

# Präparation und Charakterisierung von $\text{SiO}_2$ -geträgerten Zirconiumoxidnitriden mit hoher Oberfläche und Untersuchung ihrer katalytischen Aktivität bei der Ammoniakzersetzung

Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Zirconium Oxide Nitrides Supported on High-surface  $\text{SiO}_2$

Nancy Frenzel, Torsten Otremba, Reinhard Schomäcker, Thorsten Ressler und Martin Lerch

Institut für Chemie, TU Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Germany

Reprint requests to M. Lerch. E-mail: lerch@chem.tu-berlin.de

*Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 147 – 154; received November 8, 2010

Zirconium oxide nitrides are active ammonia decomposition catalysts for the production of hydrogen. We present a route to zirconium oxide nitrides with high surface area. The precursor used consisted of a high-surface-area silica material coated with zirconium alkoxide. Subsequent hydrolysis and calcination resulted in  $\text{ZrO}_2$  supported on  $\text{SiO}_2$ . The high surface area of the material could be maintained in the following ammonolysis procedure leading to the corresponding zirconium oxide nitride. In contrast to the as-prepared  $\text{ZrO}_2$ , the zirconium oxide nitrides exhibited a significant catalytic activity in ammonia decomposition, but compared to an iron oxide-based reference material, the new oxide nitrides showed a rather low activity. Nevertheless, zirconium oxide nitrides constitute suitable model systems for elucidating the effect of nitrogen in the anion substructure on the activity and selectivity of oxide-based ammonia decomposition catalysts.

**Key words:** Zirconium Oxide Nitride, Ammonia Decomposition, Catalysis

## Einleitung

In unserer heutigen Zeit, in der die zukünftige Resourcenverknappung an Erdöl ein wichtiges Thema ist, gewinnen alternative Energien immer mehr an Bedeutung. Eine sehr effiziente Methode, einen dieser alternativen Energieträger – nämlich Wasserstoff – zu nutzen, stellt die Brennstoffzelle dar. Das größte Problem ist bislang allerdings die Speicherung von Wasserstoff. Neben der Verwendung von verflüssigtem Wasserstoff werden intensiv Alternativen untersucht, bei denen Wasserstoff in chemischen Molekülen gebunden ist, die diesen auch wieder freisetzen. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf Methanol als Speichermolekül, wobei allerdings bei der Freisetzung von Wasserstoff auch Kohlenstoffoxide entstehen, welche neben ihrer ökologischen Unerwünschtheit ( $\text{CO}_2$ ) auch als Katalysatorgift (CO) wirken, welches die Brennstoffzelle schädigt. Als alternatives Molekül mit hoher Wasserstoffspeicherdichte, das diese Nachteile nicht zeigt, kann Ammoniak betrachtet werden. Trotz seiner korrosiven Wirkung und der Entstehung des Katalysatorgifts Hydrazin bei der Zersetzung an

herkömmlichen Katalysatoren ist die katalytische Ammoniakzersetzung in Wasserstoff und Stickstoff von Interesse.

Die Oxidnitride des Zirconiums stellen eine bislang einzigartige Substanzklasse mit guter gemischter Sauerstoff- und Stickstoffionenleitung dar. Eine Übersicht hierzu gibt Zit. [1] und die dort zitierte Literatur. Mobile Stickstoffionen könnten eine wichtige Voraussetzung für eine gute katalytische Aktivität bei der Ammoniakzersetzung sein, weshalb diese Verbindungen diesbezüglich von Interesse sind. Erste Untersuchungen an ternären Oxidnitriden wie  $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$  ( $\beta$ -Phase) ergaben [2] einen sprunghaften Anstieg der katalytischen Aktivität bei der Entmischung von  $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$  in das stickstoffreichere  $\text{Zr}_7\text{O}_{9,5}\text{N}_3$  und stickstofffreies  $\text{ZrO}_2$  im Temperaturbereich von 500–550 °C. Eine zusätzliche wichtige Beobachtung war die Abwesenheit von Hydrazin im Produktstrom, welches oft bei konventionellen Katalysatoren als Nebenprodukt auftritt und die Brennstoffzelle zerstört. Die bei diesen ersten Versuchen verwendeten Pulver wiesen eine im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren sehr geringe spezifische Ober-

fläche auf ( $\sim 0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Da eine Erhöhung der Oberfläche üblicherweise mit einer Steigerung der katalytischen Aktivität verbunden ist, wird in der vorliegenden Arbeit über die Synthese von Hochoberflächen-Zirconiumoxidnitriden berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

Die bislang in der Literatur beschriebenen Wege zur Darstellung von Oxidnitriden des Zirconiums sind überwiegend Hochtemperaturreaktionen von Zirconiumdioxid oder ZrO<sub>2</sub>/ZrN-Gemengen mit Stickstoff oder Ammoniak im Temperaturbereich von 900–2200 °C (z. B. [3–7]), was zur Ausbildung von Pulvern mit geringer Oberfläche führt. Diese lässt sich auch durch nachträgliches Mahlen nicht ausreichend vergrößern. Auch in den von uns durchgeführten ersten Versuchen [2] wurden Materialien über eine Hochtemperaturroute bei 1900 °C hergestellt. Eine andere mögliche Vorgehensweise zur Darstellung von Hochoberflächenpulvern ergibt sich aus der Umsetzung von Metalloxid-Nanopartikeln mit Cyanamid und Harnstoff, wie sie in [8] beschrieben ist. Auf diesem Weg konnte aus Hafniumdioxid Hf<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> dargestellt werden. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Zirconium- und Hafniumverbindungen sollte diese Route auch gut für ZrO<sub>2</sub> gangbar sein. Allerdings führen die nötigen Temperaturen von 900 °C zu einer deutlichen Abnahme der Oberfläche, was auch diesen Ansatz als nicht Erfolg versprechend erscheinen lässt.

