

**Untersuchung der Methanoxidation über
Kupfer(poly) mittels Hochdruck-in-situ-
Röntgenabsorptionsspektroskopie im weichen
Energiebereich von 200 eV bis 1000 eV**

**Ein neues Instrument zur Untersuchung reagierender Oberflächen
demonstriert am Beispiel der Methanoxidation über
Kupfermodellkatalysatoren**

von

Dipl.-Phys. Michael Hävecker

aus Etelsen

Vom Fachbereich 4 (Physik)
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Berlin 2000
D 83

Arbeit eingereicht am: 15.03.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 24.05.2000

Promotionsausschuß

Vorsitzender:

Prof. Dr. P. Zimmermann

Berichter:

Prof. Dr. M. Dähne

Prof. Dr. R. Schlögl

*Wir schwimmen in einem Meer
der Ungewißheit, und das muß
so sein, da wir nur Tiere sind,
ungefähr fünfeinhalb Fuß
hoch und mit einem Gehirn
von ungefähr vier Kubikzoll*

Voltaire (1694-1778)

Abstract

In this thesis a new tool for in situ X-ray absorption spectroscopy (XAS) in the low-energy range of 200 eV to 1000 eV under ambient conditions is presented. This apparatus was designed to allow surface sensitive investigations with the total electron yield technique (TEY) at pressures up to 20 mbar and temperatures up to 900 K. The apparatus can be operated in batch or flow-through mode. For the very first time high-pressure XAS of low Z-elements ($Z=3-15$) is now available. Simultaneously, the set-up allows the qualitative and quantitative analysis with both XAS and mass spectrometry of the gas phase. Therefore correlations between the catalytic reaction rate and the electronic structure of the surface of a working catalyst can be observed.

The selective oxidation of methanol to form formaldehyde over copper foil was studied for a wide range of temperatures ($T \leq 750$ K) and educt flow ratios ($0 \leq O_2/CH_3OH \leq 2$).

Measurements of the O K-absorption edge spectra revealed the existence, under reaction conditions, of a new metastable copper suboxide phase whose electronic structure differs significantly from that of the well-known copper oxides. In contrast to a strong $O2pCu3d$ bonding interaction that is characteristic of copper oxides, the bonding of this new species is dominated by $O2pCu4sp$ molecular orbitals and the absence of the $O2pCu3d$ electronic interaction. The Cu L-edges, measured under reaction conditions, show the metallic character of this new bonding state of the copper surface. The spectral intensity of this species is correlated positively with the yield of formaldehyde produced in the catalytic reaction. It is suggested that the suboxide species is a marker for the active sites of the partial oxidation of methanol.

In addition to the metastable suboxide oxygen, an oxidic type of oxygen is also present on the copper surface. The abundance of this species scales negatively with the yield of carbon dioxide produced in the reaction, and its bonding is dominated by a $O2pCu3d$ interaction. It is concluded that this species represents a thin layer of surface oxide which is a precursor state of the bulk oxidation to Cu_2O . An increasing coverage of the surface with copper oxide decreases the conversion of methanol.

Finally, it was found that below a certain transition temperature an oxidic film is formed on the catalysts surface. The phase transition temperature from the non-active copper(I)oxide to the highly active metallic phase is determined by the partial pressure ratio of oxygen and the reducing agent methanol.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Instrument zur in situ Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) im weichen Energiebereich von 200 eV bis 1000 eV unter Umgebungsbedingungen vorgestellt. Diese Apparatur wurde entwickelt, um oberflächenempfindliche Untersuchungen mit der Totalelektronenausbeutetechnik (TEY) bei Drücken von bis zu 20 mbar und Temperaturen bis 1000 K im Tankreaktor und Durchflußmodus zu ermöglichen. Damit sind erstmals die Absorptionskanten der leichten Elemente ($Z=3-15$) einer Hochdruck-Untersuchung mit XAS zugänglich. Gleichzeitig gestattet der Aufbau die qualitative und quantitative Analyse der umgebenden Gasatmosphäre mittels XAS und Massenspektrometrie und damit die Korrelation zwischen der Reaktionsrate und der elektronischen Struktur des Materials unter Arbeitsbedingungen.

Mit Hilfe dieses neuartigen Instruments wurde die selektive Methanoxidation zu Formaldehyd über Kupferfolie in einem weiten Temperaturbereich ($T \leq 750$ K) und bei verschiedenen Eduktverhältnissen ($0 \leq O_2/CH_3OH \leq 2$) studiert.

Unter Reaktionsbedingungen zeigt sich in den O K-Absorptionsspektren die Ausbildung einer metastabilen Suboxidphase, deren elektronische Struktur sich fundamental von der bekannter Kupferoxide unterscheidet. Die Bindung wird bestimmt durch eine $O2pCu4sp$ -Wechselwirkung und dem Fehlen der bei Kupferoxiden zusätzlich vorhandenen, stark ausgeprägten $O2pCu3d$ -Molekülorbitalbindung. Die Cu L-Absorptionskanten weisen auf einen metallischen Charakter der Katalysatoroberfläche hin. Die Intensität dieser Spezies ist positiv korreliert mit der Formaldehydausbeute der katalytischen Reaktion. Es wird vorgeschlagen, daß diese Sauerstoffspezies ein Indikator für die aktiven Zentren der Partialoxidation ist.

Außerdem wird eine oxidähnliche Oberflächenphase detektiert, deren Auftreten negativ mit dem Umsatz von Methanol zu Kohlendioxid skaliert. Die Bindung dieser Spezies ist durch die Ausbildung von $O2pCu3d$ -Molekülorbitalen dominiert. Es wird geschlossen, daß diese Oxidphase ein Oberflächenoxid darstellt und den Vorläufer der Volumenoxidbildung von Cu_2O bildet. Eine zunehmende Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit Kupferoxid führt zu einer Reduzierung des Methanolumsatzes.

Unterhalb einer kritischen Temperatur ist die Katalysatoroberfläche von einem Oxidfilm bedeckt. Die Temperatur des Übergangs von der nicht aktiven Kupfer(I)oxidphase zu der sehr aktiven, metallischen Suboxidphase ist vom Partialdruckverhältnis zwischen Sauerstoff und dem reduzierend wirkenden Methanol abhängig.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupfer	3
1.2 UHV-Oberflächenstudien zur Methanoxidation über Kupfer	6
1.3 Motivation und Strategie	8
1.4 Thermodynamik relevanter Reaktionen für die Methanoxidation	10
1.5 Spektroskopische Methode	11
2. Instrumentarium	15
2.1 Experimenteller Aufbau	16
3. Datenanalyse und Aufbereitung	24
4. Wechselwirkung von Elektronen mit der Gasphase	30
4.1 Ionisation des Reaktorgases durch Auger-Elektronen	30
4.2 Abhängigkeit des TEY vom Druck	33
5. Struktur der Kupferoxide	40
5.1 Geometrische Struktur	40
5.2 NEXAFS im weichen Röntgenbereich.....	41
6. Meßergebnisse	45
6.1 In situ XAS von Kupferfolie in Methanol	47
6.2 Katalytische Methanoxidation unter Zugabe von Sauerstoff im Eduktstrom	52
6.3 Veränderung des Sauerstoff / Methanol-Verhältnisses	61
7. Analyse der Funktionalität der Sauerstoffspezies	65
7.1 Oxidische Phasen im Zusammenhang mit der Totaloxidation	67
7.2 Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der Oxidbedeckung.....	71
7.3 Die gegenseitige Abhängigkeit der oxidischen Phasen.....	74
7.4 Bildungsmechanismen der oxidischen Phasen.....	77
7.5 Katalytische Aktivität der Suboxidphase.....	80
7.6 Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur.....	83
7.7 Ausbildung von Adsorbaten / Intermediaten bei der Katalyse.....	85
7.8 Vergleich mit dem Silber-Sauerstoff-System.....	88
7.9 Elektronische Struktur	89
7.10 Vergleich mit anderen oberflächenphysikalischen Studien.....	97
8. Zusammenfassung und Ausblick	100

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1: Phasendiagramm für Cu+O₂, Cu₂O und CuO</i>	4
<i>Abbildung 2: Grundlegenden Vorgänge beim Röntgenabsorptionsprozeß</i>	11
<i>Abbildung 3: Querschnittsskizze des Aufbaus</i>	16
<i>Abbildung 4: Querschnittsskizze des Reaktors</i>	17
<i>Abbildung 5: Photographie des Detektorsystems</i>	18
<i>Abbildung 6: Prinzipschema des Nachweissystems</i>	19
<i>Abbildung 7: Transmissionsfunktion des Polyimidfensters</i>	21
<i>Abbildung 8: NEXAFS von molekularem Sauerstoff</i>	22
<i>Abbildung 9: Beispiel für die Datenaufbereitung an der O K-Kante</i>	25
<i>Abbildung 10: Quantitative Analyse der Gasphase mittels XAS</i>	27
<i>Abbildung 11: Totaler Ionisationsquerschnitt durch Elektronenstoß</i>	31
<i>Abbildung 12: Auslösung von Sekundärelektronen im Festkörper</i>	33
<i>Abbildung 13: Veränderung der Absorptionskantenhöhe mit dem Druck</i>	35
<i>Abbildung 14: Universelle Kurve</i>	37
<i>Abbildung 15: TEY in Abhängigkeit von Druck und kinetischer Energie</i>	38
<i>Abbildung 16: O K-Absorptionskanten von CuO und Cu₂O</i>	41
<i>Abbildung 17: Cu L_{2,3}-Absorptionskanten von CuO, Cu₂O und Cu</i>	42
<i>Abbildung 18: Massenspektrum eines repräsentativen Experimentablaufs</i>	45
<i>Abbildung 19: O K-Röntgenabsorptionsspektren von Cu(poly) in 0.2 mbar CH₃OH</i>	47
<i>Abbildung 21: Methanolumsatz beim Heizen von Cu(poly) in 0.2 mbar CH₃OH</i>	50
<i>Abbildung 22: Cu L₃-Absorptionskante in 0.2 mbar CH₃OH</i>	51
<i>Abbildung 23a: Umsatz und Ausbeute für O₂/CH₃OH=1/2 mittels XAS</i>	52
<i>Abbildung 23b: Umsatz und Ausbeute für O₂/CH₃OH=1/2 mittels MS</i>	53
<i>Abbildung 24: Temperaturabhängigkeit der O K-NEXAFS bei O₂/CH₃OH=1/2</i>	54
<i>Abbildung 25: Temperaturabhängigkeit der Cu L_{2,3}-NEXAFS bei O₂/CH₃OH=1/2</i>	55
<i>Abbildung 26: Temperaturprofil von Umsatz und Ausbeute für O₂/CH₃OH=1/5</i>	57
<i>Abbildung 27: Temperaturabhängigkeit der O K-NEXAFS bei O₂/CH₃OH=1/5</i>	58
<i>Abbildung 28: Temperaturabhängigkeit der Cu L_{2,3}-NEXAFS bei O₂/CH₃OH=1/5</i>	59
<i>Abbildung 29: Temperaturprofil von Umsatz und Ausbeute im Rohrreaktor (1 bar)</i>	60
<i>Abbildung 30: O K-NEXAFS für variable O₂/CH₃OH-Verhältnisse bei T=670 K</i>	62
<i>Abbildung 31: Cu L_{2,3}-NEXAFS für variable O₂/CH₃OH-Verhältnisse bei T=670 K</i>	63

