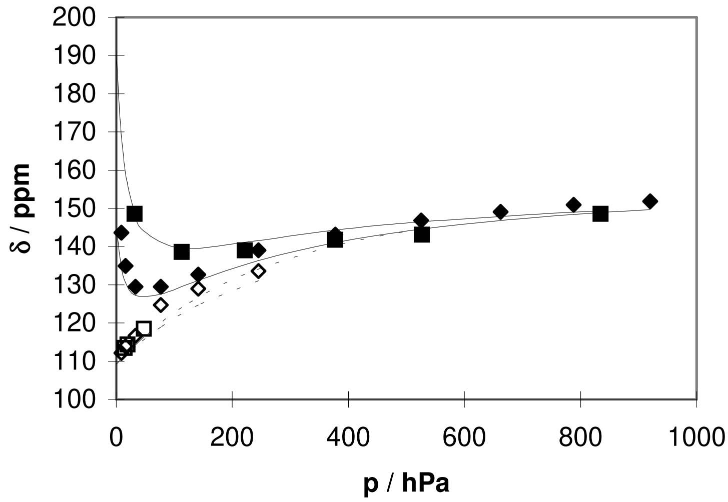


Abb. 4.42: chemische Verschiebungen von ^{129}Xe (25 °C) in den Zeolithen HZd(400) (◆,◊) und HZd(700) (■,□)

Während die Kurve für Bereich II für $p \to 0$ Pa bei etwa 110 ppm beginnt und anschließend erst stärker und dann immer schwächer ansteigt, so daß man einen Kurvenverlauf erhält, wie man ihn auch in etwa vom NaZd kennt (siehe Abbildung 4.17), zeigt das zweite Signal einen gänzlich anderen Verlauf: Für $p \to 0$ Pa findet man eine starke Tieffeldverschiebung, die mit steigendem Druck abnimmt, bei einem Druck etwa zwischen 50 hPa und 100 hPa durch ein Minimum geht und dann einen Verlauf wie das andere Signal aufweist. Die starke Tieffeldverschiebung wird auch in der Literatur gefunden und kann auf die Wechselwirkung des Xenons mit Lewis-Zentren zurückgeführt werden [33]. Da die Tieffeldverschiebung bei höheren Temperaturen ausgeprägter ist, scheint die Anzahl an Lewis-Zentren mit steigender Temperatur zu steigen.

Bei der Anpassung ist nun zu beachten, daß zwar die chemischen Verschiebungen die Trennung der Bereiche I und II zeigen, aber die Adsorptionsisothermen beide Bereiche gleichzeitig beinhalten. Da die Intensitäten der Signale aus dem Bereich II sehr gering sind (nur bei wenigen Drücken läßt sich Signal II überhaupt neben Signal I ausmachen), kann davon ausgegangen werden, daß die Adsorption im Bereich II im Vergleich zur Adsorption im Bereich I sehr klein ist. Aus diesem Grund werden die Anpassungen nur für den Bereich I dargestellt. Die chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe im Bereich I ähneln denen, die bereits in der Literatur beschrieben worden sind [33]. Offensichtlich haben sich in diesem Bereich die Lewis-Zentren gebildet. Vor allem die Tatsache, daß die Tieffeldverschiebungen der Signale im Bereich I mit steigender Ausheiztemperatur größer werden, deutet darauf hin, daß in diesem Bereich tatsächlich Lewis-Zentren vorliegen. Da der Verlauf der Signale aus Bereich II fast identisch wie beim NaZd ist, kann davon ausgegangen werden, daß sich im Bereich II diese Lewis-Zentren nicht gebildet haben.

Der Ansatz zur quantitativen Auswertung ist prinzipiell der gleiche wie der auch bei den anderen Zeolithen benutzte. Die Anzahl der verschiedenen Adsorptionszentren wird auf zwei begrenzt: Typ 1 besteht aus den Lewis-Zentren (Bezeichnung LAS), während Typ 2 die Wechselwirkung mit dem Gerüst beschreibt, in dem sich nun prinzipiell auch H^+-Teilchen befinden können. Man kann somit die Adsorptionsisothermen nach dem gleichen Prinzip auswerten wie bei den CuZSM-5-Proben (Gleichung 4.3), die Anzahl n der verschiedenen Adsorptionszentren ist 2. Während bei den CuZSM-5-Zeolithen nur Xe und CO adsorbiert wurden, kann hier die Anpassung auch für NO durchgeführt werden. Die chemischen Verschiebungen werden ebenfalls mit Hilfe der Modellvorstellung angepaßt, die auch bereits beim CuZSM-5 angewendet wurde.

In Tabelle 4.7 sind die erhaltenen Adsorptionsplatz-spezifischen Parameter aufgelistet. Die Adsorptionsplatz-Konzentrationen der Lewis-Zentren können Tabelle 4.8 entnommen werden.

	LAS (i = 1)	Gerüst (i = 2)
k_i(Xe)/hPa^{-1}	0,094	0,0052
k_i(CO)/hPa^{-1}	1,02	0,00029
k_i(NO)/hPa^{-1}	0,12	0,00048
δ_i/ppm	325	113

Tab. 4.7: Adsorptionsplatz-spezifische Parameter k_i und δ_i für die Zeolithe HZd(400), HZd(500), HZd(600) und HZd(700)

Zeolith	HZd(400)	HZd(500)	HZd(600)	HZd(700)
n_1 (LAS) / EZ^{-1}	0,16	0,21	0,28	0,39

Tab. 4.8: Adsorptionsplatz-Konzentrationen n_1 in den Zeolithen HZd(400), HZd(500), HZd(600) und HZd(700)

Die Adsorptionsplatz-Konzentration n_1 steigt mit zunehmender Ausheiztemperatur an. Bei 700 °C ist der ZSM-5 noch thermodynamisch stabil; erst bei deutlich höheren Temperaturen ist mit einer merklichen Gerüstzerstörung zu rechnen. In Abbildung 4.43 ist die Abhängigkeit der Lewis-Zentren von der Temperatur skizziert.

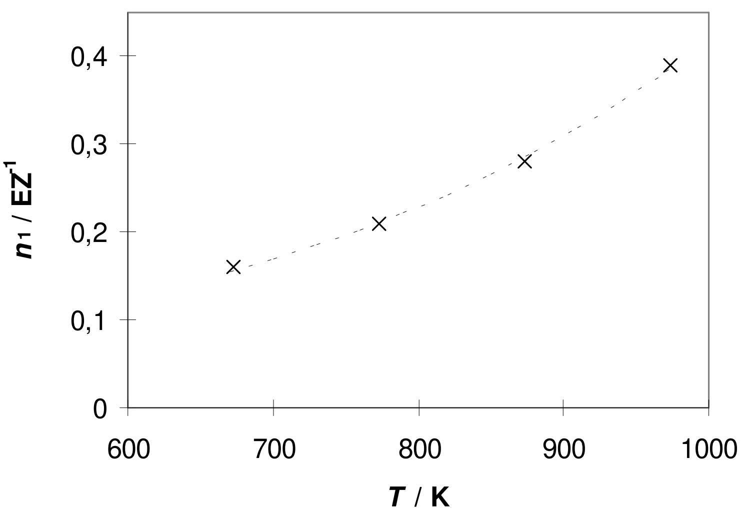


Abb. 4.43: Abhängigkeit der Lewis-Zentren von der Ausheiztemperatur

Ähnliche Untersuchungen sind bereits an einem HY-Zeolith gemacht worden [142]. Vergleicht man die für den HZSM-5 erhaltenen Werte mit entsprechenden Werten für die Anpassungen am HY, so kann man eine Reihe von Übereinstimmungen feststellen: Die Adsorptionskonstanten für CO und NO sind sehr ähnlich (für CO: 1,02 hPa^{-1} im HZSM-5 und 2,4 hPa^{-1} im HY, für NO: 0,12 hPa^{-1} im HZSM-5 und 0,20 hPa^{-1} im HY). Die Adsorptionskonstanten für Xe sind jeweils deutlich kleiner (0,094 hPa^{-1} im HZSM-5 und 0,004 hPa^{-1} im HY). Eine Problematik, die bei beiden Zeolithen auftaucht, ist allerdings die, daß der Anteil an gefundenen Lewis-Zentren deutlich unter dem theoretisch möglichen (bedingt durch das Si/Al-Verhältnis) liegt. Während der Anteil an Lewis-Zentren im Vergleich zur ursprünglichen Anzahl an H^+ im HZSM-5 bei etwa 9 % liegt, ist er im HY mit etwa 2 % noch deutlich geringer. An dieser Stelle müßten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um diese Problematik aufzuklären. Insbesondere scheint der Mechanismus bei der Bildung der Lewis-Zentren dabei eine besondere Rolle zu spielen. Aus den hier durchgeführten Modellanpassungen lassen sich keine Rückschlüsse über den genauen Mechanismus ziehen; die aus der Literatur bereits bekannten, aber noch nicht quantitativ beschriebenen Kurvenverläufe der chemischen Verschiebungen [33] können dagegen quantitativ erfaßt werden, was insbesondere durch die Einbindung der verschiedenen Adsorptionsisothermen möglich ist. Ein nicht vollständig zu klärendes Problem ist hier die Frage nach den zwei Bereichen I und II. Geht man davon aus, daß Bereich II keine Lewis-Zentren enthält, so ist die Frage zu klären, wieso diese hier nicht entstanden sind. Da der Anteil an Bereich II allerdings sehr klein ist und insbesondere mit steigender Ausheiztemperatur noch kleiner wird, handelt es sich hierbei möglicherweise um geringe Mengen des Zeolithen, die sich bei der Präparation am Rand des Probenröhrchens befunden haben und deshalb nicht der hohen Temperatur ausgesetzt waren, wie sie zur Bildung von Lewis-Zentren erforderlich war.