Als beste Vorgehensweise kann die Verwendung eines inerten Trägermaterials wie Siliciumdioxid mit hoher Oberfläche vermutet werden, auf dem sich die Zirconiumoxidnitride in Form einer dünnen Schicht befinden. Hierfür könnte zuerst Zirconiumdioxid aufgebracht und in einem zweiten Schritt dann in ein Oxidnitrid umgewandelt werden.

Im Folgenden sollen zur Darstellung von ZrO<sub>2</sub>-beschichtetem Siliciumdioxid zwei Reaktionswege vorgestellt werden, welche auf Experimente von Landau *et al.* [9], Kawi *et al.* [10] und Rodríguez-Castellón *et al.* [11] zurückgreifen. Als Zirconiumprecursor wurde Zr(OnPr)<sub>4</sub> (ABCR, 23–28 % freier Alkohol (1-Propanol)) verwendet, als Träger diente Cab-osil M5 (Fluka) mit einer Oberfläche von 206  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ziel dieser Versuchsreihen war es, ZrO<sub>2</sub> möglichst gleichmäßig und fein verteilt auf den Träger zu füllen. Folgende Mengenverhältnisse wurden eingesetzt: 1/0,51; 1/1,27; 1/2,52; 1/5,03 und 1/12,6, wobei zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Lösungsmitteln

Tabelle 1. Einwaagen für die Versuchsreihen 1 und 2 und die dabei verwendeten Mengen Hexan für Versuchsreihe 1 und Isopropanol für Versuchsreihe 2.

ZrO <sub>2</sub> :	SiO <sub>2</sub>	<i>m</i> (Zr(OnPr) <sub>4</sub> )	<i>m</i> (SiO <sub>2</sub> )	<i>V</i> (Hexan)	<i>V</i> (Isopropanol)
		[g]	[g]	[mL]	[mL]
1 :	0,51	3,15	0,24	20	20
1 :	1,27	3,15	0,59	40	20
1 :	2,52	3,15	1,18	40	40
1 :	5,03	3,15	2,37	70	50
1 :	12,60	3,15	5,93	150	150

Tabelle 2. Kristallitgrößen der Versuchsreihen 1 und 2 (ZrSi<sub>1/2</sub>) berechnet aus den Röntgenpulverbeugungsdiffraktogrammen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.

ZrO <sub>2</sub>	:	SiO <sub>2</sub>	Versuchsreihe 1 Kristallitgrößen [nm]	Versuchsreihe 2 Kristallitgrößen [nm]
1	:	0,51	8,2	5,8
1	:	1,27	6,0	4,9
1	:	2,52	5,0	4,5
1	:	5,03	3,5	3,5
1	:	12,60	keine auswertbaren Reflexe	keine auswertbaren Reflexe

durchgeführt wurden: In der *Versuchsreihe 1* mit Hexan, einem unpolaren Lösungsmittel, und in der *Versuchsreihe 2* mit dem polaren Lösungsmittel Isopropanol. Bedingt durch den Gehalt an freiem Alkohol in der Lösung des Zirconiumprecursors wurden die Verhältnisse bezogen auf den Mittelwert des Alkoholgehalts berechnet. Für die erste Versuchsreihe wurden die Zr(OnPr)<sub>4</sub>-Lösung und das SiO<sub>2</sub> in Hexan gegeben und 30 min gerührt. Anschließend konnte durch Zugabe von 20 mL Wasser ZrO<sub>2</sub> ausgefällt werden. Hexan und Wasser wurden unter verminderter Druck entfernt, der Rückstand im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und danach in einem Kammerofen für 7 h bei 700 °C kalziniert. Wie aus Tabelle 1 zu sehen ist, wurde das Volumen an Hexan kontinuierlich erhöht, was auf die größer werdende eingesetzte Menge an SiO<sub>2</sub> ausgerichtet ist. In der zweiten Versuchsreihe wurde als Lösungsmittel nicht Hexan sondern Isopropanol verwendet. Die Versuchsdurchführung entsprach der in *Versuchsreihe 1* dargelegten.