<i>Abbildung 32: Methanolumsatz für variable O_2/CH_3OH-Verhältnisse bei $T=670$ K ...</i>	64
<i>Abbildung 33: Verwendete Fitprofile zur Analyse der O K-NEXAFS.....</i>	66
<i>Abbildung 34a: Korrelation zwischen Ox_{surf} und CO_2 (O_2/CH_3OH variabel)</i>	68
<i>Abbildung 34b: Korrelation zwischen Ox_{surf} und CO_2 (Temperatur variabel).....</i>	69
<i>Abbildung 35: Korrelation zwischen Ox_{bulk} und CO_2 (Temperatur variabel).....</i>	70
<i>Abbildung 36a: Korrelation zwischen Oxid und Umsatz (O_2/CH_3OH variabel)</i>	71
<i>Abbildung 36b: Korrelation zwischen Ox_{surf}, Ox_{bulk} und CO_2 (O_2/CH_3OH variabel) ...</i>	72
<i>Abbildung 37a: O K-NEXAFS für $O_2/CH_3OH=2/1$ bei $T=490$ K und $T=720$K.....</i>	73
<i>Abbildung 37b: Cu $L_{2,3}$-NEXAFS für $O_2/CH_3OH=2/1$ bei $T=490$ K und $T=720$K.....</i>	74
<i>Abbildung 38: Abhängigkeit von Ox_{surf} und Ox_{bulk} (O_2/CH_3OH variabel)</i>	75
<i>Abbildung 39: Abhängigkeit von Ox_{surf} und Ox_{bulk} (O_2/CH_3OH variabel)</i>	76
<i>Abbildung 40: Abhängigkeit von Ox_{surf} und Ox_{bulk} (Temperatur variabel)</i>	77
<i>Abbildung 41: Modell der Oxidbildung.....</i>	78
<i>Abbildung 42: Korrelation von Subox und CH_2O (Temperatur variabel)</i>	81
<i>Abbildung 43: Abhängigkeit einzelner Suboxidspezies vom O_2/CH_3OH-Verhältnis.....</i>	84
<i>Abbildung 44: Reaktionsnetzwerk für die Methanoloxidation</i>	86
<i>Abbildung 45: Schema der Hybridisierung zwischen O und Cu</i>	89
<i>Abbildung 46: Modell der katalytisch aktiven Kupferoberfläche.....</i>	100

Verzeichnis der verwendeten Akronyme

ADC	Analog Digital Converter
APS	Appearance Potential Spectroscopy
BIS	Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy
CEY	Conversion Electron Yield
DOS	Density of States
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FWHM	Full-Width Half-Maximum
IPS	Inverse Photoemission Spectroscopy
IR	Infrared
LEED	Low-Energy Electron Diffraction
LPI	Lines Per Inch
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
MFC	Mass Flow Controller
MS	Mass Spectroscopy
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
PEY	Partial Electron Yield
SEM	Scanning Electron Microscopy
SFG	Sum Frequency Generation
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEY	Total Electron Yield
TPD	Temperature Programmed Desorption
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoemission Spectroscopy
UV/VIS	Ultraviolet/Visible
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

Verzeichnis der verwendeten physikalischen Symbole

θ	Bedeckung
F	Teilchenfluß
ΔH_{ads}	Adsorptionswärme
ΔH	Reaktionsenthalpie
I	mittleres Ionisationspotential
I_1	erstes Ionisationspotential
K	Mobilität von Ionen
k	Boltzmann-Konstante: $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
λ_e	freie Weglänge der Elektronen im Gas
M	Molekülmasse
n_a	Teilchenzahldichte
N	Teilchenzahl
N_a	Avogadro-Konstante: $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
p	Druck
ϕ_i, ϕ_f	Wellenfunktion des Anfangs- bzw. Endzustands
ρ_{bulk}	Volumenatomdichte
R	universelle Gaskonstante: $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
σ	Oberflächenkonzentration von Adsorbaten
σ_i	totaler Ionisationsquerschnitt
T	Temperatur
τ	Verweilzeit von Adsorbaten auf der Oberfläche
W_{abs}	Absorptionswahrscheinlichkeit

1. Einleitung

Ab ca. 1960 wurde verstärkt begonnen, makroskopische Oberflächenphänomene wie Adsorption, Desorption, Diffusion, Nukleation, Bindung, Oberflächenreaktionen wie zum Beispiel Oxidation und Katalyse, Phasenübergänge wie Schmelzen auf einer molekularen Skala zu studieren (z. B. [1], [2]). Der Beginn dieser oberflächenphysikalischen Untersuchungen ist mit der einfachen und preiswerten Erzeugung von Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) verbunden. Dadurch gelang es, saubere und definiert präparierte Oberflächen ausreichend lange ungestört für eine Untersuchung zu erhalten. UHV ist dazu notwendig, wenn man berücksichtigt, daß der Fluß F [Atome/(cm² s)] der auf eine Oberfläche treffenden Teilchen sich berechnet aus:

$$F = \frac{N_a \cdot p}{\sqrt{(2p \cdot M \cdot R \cdot T)}}$$

wobei p den Druck, M die molekulare Masse der Gasspezies, T die Temperatur in K und N_a die Avogadrokonstante bezeichnet. Wenn man für die Zahl der Oberflächenatome die Größenordnung von 10^{15} Atomen/cm² annimmt (diese Zahl errechnet sich aus einer Dichte ρ_{bulk} von $5 \cdot 10^{22}$ Atomen/cm³ für einen Festkörper bei einer Massendichte von 1g/cm^3 und der Proportionalität der Oberflächenatomdichte zu $r_{\text{bulk}}^{2/3}$), ist die Oberfläche bei einem Druck von $1.33 \cdot 10^{-6}$ mbar innerhalb von einer Sekunde mit einer Monolage von Adsorbatatomen bedeckt unter Annahme eines Haftkoeffizienten von 1. Die Größe $1.33 \cdot 10^{-6}$ mbar s wird als 1 Langmuir bezeichnet und daher als Maßzahl für Gasexpositionen verwendet. Bei Drücken von 10^{-9} mbar dauert es entsprechend 10^3 Sekunden, bevor die Oberfläche vollständig bedeckt ist.

In der Praxis sind Oberflächen allerdings nicht sauber, sondern Gas/Festkörper Grenzflächen, die mit Adsorbaten bedeckt sind. Als Adsorption versteht man den Prozeß des Einfangs von Atomen oder Molekülen, die auf eine Oberfläche treffen. Dies ist immer ein exothermer Vorgang. Die Oberflächenkonzentration σ solcher Teilchen ist proportional zum Fluß F und der Verweilzeit τ [3]:

$$s = F \cdot t$$

$$t = t_0 \exp(\Delta H_{\text{ads}} / R \cdot T)$$

mit der Adsorptionswärme ΔH_{ads}
der Temperatur T und
der universellen Gaskonstanten R

Da die Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche stärker ist als zwischen den Adsorbateilchen, wird eine reale Oberfläche in der Regel mit einer Monolage von Adsorbaten bedeckt sein.

Es können viele Konzepte aus der Theorie der chemischen Bindung übernommen werden, mit dem Unterschied, daß einer der Bindungspartner ein makroskopisches Medium mit einer unendlichen Zahl von Elektronen ist, dessen 2D-Oberfläche einem

mikroskopischen Partner ausgesetzt wird. Bei der Adsorption wird zwischen der Physisorption und der Chemisorption unterschieden. Diese beiden Mechanismen unterscheiden sich in der Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat.

Beim Prozeß der Physisorption eines Teilchens auf einer Oberfläche findet nur eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Substrat statt. Dies entspricht in der Molekülphysik der Ausbildung einer van der Waals-Bindung, bei der eine attraktive Wechselwirkung durch Ladungsfluktuationen in den Bindungspartnern, d. h. durch induzierte Dipolmomente erzeugt wird. Durch die geringe Wechselwirkung wird die elektronische Struktur kaum gestört. Typische Bindungsenergien sind 5 meV – 100 meV, und es besteht ein relativ großer Gleichgewichtsabstand des Adsorbats zu den Oberflächenatomen von ca. 2 Å – 10 Å. Für ein Metallsubstrat kann davon ausgegangen werden, daß das Physisorptionspotential homogen ist für die gesamte Oberfläche.

Bei der Chemisorption dagegen kommt es zu einer stärkeren Bindung aufgrund des Überlapps von Elektronenwellenfunktionen des Adsorbats und des Substrats. Bei der Ausbildung von kovalenten Bindungen werden neue Orbitale zwischen den Valenzelektronen der Bindungspartner ausgebildet. Dadurch kommt es zu einem partiellen Ladungstransfer. Im Extremfall der ionischen Bindung wird eine ganze Zahl von Elektronen übertragen. Bei der dissoziativen Chemisorption werden sogar die ursprünglichen Bindungen des Adsorbatmoleküls gelöst. Die Bindungsenergien sind relativ groß (>1 eV) und die Bindungsabstände kurz (wenige Å). Die durch die Chemisorption freiwerdende Energie, die Adsorptionswärme DH_{ads} , kann als Zunahme der Proben temperatur in kalorimetrischen Messungen bestimmt werden. Das Chemisorptionspotential variiert auch für ein Metall lateral über der Oberfläche, da selbst für ein Metall aufgrund der kurzen Bindungsabstände das Substrat nicht als Elektronensee angesehen werden kann.

Desweiteren kann es zu vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen kommen. Dabei können sowohl van-der-Waals-Wechselwirkungen, Kräfte durch permanente Dipolmomente und der Überlapp der Elektronenorbitale von benachbarten Adsorbatteilchen auftreten. Im Allgemeinen führt eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten zur Ausbildung von Inseln, während bei einer abstoßenden Wechselwirkung eher die Ausbildung einer Gleichverteilung zu erwarten ist.

Die Tatsache, daß Adsorbate optimale Abstände zueinander einnehmen, führt zur Entstehung geordneter Überstrukturen. Da die Potentiale und damit der durchschnittliche Abstand zwischen den Adsorbatteilchen sich mit der Bedeckung ändern kann, werden Übergänge zwischen verschiedenen Überstrukturen oder in die ungeordnete Phase beobachtet.

Die meisten physikalischen Oberflächenmethoden erfordern UHV-Bedingungen. Um Oberflächen in realitätsnäheren Zuständen beobachten zu können, wurden daher UHV-kompatible Hochdruckpräparationszellen entwickelt, aus denen die Probe nach der Präparation in die Untersuchungskammer transferiert werden kann, ohne sie der Umgebungsluft auszusetzen. Dies gestattet einen Vergleich der Probenbeschaffenheit vor und nach der Präparation. Dennoch bleibt ungewiß, ob der bei der Präparation bestehende Zustand auch dem nach dem Transferieren ins UHV beobachteten entspricht. Ebenso sind vorliegende metastabile Oberflächenzustände auf diese Art einer Beobachtung nicht zugänglich.

In neuerer Zeit wurden daher immer mehr Methoden entwickelt, um Oberflächen während der Reaktion zu studieren. Diese werden als in situ Methoden bezeichnet. Sie erlauben einen direkten Zugang zu den vorliegenden Spezies und deren Relevanz für die ablaufenden Reaktionen. Es gibt z. B. in situ Oberflächenschwingungsspektroskopie SFG (infrared sum frequency generator) [4] und Mikroskopie unter Umgebungsbedingungen (STM, „environmental SEM“) [5], [6]. Dadurch hat sich das Bild der Oberfläche stark gewandelt. Genügte bei ersten Betrachtungen noch die Annahme, daß die Oberfläche nur eine scharfe Diskontinuität sei, führt der Weg hin zu der Beschreibung der Oberfläche als flexible Struktur, die sich dynamisch auf verschiedene Umgebungen einstellt. Oberflächen unterscheiden sich fundamental vom Volumen des Festkörpers. Es treten Relaxationen auf, bei denen sich Oberflächenatome aus ihren „idealen“ Volumenpositionen entfernen und sich aus oder in die Oberfläche bewegen. Durch Bewegungen parallel zur Oberfläche werden neue Einheitszellen geformt. Dies wird dann als Rekonstruktion bezeichnet. Die Bindung der Substratome untereinander wird geschwächt.

Bei diesen Umstrukturierungen der Oberflächen spielen Adsorbate nun eine wesentliche Rolle, da sie diese induzieren können. Durch Expansionen bzw. Kompressionen um den Chemisorptionsplatz entstehen Verspannungen. Davon sind nicht nur die nächsten Nachbarn, sondern auch weiter entfernte Atome betroffen. Oberflächendefekte sind sehr effektiv, um Adsorbatbindungen zu brechen und damit sind sie aktiv für die Katalyse („Rough surfaces do chemistry“ [7]). Unterschiedliche Oberflächenstrukturen führen dabei zu verschiedenen katalytischen Funktionalitäten.

