



## Untersuchung der Methanol-Oxidation über Kupfer mittels in-situ Photoelektronen-Spektroskopie

H. Bluhm<sup>1\*</sup>, M. Hävecker<sup>1</sup>, A. Knop-Gericke<sup>1</sup>, R. Schlögl<sup>1</sup>, D.F. Ogletree<sup>2</sup>, M. Salmeron<sup>2</sup>, V.I. Bukhtiyarov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institute of the MPG, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

<sup>2</sup> Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA, USA

<sup>3</sup> Borekov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

\* Corresponding author: e-mail [bluhm@fhi-berlin.mpg.de](mailto:bluhm@fhi-berlin.mpg.de), phone +49 30 8413 4500, fax +49 30 8413 4401

Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) wird seit Jahrzehnten mit grossem Erfolg zur Untersuchung der Eigenschaften von Oberflächen eingesetzt. Sie wurde insbesondere zur ex-situ Charakterisierung der Oberfläche von Katalysatoren benutzt. XPS wird wegen der stark verringerten freien Weglänge der Elektronen in der Gasphase hauptsächlich unter Vakuumbedingungen betrieben. Die traditionellen Elektronen-Spektrometer sind aus diesem Grund nicht zur Untersuchung von Katalysatoroberflächen *unter Reaktionsbedingungen* geeignet.

Wir haben daher ein neuartiges in-situ Elektronen-Spektrometer konstruiert. Das Kernstück des Spektrometers ist ein differenziell gepumptes elektrostatisches Linsensystem, das es uns erlaubt, die von der Probe (die sich in einer Gasatmosphäre mit  $p < 5$  torr befindet) emittierten Elektronen in die Fokusebene eines konventionellen Elektronen-Spektrometers (im Vakuum) zu fokussieren. Mit Hilfe dieses Instruments haben wir die Methanoloxidation über einem polykristallinen Kupferkatalysator untersucht. Das Eduktgemisch bestand aus Methanol und Sauerstoff im Verhältnis 3:1 bei einem Gesamtdruck von 0.4 torr. Die Oberfläche des Katalysators wurde dann bei verschiedenen Temperaturen ( $T_{\max} = 400$  °C) mit Hilfe von XPS untersucht. Gleichzeitig wurde die Gaszusammensetzung mittels Massenspektroskopie bestimmt.

Unser spezielles Interesse galt der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche während der Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd und Wasser. Die Korrelation von XPS-Spektren und Massenspektrometerdaten zeigt, dass während der Partialoxidation eine Suboxid-Phase auf der Oberfläche vorherrscht. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit in-situ Röntgenabsorptionsspektroskopie-Daten.<sup>1</sup> XPS-Valenzbandspektren haben ausserdem gezeigt, dass die Oberfläche während der Partialoxidation einen stark metallischen Charakter besitzt. Weitere Resultate unserer XPS-Messungen betreffen die Stöchiometrie der Suboxid-Phase sowie die Untersuchung von Intermediaten auf der

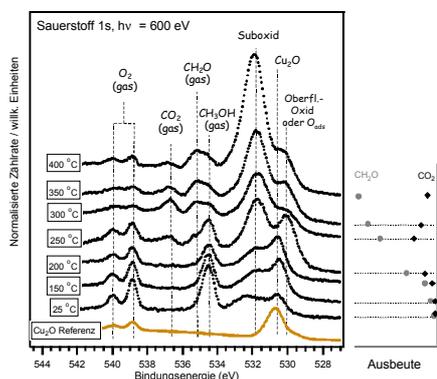


Abbildung 1: Sauerstoff O1s-Spektren einer polykristallinen Kupferprobe bei verschiedenen Temperaturen. Das Eduktgemisch besteht aus Methanol und Sauerstoff im Verhältnis 3:1 (Gesamtdruck 0.4 torr). Die mittels Massenspektrometrie bestimmte Ausbeute an Formaldehyd und Kohlendioxid ist im rechten Diagramm für die verschiedenen Temperaturen schematisch gezeigt.

Oberfläche, die während der katalytischen Oxidierung von Methanol gebildet werden.

## References

<sup>1</sup> A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Topics Catal.* 15, 27 (2001).