### Charakterisierung der erhaltenen Proben

Abbildung 1 zeigt die Ähnlichkeit der Röntgenbeugungsdigramme von Pulvern aus den Versuchsreihen 1 und 2 am Beispiel der Verhältnisse ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> = 1/1,27 und 1/12,6. Eine grobe Abschätzung ergab Schichtdicken von 109–123 nm für das Verhältnis 1/0,51 und 4,4–5,6 nm für das Verhältnis 1/12,6

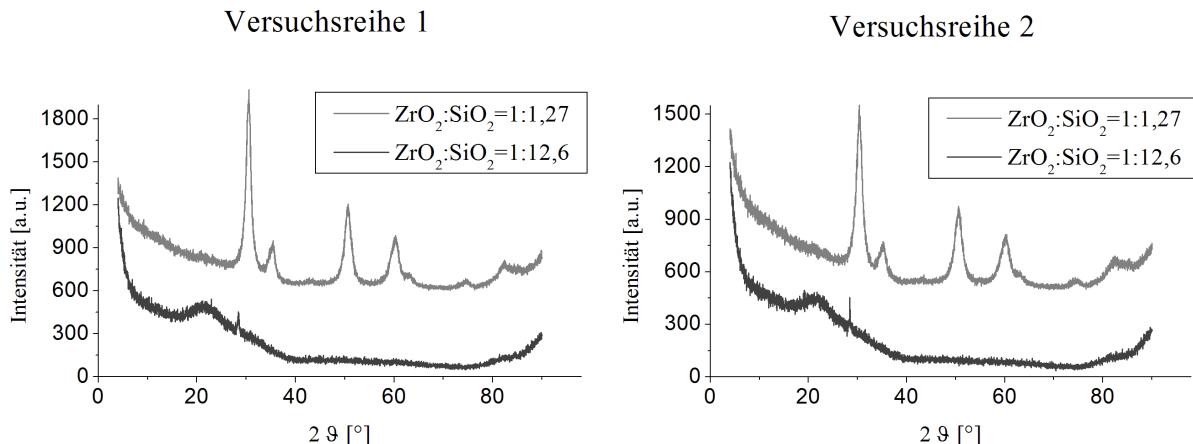


Abb. 1. Röntgenbeugungsdiagramme ( $\lambda = 154,046$  pm) der Proben ZrSi-1/12,6 (schwarz) und ZrSi-1/1,27 (grau) der Versuchsreihe 1 mit Hexan (links) und der Versuchsreihe 2 mit Isopropanol (rechts). Der Reflex bei  $28,3^\circ$  stammt vom Si-Probenträger.

Tabelle 3. Mittels Röntgenpulverbeugung beobachtete Phasen der Reihe ZrSi-1/x.

ZrO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub>	Phase	Modifikation
1 : 0,51	ZrO <sub>2</sub>	kubisch
1 : 1,27	ZrO <sub>2</sub>	kubisch
1 : 2,52	ZrO <sub>2</sub>	kubisch
1 : 5,03	ZrO <sub>2</sub>	kubisch
1 : 12,60		röntgenamorph

(Tabelle 2). Somit ist das Ziel einer möglichst feinen Verteilung des Precursors auf dem Trägermaterial erreicht worden. Dabei scheint der Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Kristallinität zu haben. Die Proben werden daher im Folgenden allgemein mit dem Code ZrSi-1/x (x für den entsprechenden Si-Anteil bezogen auf Zr) versehen. In beiden Reihen nimmt die Kristallinität mit höherer ZrO<sub>2</sub>-Beladung deutlich zu, wie auch aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Die Kristallitgrößen wurden mit der Scherrer-Formel aus den integralen Halbwertsbreiten ausgesuchter Röntgenreflexe berechnet.

Eine eindeutige Auswertung der Röntgenbeugungsuntersuchungen bezüglich der vorliegenden Modifikation von Zirconiumdioxid ist aufgrund der breiten Beugungsreflexe schwierig. Die Diffraktogramme konnten (bis auf dasjenige der Probe ZrSi-1/12,6) der kubischen Modifikation zugeordnet werden (siehe Tabelle 3). Die Stabilisierung dieser Hochtemperaturmodifikation bei Zimmertemperatur durch Verkleinerung der Kristallite ist schon länger aus der Literatur bekannt (z. B. [12–15]) und wird Oberflächenverzerrungen bedingt durch die geringe Kristallitgröße zugeschrieben. So hat z. B. ZrSi-1/1,27 eine Kristallitgröße von nur

Tabelle 4. Spezifische Oberflächen der Proben aus den Versuchsreihen 1 und 2.

ZrO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub>	Versuchsreihe 1		Versuchsreihe 2	
	Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]		Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	
1 : 0,51	111		123	
1 : 1,27	155		158	
1 : 2,52	175		190	
1 : 5,03	195		206	
1 : 12,60	197		204	

ca. 5 nm (Tabelle 2), welche weit unterhalb der von Garvie [15] ermittelten Grenze von 30 nm liegt, ab der die Umwandlung in die monokline Modifikation erfolgen soll. Auf Grund der Präparationsbedingungen entstanden keine Kristallite oberhalb dieser Grenze, obwohl nach Abschätzungen ZrO<sub>2</sub>-Schichtdicken bis etwa 120 nm resultieren sollten.

Chemische Kohlenstoff- und Wasserstoffanalytik ergab, dass in den Pulvern nach der Kalzinierung praktisch kein Kohlenstoff mehr enthalten ist. Geringe Wasserstoffgehalte ( $\sim 0,2$  Massen-%) erklären sich durch die hygrokopischen Eigenschaften der Pulver und sind unabhängig von dem für den Zr-haltigen Precursor verwendeten Lösungsmittel. Die ermittelten Oberflächen sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die Oberfläche nimmt mit abnehmendem Verhältnis von Zirconium/Silicium zu, wobei Oberflächen von mehr als  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  realisierbar sind. Auch hier zeigt sich kein Einfluss des verwendeten Lösungsmittels.