4.2.2.2 ESR-Untersuchungen

Für die ESR-Messungen wurden zwei Proben (HZd(400) und HZd(600)) mit NO belegt und anschließend bei einer Temperatur von 77,4 K untersucht. Um eventuell vorhandene paramagnetische Verunreinigungen der Proben erkennen zu können, wurde auch eine Probe HZd(400) untersucht, die nicht mit NO belegt worden war. Die erhaltenen ESR-Spektren können Abbildung 4.44 entnommen werden (Probenbezeichnungen: HZd(400) und HZd(600), siehe Kapitel 3.2.3).

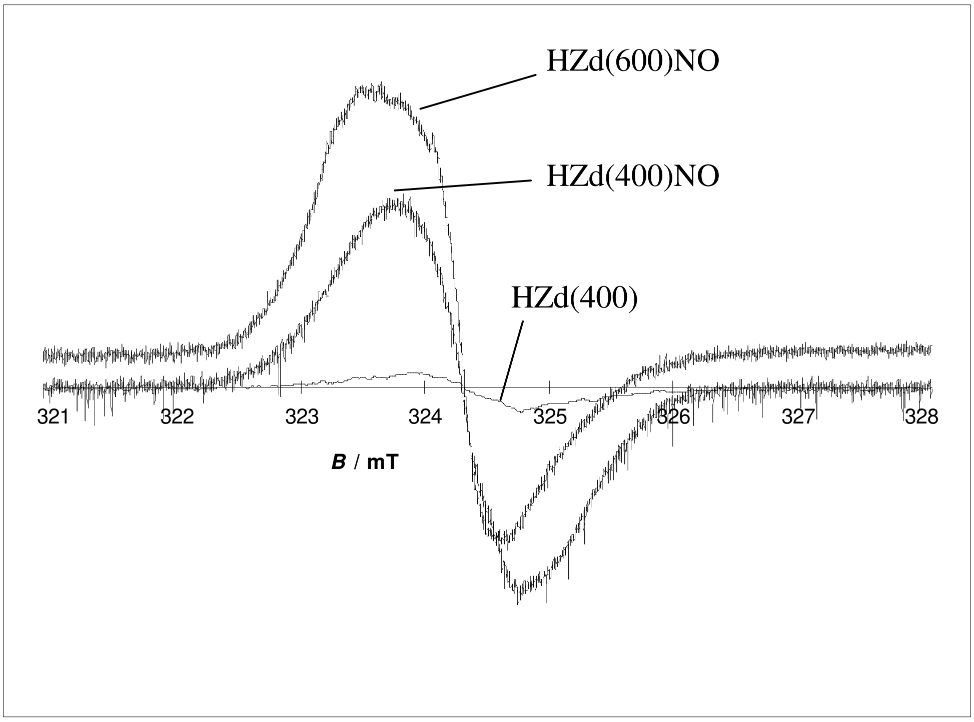


Abb. 4.44: ESR-Spektren der Proben HZd(400)NO, HZd(600)NO und HZd(400)

Man erkennt zunächst, daß man im Vergleich zur Probe HZd(400), die kein NO enthielt, bei beiden mit NO belegten Proben ein deutliches Signal erhält. Das Signal, das man für die Probe HZd(400) erhält, hat eine gegenüber den beiden anderen Proben sehr geringe Intensität und kann dementsprechend bei den weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden. Zur Bestimmung der Spinkonzentrationen sind die erhaltenen Spektren zweimal zu integrieren und mit dem ebenfalls zweimal integrierten Spektrum einer Referenzsubstanz, deren Spinkonzentration vom Arbeitskreis an der Medizinischen Akademie in Bydgoszcz mitgeteilt wurde, zu vergleichen. Für die beiden Proben HZd(400)NO und HZd(600)NO läßt sich jeweils ein g-Wert ermitteln. Bei beiden Proben findet man g = 2,005. Für die Probe HZd(400)NO findet man eine Spinkonzentration n_s von $2 \cdot 10^{-4}$ EZ^{-1}, für die Probe HZd(600)NO findet man $5 \cdot 10^{-4}$ EZ^{-1}.

Vergleicht man die erhaltenen Spinkonzentrationen n_s mit den Adsorptionsplatz-Konzentrationen der Lewis-Zentren, wie man sie mit Hilfe des Adsorptionsmodells erhalten hat (siehe Tabelle 4.8), so stellt man fest, daß weniger als 1 % der Lewis-Zentren mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Die Beobachtung, daß nur ein Teil von vorhandenen Lewis-Zentren nach Belegung mit NO ESR-spektroskopisch detektiert werden kann, ist aus der Literatur bekannt [142 - 144]. Eine wahrscheinliche Erklärung hierfür ist die, daß eine Verteilung der Orientierungen von NO relativ zum Adsorptionszentrum vorliegt, so daß nur für einen kleinen Anteil der Komplexe ein nicht zur NO-Kernverbindungslinie axialsymmetrisches elektrisches Feld resultiert, das Voraussetzung ist, um ein ESR-Signal vom NO zu erhalten.

4.2.3 Festkörperionenausgetauschte Zeolithe

Nach dieser detaillierten Untersuchung des HZSM-5 werden nun die festkörperionenausgetauschten Proben näher betrachtet. Neben dem NaZSM-5 dient hier auch der HZSM-5 als Ausgangszeolith.
Der Grundgedanke bei der Reaktion mit dem HZSM-5 besteht darin, beim Eintausch von Kupferchlorid HCl freizusetzen; verwendet man CuCl, so erhält man folgende Eintauschreaktion:

$$CuCl_{(s)} + H^+_{(Zeolith)} \rightarrow Cu^+_{(Zeolith)} + HCl_{(g)}.$$

In der Literatur sind Festkörperionenaustauschreaktionen bereits beschrieben worden [145, 146]; dort wurde allerdings nicht untersucht, wie sich die Reaktionsprodukte bei 400 °C nach den Weiterbehandlungsschritten Oxidation (mit O_2) und Reduktion (mit CO und H_2) verhalten. Im Mittelpunkt steht in dieser Arbeit auch insbesondere die Frage, welche Kupfer-Zentren sich innerhalb der zugänglichen Kanäle befinden und wie die Zentren durch Oxidations- und Reduktionsprozesse beeinflußt werden.
In Abbildung 4.45 sind die Xe- und CO-Adsorptionsisothermen der Proben s-HCu(80)Zd, s-HCu(80)Zo und s-HCu(80)Zh abgebildet. Als Vergleich wurde auch die entsprechende Adsorptionsisotherme der Probe HZd(400) mit aufgenommen (die dazugehörige Anpassung ist die gestrichelte Linie).

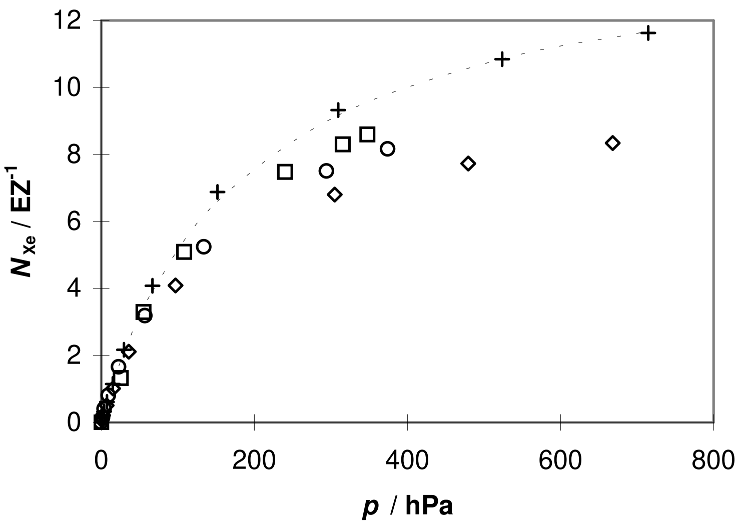


Abb. 4.45: Adsorptionsisothermen von Xe (25 °C) in den Zeolithen s-HCu(80)Zd (◊), s-HCu(80)Zo (O), s-HCu(80)Zh (□) und HZd(400) (+)

Auffällig ist, daß die Adsorption insgesamt geringer ausfällt als beim Ausgangszeolith HZd(400). EDX-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Proben noch Cl enthalten, was auch in der Literatur beobachtet werden konnte [145]. Man kann also nicht mit Sicherheit sagen, zu welchen Anteilen überhaupt ein Austausch stattgefunden hat. Möglicherweise befindet sich noch ein Teil des Kupfers außerhalb des Zeolithen. Insbesondere der Verlauf der Adsorptionsisotherme der Probe s-HCu(80)Zd deutet darauf hin: Die Xe-Adsorption ist ungewöhnlich niedrig, was beispielsweise durch eine Blockade einiger Poren erklärt werden kann.

In Abbildung 4.46 sind die entsprechenden Adsorptionsisothermen von CO abgebildet.

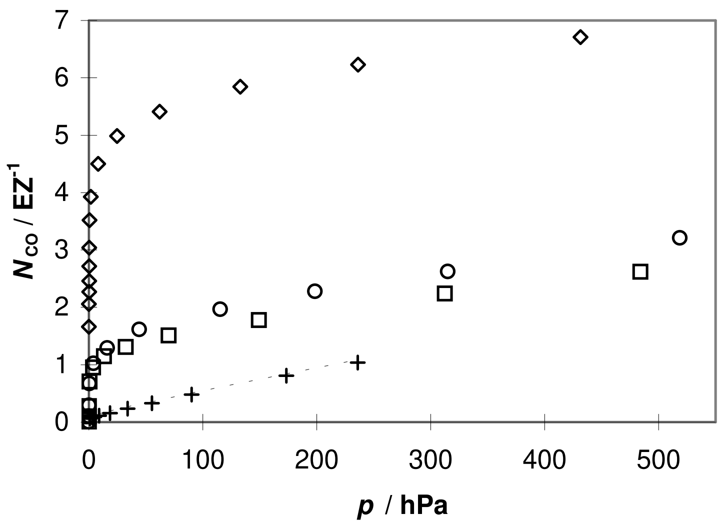


Abb. 4.46: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in den Zeolithen s-HCu(80)Zd (◊), s-HCu(80)Zo (O), s-HCu(80)Zh (□) und HZd (+)

Es zeigt sich, daß die CO-Adsorption bereits bei kleinen Drücken extrem stark ist; möglicherweise liegt hier noch viel CuCl vor, welches nicht mit dem Zeolith reagiert hat. CO kann somit auch an diesem Material adsorbieren, wobei die sehr starke Adsorption wiederum auf die große Affinität zwischen Cu(I) und CO zurückgeführt werden kann. Besonders auffällig ist die sehr starke Adsorption der nur dehydratisierten Probe s-HCu(80)Zd, wahrscheinlich ist hier noch besonders viel Cu^{+} vorhanden. Nach Behandlung mit O_2 liegt zumindest ein Teil des Kupfers als Cu^{2+} vor [145].