Bei Koadsorption von verschiedenen Gasen auf Oberflächen kann es aufgrund von Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen dazu kommen, daß ein stark chemisorbiertes Molekül das aktive Zentrum („active site“) zur Katalyse des anderen Gases bildet, ohne selbst an der Reaktion teilzunehmen.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues in situ Instrumentarium beschrieben, das erlaubt, unter Reaktionsbedingungen Röntgenabsorptionsmessungen im weichen Energiebereich von 200 eV – 1000 eV durchzuführen, um für die katalytische Reaktion relevanten Oberflächenspezies identifizieren zu können.

1.1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupfer

Da das Verständnis der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Kupfer die Basis für viele relevante technische Prozesse wie Korrosion und katalytische Reaktionen ist, wird diese seit langem intensiv untersucht.

Beim Kupfer-Sauerstoff-System treten zwei bekannte, thermodynamisch stabile Kupferphasen auf. Dies sind das Kupfer(I)oxid Cu_2O und das Kupfer(II)oxid CuO . Gemischte kristalline Phasen dieser beiden Kupferoxide sind unbekannt. Nach dem in Abbildung 1 gezeigten Phasendiagramm sind diese Oxide des Kupfers bis in den Bereich der Schmelze stabil [8]. Nach diesem Phasendiagramm liegen die Kupferoxidphasen klar getrennt voneinander vor.

Unterhalb der Phasengrenze I wird kein Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-oxid ausgebildet. Sauerstoff kann gelöst in Kupfer als Gleichgewichtsphase vorliegen. Die Löslichkeit von O_2 im festen Kupfermetall wird mit 0.002-0.007 wt.% O_2 angegeben [9], für Cu_2O mit 0.02-0.06 wt.% Cu_2O [10], während sie in der Schmelze 0.001-0.02 at.% O beträgt [11]. In den Oxidphasen kann ein Sauerstoffüberschuß durch Besetzung von

Defektplätzen und Leerstellen im Kationen-Untergitter durch Sauerstoffatome entstehen.

Diese relativ geringe Löslichkeit wirft die Frage nach Nichtgleichgewichtszuständen, Suboxiden und besonderen Oberflächenzuständen im Kupfer-Sauerstoff-System auf.

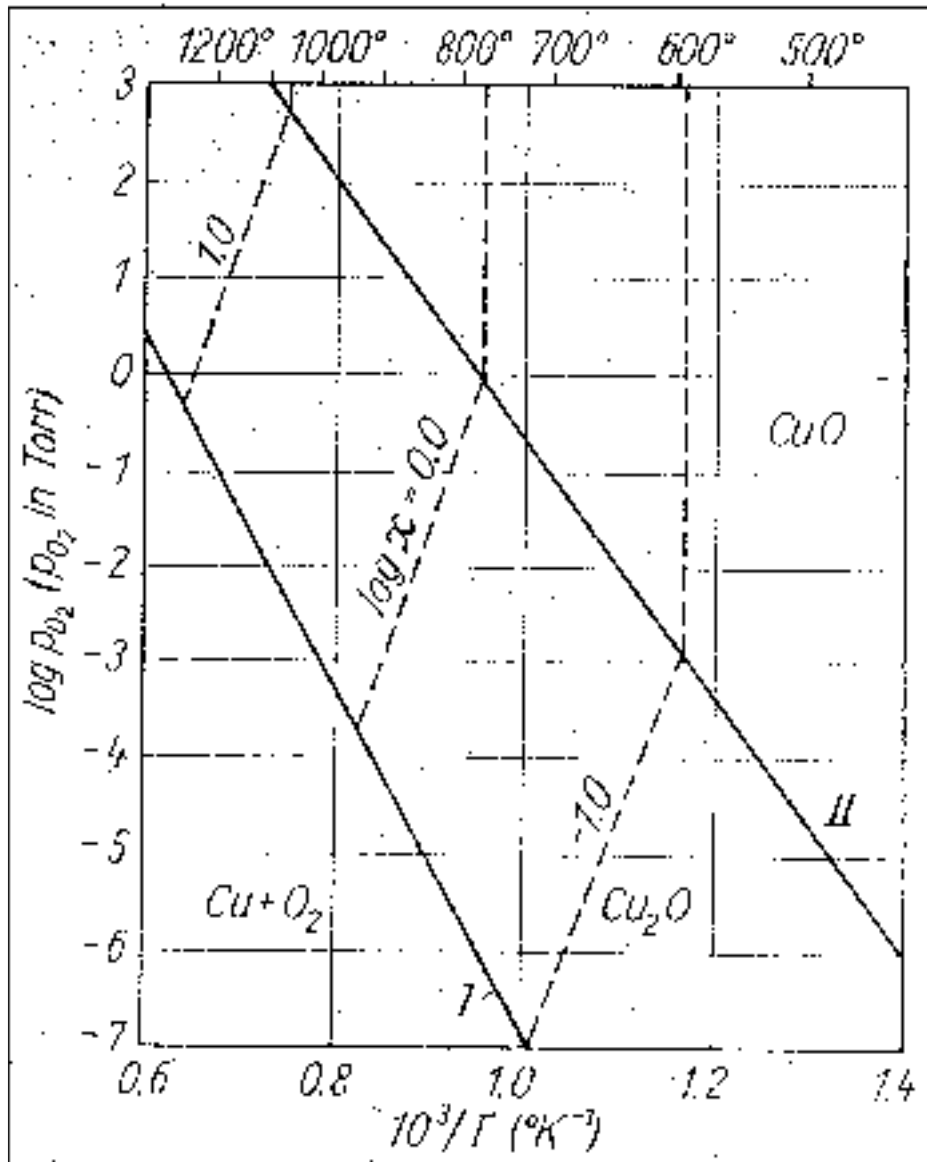


Abbildung 1: Das Phasendiagramm für $Cu+O_2$, Cu_2O und CuO in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffdruck [8]. Man erkennt, daß die Kupferoxide auch bei hohen Temperaturen thermisch stabil sind. Die mit I und II bezeichneten Geraden sind die Gleichgewichtszustände der aneinander grenzenden Phasen.

Bereits bei ersten mikroskopischen Oberflächenuntersuchungen mittels Elektronenbeugung (LEED) wurde gefunden, daß sich je nach der angebotenen Menge an Gasphasensauerstoff und je nach Temperatur des Kupferkristalls verschiedene Oberflächenstrukturen ausbilden, die nicht dem Cu_2O oder CuO entsprechen [2].

Allerdings weisen alle diese Strukturen Ähnlichkeiten zu der für Kupferoxid charakteristischen tetraedrischen Kupfer-Sauerstoff Anordnung auf (vergleiche Tabelle 4). Mittels STM-Untersuchungen konnten weitere Erkenntnisse über die bei der Chemisorption von Sauerstoff entstehenden Strukturen und deren Bildungsmechanismen gewonnen werden. Es gelang ebenfalls, theoretische Modelle für diese Sauerstoff-Kupfer-Strukturen zu entwickeln, die Erklärungen für die Triebkräfte der Ausbildung beinhalten. Eine Übersicht findet sich in [12].

Als genereller Trend kann festgestellt werden, daß die Adsorption von Sauerstoff auf Kupfer bei Raumtemperatur dissoziativ abläuft. Die Sauerstoffatome chemisorbieren und bilden starke Bindungen mit dem Substrat aus, was zu einer Schwächung der Metall-Metall Bindung führt und diese auf der Oberfläche auch aufbricht. Dadurch werden neue Metall-Adsorbat-Bindungen ausgebildet, wodurch eine starke Rekonstruktion der Oberfläche zu beobachten ist. Die Atomdichte und Anordnung der Oberfläche wird also deutlich verändert. Der Haftkoeffizient für Sauerstoff auf Cu(111) bei RT beträgt $\approx 10^{-3}$ und steigt mit zunehmender Temperatur auf $\approx 6 \cdot 10^{-3}$ bei 605 K [22].

In Studien zur Struktur von chemisorbiertem Sauerstoff auf den verschiedenen Kupferoberflächen Cu(100), Cu(110) und Cu(111) wird von einer Vielzahl von LEED-Strukturen berichtet, die sich z. B. nach Belegung der Oberfläche mit unterschiedlichen Mengen an Sauerstoff bei tiefen Temperaturen ($T=83$ K) und anschließendem Heizen ergeben: (1X1), (3X1), (2X1) und c(6X2) [2], [13]. Diese Sauerstoffüberstrukturen bilden sich auf allen Kupferoberflächenorientierungen aus, können koexistieren und ineinander übergehen. Zur Ausbildung dieser Strukturen ist eine weitreichende Umordnung der Kupferoberflächenatome notwendig.

Es scheint weitgehend Konsens darüber zu bestehen, daß oberhalb von 300 K zunächst die (2X1)-LEED-Struktur gebildet wird. Diese besteht aus Cu-O-Reihen, die mit zunehmender Belegung mit Sauerstoff auf der gesamten Oberfläche ausgebildet werden, bis zu einer entsprechenden Sättigungsbedeckung von $\theta=0.5$ Monolagen. Die dann entstehende Oberfläche enthält eine Vielzahl von Stufen, Domänengrenzen und andere Formen von Defekten, die bei höheren Temperaturen ($T=370$ K) in große flache Terrassen umgewandelt werden [14]. Bei höherer Sauerstoffbelegung wird die zunächst vorliegende (2X1)-Struktur in eine c(6X2)-Phase umgewandelt. Dabei liegen beide Strukturen zunächst gemeinsam vor (z. B. [15], [17]). Nach der vollständigen Ausbildung der c(6X2)-Struktur ($\theta=2/3$ Monolagen), bei der es sich ebenfalls um Metall-Sauerstoff-Ketten handelt, führt weitere Zugabe von Sauerstoff zu der Ausbildung einer oxidischen Oberflächenschicht mit $\theta=2-3$ Monolagen. Dieses Oxid wächst bei entsprechendem Druck und Temperatur epitaktisch auf der Oberfläche. Es wird überwiegend als Cu_2O identifiziert, welches durch Inselbildung vorzugsweise an Stufenecken wächst [139]. Außerdem werden sogenannte „subsurface“-Plätze, d. h. der Einbau von Teilchen direkt unter der obersten Atomlage, vom Sauerstoff eingenommen.

Auf Cu(111) wurden mit LEED und STM zwei weitere geordnete Rekonstruktionen gefunden nach Belegen mit Sauerstoff bei 673 K und anschließendem Heizen auf 723 K bzw. 773 K. Diese beinhalten sehr große Einheitszellen, 29 bzw. 44 mal so groß wie die des (1X1) Oberflächengitters [18], [19]. Die dafür vorgeschlagene hexagonale Struktur mit einem Sauerstoff-Sauerstoff Abstand von ca. 6 \AA ähnelt sehr dem des Cu_2O . Daher und aufgrund der Beobachtung, daß sich aus diesen Überstrukturen des chemisorbierten

Sauerstoffs Volumenoxidphasen herausbilden, wird die Bildung dieser „44“ und „29“ – Strukturen als Vorstufe der Volumenoxidation zu Cu_2O vorgeschlagen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß auf allen Kupferoberflächen oberhalb von Raumtemperatur sich Überstrukturen herausbilden, die aus Kupfer-Sauerstoff-Ketten bestehen. Dies führt zu einer Rekonstruktion der Oberfläche. Die beobachteten komplexen Überstrukturen, die alle Ähnlichkeiten mit der Struktur des Kupferoxids aufweisen, können als Vorläufer der Volumenoxidation angesehen werden. Außerdem wird von Wagner und Spicer in UPS Studien zur Oxidation von Kupfer festgestellt, daß die elektronische Struktur der ersten Oxidschicht nicht grundlegend anders ist als die des Volumenoxids [20]. Die Autoren detektieren eine klare Grenzfläche zwischen dieser ersten Oxidschicht und dem Kupfervolumen. Die „subsurface“/ Volumenoxidation setzt erst ab einer bestimmten, kritischen Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff ein und zeigt eine starke Tendenz zur Inselbildung bei der Oxidationsreaktion [12]. Als wesentliche elektronische Struktur wird für die oben besprochenen chemisorbierten Sauerstoffphasen die Wechselwirkung zwischen den $\text{O}2\text{p}$ -Elektronenorbitalen mit den $\text{Cu}3\text{d}$ -Zuständen angesehen.

