

Untersuchungen zur Oxidation von Ethylen an Ag im STM und unter STM- nahen Bedingungen

J. Wintterlin, S. Günther, R. Reichelt, Universität München, Department Chemie, Butenandtstraße 5-13, 81377 München

B. Kubias, B. Jacobi, Bernd Steinhauer, R. Schlögl, Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Einleitung und Aufgabenstellung

Metalloberflächen restrukturieren während der Katalyse unter dem Einfluss des Reaktionsgemischs [1], wobei die dabei ablaufenden Vorgänge bisher wenig bekannt sind. In situ- Scanning Tunneling Microscopy (STM)-Untersuchungen unter realistischen Katalysebedingungen können einen Beitrag zur Aufklärung mikroskopischer Strukturbildungsvorgänge leisten. Eigene Batch-Vorversuche im Rahmen eines arbeitsteiligen Vorhabens [2] hatten gezeigt, dass die technisch relevante Selektivoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid an Ag prinzipiell für solche Untersuchungen geeignet ist [3]. In Fortführung dieses Projektes sollte untersucht werden, ob die Ethylenoxidation unter den im STM möglichen Reaktionsbedingungen hinreichend schnell abläuft und ob die zu erwartenden Strukturänderungen mit atomarer Auflösung verfolgt werden können. Im Erfolgsfalle soll die nach wie vor strittige Frage beantwortet werden, ob Oberflächenoxid oder sorbierte elektrophile O-Spezies die selektive Sauerstoff-Insertion bewirken.

Experimentelles

Dazu wurde in einer ersten Serie von Batch-Experimenten versucht, passfähige Reaktionsbedingungen für das STM zu ermitteln. Als Modellreaktor diente dazu eine Reaktionskammer, deren Volumen von ca. 2l durch Einbringen einer den Katalysator umgebenden Kappe verringert werden konnte. Die Experimente wurden im Temperaturbereich zwischen 70 und 240°C und im Druckbereich zwischen 0,2 und 100 mbar durchgeführt; die Reaktionszeiten lagen zwischen 24 und 160h. Ähnliche Bedingungen konnten auch bei den Versuchen im STM [4] realisiert werden. Als Reaktanten dienten bei beiden Versuchsserien $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ und $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ sowie $^{16}\text{O}_2$ im Verhältnis 1:1-2. Die Analyse der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte erfolgte jeweils massenspektrometrisch. Als Katalysatoren wurden laser-geheizte Ag-

Einkristalle bzw. polykristallines Ag sowie im Falle von Untersuchungen zur Blindreaktionsproblematik auch V2A-Stahl-„Münzen“ verwendet. Die Zusammensetzung der Oberfläche der im STM eingesetzten Ag- Katalysatoren wurde mittels pseudo-in situ-XPS unter Verwendung eines mit der STM- Kammer gekoppelten XPS- Gerätes bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei den Untersuchungen im Modellreaktor wurde eine mit zunehmender Reaktionsdauer und Temperatur wachsende Bildung und Totaloxidation von Ethylenoxid nachgewiesen. Damit war zu erwarten, dass das gewählte Reaktionssystem für die vorgesehenen STM- Untersuchungen geeignet sein sollte. Überraschenderweise entstand beim Einsatz von Stahl anstelle des Ag-Katalysators neben den Totaloxidationsprodukten auch Ethylenoxid. Da die auf 90-120°C geheizten Reaktorwände ebenfalls katalytisch aktiv waren, konnte die Quelle der Blindreaktionen nicht eindeutig zugeordnet werden. Ein Absenken der Wandtemperaturen auf <40°C führte zu keinem Erfolg, da unter diesen Bedingungen Ethylenoxid stark an den Wänden haftete.

Die STM-Untersuchungen zeigten, dass die Bedingungen der Modellexperimente weitgehend auf das STM übertragbar waren. Erneut wurde neben der Selektivoxidation eine bedeutende Blindreaktionsaktivität der Reaktionskammer beobachtet und in diesem Falle quantitativ abgeschätzt. In Gegenwart der Reaktanten gelang erstmalig die atomare Auflösung bis zu einer Temperatur von 225°C. Unter 20mbar O₂ wurde auf Ag(111) ebenfalls zum ersten Mal eine 4*4 Sauerstoffstruktur beobachtet.

Schlussfolgerungen

Damit ergibt sich eine reale Chance, grundlegende Aussagen zum Mechanismus der Ethylenoxidation erarbeiten zu können. Die angestrebte Korrelation der Oberflächenveränderungen mit den katalytischen Eigenschaften erfordert eine Unterdrückung der Blindreaktionen z. B. durch Übergang vom Batch- zum Strömungsbetrieb bzw. deren Quantifizierung durch zusätzliche Experimente.

[1] G.J. Millar, M.L. Nelson, P.J.R. Uwins, J. Catal. 169 (1997) 143

[2] DFG Schwerpunktprogramm 1091 "Heterogene Katalyse"

[3] B. Kubias, I. Spreine, S. Engelschalt, R. Schlögl, J. Wintterlin, XXXVIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2004, Weimar, Tagungsband S. 154

[4] M. Rößler, P. Geng, J. Wintterlin, Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 023705