In Abbildung 4.47 sind die chemischen Verschiebungen der untersuchten Proben eingezeichnet.

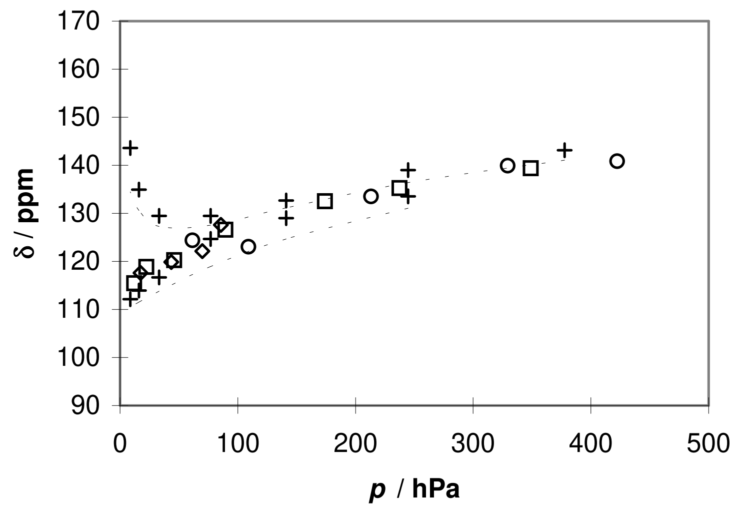


Abb. 4.47: chemische Verschiebungen von Xe (25 °C) in den Zeolithen s-HCu(80)Zd (◊), s-HCu(80)Zo (O), s-HCu(80)Zh (□) und HZd(400) (+)

Die Proben s-HCu(80)Zd, s-HCu(80)Zo und s-HCu(80)Zh unterscheiden sich bezüglich der chemischen Verschiebungen nur geringfügig untereinander. Offensichtlich ist die Anzahl der Kupfer-Zentren innerhalb der Kanäle nicht sehr hoch. Bei den untersuchten Proben fällt insgesamt auf, daß sich keine Tieffeldverschiebungen bemerkbar machen wie beim HZSM-5; die Anzahl der Lewis-Zentren, die sich gebildet haben, ist sehr gering oder gleich Null. Insgesamt zeigt sich bei dieser Probe, daß sich in den Kanälen nur relativ wenig Kupfer befindet. Die chemischen Verschiebungen ändern sich nach Durchführung der verschiedenen Weiterbehandlungen kaum, insbesondere können Signale auch bei der mit O_2 oxidierten Probe detektiert werden, was im Gegensatz zu den aus flüssiger Phase hergestellten Proben darauf hinweist, daß sich nur sehr wenig Cu^{2+}-Zentren im Zeolith befinden.

Um festzustellen, inwieweit die Reaktion des Kupfersalzes mit dem NaZSM-5 zu anderen Ergebnissen führt, wurden die Proben s-NaCu(51)Zd, s-NaCu(51)Zo und s-NaCu(51)Zh untersucht. In diesem Fall diente $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ als Reaktionspartner. Auch bei diesen Proben erscheint eine Anpassung aufgrund der Vielzahl an möglichen Parametern wenig sinnvoll; da Chlor nicht wie bei der Reaktion mit dem HZSM-5 entweichen kann, liegt natürlich bei der Reaktion mit dem NaZSM-5 noch eine größere Menge an Cl vor. Die Xe- und CO-Adsorptionsisothermen sowie die chemischen

Verschiebungen dieser Proben können den Abbildungen 4.48, 4.49 und 4.50 entnommen werden. Als Vergleich sind die Werte vom NaZd mit aufgenommen.

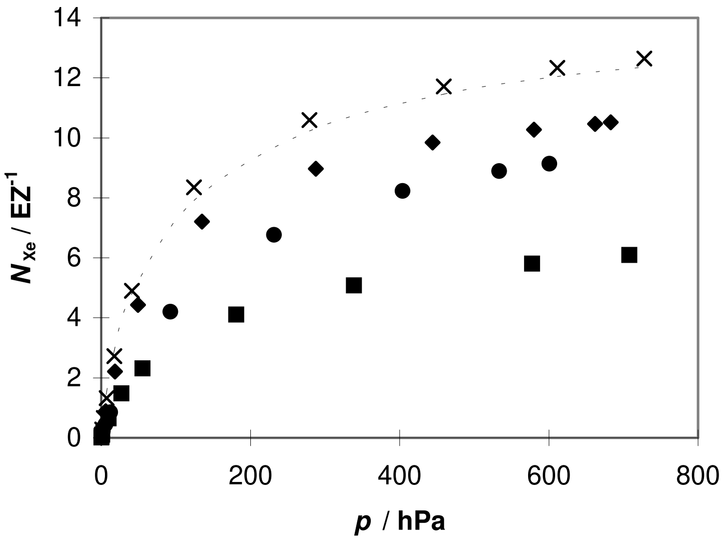


Abb. 4.48: Adsorptionsisothermen von Xe (25 °C) in den Zeolithen s-NaCu(51)Zd (◆), s-NaCu(51)Zo (●), s-NaCu(51)Zh (■) und NaZd (✕)

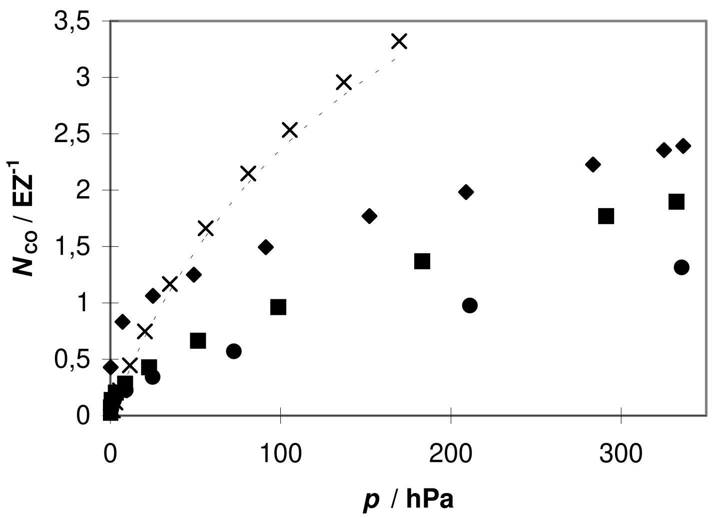


Abb. 4.49: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in den Zeolithen s-NaCu(51)Zd (◆), s-NaCu(51)Zo (●), s-NaCu(51)Zh (■) und NaZd (✕)

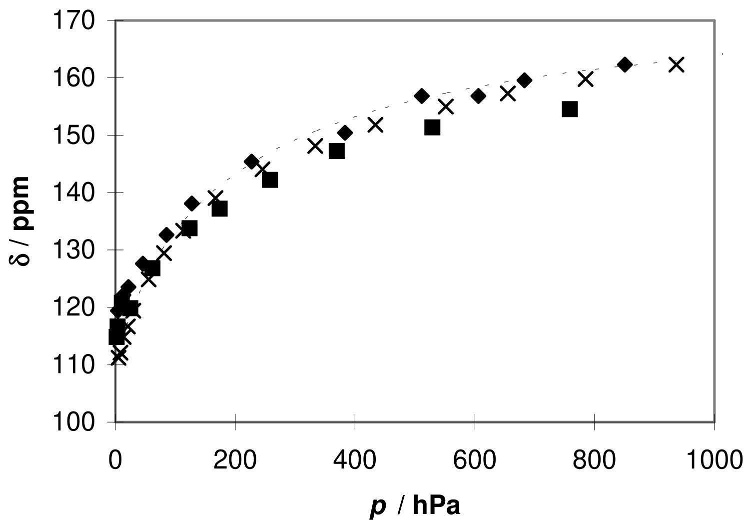


Abb. 4.50: chemische Verschiebungen von Xe (25 °C) in den Zeolithen s-NaCu(51)Zd (◆), s-NaCu(51)Zo (●), s-NaCu(51)Zh (■) und NaZd (✕)

Die Adsorption von Xe geht gegenüber dem Ausgangszeolith insgesamt zurück, bei CO liegt sie nur im unteren Druckbereich für die Probe s-NaCu(51)Zd etwas höher. Die chemischen Verschiebungen zeigen auch hier unabhängig von der Weiterbehandlung nur geringe Unterschiede zwischen den Proben und unterscheiden sich von denen des Ausgangszeolithen NaZd kaum. Sehr wahrscheinlich ist es somit, daß in den Kanälen nur wenige starke Adsorptionszentren vorhanden sind, aber ein nicht unerheblicher Teil der Kanäle verstopft ist. Dies könnte erklären, warum die Adsorption insgesamt relativ schwach gegenüber dem Ausgangszeolith ausfällt, aber die chemischen Verschiebungen kaum Unterschiede zeigen. In diesem Sinne kann man bei diesen Proben davon ausgehen, daß ein größerer Teil des Kupfers an der äußeren Oberfläche sitzt (siehe auch Abbildung 4.6), wobei sicherlich das Chlorid nicht nur als Kupfer-, sondern auch als Natriumsalz vorhanden ist, wie man aus der Tatsache schließen kann, daß die ^{23}Na-MAS-NMR-Messung auch ein Signal bei 7 ppm zeigte, wie es im festen NaCl gefunden wird (siehe Abbildung 4.4).