Die Pulver wurden ferner mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei ergab sich, dass mit zunehmender Beladung des SiO<sub>2</sub> mit ZrO<sub>2</sub> die Inhomogenität der Proben steigt. Abbildung 2 zeigt beispiel-

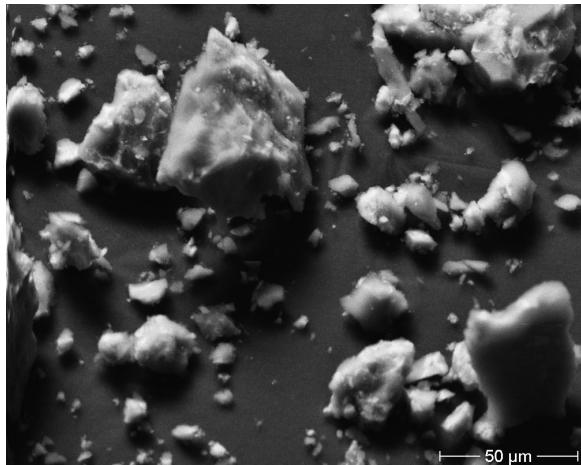


Abb. 2. BSE-Aufnahme (BSE = back scattered electrons) der Probe ZrSi-1/2,52. Es sind deutlich verschiedene große Partikel erkennbar.

haft die Probe ZrSi-1/2,52 aus der Versuchsreihe 2. Gut zu erkennen ist die Inhomogenität der Probe, welche durch die unterschiedlichen Partikelgrößen und -formen zum Ausdruck kommt. Hinzu kommt, dass sich kleinere Partikel dabei zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Weiterhin ergaben die Untersuchungen eine größere Beladung für glatte Oberflächen der Partikel im Vergleich zum Trägermaterial Cab-osal M5.

Um detailliertere Informationen über die Verteilung von  $\text{ZrO}_2$  auf  $\text{SiO}_2$  zu erhalten, wurden mehrere unterschiedliche Partikel mittels EDX hinsichtlich der Verteilung von Zr und Si untersucht. Auch hier zeigte sich, dass die Inhomogenität mit steigender Beladung zunimmt. So schwanken die Zr/Si-Verhältnisse einzelner unterschiedlicher Partikel von 1/0,49 zu 1/5,12 für ZrSi-1/0,51, wohingegen für ZrSi-1/12,6 sich die Zr/Si-Verhältnisse in einem Bereich von 1/11,99 bis 1/6,43 bewegen und weniger stark streuen als bei höherer Beladung. Bedingt durch den schalenförmigen Aufbau der Partikel wird je nach  $\text{ZrO}_2$ -Schichtdicke die Intensität des Si-Signals in den EDX-Messungen unterschiedlich stark abgeschwächt. Variierende Zr/Si-Verhältnisse bei Messungen an mehreren Partikeln aus derselben Probe sind ein Hinweis auf eine Schichtdickenverteilung auf den Partikeln der Probe oder auf unterschiedliche Schichtdicken auf einzelnen Partikeln. Bis auf geringe Anteile von Hafnium wurden keine weiteren Elemente als Zirconium, Silicium und Sauerstoff detektiert.

Die so dargestellten Pulver mit hoher Oberfläche wurden anschließend zur Nitridierung des Zirconium-

dioxids im Korundschiffchen mit Ammoniak für 7–14 h bei Temperaturen zwischen 900 und 1100 °C umgesetzt (Tabelle 5). Zur Unterscheidung von den Proben ohne Stickstoff erhalten die nitridierten Proben den Code ZrSiN1/x. Da die Kristallstrukturen der Zirconiumoxidnitride als Überstrukturen des Fluorit-Typs mit geordneten Anionenleerstellen zu betrachten sind, zeigen sich in den Röntgenbeugungsdiagrammen der Pulver nach der Umsetzung mit Ammoniak keine signifikanten Unterschiede. Die Reflexbreiten sind nach der Ammonolyse geringer. In Tabelle 5 sind die bestimmten spezifischen Oberflächen und die mit der Scherrer-Formel berechneten Kristallitgrößen aufgelistet sowie die beobachteten Oxidnitride des Zirconiums angegeben. Das Symbol  $\beta$  steht dabei allgemein für die  $\beta$ -Typ-Phasen im System  $\text{ZrO}_2/\text{Zr}_3\text{N}_4$ :  $\beta$ -,  $\beta'$ - und  $\beta''$ -Zr-O-N (bzw.  $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ ,  $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$  und  $\sim \text{Zr}_7\text{O}_{9,5}\text{N}_{3,0}$ , da eine eindeutige röntgenographische Unterscheidung dieser Phasen nicht möglich war. Das Symbol  $\gamma$  wird benutzt, wenn die Lage des intensivsten Beugungsreflexes auf die  $\gamma$ -Phase ( $\text{Zr}_2\text{ON}_2$ ) hinweist. Bei einem Zr/Si-Verhältnis von 1/0,51 bildeten sich bei 900 °C  $\beta$ -Typ-Phasen, bei 1000 °C hingegen  $\text{Zr}_2\text{ON}_2$ . Bei geringerer Beladung zeigte sich  $\text{Zr}_2\text{ON}_2$  erst bei höheren Temperaturen (1100 °C bei dem Zr/Si-Verhältnis: 1/5,03). Bei einem Verhältnis von 1/12,6 ist nur ein breiter Reflex zu sehen, der eine eindeutige Zuordnung unmöglich macht.

