

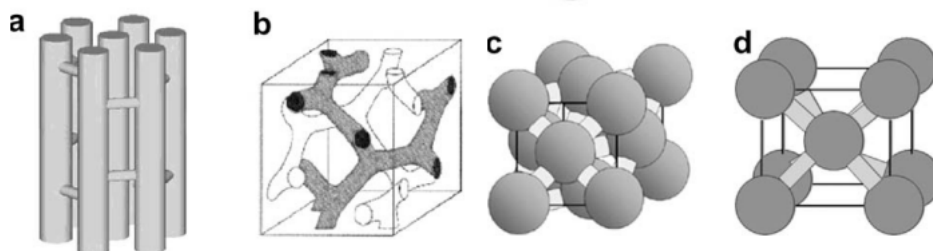
## Abschlussbericht

### Struktur-Aktivitätsbeziehungen von $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Spinellen als Katalysatoren in der katalytischen Zersetzung von $\text{N}_2\text{O}$

Prof. Regina Palkovits, Tanja Franken (M. Sc.)

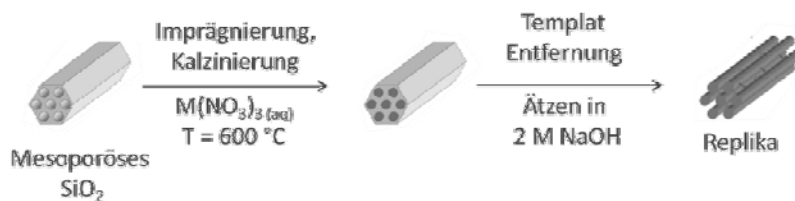
#### 1. Einleitung und Motivation

In einer vorangegangenen Arbeit wurde gezeigt, dass hoch kristalline  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  Spinelle sehr aktive Katalysatoren in der Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  sind.<sup>[1]</sup> Ein Nachteil dieser Materialien stellt ihre sehr geringe spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) von nur  $6 - 20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dar. Da in vielen katalytischen Prozessen hohe spezifische Oberflächen für hohe Aktivitäten von großem Nutzen sind, soll in dieser Arbeit die spezifische Oberfläche der kristallinen  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  Katalysatoren vergrößert werden. Um dies zu ermöglichen bietet sich eine Hart-Templatierung an, bei der ein geordnetes Material als Synthesematrix genutzt wird, um neben hohen  $S_{\text{BET}}$  auch eine geordnete mesoporöse Strukturierung der Materialien zu erzeugen. In der Literatur ist die Oberflächenvergrößerung und die mesoporöse Strukturierung einer Vielzahl kristalliner Systeme beschrieben. Das Templat zur Strukturierung wird in diesen Arbeiten jedoch scheinbar willkürlich gewählt.<sup>[2]</sup> Ziel dieser Arbeit ist es systematisch zu untersuchen, welche strukturellen Eigenschaften in Bezug auf Porendurchmesser und Porengeometrie das Templat aufweisen sollte, um ein möglichst hochstrukturiertes mesoporöses und kristallines Metalloxid zu erzeugen. Diese Fragestellung wird am Beispiel des kristallinen  $\text{N}_2\text{O}$  Zersetzungskatalysators  $\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$  untersucht. Als harte Template dienen neben Aktivkohle die mesoporösen Silikamaterialien SBA-15, KIT-6, SBA-16 und FDU-12. Diese Silikate weisen jeweils eine dreidimensionale Porenstruktur mit unterschiedlichen Porengeometrien auf, die in Abbildung 1 dargestellt sind.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung der Porengeometrien von (A) SBA-15, (B) KIT-6, (C) SBA-16 und (D) FDU-12.<sup>[2]</sup>

Neben ihres dreidimensionalen geordneten Porensystems bieten diese Silikamaterialien als Template den Vorteil, dass die Porenradien während ihrer Synthese durch Veränderung der Temperatur des hydrothermalen Schrittes variiert werden können.<sup>[3]</sup> So kann nicht nur der Einfluss der Porengeometrie untersucht werden, sondern auch der Einfluss des Porenradius des Templates für die jeweilige Porengeometrie. Der generelle Ablauf einer harten Templatierung ist in Abbildung 2 am Beispiel eines SBA-15 Templates veranschaulicht.