Die Untersuchungen über Festkörperionenaustauschreaktionen haben gezeigt, daß bei diesem Verfahren nur wenige Cu-Adsorptionszentren in den Kanälen entstehen. Ein Teil des Kupfers befindet sich möglicherweise auf der äußeren Oberfläche und kann den Zugang zu den Poren verstopfen; die Untersuchungen der Probe s-NaCu(51)Zh mit

Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie konnten unterstützend zeigen, daß sich ein Teil des Kupfers tatsächlich an der äußeren Oberfläche befindet (siehe Kapitel 4.1.6).

4.3 Kationische Zentren im Mordenit

4.3.1 Adsorptions- und NMR-Messungen

Untersuchungen mit Hilfe von Adsorptionsisothermen und chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe, wie sie in Kapitel 4.2 für kupferausgetauschte ZSM-5-Zeolithe beschrieben worden sind, werden in diesem Kapitel für kupferausgetauschte Mordenit-Proben vorgestellt und diskutiert. Hergestellt wurden zwei Proben, Cu(23)M und Cu(34)M. In Analogie zum CuZSM-5 durchliefen die Proben die gleichen Präparationsbedingungen (siehe Kapitel 3.2). In den Abbildungen 4.51 und 4.52 sind die Adsorptionsisothermen von Xe und CO für die Probe mit dem kleinsten Austauschgrad (Cu(23)M) abgebildet. Zusätzlich wurde auch der Ausgangszeolith NaMd untersucht; zum Vergleich sind die erhaltenen Werte in den Abbildungen ebenfalls eingetragen.

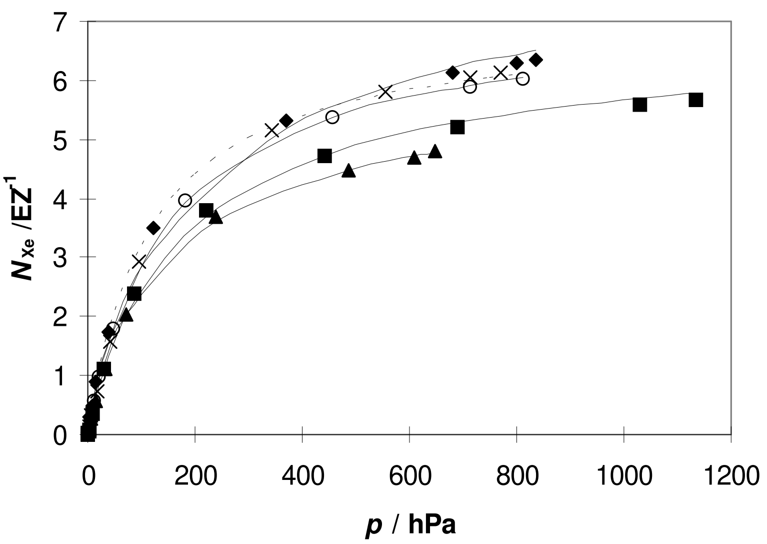


Abb. 4.51: Adsorptionsisothermen von Xe (25 °C) in Cu(23)Md (◆), Cu(23)Mr (▲), Cu(23)Mh (■), Cu(23)Mho (O) und NaMd (✕)

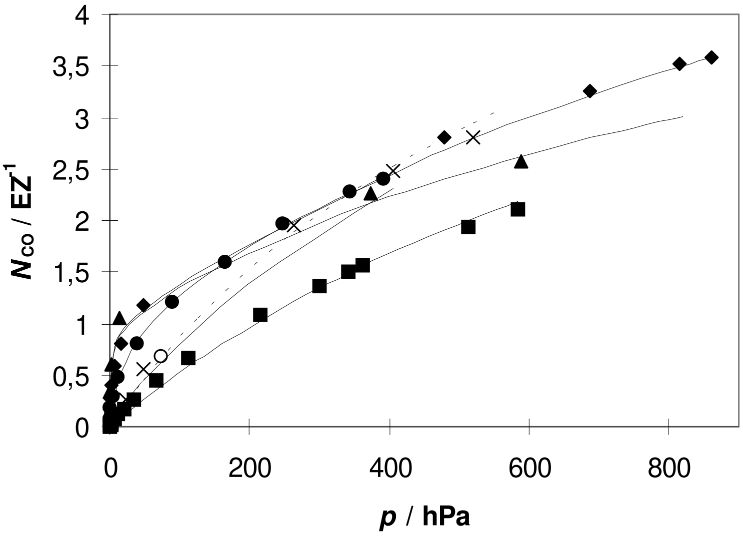


Abb. 4.52: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in Cu(23)Md (◆), Cu(23)Mr (▲), Cu(23)Mo (●), Cu(23)Mh (■), Cu(23)Mho (O) und NaMd (✕)

Man kann bei den Xe-Adsorptionsisothermen eine starke Adsorption im Niedrigdruckbereich feststellen, die relativ unabhängig vom Präparationsverfahren ist. Deutlichere Unterschiede dagegen lassen sich bei der Betrachtung der Adsorptionsisothermen von CO erkennen. Die nur dehydratisierte und die mit CO reduzierte Probe zeigen ein sehr starkes Adsorptionsverhalten für Drücke unterhalb von etwa 100 hPa. Nach Oxidation geht die Adsorption in diesem Bereich zurück, sie ist allerdings immer noch höher als beim Ausgangszeolith NaMd. Eine deutlich schwächere Adsorption findet man bei der mit H_2 reduzierten Probe Cu(23)Mh. Auffällig ist zusätzlich die Tatsache, daß sich die CO-Adsorptionsisothermen der Proben Cu(23)Mr und NaMd überschneiden, was darauf zurückgeführt werden kann, daß die Probe Cu(23)Mr im Vergleich zu NaMd einige sehr starke Adsorptionszentren enthält, die für die starke Adsorption im Niedrigdruckbereich verantwortlich ist.

Die Proben wurden auch mit Hilfe der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie untersucht. Hier zeigte sich allerdings, daß außer bei den Proben NaMd und Cu(23)Mh keine Signale beobachtet werden konnten. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen der Proben Cu(23)Mh und NaMd können Abbildung 4.53 entnommen werden.

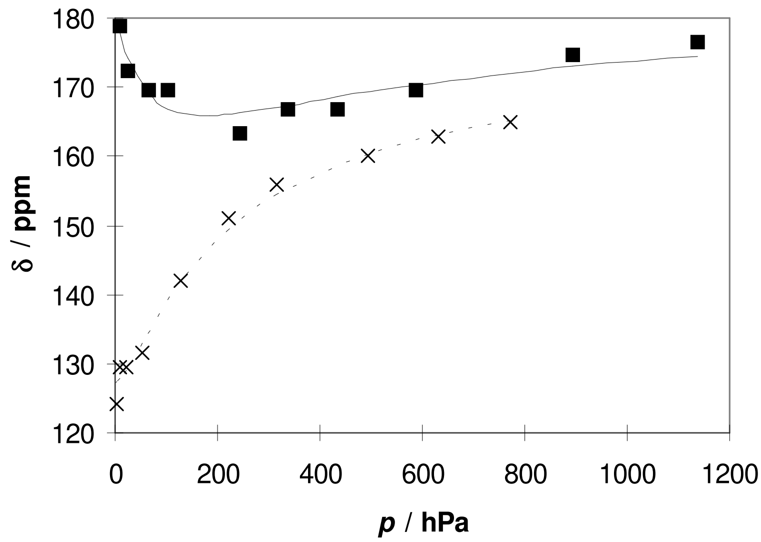


Abb. 4.53: chemische Verschiebungen von Xe (25 °C) in Cu(23)Mh (■) und NaMd (**X**)

Beim Ausgangszeolith NaMd findet man einen Verlauf, der dem des NaZd ähnelt. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die chemischen Verschiebungen bei einem Wert von etwa 125 ppm beginnen. Untersuchungen, die in der Literatur beschrieben sind, liefern etwas niedrigere Werte [147]. Von besonderem Interesse ist der Verlauf, der sich für den Zeolith Cu(23)Mh ergibt: Bei sehr kleinen Drücken liegt die chemische Verschiebung bei etwa 170 ppm bis 180 ppm, anschließend fällt sie leicht, durchläuft bei einem Druck von etwa 300 hPa ein Minimum und steigt anschließend wieder leicht an. Die Tatsache, daß nur in wenigen Proben Signale detektiert werden konnten, legt analog wie beim ZSM-5 die Vermutung nahe, daß sich in den entsprechenden Proben eine größere Anzahl an Cu^{2+}-Kationen befand, so daß aufgrund der extremen Linienverbreiterung kein Signal mehr detektiert werden konnte.

Zur genaueren Klärung der Beobachtungen wird der höher kupferausgetauschte Zeolith betrachtet (Cu(34)M). Die Adsorptionsisothermen von Xe und CO können den Abbildungen 4.54 und 4.55 entnommen werden.