Die Proben wiesen nach der Nitridierung zum Teil eine schwache Beigefärbung auf, die ebenfalls für die Bildung der Zirconiumoxidnitride spricht. In Tabelle 5 sind ferner die Sauerstoff- und Stickstoffmassenanteile der nitridierten Proben aufgelistet. Die hohen Stickstoffgehalte resultieren aus der Beladung der Proben mit  $\text{NH}_x$ -Fragmenten ( $x = 1 – 3$ ), was auch durch die Ergebnisse von IR/MS-Untersuchungen sowie der Bestimmung der Wasserstoffgehalte gestützt wird.

Da sich in vorangegangenen Katalyse-Untersuchungen vor allem die Proben bestehend aus  $\beta$ -Typ-Phasen, insbesondere aus der  $\beta''$ -Phase, als aktiv zeigten, wurden die Proben ZrSiN1/1,27, ZrSiN1/2,52a und ZrSiN1/2,52b mit den entsprechenden stickstofffreien Pulvern bezüglich ihrer katalytischen Aktivität bei der Ammoniakzersetzung getestet (Abbildungen 3 und 4). Es wurden immer zwei oder mehr Messreihen an denselben Proben durchgeführt, um ihre Stabilität über einen längeren Zeitraum und unter wechselnden Bedingungen zu beobachten. Zum Vergleich wurden auch jeweils die Daten einer zweiten Messung während des Abkühlvorgangs herangezogen. Die erste Aufheizkur-

Tabelle 5. Nitridierungsbedingungen und Ergebnisse der Charakterisierung der oxidnitridischen Proben der Versuchsreihe 2.

Probe	T [°C]	t [h]	NH <sub>3</sub> -Strom [L h <sup>-1</sup> ]	Beobachtete Phasen (Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]) Kristallitgrößen [nm]	N [Massen-%]	O [Massen-%]
ZrSiN1/0,51a	900	14	15	$\beta$ -Zr-O-N (+ m-ZrO <sub>2</sub> ) (73) 5,6	4,6	30,9
ZrSiN1/0,51b	1000	14	50	$\gamma$ -Zr-O-N (+ m-ZrO <sub>2</sub> ) (55) 9,5	8,4	20,6
ZrSiN1/1,27	1000	14	25	$\beta$ -Zr-O-N (56) 7,6	12,0	20,3
ZrSiN1/2,52a	1000	14	25	$\beta$ -Zr-O-N (126) 4,4	8,6	32,8
ZrSiN1/2,52b	1000	14	25	$\beta$ -Zr-O-N (135) 4,4	10,6	29,3
ZrSiN1/2,52c	1000	22	25	$\beta$ / $\gamma$ -Zr-O-N (125) 4,2	12,6	26,5
ZrSiN1/5,03a	1000	14	50	$\beta$ -Zr-O-N (123) 3,6	17,2	25,2
ZrSiN1/5,03b	1100	14	50	$\gamma$ -Zr-O-N (111) 4,0	16,5	27,8
ZrSiN1/5,03c	1100	24	50	$\gamma$ -Zr-O-N (103) 3,6	19,3	24,7
ZrSiN1/12,6a	1000	14	25	röntgenamorph (128)	19,6	26,0
ZrSiN1/12,6b	1000	14	50	röntgenamorph (102)	20,7	24,8

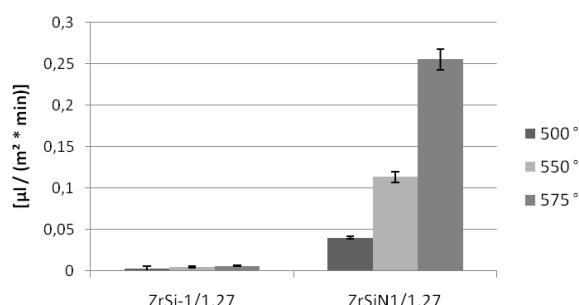


Abb. 3. Umgesetzter Volumenstrom an Ammoniak bezogen auf die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (dunkelgrau: 500 °C, hellgrau: 550 °C und grau: 575 °C) für die Katalysatorprobe ZrSiN1/1,27 (siehe Tabelle 5) im Vergleich mit der Probe vor der Nitridierung.

ve unterschied sich oft von der für den Abkühlvorgang und denen der weiteren Aufheizkurven, die dann annähernd konstant waren. Dies kann durch das Verschwinden der NH<sub>x</sub>-Fragmente im ersten Schritt erklärt werden. Die NH<sub>x</sub>-Fragmente (x = 1 – 3) auf der