**Abb. 2:** Genereller Ablauf einer Hart-Templatierung. Hier am Beispiel von SBA-15 als Templat.

Im Gegensatz zur Verwendung von porösen  $\text{SiO}_2$  hat die Verwendung von Aktivkohle als Templat den Vorteil, dass der zusätzliche Schritt der Templatentfernung entfällt, da während des Kalzinierens des Materials die Aktivkohle herausgebrannt werden kann.<sup>[4]</sup>

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Aktivkohle als Templat

Bei der Verwendung von Aktivkohlen als Template wurden vier verschiedene Aktivkohlen verwendet. Nach dem Imprägnieren der Kohlen bis zur einsetzenden Nässe mit einer gesättigten Metallnitratlösung und dem anschließenden Herausbrennen der Kohle aus dem gebildeten Spinell bei  $600\text{ °C}$  wurden Replikas mit spezifischen Oberflächen von maximal  $30,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  erhalten. Die gemessenen Isothermen zeigten typische Verläufe einer Typ II Isotherme, entsprechend nicht poröser Materialien.

Der Einsatz der replizierten Spinelle als Katalysatoren in der  $\text{N}_2\text{O}$  Zersetzung zeigte, dass die Aktivkohlen mit Schwefelverbindungen verunreinigt sind, welche aufgrund der Detektion von  $\text{SO}_2$  Banden im Infrarotspektrum der Gasphase nach dem Reaktor nachgewiesen wurden. Aufgrund des entstehenden  $\text{SO}_2$  während der Reaktion wurde nur eine sehr geringe katalytische Aktivität der Spinelle beobachtet.

Eine Erweiterung der oben beschriebenen Aktivkohleroute bietet eine  $\text{SiO}_2$ -Aktivkohlekompositroute.<sup>[4]</sup> Dabei wird die eingesetzte Aktivkohle mit unterschiedlichen Anteilen an TEOS imprägniert, um Silika innerhalb der Poren zu produzieren. Das verbleibende Porenvolumen wird als Reaktionsraum zur Templatierung genutzt. In diesem Fall wird nach dem Herausbrennen der Aktivkohle das Silika mit Hilfe einer 2 M wässrigen NaOH-Lösung aus dem gebildeten, replizierten Spinell herausgelöst. Je nach verwendetem Anteil an Silika in den Poren können spezifische Oberflächen von bis zu  $173,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  erzeugt werden. Die erhaltenen Isothermen der  $\text{N}_2$  Physisorption zeigen jedoch den Verlauf einer typischen Typ II Isotherme. Zudem ist eine leichte Linienverbreiterung der Spinellreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm erkennbar. Diese Punkte deuten darauf hin, dass die hohe spezifische Oberfläche nicht durch Porosität im Material erzeugt wird, sondern aufgrund der Synthese nanoskaliger Partikel hoher äußerer Oberfläche zustande kommt. Beim Einsatz der replizierten Spinelle in der  $\text{N}_2\text{O}$  Zersetzung, welche mit verschiedenen Anteilen des integrierten Silika erzeugt wurden, konnte keine Abhängigkeit der Aktivität von der spezifischen Oberfläche beobachtet werden.

### 2.2 Mesoporöse Silikamaterialien als Template

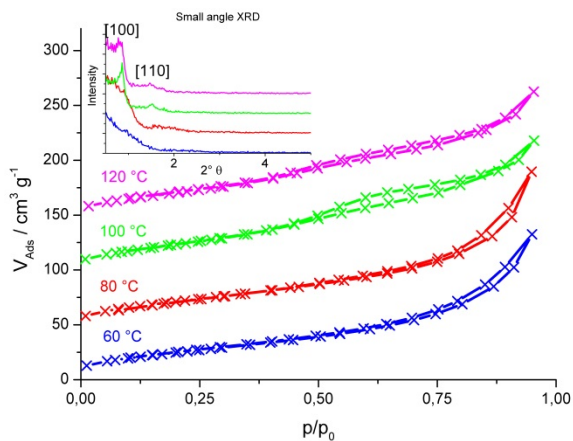
Generell werden bei der Synthese der vier verschiedenen mesoporösen Silikatemplate bei höheren Temperaturen während der Hydrothermalsynthese größere Porendurchmesser im Templat erzielt (s.Tab.1). Wird der Einfluss des Porendurchmessers des Templats auf die Ordnung des damit erhaltenen Replikas betrachtet, so kann die folgende generelle Beobachtung getroffen werden. Je größer der Porendurchmesser des Templats ist, desto stärker ist die Mesoporosität des Replikas ausgeprägt. Diese Aussage kann zum einen durch die steigenden Intensitäten der Reflexe im jeweiligen XRD bei kleinen Winkeln bestätigt werden. Ein gewisser Ordnungsgrad des Porensystems wird erreicht. Darüber hinaus belegen auch die jeweiligen Isothermen der  $\text{N}_2$ -Physisorption die Mesoporosität. Für alle hier dargestellten Replika wurde im XRD bei größeren Winkeln die Präsenz der notwendigen Spinellphase und mittels Elementaranalyse die vollständige Entfernung des Templats nachgewiesen.