Für die Ausbildung der vielfältigen Strukturen ist eine bedeckungsabhängige Oberflächenordnung erforderlich. Es wird eine hohe Mobilität insbesondere der Kupferoberflächenatome aber auch der gesamten Kupfer-Sauerstoff-Ketten beobachtet. Robinson et al. haben auf $\text{Cu}(110)$ eine stabile Mikrofacettierung beschrieben [21].

Mittels Augerelektronenspektroskopie und Ellipsometrie wurde ebenfalls die Bedeutung der Volumendiffusion des Sauerstoffs am Beispiel der $\text{Cu}(111)$ Oberfläche aufgezeigt [22]. Dort wird ein zweiter Sauerstoffaufnahme-pfad im Anschluß an die Chemisorption von Oberflächensauerstoff für Drücke oberhalb von 10^{-4} mbar und Temperaturen größer als 450 K gefunden. Dieser wird als Einbau von Sauerstoff in das Kupfergitter gedeutet. Außerdem wird dort auch der umgekehrte Diffusionsweg aus dem Volumen zur Auffüllung von Oberflächenzuständen beobachtet. In einer weiteren LEED-Studie [13] wird der Verlust von Oberflächensauerstoff auf $\text{Cu}(110)$ für Temperaturen höher als 530 K durch die Diffusion in das Volumen erklärt. Auf einer mit H_2 reduzierter Kupferfolie bildet sich durch Heizen im Vakuum bei ca. 520 K eine dünne Cu_2O -Schicht aus, falls das Kupfervolumen durch vorheriges Oxidieren mit Sauerstoff belegt wurde. Dies wurde mit XPS nachgewiesen [23].

Neben Cu(I) - und Cu(II) -Oxid wird noch das Auftreten einer weiteren Oxidphase, Cu_3O_2 beobachtet [24]. Diese wird als metastabile Defektphase von Cu_2O angesehen. Es wird sowohl eine Umwandlung in Cu_2O als auch in CuO beobachtet.

1.2 UHV-Oberflächenstudien zur Methanoloxidation über Kupfer

Das Methanol-Sauerstoff-Kupfer-System wurde bereits mit diversen oberflächenphysikalischen Methoden ex situ untersucht. Dazu zählen insbesondere Molekularstrahlexperimente, TPD, LEED und STM. Zumeist wurden dabei Einkristalle, zum Teil ebenfalls polykristalline Folien verwendet. In der Regel wurde die Oberfläche mit verschiedenen Sauerstoffmengen belegt, anschließend Methanol dosiert und die danach entstehenden Veränderungen untersucht.

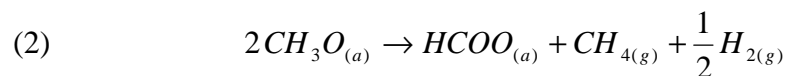
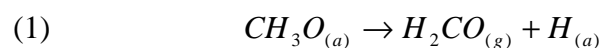
Diese Vorgehensweise ergab sich aus der Beobachtung, daß die saubere, sauerstofffreie Kupferoberfläche nur eine sehr geringe Adsorptionswahrscheinlichkeit für Methanol aufweist [25]. Dies trifft bei Raumtemperatur zu und ändert sich erst bei tiefen

Temperaturen [26]. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit wird stark erhöht, wenn die Oberfläche mit Sauerstoff vorbelegt wird. Dies weist bereits auf die herausragende Rolle des Sauerstoffs bei dieser Reaktion hin. Sowohl für Einkristalle als auch für polykristalline Oberflächen wird dieser Zusammenhang festgestellt [27]. Einige der Resultate der in diesem Zusammenhang durchgeführten Experimente und der daraus entwickelten Modellvorstellungen sollen hier nun zusammengefaßt werden.

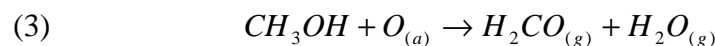
Wie bereits ausgeführt, kommt es durch Belegung von Sauerstoff zu der Ausbildung von Cu-O-Cu-O Ketten, die mit $\theta=0.5$ Monolagen gesättigt ist ((2X1)-Rekonstruktion). In dieser Sättigungsbelegung ist Kupfer inaktiv für die Methanoloxidation. Es wird vermutet, daß es sich dabei um ein Oberflächenoxid $\text{Cu}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$ handelt. Dieses kann durch Reaktion am Rande dieser Oxidinseln abgebaut werden.

Sauerstoff am Ende dieser Cu-O-Cu-O Ketten kann Wasserstoff abspalten, während der zwischen den Kupferatomen befindliche Sauerstoff relativ inaktiv ist. Damit entsteht als quasi Gleichgewichtszustand eine mit OH-terminierte Cu-O Kette. Die Konzentration solch einer Endung ist gering (2% einer Monolage) [28]. In XPS werden allerdings keine OH-Gruppen beobachtet [27]. Dagegen findet man dort einen Austausch von $\text{O}^{\delta-}$ zu adsorbiertem Methoxy $\text{CH}_3\text{O}_{(a)}$. Die OH-Gruppe reagiert schnell durch Einfang eines weiteren Wasserstoffatoms zu Wasser ab. Die Abspaltung von Wasserstoff durch die Endsauerstoffatome von Cu-O-Cu-O Ketten wird ebenfalls für die Ammoniakoxidation angenommen [29], [30], [31].

Die Methoxygruppe (CH_3O) wird als wesentliches Intermediat der Reaktion angesehen. Methoxy zersetzt sich oberhalb von 300 K zu Formaldehyd und Wasserstoff und desorbiert in die Gasphase [26], [32], [33]. Insbesondere bei höheren Temperaturen (350 K) kann Methoxy auch zu Formiat oxidiert werden. Formiat (CHOO) zersetzt sich bei 400 K - 473 K zu CO_2 . Auf Cu(110) gibt es zwei Orientierungen für die Adsorption von Methoxy [34]. Beide Bindungsgeometrien findet man ebenfalls auf polykristalliner Folie. Es werden den beiden unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zwei verschiedene Reaktionspfade zugeordnet [27]:



Oberhalb von 450 K wird nur der Reaktionspfad der Oxidehydrogenierung gefunden, d. h. es wird kein Wasserstoff in der Gasphase mehr nachgewiesen [25]:



Sauerstoff dient sowohl als Aktivator als auch als Inhibitor von Oberflächenreaktionen. Eine wesentliche Rolle spielen dabei sogenannte „heiße“ Übergangszustände $\text{O}^{\delta-}$ [35], z. B. beim System $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ auf Cu(111) und Cu(110) [36]. Der entscheidende Faktor für

die Reaktivität ist dabei die Sauerstoffladung. Es wird angenommen, daß $O^{\delta-}$ eher einem Zustand wie O^- entspricht, der damit isoelektronisch zu Fluor und sehr reaktiv ist, im Gegensatz zum O^{2-} Zustand, der isoelektronisch zum Neon und damit nicht sehr reaktiv ist. Bereits Wachs und Madix schlagen als aktive Sauerstoffphase für die partielle Methanoxidation eine schwach gebundene Spezies („nukleophil“) vor, die sich von den Kupferoxiden unterscheidet, bei denen eine starke Wechselwirkung zwischen den $O2p$ und den $Cu3d$ -Orbitalen ausgebildet wird [32].

Im Methanol-Sauerstoff-Kupfer-System wird beobachtet, daß eine vollständige Bedeckung mit Sauerstoff und eine partielle Oxidation zu einer Hemmung der Reaktion führt. Daraus wird geschlossen, daß für die Reaktion Cu^0 -Zentren notwendig sind, deren Zahl durch den Oxidationsvorgang reduziert wird. Dabei dient das Cu^0 -Zentrum der Stabilisierung des Intermediats Methoxy und der auf der Oberfläche gebundene Sauerstoff ($O^{\delta-}$) bewirkt die Abspaltung des Wasserstoffs vom adsorbierten Methanolkemol. Folglich läuft nach diesem Bild die Partialoxidation an der Grenze zwischen den Sauerstoffreihen bzw. -inseln und der umgebenden unbedeckten Metalloberfläche ab, die dann durch die katalytische Reaktion mit Methoxy als Zwischenprodukt auf dem Weg zum Formaldehyd belegt wird. Der Sauerstoff erzeugt aber auch einen Adsorptionsplatz für Methanol, das dort schwach gebunden wird (physisorbiert). Die Notwendigkeit des gleichzeitigen Vorliegens von sowohl metallischen Kupferplätzen als auch von Sauerstoff auf der Oberfläche wird als „dual site“ Modell bezeichnet [28].

Die durch einen ersten Oxidations/Reduktionszyklus erzeugten Defekte dienen nach wiederholter Sauerstoffgabe als Adsorptionsplätze für den Sauerstoff. Sowohl die Kupfer- als auch die Adsorbatatome auf der Kupferoberfläche sind sehr mobil, so daß es zu großen Umordnungen kommt. Es können sich auch gesamte Einheiten wie die $Cu-O-Cu-O$ Ketten bewegen [37]. Umordnungen von Kupferatomen während des Aufbaus und Abbaus von Oxidstrukturen erzeugen Verspannungen und Verzerrungen des Materials. Dies zeigt sich z. B. bei metallurgischen Experimenten [38].

1.3 Motivation und Strategie

Katalytische Reaktionen spielen heutzutage eine wichtige Rolle in der Wirtschaft, z. B. bei der Produktion von chemischen Erzeugnissen und zunehmend auch in der Umwelttechnik bei der Begrenzung von Verschmutzungen. Die Methanoxidation zu Formaldehyd ist nicht nur von industriellem Interesse, sondern sie bietet sich aus vielfältigen weiteren Gründen als Untersuchungsobjekt an. Sie ist eine gute Modellreaktion zum Studium der Grundlagen von oxidativen Dehydrierungsreaktionen der eher relevanten höheren Alkohole. Sie weist eine schnelle Kinetik mit hohem Umsatz (75%) und Selektivität zu Formaldehyd (80%) auf, die bereits vermuten läßt, daß sie keine besonders hohen Anforderungen an das Reaktordesign stellt, was einer spektroskopischen Untersuchung entgegen kommt. In der Tat hat es sich im Laufe der Untersuchungen gezeigt, daß die in dem neu entwickelten in situ Apparat erzielten Temperaturprofile der Reaktion sich gut mit denen vergleichen lassen, die in Durchflußreaktoren für realkatalytische Experimente erhalten werden (vergleiche Abbildungen 26 und 29).

Desweiteren ist Kupferfolie ein spektroskopisch einfach und gut zu untersuchendes Substrat, so daß sich die Methanoxidation über Kupfer als ein geeignetes Modellsystem zur Erforschung grundlegender Eigenschaften von Katalysatoren anbietet.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß auf der Oberfläche adsorbierte Sauerstoffspezies eine entscheidende Rolle bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd spielen. Beim Kupfer treten thermodynamisch stabile Oxide, Cu_2O und CuO , auf [8]. Diese sind aber nicht die aktiven Phasen bei der Partialoxidation, da sie bevorzugt die Totaloxidation von Methanol zu Kohlendioxid katalysieren [39]. Ex situ Untersuchungen, also Beobachtungen des Katalysatorzustandes nach der Reaktion, ergaben nur Phasen, die sich gering vom Kupfer(I)oxid unterscheiden [40]. Daher kann vermutet werden, daß die eigentlich aktive Phase nur einer in situ Untersuchung, einer Untersuchung während der Reaktion also, zugänglich ist. Da zudem Oberflächenspezies die wesentliche Rolle bei der Reaktion spielen, wurde eine in situ Röntgenabsorptionsapparatur für Untersuchungen im weichen Energiebereich (200 eV – 1000 eV) konstruiert, um die verschiedenen Spezies zu detektieren. Spektroskopie im weichen Röntgenenergiebereich ist notwendig, um die Sauerstoff- und Kohlenstoff K-Absorptionskanten vermessen zu können. Mit der Wahl der totalen Elektronenausbeute (TEY) als Maß der Absorption wird in diesem Energiebereich auch eine ausreichende Oberflächenempfindlichkeit erreicht.