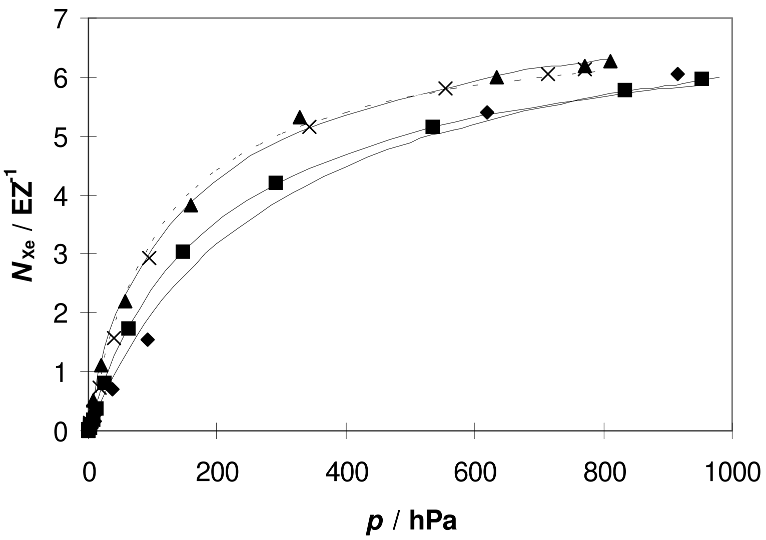


Abb. 4.54: Adsorptionsisothermen von Xe (25 °C) in Cu(34)Md (◆), Cu(34)Mr (▲), Cu(34)Mh (■) und NaMd (X)

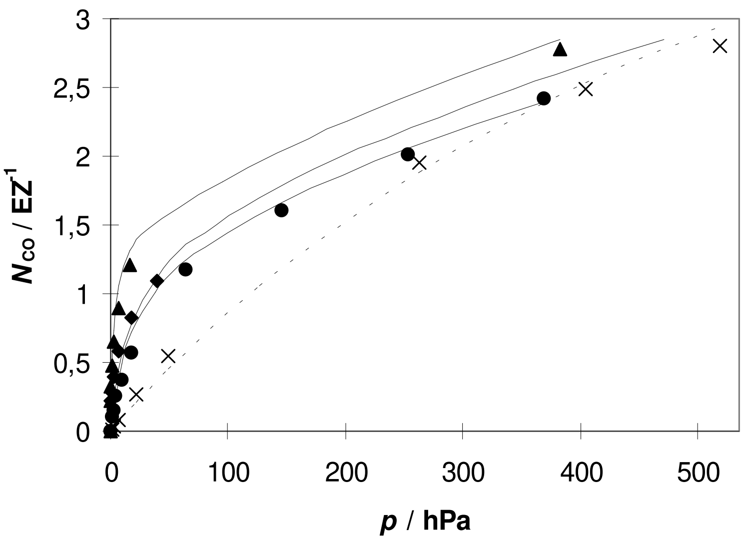


Abb. 4.55: Adsorptionsisothermen von CO (25 °C) in Cu(34)Md (◆), Cu(34)Mr (▲), Cu(34)Mo (●) und NaMd (X)

Während die Adsorptionsisothermen von Xe bei allen Proben einander sehr ähnlich sind, ergeben sich wie bei Cu(23)M die größeren Unterschiede bei den Adsorptionsisothermen von CO. Auch hier zeigen die nur dehydratisierte und die mit CO reduzierte Probe im Niedrigdruckbereich die stärkste Adsorption. Insbesondere bei der Probe

Cu(34)Mr fällt auf, daß die Adsorption in diesem Druckbereich noch stärker ausfällt als bei der entsprechenden Probe des schwächer ausgetauschten Zeolithen Cu(23)Mr. Offensichtlich ist die Anzahl der stark mit CO wechselwirkenden Zentren im höher ausgetauschten Zeolith größer.

In Abbildung 4.56 sind die chemischen Verschiebungen abgebildet. Auch in diesem Fall konnten nur für die mit H_2 reduzierte Probe Cu(34)Mh Signale registriert werden. Der Verlauf der Kurve der Probe Cu(34)Mh ist ähnlich wie bei Cu(23)Mh.

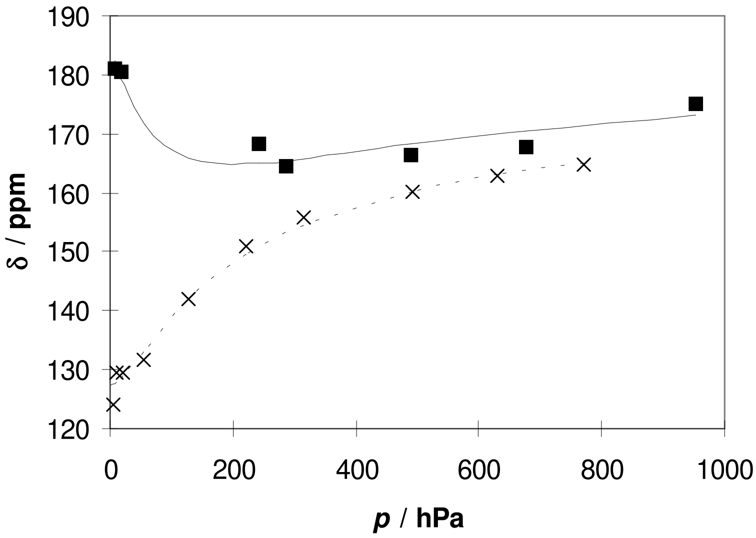


Abb. 4.56: chemische Verschiebungen von Xe (25 °C) in Cu(34)Mh (■) und NaMd (X)

Betrachtet man die hier aufgeführten Ergebnisse, so erkennt man, daß es in den Zeolithen je nach Austauschgrad und Weiterbehandlung unterschiedliche Adsorptionszentren gibt bzw. daß diese in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen. Die starke Wechselwirkung der nur dehydratisierten sowie insbesondere der mit CO reduzierten Proben deutet darauf hin, daß in den entsprechenden Zeolithen Cu^+ vorliegt, das sich durch seine starke Wechselwirkung mit CO auszeichnet. Der starke Rückgang in der Adsorption, nachdem die Proben mit H_2 reduziert worden waren, ist ein Hinweis darauf, daß die Anzahl stark adsorbierender Zentren geringer geworden ist. Geht man von der Annahme aus, daß auch hier analog wie beim CuZSM-5 eine Reduktion mit H_2 zumindest partiell zu Cu^0 führt, welches sich teilweise oder ganz an der äußeren Oberfläche anlagert [58], so läßt sich die geringere Adsorption hiermit erklären. Die Tatsache, daß außer für die Proben Cu(23)Mh und Cu(34)Mh keine Signale bei den ^{129}Xe-NMR-Messungen aufgenommen werden konnten, deutet auf Cu^{2+} in den entsprechenden Proben hin. Lediglich nach Reduktion mit H_2 befindet sich kein Cu^{2+} mehr innerhalb der Kanäle.

Aufgrund der so gewonnenen Erkenntnisse bietet sich zur Quantifizierung die Anwendung des gleichen Adsorptionsmodells an, das bereits beim ZSM-5 benutzt wurde. Anzahl und Art der Adsorptionszentren werden ähnlich wie beim ZSM-5 gewählt. Da hier allerdings die Anwesenheit von Cu^{2+} in den großen Hohlräumen anzunehmen ist [102], wird ein zusätzlicher Adsorptionsplatz n_5 (Cu^{2+}) eingeführt. Aus der Literatur ist ferner bekannt, daß Cu^+ als isoliertes Kation vorliegt [121]. Für die lokalen chemischen Verschiebungen δ_2 (Cu^+-Zentren) und δ_5 (Cu^{2+}-Zentren) können keine Werte angegeben werden, da die entsprechenden Adsorptionsplätze in den Proben Cu(23)Mh, Cu(34)Mh und NaMd, bei denen als einzige NMR-Signale erkennbar sind, nicht vorkommen. Bei der Durchführung der Optimierung sind die entsprechenden Restriktionen zu beachten. Beispielsweise ist die jeweils maximal mögliche Anzahl an Na- oder Cu-Zentren durch den Austauschgrad vorgegeben. In Tabelle 4.9 sind die Adsorptionsplatz-Konzentrationen n_i für die untersuchten Proben eingetragen. Unterstrichene Werte sind wie auch beim ZSM-5 keine Ergebnisse aus der Optimierung, sondern Festlegungen. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, daß im Gegensatz zum CuZSM-5 die chemische Verschiebung am Gerüst (δ_3) nicht von der Probe abhängen soll, da der Einfluß von Cu^{2+} bereits durch einen eigenen Adsorptionsplatz (i = 5) erfaßt wird.

	n_1 (Na^+)/EZ^{-1}	n_2 (Cu^+)/EZ^{-1}	n_3 (Ger.)/EZ^{-1}	n_4 (Cu^0)/EZ^{-1}	n_5 (Cu^{2+})/EZ^{-1}
NaMd	6,6	0	0,45	0	0
Cu(23)Md	0,018	0,94	7,3	0	0,0036
Cu(23)Mr	1,3	0,95	3,8	0	0
Cu(23)Mo	0,68	0	6,2	0	0,95
Cu(23)Mh	0,88	0	4,6	1,3	0
Cu(23)Mho	4,4	0	2,8	0	0,096
Cu(34)Md	0,0	0,0	6,5	0	1,4
Cu(34)Mr	1,2	1,4	5,2	0	0
Cu(34)Mo	0,62	0	5,1	0	1,2
Cu(34)Mh	0,0	0	5,8	1,4	0

Tab. 4.9: Adsorptionsplatz-Konzentrationen n_i in den Zeolithen Cu(23)M, Cu(34)M und NaM

Betrachtet man die erhaltenen Werte, so kann man folgende Erkenntnisse gewinnen: Nach Reduktion mit CO liegt ein Teil des Kupfers als Cu^+ vor. Dieser Anteil ist in der höher ausgetauschten Probe größer. Nach Oxidation mit O_2 liegen keine Cu^+-Zentren mehr vor. Nach Reduktion mit H_2 ist ein Teil des Kupfers zu Cu^0 reduziert worden [58], was offensichtlich für die starke Tieffeldverschiebung verantwortlich ist. Insbesondere die Verfärbung der Proben (rosa) nach Reduktion mit H_2 deutet auf Cu^0 hin. Nach dem Dehydratisieren, insbesondere nach Oxidation mit O_2, befinden sich Cu^{2+}-Zentren in den Zeolithen, die die Beobachtung von ^{129}Xe-NMR-Signalen verhindern.

Die k_i-Werte für Xe und CO sowie die ermittelten δ_i-Werte können Tabelle 4.10 entnommen werden. Die Wechselwirkung zwischen CO und Cu^+ ist auch hier besonders hoch, allerdings adsorbiert CO auch in geringem Maße an Cu^{2+} und Cu^0, wie aus der Literatur bekannt ist [30, 132].