Bei der Verwendung von SBA-15 als Templat wird ab einer hydrothermalen Temperatur von  $100\text{ °C}$  ein strukturiertes  $\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$  Replika erhalten. Die jeweiligen spezifischen Oberflächen und Porendurchmesser der erhaltenen Replika sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Für alle Replika dieser Reihe kann keine Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom Porendurchmesser des Templats erhalten werden. Allerdings konnten mit Hilfe der Templatierung durch SBA-15 spezifische Oberflächen von bis zu  $99\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  für den Spinell erhalten werden. Dies entspricht einer Oberflächenerhöhung von um das 16-fache im Vergleich zum konventionell durch thermische Zersetzung der Metallnitrate synthetisierten Spinell.

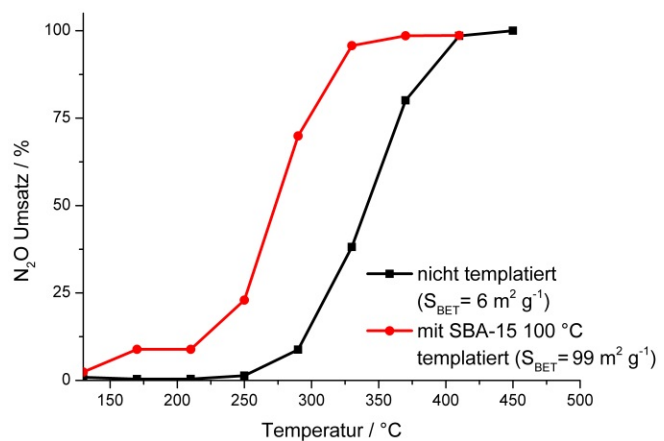
Beim Einsatz dieses Spinells in der Zersetzung von  $N_2O$  wird ein starker Aktivitätsgewinn durch Erhöhung der spezifischen Oberfläche beobachtet. (s. Abb. 4)

**Tab. 1:** Übersicht der Physiko-Chemischen-Eigenschaften der verwendeten mesoporösen Template und der über Templatierung hergestellten  $Cu_{0.25}Co_{2.75}O_4$  Replika.

	Templat				Replika		
	T(hydr.) / °C	V(p) / $cm^3 g^{-1}$	$S_{BET}$ / $m^2 g^{-1}$	$d_{Pore}$ / nm	$V_{Pore}$ / $cm^3 g^{-1}$	$S_{BET}$ / $m^2 g^{-1}$	$d_{Pore}$ / nm
<b>SBA-15</b>	60	0,6	699	5	0,21	94	2,8
	80	0,35	332	6,4	0,22	95	2,8
	100	1,24	894	8,2	0,18	99	3,6
	120	1,15	736	8,2	0,18	91	3,4
<b>KIT-6</b>	60	0,7	693	6,4	0,31	117	3,4 / 9,0
	80	0,80	761	7,2	0,27	116	3,4 / 9,0
	100	1,20	871	8,2	0,21	110	3,0 / 9,0
	120	1,3	809	9,4	0,17	99	3,4
<b>SBA-16</b>	60	0,34	549	-	0,29	138	4,6
	80	0,42	644	-	0,3	131	4,8
	100	0,76	953	9,4	0,21	117	5,4 / 8,3
	120	0,93	1011	10,4	0,2	118	5,4 / 8,3
<b>FDU-12</b>	60	0,2	206	10,4	0,11	42	-
	80	0,32	309	10,4	0,22	74	-
	100	0,42	356	11,3	0,12	64	4,7
	120	0,51	423	12,8	0,27	103	7,0



**Abb. 3:**  $N_2$  Physisorption und Kleinwinkel-XRD für die mit SBA-15 templatierten  $Cu_{0.25}Co_{2.75}O_4$  Replika.