Zusätzlich mußte die Möglichkeit zur Analyse der Gasphasenzusammensetzung geschaffen werden. Dies ist unabdingbar, da nur so wirklich Zusammenhänge zwischen dem Vorliegen von Spezies auf der Oberfläche des Katalysators und einzelnen Reaktionspfaden festgestellt werden können.

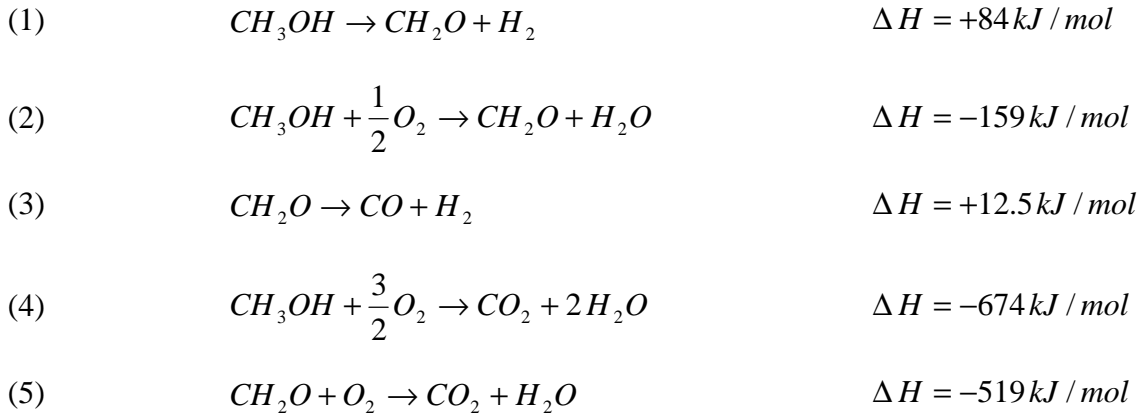
Ziel ist, mit Hilfe des in situ Experiments den aktiven Zustand der Kupferoberfläche während der Reaktion zu detektieren und insbesondere Einblick in die Rolle des Sauerstoffs bei der Reaktion zu gewinnen. Dabei kann es gelingen, die Relevanz der bisher beschriebenen und vorgeschlagenen Spezies für die katalytische Reaktion zu beurteilen und gegebenenfalls neue Suboxid- oder metastabile Sauerstoffphasen nachzuweisen, die nur einem in situ Experiment zugänglich sind.

Die Brücke zu schlagen zwischen Modellsystemen und realen Systemen („material gap“) und zwischen UHV-Bedingungen und Hochdruckbedingungen („pressure gap“) ist nicht nur ein lohnenswertes Ziel in der Katalysatorforschung, sondern ebenfalls für die Materialwissenschaften interessant.

1.4 Thermodynamik relevanter Reaktionen für die Methanoloxidation

Relevante Reaktionsgleichungen des Mechanismus für die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Methanoloxidation und deren Reaktionsenthalpie ΔH sind im folgenden aufgeführt.

Methanoloxidation



Sekundärreaktionen



Die Exothermie einzelner ablaufender Reaktionen führt zu einer Erhöhung der Katalysatortemperatur unabhängig von der extern zugeführten Heizleistung.

Die Partialoxidation von Methanol (CH_3OH) zu Formaldehyd (CH_2O) ist von industriellem Interesse, da Formaldehyd als Edukt einer Vielzahl von organischen Reaktionen benötigt wird. Es wurden einige Syntheseprozesse im Laufe der letzten 100 Jahre entwickelt. Dies sind alles heterogen katalysierte Reaktionen, die sich nicht sehr von der ersten von Hoffmann 1867 beschriebenen Formaldehydsynthese durch Leiten von Methanol über eine heiße Platinspirale unterscheiden. Einer der wichtigsten Prozesse ist heutzutage der BASF-Prozeß. Dabei wird ein Reaktorbett aus elektrolytischem Silber verwendet. Darüber wird ein Gemisch aus Sauerstoff und Methanol geleitet und ebenfalls Wasser beigegeben. Dabei dient das Wasser zur Vermeidung von heißen Punkten im Reaktorbett. Ob und welchen direkten Einfluß das Wasser auf die Reaktion hat, wird noch diskutiert. Der Eduktstrom besteht dann aus einem Gemisch aus CH_2O , H_2O und CH_3OH . Aber auch Kupfer zeigt eine hohe katalytische Aktivität bezüglich der Formaldehydsynthese. Der Partialdruck von Methanol im industriellen Prozeß beträgt ca. 50 mbar, und er wird bei einer Temperatur von ca. 600 K durchgeführt [41].

1.5 Spektroskopische Methode

Die hier zur Charakterisierung der Katalysatoroberfläche zur Anwendung gebrachte Methode ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS). Die Grundlagen dieser seit langem angewendeten Spektroskopietechnik sind gut bekannt und in einschlägigen Lehrbüchern beschrieben (siehe z. B. [44]). Daher erfolgt an dieser Stelle nur eine kurze Einführung in die Methode.

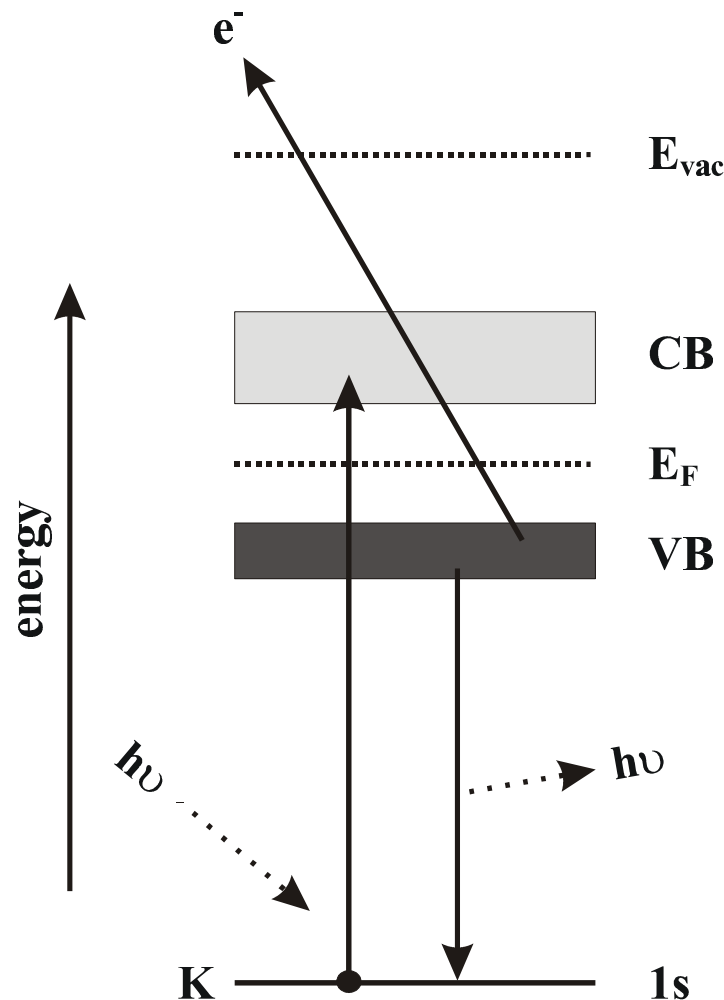


Abbildung 2: Darstellung der grundlegenden Vorgänge beim Röntgenabsorptionsprozeß. Durch Absorption eines Photons wird ein Rumpfniveau-Elektron in einen unbesetzten Zustand angeregt. Das dabei entstehende Loch wird von einem Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt. Diese Relaxation kann entweder durch Aussenden eines Fluoreszenzphotons oder durch Emission eines Auger-Elektrons erfolgen.

1.5.1 Elektron Photon Wechselwirkung

Wenn Röntgenstrahlung auf einen Festkörper trifft, kann sie absorbiert werden (vergleiche Abbildung 2). Bei diesem Prozeß wird ein stark gebundenes, Rumpfniveau- („Core“) Elektron in einen unbesetzten Zustand gehoben [45]. Falls die Photonenenergie der Röntgenstrahlung viel größer ist als die Bindungsenergie des Elektrons, wird es sich als quasi-freies Elektron im Festkörper bewegen. Dieses

Elektron wird an den Kernpotentialen der Nachbaratome gestreut. Durch Interferenzen von einlaufender und rückgestreuter Elektronenwelle kommt es zu einer Modulation des Absorptionskoeffizienten. Aus der Analyse dieser Strukturen, der sogenannten EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), lassen sich nützliche Strukturinformationen gewinnen [46]. Dieser Energiebereich ist von Einfachstreuung dominiert und ist daher mathematisch leichter zu beschreiben, als der Energiebereich nahe an der Absorptionskante, der aufgrund der geringeren kinetischen Energie der angeregten Elektronen von Mehrfachstreuung bestimmt wird (NEXAFS, near edge X-ray absorption fine structure). Falls die Energie der eingestrahelten Photonen gerade ausreicht, um ein Rumpfniveauelektron anzuregen, wird es den niedrigsten zugänglichen Zustand einnehmen.

Die Nahkantenstrukturen, die sich dann ergeben, können mit der Zahl der unbesetzten Zustände in Verbindung gebracht werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit in solch einen Zustand kann sehr hoch sein. Falls die Röntgenenergie nicht ausreicht, um einen unbesetzten Zustand zu erreichen, tritt keine Anregung auf.

Röntgenabsorption ist ein lokaler, bindungs- und elementspezifischer und aufgrund der Verknüpfung der Anfangs- und Endzustände durch die Dipolauswahlregeln symmetriespezifischer Anregungsmechanismus.

In der Dipolnäherung ist die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Photons proportional zum Quadrat des Übergangsmatrixelements. Dies wird durch eine Fermis Goldener Regel entsprechenden Funktion beschrieben:

$$W_{abs} = \frac{8pe^2w^3n}{hc^3} \cdot \left| \langle \mathbf{f}_f | p_q | \mathbf{f}_i \rangle \right|^2 \cdot \mathbf{d}(E_f - E_i + E_{hn})$$

Die Delta Funktion sichert die Energieerhaltung bei diesem Prozeß (E_i , E_f , E_{hn} sind die Energie des Anfangs- und Endzustands bzw. des absorbierten Photons). ϕ_i und ϕ_f sind die Wellenfunktionen der Zustände. p_q ist der Impulsoperator wobei der Index q die Polarisationsfreiheitsgrade beschreibt.

Der durch die Absorption eines Photons entstehende angeregte Zustand kann entweder durch Aussenden eines Photons (Fluoreszenz) oder eines Elektrons (Auger-Prozeß) relaxieren. Der erste Vorgang wird häufig als „strahlend“ und der zweite als „nicht strahlend“ bezeichnet. Für die Elemente mit niedriger Kernladungszahl überwiegt bei weitem die Relaxation durch den Auger-Prozeß.

Durch den Röntgenabsorptionsprozeß entsteht ein Rumpfniveauloch. Dadurch entstehen zusätzliche Effekte (Endzustandseffekte). Zum einen wechselwirken die Valenzelektronen mit dem Loch, so als hätte der Kern eine zusätzliche positive Ladung. Zum anderen geht das Metall 2p Loch eine starke Spin-Orbit-Kopplung ein, die zu einer Aufspaltung in L_3 und L_2 Absorptionskanten führt ($\Delta E = 20$ eV beim Cu). Weiterhin gibt es einen starken Überlapp zwischen der Wellenfunktion des 2p-Loches und denen der 3d-Elektronen. Dies führt zum Versagen des Einteilchenmodells und daher zu Multiplett Effekten.

1.5.2 Dipolauswahlregeln

Röntgenabsorptionsspektroskopie ist ein lokaler Prozeß, bei dem Anfangs- und Endzustand des angeregten Elektrons über die Dipolauswahlregeln gekoppelt sind. Die Drehimpulserhaltung erfordert $\Delta l = \pm 1$, da Photonen den Drehimpuls $+1$ tragen. Der Drehimpuls des angeregten Elektrons ändert sich daher um den Betrag 1 gegenüber dem Grundzustand. Daraus folgt die Änderung der Parität, da die Parität eines Zustandes durch $(-1)^l$ gegeben ist.