	Na^+ (i = 1)	Cu^+ (i = 2)	Ger. (i = 3)	Cu^0 (i = 4)	Cu^{2+} (i = 5)
k_i(Xe)/hPa^{-1}	0,0091	0,041	0,0038	0,013	0,0016
k_i(CO)/hPa^{-1}	0,0015	0,43	0,00065	0,0011	0,060
δ_i/ppm	128	—	89	303	—

Tab. 4.10: Adsorptionsplatz-spezifische Parameter k_i und δ_i

Bei den lokalen chemischen Verschiebungen δ_i können nur die Werte δ_1, δ_3 und δ_4 bestimmt werden, da in den Proben, für die man deutliche NMR-Signale erhält, keine Cu^+- und Cu^{2+}-Zentren vorhanden sind.

Zu bemerken ist an dieser Stelle auch, daß die Anzahl an Parametern hier größer ist als beim ZSM-5. Gleichzeitig ist die Zahl der untersuchten Proben im Vergleich zum ZSM-5 kleiner. Um die hier erhaltenen Adsorptionsplatz-spezifischen Parameter k_i und δ_i weiter abzusichern, würde es sich an dieser Stelle anbieten, noch einige weitere Mordenit-Proben mit anderen Austauschgraden zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur zwei kupferausgetauschte Mordenit-Proben vorgestellt, da der Schwerpunkt der Untersuchungen beim ZSM-5 liegt und die hier durchgeführten Untersuchungen nur als Ergänzung dienen. Wichtig ist hier aber die Erkenntnis, daß das im Rahmen dieser Arbeit zunächst am ZSM-5 eingeführte und diskutierte Adsorptionsmodell prinzipiell auch auf einen dem ZSM-5 ähnlichen Zeolith übertragen werden kann, so daß man mit Hilfe des Adsorptionsmodells beispielsweise auch Unterschiede in den Konzentrationen der Kupfer-Zentren quantitativ diskutieren kann.

4.3.2 Position der Kupfer-Zentren

Im Gegensatz zum ZSM-5 sind beim Mordenit mögliche Kationenpositionen bekannt. Position I befindet sich am Ende der Seitentaschen. Nicht weit davon entfernt ist Position II, die ebenfalls in den Seitentaschen liegt, sie befindet sich in der Mitte eines ellipsenförmigen Ringes. Position III ist an der Wand in den Seitentaschen in der Mitte zwischen den beiden 8-Ringen, die die Seitentaschen begrenzen. Position IV befindet sich in der Mitte des ellipsenförmigen 8-Ringes an der Kreuzung der Seitentaschen mit dem Hauptkanal. Position VI ist an der Innenwand im Hauptkanal. Während die Kationenpositionen insgesamt sehr genau bekannt sind, können über die Ungenauigkeiten bei den Informationen über den jeweiligen Besetzungsgrad keine präzisen Angaben gemacht werden [95]. In Abbildung 4.57 sind die eben diskutierten Kationenpositionen schematisch eingezeichnet. Zusätzlich gibt es noch eine Position I', die etwa 0,05 nm von Position I entfernt ist.

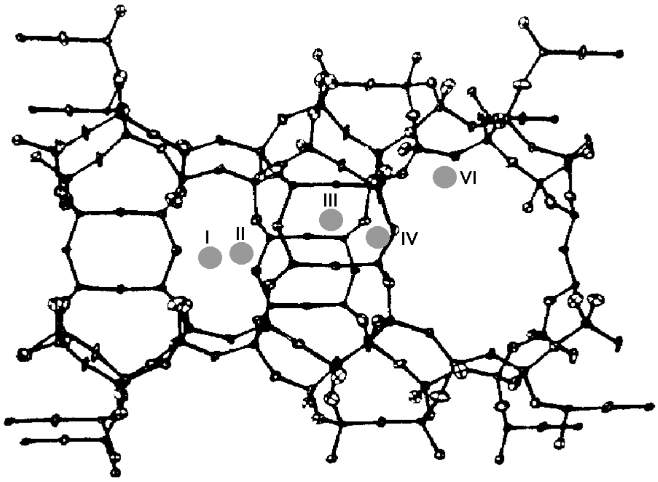


Abb. 4.57 Kationenpositionen im Mordenit [43]

Die sicherlich interessantesten Positionen sind Positionen IV und VI, da sie unmittelbar vom Hauptkanal aus zugänglich sind. Position IV entscheidet darüber, ob die Positionen I, II und III überhaupt zugänglich sind. Bekannt ist aus der Literatur, daß sich Na^+-Kationen unter anderem auf den Positionen IV und VI befinden [136, 148 - 151]. Insofern kann davon ausgegangen werden, daß zumindest ein Teil der Seitentaschen für Xe oder CO nicht zugänglich ist. Möglicherweise hängt die Besetzung auch vom Präparationsverfahren ab; auf diese Weise ließe sich erklären, daß im Rahmen dieser Arbeit bei den chemischen Verschiebungen nur ein Signal gemessen werden konnte, während in der Literatur im Na-Mordenit zwei Signale beobachtet wurden, wobei eines davon auf die Seitentaschen zurückführt wird [147]. Untersuchungen am Mordenit mit verschiedenen Kationen zeigen, daß die Position IV immer zu einem Teil besetzt ist, wobei die Anzahl allerdings je nach Element stark variiert [152]. Insofern ist es nicht unwahrscheinlich, daß sich auch Kupfer-Kationen auf diesen Positionen befinden können und so ebenfalls dafür sorgen, daß nur ein NMR-Signal beobachtet werden kann. Die Tatsache, daß bei den nach Reduktion mit CO untersuchten Proben keine NMR-Signale detektiert werden konnten, kann beispielsweise daran liegen, daß zwar in den Hauptkanälen auf den Positionen IV und VI keine paramagnetischen Cu^{2+}-Kationen mehr waren, möglicherweise jedoch noch auf der Position III, die ebenfalls nicht weit vom Hauptkanal entfernt ist. Da die Halbwertsbreiten der chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe selbst im NaMd relativ hoch waren, mag die Anwesenheit von Cu^{2+} auf der Position III ausgereicht haben, die Signale derart zu verbreitern, daß keine sichere

Bestimmung eines Signals mehr möglich war. Aus der Literatur ist bekannt, daß sich Kupfer im Mordenit an mindestens zwei verschiedenen Stellen befinden kann [153].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die erhaltenen Parameter für die Adsorptionsplätze unter Umständen nur als Mittelwerte zu verstehen sind; im Modell ist davon ausgegangen worden, daß beispielsweise die k_i-Werte für Cu^+ als Adsorptionszentrum immer gleich sind, egal, wo sich dieses Adsorptionszentrum befindet. Die vom Hauptkanal aus direkt zugänglichen Kationenpositionen sind die Positionen IV und VI, d. h. im Modell wird davon ausgegangen, daß es keinen Unterschied für die Stärke der Wechselwirkung macht, ob Cu^+ auf der Position IV oder der Position VI sitzt. Für eine detailliertere Analyse wäre die genaue Kenntnis der Kupfer-Positionen erforderlich. Trotz dieser Vereinfachung können aber sowohl die Adsorptionsisothermen als auch die chemischen Verschiebungen quantitativ erfaßt werden.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit kationischen Zentren in den Zeolithen ZSM-5 und Mordenit, wobei die Untersuchung kupferausgetauschter ZSM-5-Zeolithe im Vordergrund steht.

Hauptuntersuchungsmethoden sind Adsorptionsmessungen und ^{129}Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen. Um möglichst umfassende Informationen über kupferhaltige ZSM-5-Zeolithe zu erhalten, die u. a. als Denox-Katalysatoren eine große Bedeutung haben, wurden Proben unterschiedlicher Austauschgrade untersucht. Zusätzlich wurden verschiedene Präparationsverfahren (Austausch aus flüssiger Phase und Festkörperionenaustausch) angewendet. Um insbesondere Informationen über den Oxidationszustand der Kupfer-Zentren zu bekommen, wurden die Proben nach verschiedenen Präparationsschritten (Dehydratisieren, Reduktion, Oxidation) untersucht. Zur quantitativen Analyse der erhaltenen Meßwerte wurde ein Modell aufgestellt, mit dessen Hilfe insbesondere die Konzentrationen verschiedener Kupfer-Zentren in den Kanälen ermittelt werden konnten. Dieses Modell beruht auf der lokalisierten Adsorption auf bestimmten Adsorptionszentren in den Kanälen der Zeolithe.

Es zeigte sich, daß sich nach Reduktion mit CO in den Kanälen Cu^{+}-Zentren befinden und nach Oxidation mit O_2 Cu^{2+}-Kationen entstehen, die sich nicht in den Kanälen befinden und somit für Adsorptive nicht direkt zugänglich sind. Offensichtlich befinden sie sich aber innerhalb der Wände oder nur kurz dahinter, so daß sie mit Hilfe der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie durch Hochfeldverschiebungen und größere Linienbreiten (paramagnetische Zentren) noch detektiert werden können. Mit ESR-Messungen konnte gezeigt werden, daß es mindestens zwei verschiedene Positionen für Cu^{2+}-Kationen gibt, die sich durch ihre räumliche Umgebung voneinander unterscheiden.

Nach Komplexierung mit Ammoniak befinden sich Cu^{2+}-Kationen in den Kanälen, von denen auch nach der Desorption des Ammoniaks zumindest ein Teil innerhalb der Kanäle verbleibt.

Nach Reduktion mit H_2 ist die Konzentration der kationischen Zentren innerhalb der Kanäle sehr gering; ein größerer Teil des Kupfers hat sich an der äußeren Oberfläche angelagert. Im Gegensatz zu den aus flüssiger Phase ausgetauschten Zeolithen bekommt man bei Verwendung des Festkörperionenaustauschverfahrens das Problem, daß ein

Teil der Poren blockiert werden kann. Um Zeolithe für katalytische Zwecke zu erhalten, erweist sich der Austausch aus flüssiger Phase als günstiger.
Die Adsorptions- und ^{129}Xe-NMR-Messungen, die an kupferausgetauschten Mordenit-Zeolithen durchgeführt wurden, können ebenfalls mit einem Modell ausgewertet werden, das auf ähnlichen Annahmen beruht wie beim ZSM-5. Beim Mordenit sind im Gegensatz zum ZSM-5 verschiedene mögliche Kationenpositionen bekannt. Mit Hilfe der Adsorptions- und NMR-Messungen konnte festgestellt werden, daß sich in kupferhaltigen Mordenit-Zeolithen nach dem Dehydratisieren Kupfer-Zentren innerhalb der Kanäle befinden, wobei im Gegensatz zum ZSM-5 hier auch Cu^{2+}-Zentren vorhanden sind.