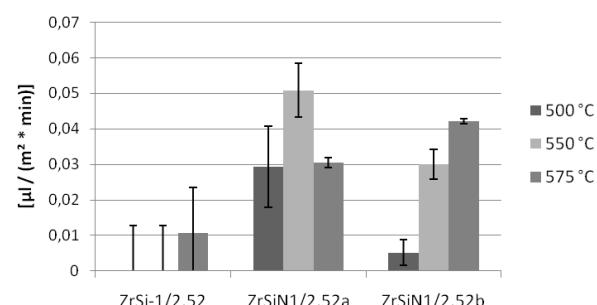


Abb. 4. Umgesetzter Volumenstrom an Ammoniak bezogen auf die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (dunkelgrau: 500 °C, hellgrau: 550 °C und grau: 575 °C) für die Katalysatorproben ZrSiN1/2,52a und ZrSiN1/2,52b (siehe Tabelle 5) im Vergleich mit der Probe vor der Nitridierung.

Probenoberflächen sind nur bis ~300 °C stabil. Bis zu dieser Temperatur wurde mittels IR/MS ihre Eliminierung beobachtet. Aus der Konzentrationsdifferenz zwischen Reaktoreingang und -ausgang konnte der umge-

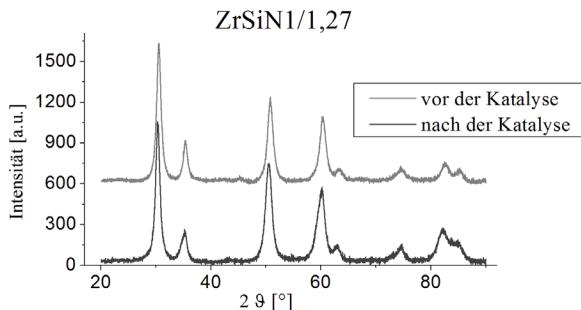


Abb. 5. Röntgenbeugungsdiagramme ( $\lambda = 154,046$  pm) der Probe ZrSiN1/1,27 vor (grau) und nach (dunkelgrau) den Katalyseuntersuchungen.

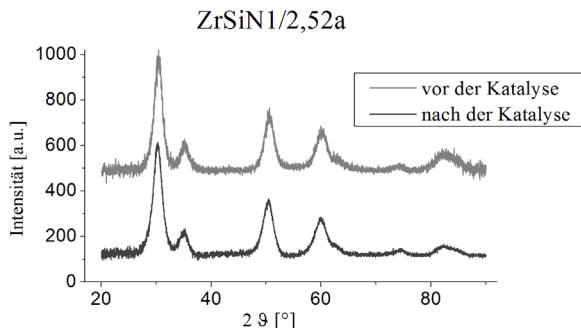


Abb. 6. Röntgenbeugungsdiagramme ( $\lambda = 154,046$  pm) der Probe ZrSiN1/2,52a vor (grau) und nach (dunkelgrau) den Katalyseuntersuchungen.

setzte Volumenstrom an Ammoniak berechnet werden. Dieser wurde dann auf die spezifische Oberfläche der Proben bezogen, woraus sich eine spezifische Raum-Zeit-Ausbeute ergibt, die sich gut zum Vergleich der Leistungsfähigkeit von Katalysatoren eignet.

Nicht nitridierte ZrO<sub>2</sub>-haltige Proben waren katalytisch deutlich weniger aktiv (praktisch inaktiv) als die im Vergleich dazu gemessenen Oxidnitride. Im Vergleich zu einem Referenzkatalysator (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) mit einer Aktivität von 35,5  $\mu\text{L min}^{-1} \text{m}^{-2}$  war die der ZrO<sub>2</sub>-haltigen Pulver allerdings eher gering. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse der katalytischen Untersuchung der Probe ZrSi-1/1,27 gegenüber denen der nitridierten Probe nach der Ammonolyse aufgetragen. Es ist für sämtliche Temperaturen eine weitaus bessere Aktivität der oxidnitridischen Proben zu erkennen.

Wir nehmen für die katalytische Reaktion einen Mechanismus an (siehe auch [2]), bei dem das Stickstoffatom des Ammoniaks auf der Oberfläche der Zirconiumoxidnitride adsorbiert wird. Bedingt durch die Verzerrung der Struktur durch die Anionenleerstellen entsteht eine räumliche Nähe zu den im Volumen be-

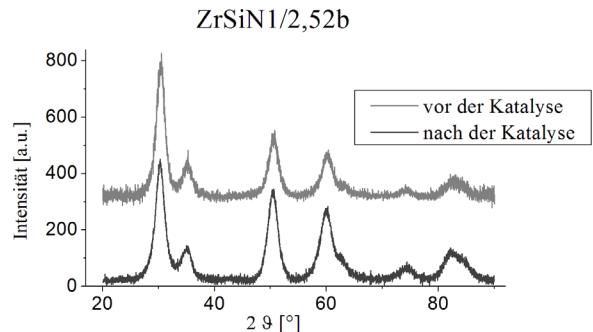


Abb. 7. Röntgenbeugungsdiagramme ( $\lambda = 154,046$  pm) der Probe ZrSiN1/2,52b vor (grau) und nach (dunkelgrau) den Katalyseuntersuchungen.

findlichen Stickstoffatomen, die die Reaktion der beiden zu N<sub>2</sub> fördert. Das Stickstoffatom eines weiteren Ammoniakmoleküls nimmt dann den Platz des Volumenstickstoffs ein und schließt so den Katalysezyklus. Auch die Proben ZrSiN1/2,52a und ZrSiN1/2,52b zeigten gegenüber der stickstofffreien Probe eine deutlich höhere Aktivität (Abbildung 4). Für ZrSiN1/1,27, ZrSiN1/2,52a und ZrSiN1/2,52b galten folgende Ammonolysebedingungen: 1000 °C, 14 h mit einem Volumenstrom an Ammoniak von 25 L h<sup>-1</sup>. N/O-Analysen ergaben einen N-Gehalt von 8,6 bis 12,0 Massen-% N sowie 20,3 bis 32,8 Massen-% Sauerstoff (Tabelle 5).