Die Erhaltung der Spinquantenzahl erfordert $\Delta s = 0$, da Photonen keinen Spin tragen.

Daraus folgt für die Gesamtdrehimpulszahl $\Delta J = -1, 0, +1$.

Daher können nach Anregung eines 1s-Elektrons (K-Kante) nur p-Zustände besetzt werden. Für 2p-Anregungen ($L_{2,3}$ -Kante) sind nur s- und d-Zustände zugänglich.

1.5.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie im Vergleich mit anderen spektroskopischen Methoden

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung wird in der Regel in mehrere Anregungsenergiebereiche unterteilt: infrarot (IR), sichtbar (VIS), ultraviolett (UV) und den Röntgenbereich (X). Dabei ist es hilfreich, diese verschiedenen spektroskopischen Methoden nach der Art der Anregung zu klassifizieren: IR-Strahlung erzeugt Rotations- und Vibrationsanregungen, UV/VIS Strahlung bewirkt Valenzbandanregungen und Röntgenstrahlung regt Rumpfniveauelektronen an. Dies ist allerdings eine schematische Einteilung, da z. B. mit einer hohen spektralen Auflösung auch Vibrationszustände mit XAS zugänglich sind, wie z. B. beim N_2 -Molekül.

Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden Übergänge von besetzten in unbesetzte Zustände untersucht. Weitere spektroskopische Methoden, die unbesetzte Zustände detektieren, sind die optische Spektroskopie, UPS (ultraviolett Photoemissionsspektroskopie), bei der aufgrund der Impulserhaltung durch winkelabhängige Messungen die Dispersion der unbesetzten Bänder im k -Raum erhalten werden kann [47]. Die inverse Photoelektronenspektroskopie (IPS) ist der zum Röntgenabsorptionsvorgang umgekehrte Prozeß. Dabei wird ein monochromatischer Elektronenstrahl verwendet und damit die unbesetzten Zustände des Materials besetzt. Darauf folgt die Aussendung von Strahlung aus diesem angeregten Zustand. Aus der Energieverteilung dieses Lichts, in der Regel im UV-Energiebereich, kann auf die unbesetzten Zustände geschlossen werden. Desweiteren kann die Energie der einfallenden Elektronen verändert werden. Dann spricht man dabei in der Regel von BIS (bremsstrahlung isochromat spectroscopy). BIS ist nicht elementspezifisch und kann daher nicht zur chemischen Analyse eingesetzt werden. Es werden in der Regel hochenergetische Elektronen verwendet, die empfindliche Proben zerstören können.

Eine weitere Möglichkeit, über die unbesetzten Zustände Informationen zu erhalten, besteht in APS (appearance potential spectroscopy). In diesem Fall werden ebenfalls monochromatische Elektronen auf ein Target gestrahlt. Dabei wird ein unbesetzter Zustand unter gleichzeitiger Besetzung eines weiteren unbesetzten Zustandes durch ein Rumpfniveauelektron eingenommen. Der strahlende oder nichtstrahlende Zerfall dieser angeregten Zustände wird beobachtet. Die Anregung des Rumpfniveauelektrons kann erst ab einer bestimmten Energie des einfallenden Elektronenstrahls, also ab einem bestimmten Beschleunigungspotential, erfolgen. Daher rührt der Name „appearance

potential“ der Technik. APS ist nicht sehr verbreitet, da die detektierten Absorptionsstrukturen nur schwer interpretiert werden können aufgrund des komplexen Anregungsmechanismus und der Beteiligung von vielen Teilchen, die miteinander wechselwirken (Elektronen und Löcher) [48].

Heutzutage werden die meisten Absorptionsstudien mit Synchrotronstrahlung durchgeführt, obwohl ebenfalls gute Daten mit Elektronenverlustspektroskopie (EELS) erhalten werden können. Rumpfniveau EELS führt zu den gleichen Spektren wie XAS. Bei dieser Technik ist ein hochenergetischer Elektronenstrahl (in der Regel einige hundert keV) für den elektronischen Übergang verantwortlich. Die Analyse der Spektren wird durch Probleme in der Untergrundelimination und durch eine größere Komplexität der möglichen Anregungen erschwert, da die Dipolauswahlregeln nicht befolgt werden müssen. Außerdem werden die Experimente in Transmissionsgeometrie durchgeführt, welches eine besondere Probenpräparation (dünne Proben ohne Löcher) erfordert. Dagegen kann EELS auf einfache Art mit einem Elektronenmikroskop verbunden werden, so daß eine hohe Ortsauflösung erreicht wird.

2. Instrumentarium

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein experimentelles Instrumentarium zu schaffen, welches oberflächenempfindliche Röntgenabsorptionsmessungen im Energiebereich von 200 eV bis 1000 eV unter für die Katalyse realistischen Bedingungen erlaubt. Hier wird der für die in situ Messungen im weichen Röntgenbereich verwendete Aufbau, der die chemisch besonders interessanten K-Absorptionskanten der leichten Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff einer Untersuchung zugänglich macht, vorgestellt. Desweiteren können in diesem Energiebereich die L-Kanten der 3d Übergangsmetalle untersucht werden. Im Vergleich zu bestehenden Aufbauten für Messungen im harten Röntgenbereich [49 - 61] bestehen grundlegend andere Anforderungen, die aus der wesentlich geringeren Energie der Photonen resultieren.

Als Strahlungsquelle diente der Elektronenspeicherring BESSY I (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH). Zur Monochromatisierung wurden verschiedene Monochromatoren verwendet, die sich in ihrem Auflösungsvermögen und dem Photonenfluß unterscheiden. Im einzelnen waren dies zwei SX700-Typ Plangittermonochromatoren PM1 [62] und PM5 [63], sowie der Toroidgittermonochromator HE-TGM1 [64].

Zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens wurde die totale Elektronenausbeute (TEY) in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Photonen gemessen. Diese Technik ist sehr erfolgreich zum Studium der elektronischen Strukturen von Oberflächen, insbesondere Oberflächenadsorbaten eingesetzt worden, allerdings bisher nur unter Ultrahochvakuumbedingungen [44]. Detektiert werden hierbei die durch den Absorptionsprozeß ausgelösten Elektronen ohne eine Diskriminierung nach deren kinetischen Energie. Daher rührt die Bezeichnung TEY im Unterschied zu der häufig zur Steigerung der Oberflächenempfindlichkeit eingesetzten partiellen Elektronenausbeute (PEY)-Technik. Dabei werden, in der Regel durch ein elektrisches Gegenfeld, nur Elektronen ab einer bestimmten kinetischen Schwellenergie nachgewiesen. Bereits zu Beginn der Absorptionsuntersuchungen mittels Synchrotronstrahlung wurde erkannt, daß der TEY proportional zur in der Oberflächenregion absorbierten Strahlung ist [65]. Notwendige Bedingung hierfür ist nur, daß die mittlere Absorptionslänge größer ist als die mittlere Ausdringtiefe der Elektronen. Diese Bedingung ist in der Regel erfüllt.

Die TEY-Messung hat neben der relativen Einfachheit des Aufbaus den weiteren Vorteil, daß sie im Gegensatz zu Transmissionsmessungen keine besonderen Anforderungen an die Probenbeschaffenheit stellt (Dicke, Homogenität der Probe). Im Vergleich zum Fluoreszenzmodus hat TEY den Vorteil, daß keine experimentellen Artefakte wie der sogenannte Selbstabsorptionseffekt („selfabsorption effect“, „thickness effect“) auftreten. Außerdem besitzt der TEY für die hier zu untersuchenden Elemente mit niedriger Kernladungszahl ($Z=3-30$) eine hohe Ausbeute (ω_e nahe 1) im Vergleich zur strahlenden Abregung durch den Fluoreszenzeffekt. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen ist ebenfalls die hohe Oberflächenempfindlichkeit des TEY erwünscht. Diese resultiert daraus, daß das Signal in diesem Anregungsenergiebereich überwiegend aus KLL bzw. LMM-Auger-Elektronen besteht, die nur eine geringe Austrittstiefe aufweisen.

Neben der Information über den elektronischen Zustand des Katalysators ist es desweiteren notwendig, gleichzeitig dessen Aktivität bezüglich der gewünschten

Reaktion zu überprüfen, um die Relevanz der gefundenen Oberflächenspezies für das katalytischen Verhalten direkt beurteilen zu können. Bei dem hier entwickelten Aufbau ist eine Analyse der Gaszusammensetzung sowohl über ein konventionelles Quadrupolmassenspektrometer (Balzers Quadstar 421) als auch mit Hilfe von Röntgenabsorptionsspektren der Gasphase möglich. Damit stehen zwei voneinander unabhängige, mit unterschiedlichen Fehlerquellen behaftete Methoden zur Verfügung.

2.1 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 3 ist eine Querschnittsskizze des Aufbaus mit den wesentlichen Ausstattungsmerkmalen gezeigt. Die Röntgenstrahlung fällt bei dieser Darstellung parallel zur Zeichenebene von links ein. Die gesamte Kammer besteht aus zwei Hälften aus Edelstahl, die durch einen Doppelflansch miteinander verbunden sind. Die linke Kammer wird mit der Beamline des Speicherrings verbunden. Durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac TMP 360) läßt sie sich auf einen Restdruck von typischerweise $1 \cdot 10^{-9}$ mbar evakuieren. Sie ist mit einem konventionellen mit Gold bedampften Kupfernetz (100 lpi) ausgerüstet, mit dem sich die vom Speicherring gelieferte Strahlintensität vermessen läßt. Daneben beinhaltet sie einen beweglichen Beamshutter, um bei notwendigen Justagearbeiten an der Beamline übrige folgende Elemente des Aufbaus, insbesondere das dünne Polyimidfenster, vor nicht monochromatisierter Strahlung („white light“, „nullte Ordnung“) schützen zu können.

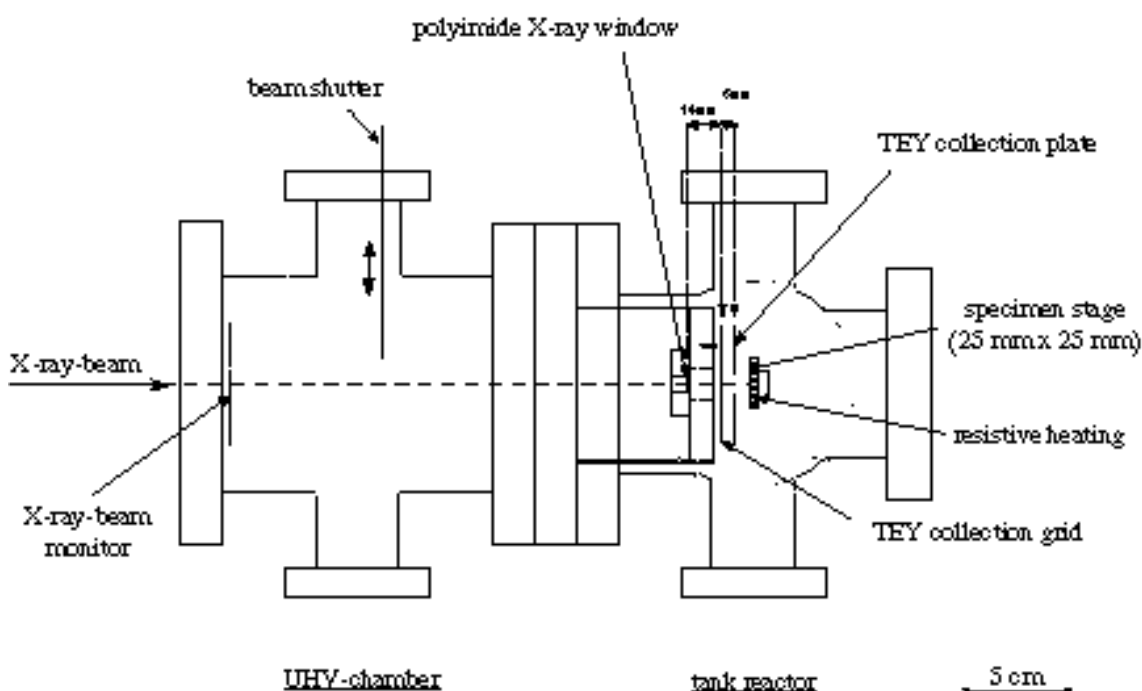


Abbildung 3: Querschnittsskizze des neu entwickelten Aufbaus. Zu erkennen ist die Vakuumkammer zur linken Seite, die durch einen Doppelflansch in der Mitte mit der Reaktorkammer verbunden ist.