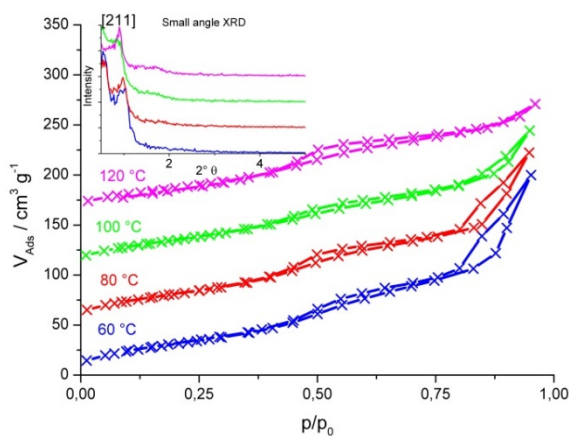


**Abb. 4:** Vergleich der Umsätze in der  $N_2O$  Zersetzung zwischen dem konventionell hergestellten und mit SBA-15 templatierten  $Cu_{0.25}Co_{2.75}O_4$  Katalysator.

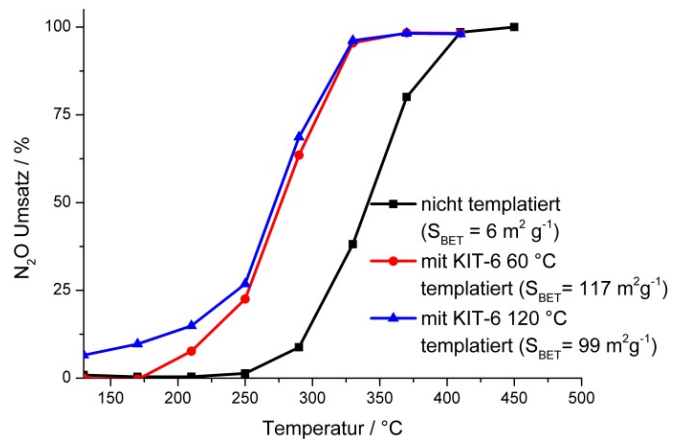
Bei der Verwendung von KIT-6 als Templat lassen sich bezüglich der Ausbildung einer geordnet mesoporösen Struktur die gleichen Tendenzen wie bei SBA-15 als Templat sowohl im XRD als auch im Verlauf der Isothermen erkennen (s. Abb. 5). Auch hier steigt die Ordnung des Porensystems mit steigendem Porendurchmesser an. Einziger Unterschied im Vergleich zu SBA-15 als Templat ist dabei, dass bei der Verwendung von KIT-6 bereits bei kleineren Porendurchmessern die Ausbildung einer geordneten Struktur im Replika erkennbar wird. Mit Hilfe dieses Templates können Materialien mit

$S_{\text{BET}}$  von bis zu  $117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  erreicht werden. Im Gegensatz zu SBA-15 als Templat lässt sich für KIT-6 jedoch eine Abhängigkeit der Eigenschaften des Replikas von den Eigenschaften des Templats erkennen. Je kleiner der Porendurchmesser ist, desto höher ist die erhaltene spezifische Oberfläche. Allerdings lassen sich mit größeren Porendurchmessern des Templats höhere Intensitäten im XRD bei kleinen Winkeln und stärker ausgeprägte Hysteresen der Isothermen der  $\text{N}_2$  Physisorption erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die Replika welche mit KIT-6 mit kleineren Porendurchmessern templatiert wurden insgesamt eine weniger geordnete Struktur aufweisen, was auf das Kollabieren der Struktur während der Templatentfernung zurückzuführen ist. Demnach können bei kleineren Porendurchmessern nur weniger stabile Replika erzeugt werden als die Replika, welche mit KIT-6 mit größeren Porendurchmessern templatiert wurden.

In Abbildung 6 sind die Verläufe der Umsätze in der  $\text{N}_2\text{O}$  Zersetzung gegen die Temperatur aufgetragen. Auch hier lässt sich erkennen, dass mit einer höheren spezifischen Oberfläche höhere katalytische Aktivitäten erhalten werden.



**Abb. 5:**  $\text{N}_2$  Physisorption und Kleinwinkel-XRD für die mit KIT-6 templatierten  $\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$  Replika.