Im direkten Vergleich der Aktivität bei den jeweiligen gemessenen Temperaturen lagen die Umsätze der nitridierten Proben höher als bei den Proben vor der Nitridierung. Unterschiede zwischen den Proben ZrSiN1/2,52a und ZrSiN1/2,52b resultieren aus den unterschiedlichen Stickstoffgehalten, wobei der höhere Stickstoffgehalt von ZrSiN1/2,52b vermutlich auf die Bildung von katalytisch inaktivem Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> zurück geht, welches einen höheren Stickstoffanteil besitzt als die  $\beta$ -Typ-Phasen. Untersuchungen der Proben nach der Katalyse ergaben eine Verringerung des Stickstoffgehalts, beruhend auf dem Abbau der NH<sub>x</sub>-Fragmente und dem teilweisen Ausbau von Stickstoff aus der Struktur. So sanken die Werte für z. B. SiZrN1/5,03 von 17,2 auf 11,7 (a), von 16,5 auf 10,4 (b) und von 19,3 auf 6,7 Massen-% N (c). Für die hier vorgestellten Proben SiZrN1/1,27, ZrSiN1/2,52a und ZrSiN1/2,52b sanken die Stickstoffgehalte von 10,1 auf 6,2 Massen-% N, von 8,6 auf 4,4 Massen-% N bzw. von 10,6 auf 5,4 Massen-% N. Auch hier ergab sich in etwa eine Halbierung der Stickstoffgehalte. In den Abbildungen 5 bis 7 sind die Proben ZrSiN1/1,27 (Abb. 5), ZrSiN1/2,52a (Abb. 6) und ZrSiN1/2,52b (Abb. 7) vor und nach den Katalyseuntersuchungen

dargestellt. Die Reflexbreiten und -höhen zeigten nur minimale Unterschiede. Eine Bestimmung der Kristallitgrößen ergab vergleichbare Werte. Die Probe ZrSi1/1,27 zeigte vor der Katalyseuntersuchung eine Kristallitgröße von 7,6 nm, danach eine von 7,7 nm, die Probe ZrSiN1/2,52a besaß vor den Tests eine Kristallitgröße von 4,4 nm, danach eine von 4,0 nm, und bei der Probe ZrSiN1/2,52b lagen die Werte bei 4,4 nm bzw. 3,8 nm.

### Schlussbemerkung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, auf welche Weise Zirconiumoxidnitride mit hoher Oberfläche dargestellt werden können. Durch Ammonolyse einer hohenoberflächigen ZrO<sub>2</sub>-Vorstufe lassen sich SiO<sub>2</sub>-geträgte Oxidnitride des Zirconiums erhalten. Im Unterschied zu den reinen Oxiden zeigen die Oxidnitride eine signifikante katalytische Aktivität bei der Zersetzung von Ammoniak. Trotz der eher geringen Aktivität der Oxidnitride im Vergleich zum verwendeten eisenbasierten Referenzkatalysator eignen sie sich hervorragend als Modellsysteme für zukünftige Untersuchungen zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von besonders selektiven Katalysatoren für die Wasserstoff-Gewinnung aus Ammoniak. Hierbei wird insbesondere die Bedeutung des Stickstoffs in der Anionenteilstruktur für die selektive Ammoniakzersetzung geklärt werden können. Derartige Untersuchungen werden es ermöglichen, verbesserte Katalysatoren wissensbasiert herzustellen.

### Experimenteller Teil

Für die Kalzinierung wurde ein Kammerofen der Firma Nabertherm des Typs L9/11/P320 verwendet. Ferner stand für die Ammonolyseexperimente ein horizontaler Standard-Rohrofen (Korundrohr) der Firma GERO vom Typ F 70-500 zur Verfügung. Um genaue Aussagen über den Volumenstrom des eingesetzten Gases machen zu können, wurde ein Gasdurchflussmesser für den Bereich 10–90 L h<sup>-1</sup> der Firma Vögtlin vom Typ V100 verwendet, welcher speziell für Ammoniak ausgelegt ist. Für die Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen diente ein Siemens D5000 Diffraktometer (Bragg-Brentano-Geometrie, Si-Probenträger, CuK<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 154,046$  pm). Die Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte wurden mit dem Gerät Flash EA 1112 der Firma ThermoFinnigan bestimmt, die Sauerstoff- und Stickstoffgehalte mit dem Elektrodenofen EF-300 (LECO) und dem Analysator TC-300 (LECO). Für BET-Analysen – beruhend auf der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller –

stand ein Gemini Analyser (Micromeritics) mit der Software STAR DRIVER (Micromeritics) sowie ein Autosorb-1 der Firma Quantachrome mit der dazugehörigen Software zur Verfügung. Die Proben wurden dazu vor der 5-Punktmessung 2 h im Vakuum bei 120 °C ausgeheizt. Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Scanning Electron Microscope Modell Hitachi S 520 verwendet, mit dem auch die energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Untersuchungen (EDX von engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) durchgeführt werden konnten.