Die Strahlung fällt dann durch ein Polyimidfenster in den rechten Teil der Apparatur, der als Reaktionsvolumen dient. Der Reaktor ist im wesentlichen als ein Rohr mit 100 mm Durchmesser (siehe Abbildung 4) konzipiert. Er kann sowohl mit Hilfe einer

Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 240) auf einen Restdruck von ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar evakuiert werden, als auch mit Hilfe eines Gaseinlaßsystemes mit Gas befüllt werden. Der Gasfluß kann über Massenflußregler (Bronkhorst Hi-Tec, 20 sccm/min – 200 sccm/min) eingestellt werden. Ebenso können Flüssigkeiten über einen Massenflußregler direkt in die Kammer verdampft werden.

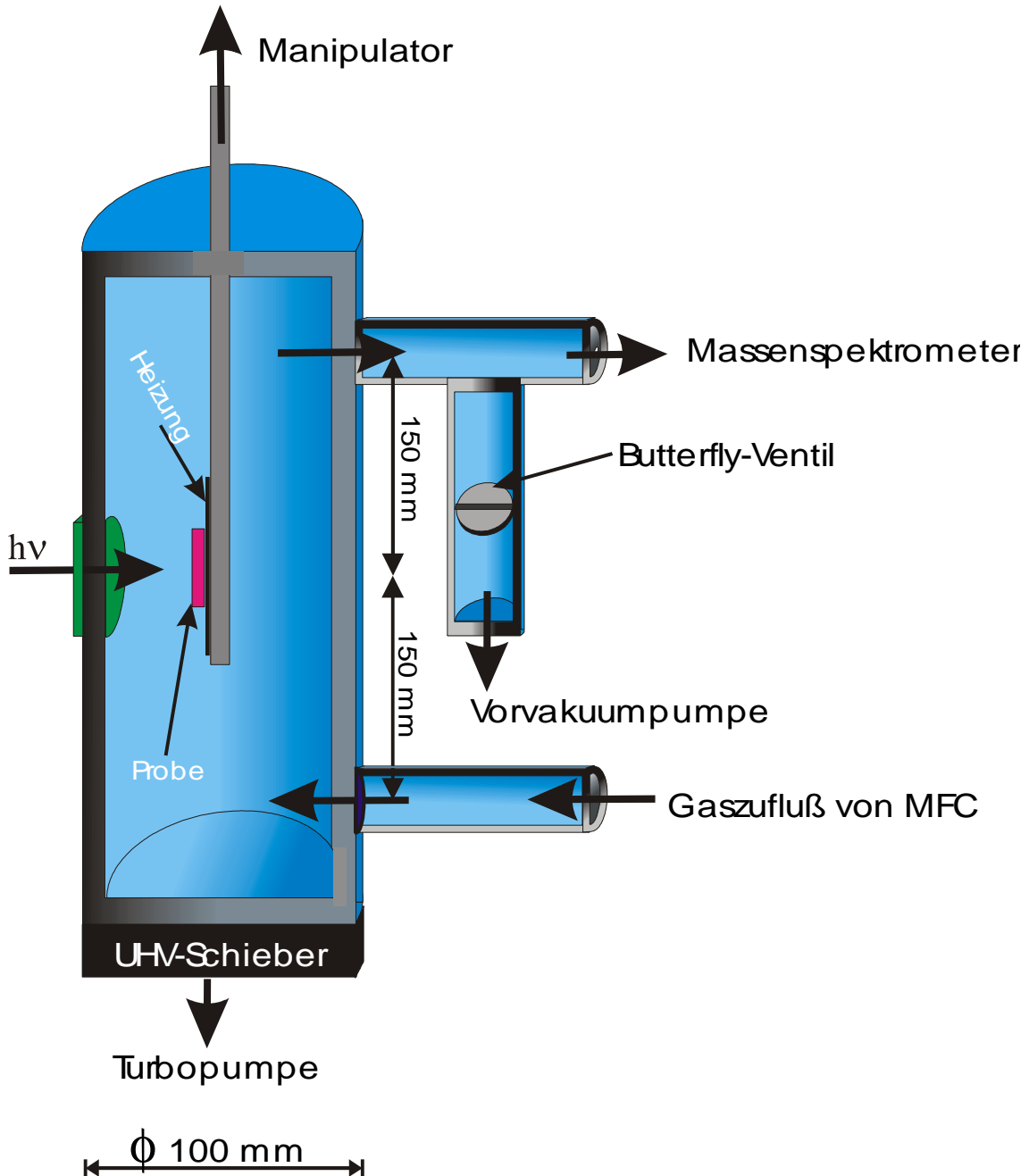


Abbildung 4: Querschnittsskizze des Reaktors mit Prinzip der Gasdurchführung. Über Massenflußregler (MFC) wird Gas in den Reaktor eingelassen, strömt von unten nach oben über die Probe und wird dann mit einer drosselbaren Prozeßpumpe wieder aus dem Reaktor entfernt. Das Abgas wird mittels eines Quadrupolmassenspektrometers analysiert. Weiterhin ist die Probenstation mit Heizung und das Polyimidröntgenfenster eingezeichnet.

Bei Messungen unter Gasatmosphäre wird das Reaktorvolumen über ein UHV-Schieberventil von der Turbomolekularpumpe getrennt. Dabei kann das Rohrvolumen sowohl als Tankreaktor dienen, als auch als Flußreaktor, mit Hilfe einer Drehschieberpumpe als Prozeßpumpe, betrieben werden. Typische Gesamtdrücke bei den bisher durchgeführten Untersuchungen liegen im Bereich von 0.1 mbar - 1 mbar, teilweise auch bis 20 mbar.

Der erfolgreich auszunutzende Druckbereich wird dadurch begrenzt, daß die einfallende Intensität der Röntgenstrahlung auf dem Weg zum Probenort durch Absorptionsprozesse in der Gasphase gemindert wird. Zusätzlich ergeben sich je nach verwendeten Reaktionsgasen bei hohen Drücken Probleme bei der Auswertung der Absorptionsspektren, auf die später noch eingegangen wird.

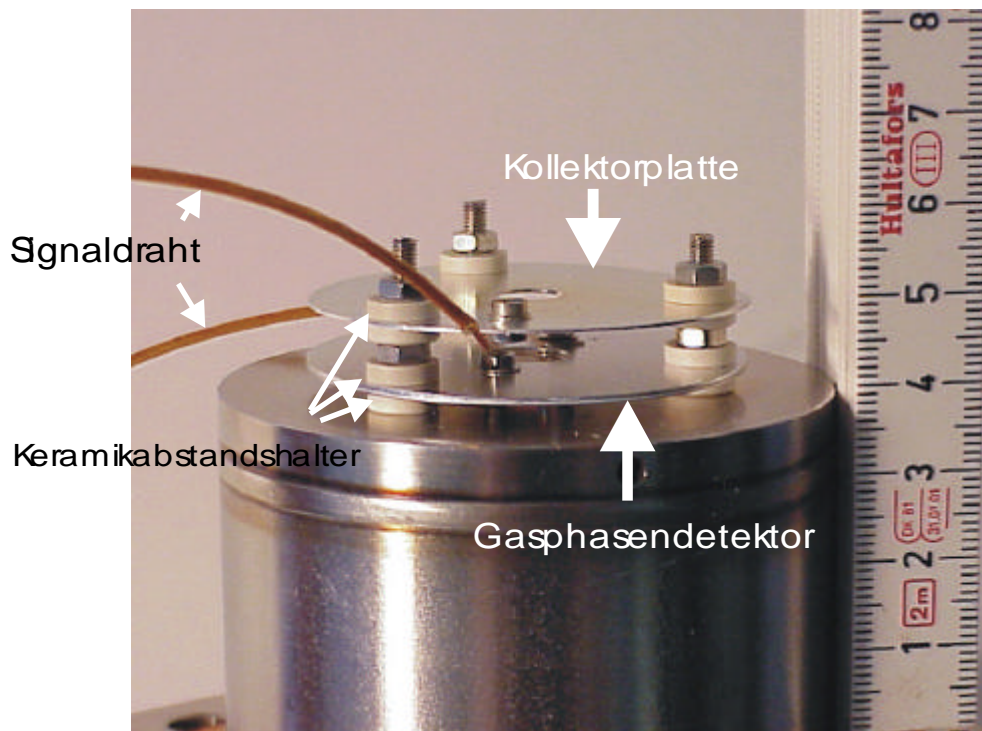


Abbildung 5: Zu sehen sind die zwei Detektorscheiben zur Aufzeichnung der Gasphasen- und Probenelektronensignale sowie die Drähte zum Abgreifen des Meßsignals. Die Detektoren sind an dem die Kammern verbindenden Doppelflansch montiert.

Die Probenstation ist über einen xyz- θ -Manipulator im Zentrum des Reaktors in einem Bereich von $x, y = \pm 12 \text{ mm}$ beweglich gestaltet. In z-Richtung kann die Probe vollständig aus dem Reaktor entfernt werden. Da das Reaktorvolumen durch einen UHV-Schieber vom Manipulatorvolumen getrennt werden kann, muß nur ein kleiner Teil der Apparatur zum Wechseln der Probe belüftet werden, so daß relativ effizient mit unterschiedlichen Proben gearbeitet werden kann. Die Probenstation selbst besteht aus einer Glaskeramik (Haldenwanger, Alsint 99.7), auf der eine Widerstandsheizung montiert ist. Diese besteht aus einer in Bornitrid gekapselten Graphitschicht, die auf bis zu 1300 K durch einen sie durchfließenden Strom erwärmt werden kann. Aufgrund des

dann allerdings auftretenden großen Temperaturgradienten in der darunter befindlichen Glaskeramik, könnte diese dann beschädigt werden. Daher werden standardmäßig bisher nur Temperaturen bis ca. 900 K benutzt, die für die untersuchten Reaktionen vollständig ausreichen. Bei hohen Temperaturen kann eine Beeinträchtigung des Meßsignals durch aus der Heizung austretende Elektronen auftreten. Die Temperatur wird mit einem konventionellen Thermoelement (Chromel-Alumel) aufgenommen.