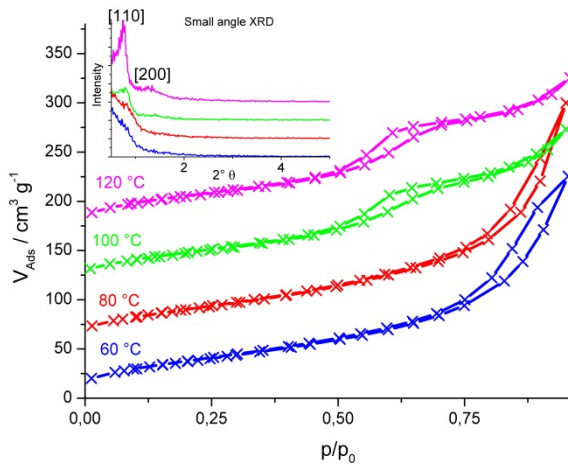


**Abb. 6:** Vergleich der Umsätze in der  $\text{N}_2\text{O}$  Zersetzung zwischen dem konventionell hergestellten und mit KIT-6 templatierten  $\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$  Katalysator.

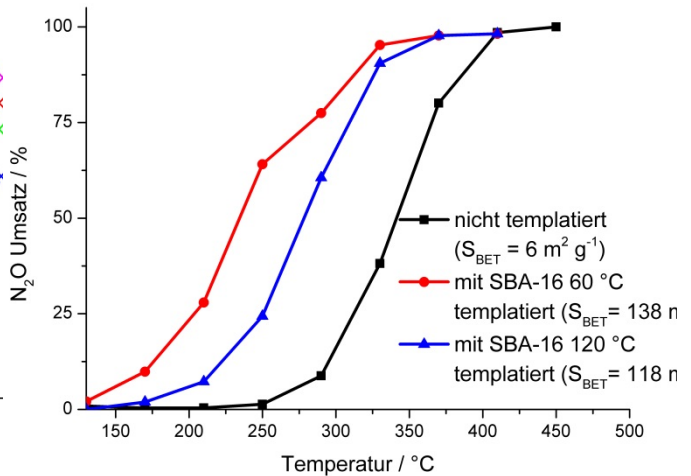
Werden SBA-16 und FDU-12 als Templat genutzt, werden auch in diesen Fällen mit größerem Porendurchmesser mesoporöse Replika erhalten. Ab einer Temperatur des hydrothermalen Schrittes der Templatsynthese von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  treten die spezifischen Reflexe im XRD und der typische Typ IV Verlauf der Isothermen mit Hysterese in der  $\text{N}_2$ -Physisorption auf. Unterhalb dieser Temperatur werden nur unporöse Replika erhalten. Ähnlich wie bei KIT-6 als Templat werden auch bei der Verwendung von SBA-16 als Templat für kleinere Porendurchmesser größere spezifische Oberflächen bis zu  $138 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  erhalten. Bei Vergrößerung der Porendurchmesser des Templats sinkt die spezifische Oberfläche auf bis zu  $117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ab. Allerdings wird eine dreidimensional vernetzte Struktur mit ausgeprägter Mesoporosität erhalten. Die Porenstruktur des Templats weist eine kubisch innenzentrierte Anordnung sphärischer Poren auf, welche mit zylindrischen Kanälen untereinander vernetzt sind. Mit höheren Temperaturen während der Hydrothermalsynthese des Templats steigt der Radius der vernetzenden Kanäle. Scheinbar kann erst ab einem kritischen Durchmesser der vernetzenden Poren eine stabile Struktur für das Replika erhalten werden. Das Kollabieren der Struktur führt zur Ausbildung nanoskaliger Partikel ohne definierte Porengeometrie. Bei größeren Poren hingegen können stabile Replika mit mesoporöser Strukturierung erzeugt werden. Durch die Strukturierung und damit verbunden größeren Partikel geht jedoch ein Verlust an spezifischer Oberfläche einher.

Auch bei der Verwendung dieser Replikate als Katalysatoren in der Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  konnte gezeigt werden, dass mit einer Vergrößerung der Oberfläche höhere katalytische Aktivitäten erhalten werden. Aus dem Vergleich der Umsätze der beiden templatierten Katalysatoren geht hervor, dass die Größe der spezifischen Oberfläche einen höheren Anteil an dem Aktivitätsgewinn hat als die Ausbildung einer mesoporösen Struktur. Dies kann daran erkannt werden, dass der Katalysator, welcher zwar eine größere spezifische Oberfläche besitzt, aber im XRD und der Isotherme keine

Mesoporosität aufweist eine größere Aktivität besitzt als der Katalysator mit kleiner spezifischer Oberfläche, aber mit mesoporöser Strukturierung.