Für die Untersuchung katalytischen Wirkung der Proben wurden die Katalysatorpulver zunächst zu Tabletten gepresst und anschließend vorsichtig gepulvert und gesiebt. Die für die Reaktion verwendete Fraktion besaß Partikel-durchmesser zwischen 200 und 300  $\mu\text{m}$ . Eine Vereinheitlichung und Vergrößerung der Katalysatorteilchen ist notwendig, da es bei Verwendung von feinem Pulver zu einem Überdruck im Reaktor kommen kann und dieser sowohl die Messwerte beeinflussen als auch im schlimmsten Fall das Reaktorsystem beschädigen kann. Für die Untersuchungen wurde ein SiO<sub>2</sub>-Rohrreaktor (10 × 300 mm = 24 mL) mit SiO<sub>2</sub>-Glassinterplatte (Fritte) verwendet. Zwischen Glassinterplatte und Katalysatorschicht, sowie über der Katalysatorschicht, wurden jeweils Glasperlen mit einem Durchmesser von 400–600  $\mu\text{m}$  geschichtet. Diese verhindern zum einen eine Verstopfung der Glassinterplatte und vermindern zum anderen Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Eduktgasstrom. Für die Untersuchung der verschiedenen Proben wurden jeweils dieselben Versuchsbedingungen gewählt. Die Masse an eingesetztem Katalysator entsprach jeweils 200 mg. Der Eduktgasstrom bestand aus einer Mischung von 7000 ppm Ammoniak in Helium und wurde mit einem Volumenstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> in den Reaktor gegeben. Die Konzentration des nach der Reaktion im Produktgasstrom verbleibenden Ammoniaks konnte mit Hilfe eines IR-Spektrometers (Rosemount BINOS 1.2) bestimmt werden. Die Proben wurden im Temperaturbereich zwischen 200 und 550 °C untersucht. Oberhalb von 180 °C liegt das Gleichgewicht der Ammoniakzersetzung auf der Seite der Produkte. In dem betrachteten Temperatur- und Umsatzbereich liegt keine Limitierung durch die Thermodynamik vor. Messungen unter Reaktionsbedingungen im leeren Reaktor ergaben keinen Umsatz. Die jeweilige Reaktionstemperatur wurde mit fünf Kelvin pro Minute angefahren, die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet und anschließend die Konzentrationsmessung gestartet. Es wurden je vier Messreihen aufgenommen – das erste Erwärmen auf die Endtemperatur, das erste Abkühlen auf die Anfangstemperatur, das zweite Erwärmen und ein zweites Abkühlen. Die dritte und vierte Messreihe dienten vor allem der Überprüfung der Ergebnisse und deren Reproduzierbarkeit und ließen Schlüsse über die Stabilität der einzelnen Katalysatorproben zu.

*Dank*

Die Autoren danken Frau B. Hahn für die Durchführung der chemischen Analytik sowie Herrn J. Nissen (ZELMI) für

die Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Dieses Projekt wird gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter LE 781/9, RE 1277/5 und SCHO 687/5.

---

- [1] M. Lerch, J. Janek, K. D. Becker, S. Berendts, H. Boysen, T. Bredow, R. Dronkowski, S. Ebbinghaus, M. Kilo, M. W. Lumey, M. Martin, C. Reimann, E. Schweda, I. Valov, H. D. Wiemhöfer, *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37*, 81–131.
- [2] H. Soerijanto, C. Rödel, U. Wild, M. Lerch, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler, *J. Catal.* **2007**, *250*, 19–24.
- [3] J.-C. Gilles, *Rev. Hautes Temper. et Refract.* **1965**, *2*, 237–262.
- [4] J.-C. Gilles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, *22*, 2118–2122.
- [5] Y. B. Cheng, D. P. Thompson in *Special Ceramics*, Vol. 9, The Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent, **1992**, S. 149–162.
- [6] Y. B. Cheng, D. P. Thompson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 683–688.
- [7] M. Lerch, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2641–2644.
- [8] J. Buha, I. Djerdj, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3499–3505.
- [9] M. Landau, L. Vradman, X. Wang, L. Titelman, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *78*, 117–129.
- [10] Q.-H. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *Chem. Commun.* **2000**, 2229–2230.
- [11] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, D. J. Jones, J. Rozière, M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, *J. Solid State Chem.* **2003**, *175*, 159–169.
- [12] R. Sharma, D. Naedele, E. Schweda, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4014–4018.
- [13] M. Ozawa, M. Kimura, *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, *9*, 446–448.
- [14] K. M. Garadakar, B. S. Shirke, Y. B. Patil, D. R. Patil, *Sensors & Transducers Journal* **2009**, *110*, 17–25.
- [15] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1238–1243.