Mit Hilfe der kombinierten Adsorptions- und NMR-Messungen ließen sich nicht nur Aussagen über die Kupfer-Zentren im ZSM-5 und Mordenit gewinnen, sondern auch über Lewis-Zentren im HZSM-5. Es wurde gezeigt, daß höhere Ausheiztemperaturen (im Bereich von 400 °C bis 700 °C) auch zu erhöhten Anzahlen an Lewis-Zentren führen. Insbesondere CO hat sich als geeignete Sonde erwiesen. Die mit Hilfe des Adsorptionsmodells quantitativ erhaltenen Konzentrationen können mit ESR-Messungen nur in einem geringen Umfang in Einklang gebracht werden. Das hierbei eingesetzte Sondenmolekül NO bildet zwar mit den Lewis-Zentren einen Komplex, allerdings ist nur ein sehr kleiner Teil dieser Komplexe im ESR-Experiment nachweisbar.
Zur Unterstützung und Absicherung der Informationen, die man mit Hilfe der Adsorptions- und NMR-Messungen erhalten kann, sind ergänzende Untersuchungen von Vorteil. Mit Hilfe der Adsorptions- und ^{129}Xe-NMR-Messungen sind zwar Aussagen über die Konzentrationen verschiedener Adsorptionszentren möglich, allerdings können mit diesen Methoden nur wenige präzise Aussagen über die genaue Art der Zentren getroffen werden. Während man gut feststellen kann, ob starke Adsorptionszentren in den Kanälen vorhanden sind, ist es nur in einem geringen Maße möglich, die genaue Position dieser Adsorptionszentren zu bestimmen. Um weitergehende Aussagen machen zu können, ist man auf andere Untersuchungsmethoden angewiesen. Bei der Untersuchung kupferausgetauschter Zeolithe bot sich insbesondere die ESR-Spektroskopie an, da Cu^{2+} paramagnetisch ist. Zusätzlich wurden Photoelektronen-Spektroskopie und UV/VIS-Spektroskopie angewendet, um weitere Informationen zu erhalten. Insbesondere konnten Aussagen über den Oxidationszustand der Kupfer-Zentren durch die zusätzlichen Untersuchungsverfahren abgesichert werden.

6 Literatur

[1] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, R. E. Krieger Publishing Company, Malabar (1984).

[2] D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* 41, 678 (1964).

[3] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* 20, 117 (1986).

[4] M. Iwamoto, in Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich (Eds.) (1994).

[5] V. I. Kanazirev, G. L. Price und K. M. Dooley, *J. Catal.* 148, 164 (1994).

[6] E. Galli, G. Vezzalini, S. Quartieri, A. Alberti und M. Franzini, *Zeolites* 19, 318 (1997).

[7] G. Vezzalini, S. Quartieri, E. Galli, A. Alberti, G. Cruciani und Å. Kvick, *Zeolites* 19, 323 (1997).

[8] C. D. Chang, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 26, 323 (1984).

[9] I. E. Maxwell, *Adv. Catal.* 31, 1 (1982).

[10] C. M. Naccache und Y. B. Taarit, *J. Catal.* 22, 171 (1971).

[11] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, M. Mizuno, Y. Mine und S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* 95, 3727 (1991).

[12] Y. Li, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 94, 6145 (1990).

[13] T. Inui, S. Iwamoto, K. Matsuba, Y. Tanaka und T. Yoshida, *Catal. Today* 26, 23 (1995).

[14] P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, G. Minelli, G. Moretti und P. Porta, *Catal. Today* 26, 33 (1995).

[15] G. Centi, S. Perathoner und L. Dall'Olio, *Applied Catalysis B: Environmental* 7, 359 (1996).

[16] Y. Yokomichi, T. Yamabe, H. Ohtsuka und T. Kakumoto, *J. Phys. Chem.* 100, 14424 (1996).

[17] T. Ito und J. Fraissard, in Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, L. V. C. Rees (Ed.); Heyden London, 510 (1980).

[18] S.-B. Liu, T.-S. Lin, T.-C. Yang, T.-H. Chen, E,-C. Hong und R. Ryoo, *J. Phys. Chem.* 99, 8277 (1995).

[19] A. Gedeon und J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.* 219, 440 (1994).

[20] A. Gedeon, R. Burmeister, R. Grosse, B. Boddenberg und J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.* 179, 191 (1991).

[21] A. Gedeon, J. L. Bonardet und J. Fraissard, *J. Phys. Chem.* 97, 4254 (1993).

[22] N. Bansal und C. Dybowski, *J. Phys. Chem.* 92, 2333 (1988).

[23] M. Hartmann und B. Boddenberg, *Microporous Materials* 2, 127 (1994).

[24] J. Viets und B. Boddenberg, in Proc. 3rd Polish-German Zeolite Colloquium, M. Rozwadowski (Ed.); Nicholas Copernicus University Press Torun, 341 (1998).

[25] B. Boddenberg und A. Seidel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 1345 (1994).

[26] B. Boddenberg und T. Sprang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 163 (1995).

[27] Q. Chen, M. A. Springuel-Huet, J. Fraissard, M. L. Smith, D. R. Corbin und C. Dybowski, *J. Phys. Chem.* 96, 10914 (1992).

[28] J. Fraissard und T. Ito, *Zeolites* 8, 350 (1988).

[29] A. F. Hollemann und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin - New York (1985).

[30] H.-J. Jang, W. K. Hall und J. L. d'Itri, *J. Phys. Chem.* 100, 9416 (1996).

[31] H. V. Brand, A. Redondo und P. J. Hay, *J. Phys. Chem. B* 101, 7691 (1997).

[32] W. Grünert, N. W. Hayes, R. W. Joyner, E. S. Shpiro, M. R. H. Siddiqui und G. N. Baeva, J. *Phys. Chem.* 98, 10832 (1994).

[33] R. Ryoo, H. Ihee, J. H. Kwak, G. Seo und S.-B. Liu, *Microporous Materials* 4, 59 (1995).

[34] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* 39, 92 (1954).

[35] H. van Konigsveld, J. C. Jansen und H. van Bekkum, *Zeolites* 10, 235 (1990).

[36] H. Thamm, *Zeolites* 7, 341 (1987).

[37] D. G. Hay, H. Jaeger und G. W. West, *J. Phys. Chem.* 89, 1070 (1985).

[38] G. Engelhardt und H. van Koningsveld, *Zeolites* 10, 650 (1990).

[39] G. T. Kokotailo, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, G. C. Gobbi, H. Strobl, C. T. Pasztor, G. E. Barlow und S. Bradley, *Pure Appl. Chem.* 58, 1367 (1986).

[40] J.-C. Lin, K.-J. Chao und Y. Wang, *Zeolites* 11, 376 (1991).

[41] H. Gies und B. Marler, *Zeolites* 12 (1992) 42.

[42] K. Shiokawa, M. Ito und K. Itabashi, *Zeolites* 9, 170 (1989).

[43] L. Schlenker, J. J. Pluth und J. V. Smith, *Mat. Res. Bull.* 13, 169 (1978).

[44] L. Schlenker, J. J. Pluth und J. V. Smith, *Mat. Res. Bull.* 14, 751 (1979).

[45] J. Mortier, J. J. Pluth und J. V. Smith, *Mat. Res. Bull.* 10, 1037 (1975).

[46] W. M. Meier und D. H. Olson, Atlas of Zeolites Structure Types, Butterworth & Co., London - Boston - Durban - Singapore - Sydney - Toronto - Wellington (1988).

[47] R. P. Townsend, *Pure Appl. Chem.* 58, 1359 (1986).

[48] M. Guisnet und G. Perot, Zeolite Bifunctional Catalysis in Zeolites, Science and Technology, Ser. E, 80, 397 (1980).

[49] S. H. Bossmann, M. F. Ottaviani und T. Turek, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101, 978 (1997).

[50] G. L. Price, V. Kanazirev und D. F. Church, *J. Phys. Chem.* 99, 864 (1995).

[51] Y. Kuroda, A. Kotani, A. Uemura, Y. Yoshikawa und T. Morimoto, *J. Chem. Soc.* Chem. Commun., 1631 (1989).

[52] Y. Kuroda, S. Konno, K. Morimoto und Y. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 18(1993).

[53] Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, T. Morimato und M. Nagao, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 1583 (1992).

[54] B. L. Trout, A. K. Chakraborty und A. T. Bell, *J. Phys. Chem.* 100, 4173 (1996).

[55] J. Valyon und W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 97, 7054 (1993).

[56] R. J. Blint, *J. Phys. Chem.* 100, 19518 (1996).

[57] M. L. Jacono, G. Fierro, R. Dragone, X. Feng, J. d'Itri und W. K. Hall, *J. Phys. Chem. B* 101, 1979 (1997).

[58] A. V. Kucherov und A. A. Slinkin, *Zeolites* 6, 175 (1986).

[59] A. A. Slinkin, A. V. Kucherov, N. D. Chuvylkin, V. A. Korsunov, A. L. Kliachko und S. B. Nikishenko, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 85, 3233 (1989).

[60] H. G. Karge, B. Wichterlova und H. Beyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 1345 (1992).

[61] A. V. Kucherov und A. A. Slinkin, *Zeolites* 7, 43 (1987).

[62] F.-S. Xiao, W. Xu, S. Qiu und R. Xu, *J. Mater. Chem.* 4, 735 (1994).

[63] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, App. 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31, 578 (1972).

[64] S. J. Gregg und K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London (1967).

[65] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.* 38, 2219 (1916).

[66] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.* 40, 1368 (1918).

[67] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).

[68] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1987).

[69] R. K. Harris, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pitman Books Ltd., London (1983).

[70] T. C. Farrer und E. D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York (1971).