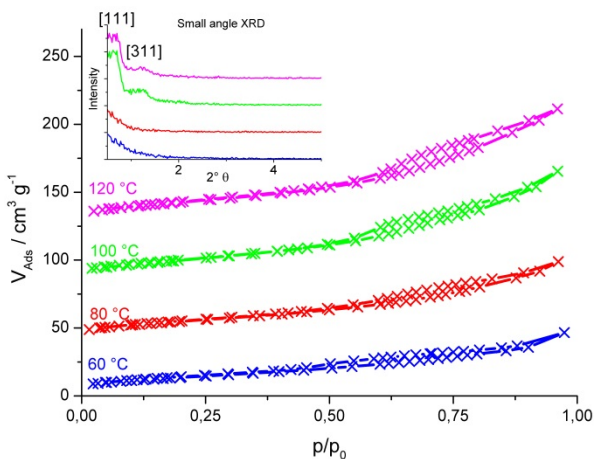
**Abb. 7:** N<sub>2</sub> Physisorption und Kleinwinkel-XRD für die mit SBA-16 templatierten Cu<sub>0.25</sub>Co<sub>2.75</sub>O<sub>4</sub> Replika.



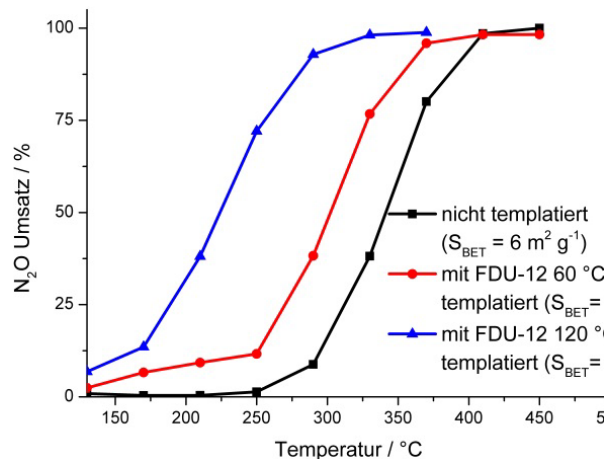
**Abb. 8:** Vergleich der Umsätze in der N<sub>2</sub>O Zersetzung zwischen dem konventionell hergestellten und mit SBA-16 templatierten Cu<sub>0.25</sub>Co<sub>2.75</sub>O<sub>4</sub> Katalysator.

Im Gegensatz zu anderen Templaten wird bei FDU-12 als Templat eine Vergrößerung der S<sub>BET</sub> des Replikas mit größeren Porendurchmessern bis hin zu 103 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> erhalten. Stabile dreidimensionale Replika werden auch hier erst ab einer Temperatur des hydrothermalen Schrittes der Templatsynthese von 100 °C erhalten. Das Porensystem von FDU-12 besteht ähnlich wie SBA-16 aus sphärischen Poren, die durch Kanäle vernetzt sind. Anders als bei SBA-16 sind die sphärischen Poren jedoch in diesem Fall kubisch flächenzentriert angeordnet.

Bei der Verwendung der replizierten Katalysatoren wird auch in diesem Fall ein Aktivitätsgewinn in der Zersetzung von N<sub>2</sub>O für größere spezifische Oberflächen erhalten (s. Abb. 10).



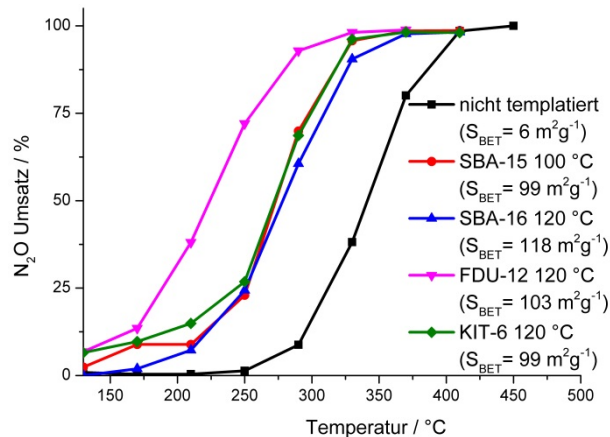
**Abb. 9:** N<sub>2</sub> Physisorption und Kleinwinkel-XRD für die mit FDU-12 templatierten Cu<sub>0.25</sub>Co<sub>2.75</sub>O<sub>4</sub> Replika.



**Abb. 10:** Vergleich der Umsätze in der N<sub>2</sub>O Zersetzung zwischen dem konventionell hergestellten und mit FDU-12 templatierten Cu<sub>0.25</sub>Co<sub>2.75</sub>O<sub>4</sub> Katalysator.

Um den Einfluss der Porengeometrie auf die katalytische Aktivität der replizierten Materialien in der N<sub>2</sub>O Zersetzung näher zu untersuchen, sind in Abbildung 11 die Umsätze vier Katalysatoren mit ähnlicher S<sub>BET</sub>, aber unterschiedlichen dreidimensionalen Strukturen aufgetragen. Dabei lässt sich erkennen, dass bei ähnlicher spezifischer Oberfläche die Katalysatoren welche mit SBA-15, KIT-6 und

SBA-16 templatiert wurden vergleichbare Aktivitätsgewinne im Vergleich zum nicht templatierten Katalysator aufweisen. Einzig der Katalysator, welcher mit FDU-12 als Templat hergestellt wurde zeigt eine höhere katalytische Aktivität im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Da die  $S_{\text{BET}}$  aller vier replizierten Katalysatoren vergleichbar sind, kann der Aktivitätsgewinn nur durch die spezifische dreidimensionale Struktur erklärt werden.



**Abb. 11:** Vergleich der Umsätze in der N<sub>2</sub>O Zersetzung von Replika mit ähnlicher  $S_{\text{BET}}$ , aber unterschiedlicher Geometrien.

### 3. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Porengeometrie und -durchmesser von Templaten während der harten Templatierung auf die ausgebildeten kristallinen Replika untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Templatierung geeignet ist, um geordnet mesoporöse kristalline Materialien und damit eine einhergehende Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zu erhalten. Dies wurde am Beispiel des Spinells  $\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$  gezeigt. Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass der Erfolg der dreidimensionalen porösen Strukturierung des kristallinen Materials sehr stark von der Porengeometrie und dem Porendurchmesser des verwendeten Templats abhängt. Je größer die Poren des Templats sind, desto ausgeprägter ist die dreidimensional vernetzte Struktur im Replika und es wird ein mesoporöses Material erhalten. Ist eine mesoporöse Struktur nicht benötigt, so können mit Hilfe von Templaten mit kleineren Porendurchmessern verhältnismäßig große spezifische Oberflächen erhalten werden, die jedoch hauptsächlich auf die äußere Oberfläche nanoskaliger Partikel zurückzuführen ist. Die Verwendung einer vernetzten, sphärischen Porenstruktur scheint zur Ausbildung dreidimensionaler Strukturen und auch zur Erzeugung hoher spezifischer Oberflächen von größtem Nutzen zu sein.

Der Einsatz der replizierten  $\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$  Spinelle als Katalysatoren in der N<sub>2</sub>O Zersetzung zeigte, dass die Größe der spezifischen Oberfläche einen großen Effekt auf die Aktivität in der Katalyse besitzt. Je höher die spezifische Oberfläche des Katalysators, desto größer ist die katalytische Aktivität des Materials.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse können dazu dienen auch für andere kristalline Materialien das geeignete Templat für entweder eine poröse Strukturierung zu erzeugen, oder das geeignete Templat zur Erzeugung möglichst hoher Oberflächen auszuwählen.

#### Literatur:

- [1] T. Franken, Masterarbeit „Herstellung von festen Katalysatoren zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O und Aufbau eines kontinuierlichen Testreaktors“, RWTH Aachen, **2012**.
- [2] W. Yue et al. *Prog. Nat. Sci.* **2008**, *18*, 1329; W. Zhou et al. *Chem. Commun.* **2007**, 2518; Q. Gao et al. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *124*, 144.
- [3] A. Galarneau et al. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73; F. Kleitz et al. *Langmuir* **2006**, *22*, 440; F. Kleitz et al. *Chem. Commun.* **2003**, 2136; L. Huang et al. *Langmuir* **2010**, *26*, 18, 14871.
- [4] A. D. Pandey et al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19405; C. Jia et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 112978.