[71] G. Engelhardt und D. Michel, High Resolution Solid-State NMR of Silicate and Zeolites, J. Wiley & Sons, New York (1978).

[72] J. A. Weil, J. R. Bolton und J. E. Wertz, Electron Pair Resonance, John Wiley & Sons, New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore (1994).

[73] H.-H. Perkampus, UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1986).

[74] J. M. Hollas, High Resolution Spectroscopy, Butterworth, London - Boston - Sydney - Wellington - Durban - Toronto (1982).

[75] J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 72, 4163 (1968).

[76] P. H. Kasai und R. J. Bishop Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5560 (1972).

[77] A. Gutsze, M. Plato, H. G. Karge und F. Witzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92, 2495 (1996).

[78] P. H. Kasai und R. J. Bishop Jr., in Zeolite Chemistry and Catalysis, American Chemical Society, J. A. Rabo (Ed.), Washington D. C., 350 (1976).

[79] E. S. Shpiro, R. W. Joyner, W. Grünert, N. W. Hayes, M. R. H. Siddiqui und G. N. Baeva, in Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis; J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich (Eds.), 84 (1994).

[80] G. Moretti, *Zeolites* 14, 469 (1994).

[81] C. D. Wagner, *Anal. Chem.* 44, 972 (1972).

[82] J. Dedecek und B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.* 98, 5721 (1994).

[83] U. Steinike, W. Lutz, M. Wark und K. Jancke, *Cryst. Res. Technol.* 29, 149 (1994).

[84] M. Wark, W. Lutz, G. Schulz-Ekloff und A. Dyer, *Zeolites* 13, 658 (1993).

[85] J. Viets, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1994).

[86] W. Mörke, F. Vogt, K.-P. Wendlandt und I. Achkar, *Z. Chem.* 8, 297 (1990).

[87] M. Iwamoto und H. Hamada, *Catal. Today* 10, 57 (1991).

[88] M. C. Campa, V. Indovina, G. Minelli, G. Moretti, I. Pettiti, P. Porta und A. Riccio, *Catal. Lett.* 23, 141 (1994).

[89] J. L. d'Itri und W. M. H. Sachtler; *Catal. Lett.* 15, 289 (1992).

[90] Y. Li und W. K. Hall, *J. Catal.* 129, 202 (1991).

[91] N. W. Hayes, W. Grünert, G. J. Hutchings, R. W. Joyner und E. S. Shpiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 531 (1994).

[92] M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi und T. Ito, *Catal. Lett.* 15, 297 (1992).

[93] J. O. Petunchi, G. Sill und W. K. Hall, *Appl. Catal. B* 2, 303 (1993).

[94] R. Burch und P. J. Millington, *Appl. Catal. B* 2, 101 (1993).

[95] A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, A. Ohi, M. Nakamura und H. Ohuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 247(1992).

[96] E. L. Wu, S. L. Lawton, D. H. Olson, A. C. Rohrman Jr. und G. T. Kokotailo, *J. Phys. Chem.* 83, 2777 (1979).

[97] Y. Itho, S. Nishiyama, S. Tsuruya und M. Masai, *J. Phys. Chem.* 98, 960 (1994).

[98] A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, D. A. Kondrat'ev, T. N. Bondarenko, A. M. Rubinstein und Kh. M. Minachev, *Zeolites* 5, 320 (1985).

[99] Z. Sojka, M. Che und E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* 101, 4831 (1997).

[100] V. G. Shinkarenko, Thesis Novosibirsk (1973).

[101] T. Ohgushi und Y. Kawanabe, *Zeolites* 14, 356 (1994).

[102] S. De Tavernier und R. A. Schoonheydt, *Zeolites* 11, 155 (1991).

[103] G. Centi, persönliche Mitteilung.

[104] R. F. Howe, in Recent advances and new horizons in zeolite science and technology, Studies in Surface Science and Catalysis, H. Chon, S. I. Woo und S.-E. Park (Eds.); Elsevier Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Tokyo, 102 (1996) 97.

[105] R. A. Schoonheydt, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 35 (1993) 129.

[106] I. C. Hwang und S. I. Woo, *J. Phys. Chem. B* 101, 4055 (1997).

[107] B. A. Sexton, T. D. Smith und J. V. Sanders, *J. Electron Spectrosc.* 35, 27 (1985).

[108] I. Jirka, B. Wichterlowa und M. Maryska, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65, 269 (1991).

[109] M. Wark, persönliche Mitteilung.

[110] R. J.-M. Pellenq und D. Nicholson, *Langmuir* 11, 1626 (1995).

[111] S. D. Pickett, A. K. Nowak, J. M. Thomas, B. K. Peterson, J. F. P. Swift, A. K. Cheetham, C. J. J. den Ouden, B. Smit und M. F. M. Post, *J. Phys. Chem.* 94, 1233 (1990).

[112] S. M. Alexander, J. M. Coddington und R. F. Howe, *Zeolites* 11, 368 (1991).

[113] T. Beutel, J. Sarkany, G.-D. Lei, J. Y. Yan und W. M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* 100, 845 (1996).

[114] S. Hu, J. A. Reimer und A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 101, 1869 (1997).

[115] A. Gedeon, J. L. Bonardet, T. Ito und J. Fraissard, *J. Phys. Chem.* 93, 2563 (1989).

[116] T. Sprang, A. Seidel, M. Wark, F. Rittner und B. Boddenberg, *J. Mater. Chem.* 7, 1429 (1997).

[117] C. J. Jameson, A. K. Jameson und S. M. Cohen, *J. Chem. Phys.* 59, 4540 (1973).

[118] A. K. Jameson, C. J. Jameson und H. S. Gutowski, J. Chem. Phys. 59, 4540 (1973).

[119] D. J. Suh, T.-J. Park, S.-K. Ihm und R. Ryoo, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3767.

[120] M. W. Anderson und L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 91, 4174 (1987).

[121] H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya, M. Anpo und M. Che, *J. Phys. Chem.* 100, 397 (1996).

[122] J. Howard und J. M. Nicol, *Zeolites* 8, 142 (1988).

[123] Y.-Y. Huang, *J. Catal.* 30, 187 (1973).

[124] R. Ramprasad, W. F. Schneider, K. C. Hass und J. B. Adams, *J. Phys. Chem. B* 101, 1940 (1997).

[125] Y. Itho, S. Nishiyama, S. Tsuruya und M. Masai, *J. Phys. Chem.* 98, 960 (1994).

[126] C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic und M. Bellatreccia, J. *Phys. Chem. B* 101, 344 (1997).

[127] M. Hartmann, Dissertation, Universität Dortmund (1993).

[128] K. Teraishi, M. Ishida, J. Irisawa, M. Kume, Y. Takahashi, T. Nakano, H. Nakamura und A. Miyamoto, *J. Phys. Chem.* B 101, 8079 (1997).

[129] J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, D. Kaucky und B. Wicherlova, *J. Phys. Chem.* 99, 16327 (1995).

[130] B. Wichterlova, J. Dedecek und A. Vondrova, *J. Phys. Chem.* 99, 1065 (1995).

[131] J. Sarkany und W. M. H. Sachtler, *Zeolites* 14, 7 (1994).

[132] W. F. Schneider, K. C. Hass, R. Ramprasad und J. B. Adams, *J. Phys. Chem.* 100, 6032 (1996).

[133] A. Gedeon, M. Valeux, M. Gruia, G. Minghua und J. Fraissard, *Solid State NMR* 9, 269 (1997).

[134] M. Stolmar und E. Roduner, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 583 (1998).

[135] B. Boddenberg, G. U. Rakhmatkariev und J. Viets, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102, 177 (1998).

[136] M. Hunger, P. Sarv und A. Samoson, *Solid State NMR* 9, 115 (1997).

[137] D. C. Sayle, M. A. Perrin, P. Nortier und R. A. Catlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 945 (1995).

[138] H. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65, 133 (1991).

[139] A. Seidel und B. Boddenberg, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 1363 (1998).

[140] F. Witzel, H. G. Karge, A. Gutsze und U. Härtel, *Chem. Ing. Tech.* 63 (1991) 744.

[141] A. Gutsze, M. Plato, F. Witzel und H. G. Karge, in Zeolite Science 1994: Recent Progress and Discussions, Studies in Surface Science and Catalysis; H. G. Karge und J. Weitkamp (Eds.); Elsevier Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Tokyo, 98 (1995) 71.

[142] A. Seidel, A. Gutsze, und B. Boddenberg, *Chem. Phys. Lett.* 275, 113 (1997).

[143] F. Witzel, H. G. Karge und A. Gutsze, in Proc. 9th Int. Conf. On Zeolites, R. v. Ballmoos, J. B. Higgins und M. M. J. Treacy (Eds.); Butterworth-Heinemann, London, 283 (1993).

[144] J. H. Lunsford, *Adv. Catal.* 22, 265 (1972).

[145] H. G. Karge, in Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis, H. Chon, S.-K. Ihm und Y. S. Uh (Eds.); Elsevier Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Tokyo, 105 (1997) 1901.

[146] H. G. Karge, in Zeolites and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis, T. Hattori und T. Yashima (Eds.); Elsevier Amsterdam - London - New York - Tokyo, 83 (1994) 135.

[147] M. A. Springuel-Huet und J. P. Fraissard, *Zeolites* 12, 841 (1992).

[148] S. Devautour, J. Vanderschueren, J. C. Giuntini, F. Henn, J. V. Zanchetta und J. L. Ginoux, *J. Phys. Chem. B* 102, 3749 (1998).

[149] W. J. Mortier, Compilation of Extraframework Sites in Zeolites, Butterworth, Guildford (1982).

[150] B. Tyburce, C. Kappenstein, P. Cartraud und E. Garnier*, J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, 2849 (1991).

[151] B. Coughlan, W. M. Carrol und W. A. McCann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 73, 1612 (1977).

[152] J. V. Smith, in Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, L. V. C. Rees (Ed.); Heyden London, 194 (1980).

[153] Y. Kuroda, H. Maeda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro und M. Nagao*, J. Phys. Chem. B* 101, 1312 (1997).