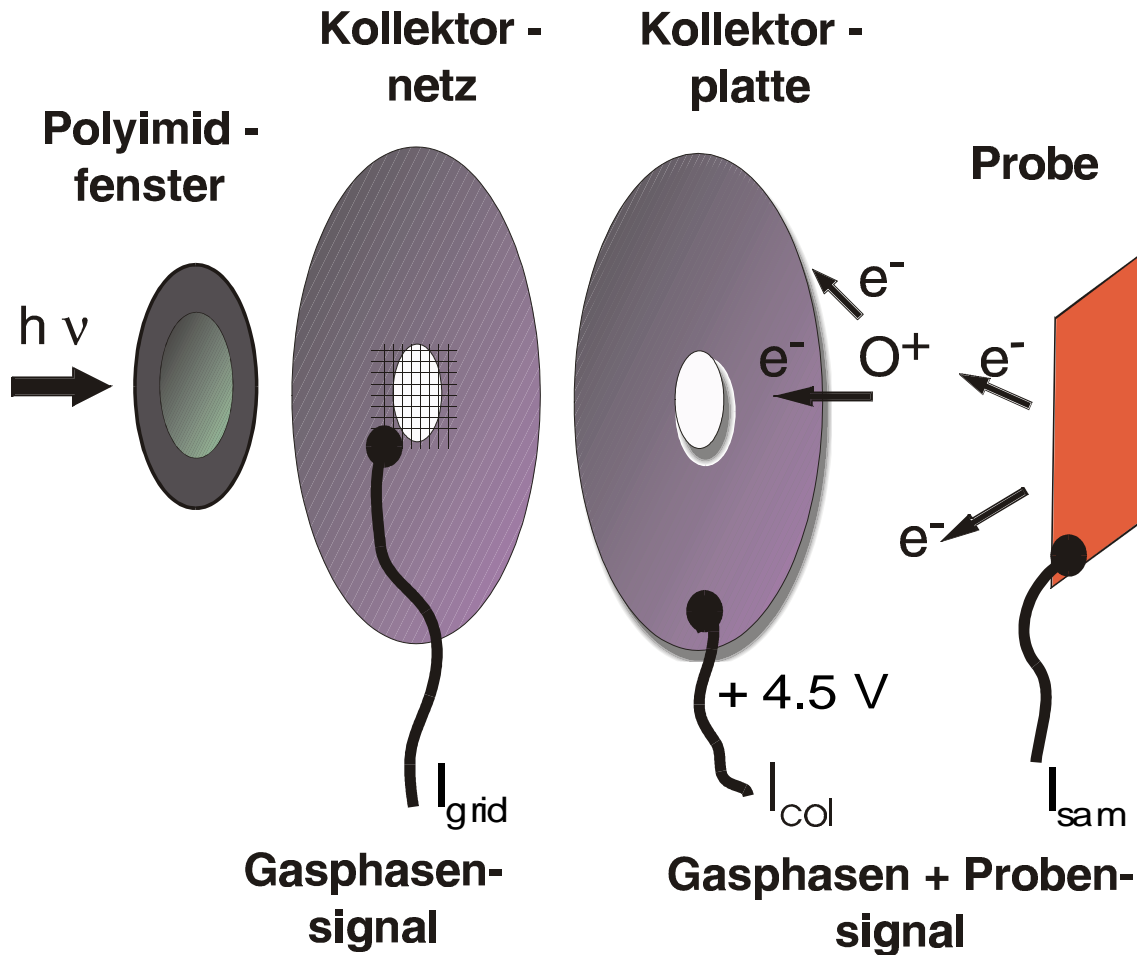


Abbildung 6: Prinzipschema des verwendeten Nachweissystems. Die vom Speicherring gelieferte Röntgenstrahlung dringt von links nach rechts in der Blattebene durch das Polyimidfenster zwischen Vakuumteil und Reaktor. Im Reaktor befinden sich das Detektorsystem (Kollektornetz und Kollektorplatte) sowie die Probe, welche insgesamt 3 TEY Signale liefern (I_{grid} , I_{col} und I_{sam}). Durch den Absorptionsprozeß ausgelöste Auger-Elektronen werden durch Wechselwirkung mit dem Reaktorgas vervielfacht und von der Kollektorplatte, an dem ein kleines positives Potential anliegt, nachgewiesen.

Der Reaktor enthält zusätzlich das für die Aufzeichnung des TEY notwendige Detektorsystem. Abbildung 5 zeigt eine Photographie des Aufbaus. Eine Schemazeichnung des Fenster-Detektor-Systems findet sich in Abbildung 6. Dieses besteht im wesentlichen aus zwei oxidationsresistenten Nickelplatten (Durchmesser 50 mm) mit jeweils einem zentralen Loch von 8 mm (Kollektorplatte, I_{col}) bzw. 10 mm (Gasphasendetektor I_{gas}), durch das die vom Speicherring stammende Röntgenstrahlung

auf die zu untersuchende Probe gelangt. Die erste, von der Probe aus gesehene Platte ist über eine Batteriebox auf ein Potential von +4.5 - +27 V gelegt. Die dahinter befindliche Platte ist mit einem mit Gold bedampften Kupfernetz (100 lpi, 95% Transmission) ausgestattet und befindet sich auf Nullpotential. Beide Detektoren sind über einen Stromverstärker (Keithley 427 Current Amplifier) mit dem Analog-Digital-Konverter (ADC) eines Meßrechners verbunden. Dieser zeichnet diese Signale auf und steuert auch den Monochromator der Beamline an. Dies geschieht mit einer von der BESSY GmbH entwickelten Software (EMP 3.1). Auf die Funktionsweise und Auswertung der erhaltenen Meßdaten wird im Abschnitt 3 noch detailliert eingegangen.

Die Probe selbst ist über einen Signaldraht mit einem Stromverstärker verbunden, so daß über dieses Signal ebenfalls Informationen über den Absorptionskoeffizienten erhalten werden können, denn die durch den Röntgenabsorptionsprozeß ausgelösten Elektronen hinterlassen Löcher, die durch Elektronenfluß über diesen Signaldraht wieder aufgefüllt werden. Der dadurch entstehende Strom wird aufgezeichnet.

Das gesamte Detektorsystem ist an dem zuvor bereits erwähnten Doppelflansch, der sich zwischen den beiden Kammerhälften befindet, montiert. An diesem Flansch ist ebenfalls das Polyimid-Fenster (PG-W window, METOREX International Oy) befestigt. Das Fenster ist eine Membran, die aus einer Schicht Polyimid (Dicke 250 nm) besteht. Diese ist auf beiden Seiten mit einer 30 nm dicken Aluminiumnitrid Schicht verstärkt. Zum chemischen und mechanischen Schutz ist sie auf der Hochdruckseite noch mit einer 50 nm dicken Aluminiumschicht versehen. Die gesamte Membran ist von einem Polyimid- und einem Wolframgitter unterstützt. Durch diesen Aufbau wird eine Leckrate von $< 5 \cdot 10^{-8}$ mbar l/s He bei einer Druckdifferenz von 1100 mbar gegenüber Vakuum erreicht. Durch die ultradünne Ausführung des Fensters erhält man eine akzeptable Transmission von Röntgenstrahlung bereits im weichen Energiebereich. Die gemessene Transmissionsfunktion ist in Abbildung 7 für den Energiebereich von 250 eV - 800 eV gezeigt. Man erkennt zum einen die charakteristischen Einbrüche in der Transmission an den Absorptionskanten der im Fensteraufbau verwendeten Materialien und zum anderen, daß eine Veränderung der Transmissionsfunktion durch Einfluß der Bestrahlung oder die verwendeten Reaktionsgemische über den Zeitraum einer typischen Meßperiode nicht auftritt.

Das verwendete Polyimidfenster hat aber auch verschiedene Nachteile. Zum einen ist es temperaturempfindlich ($T_{\max} \approx 370$ K). Daher wurde die Möglichkeit eingerichtet, es über eine Kupferlitze und einen Kühlfinger mit einem Kältebad zu verbinden. Zum anderen weist es gerade in dem für die Spektroskopie interessanten Energiebereichen (Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffabsorptionskanten) eine deutlich verringerte Transmission auf. Dies führt zum Absinken der Anregungsintensität und die von den Detektoren im Reaktorraum erhaltene Elektronenausbeute muß sorgfältig auf einen konstanten Photonenfluß normiert werden, damit keine Artefakte im resultierenden Spektrum zurückbleiben, da diese Fensterabsorptionsfunktion feine Strukturen aufweist. Dies führt zu der Überlegung für weitere Untersuchungen auf andere Fenstermaterialien (z. B. Aluminium) auszuweichen.

Um die Eignung des Detektorsystems (siehe Abbildung 5 und 6) zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften sowohl vom zu untersuchenden Festkörper als auch von der Gasphase nachzuweisen, wurden Röntgenabsorptionsspektren von definierten und in der Literatur beschriebenen Systemen aufgenommen. Es zeigte sich stets eine sehr gute Übereinstimmung mit den in der Literatur dokumentierten Spektren. In Abschnitt 5.2

werden repräsentativ die Röntgenabsorptionsspektren der Kupferoxide an den Cu L- und der O K-Absorptionskante gezeigt, die mit der Kollektorplatte aufgenommen wurden.

Zum Test des Nachweissystems für die Gasphase wurde Sauerstoffgas bis zu einem Totaldruck von $p=0.20$ mbar in den Reaktor eingelassen. In der Abbildung 8 sieht man das so erhaltene Spektrum verglichen mit einem hochaufgelösten Literaturspektrum.

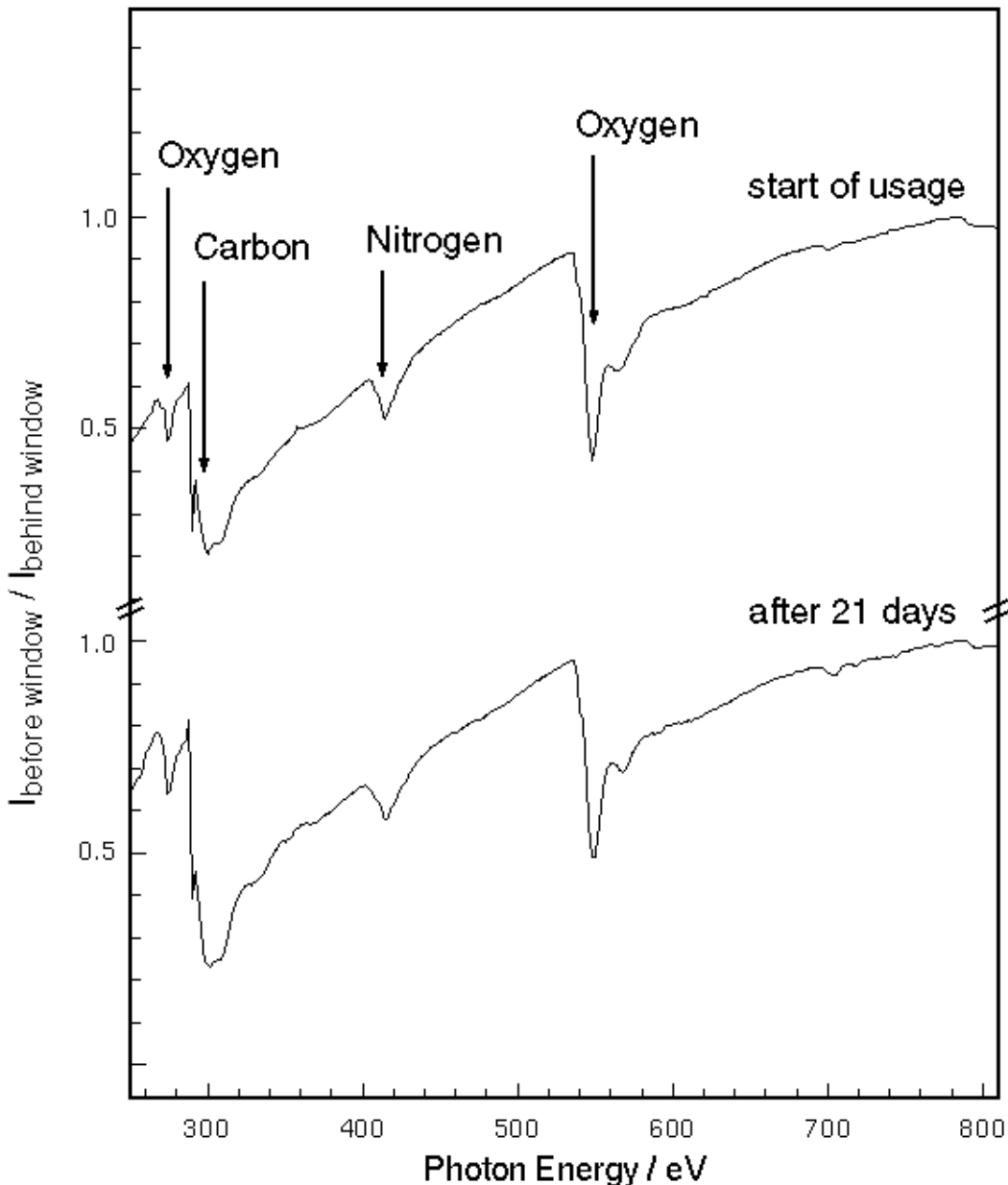


Abbildung 7: Die Transmissionssfunktion des Polyimidfensters im Energiebereich von $250 \text{ eV} \leq h\nu \leq 800 \text{ eV}$. Diese wurde durch Division der simultan gemessenen Signale der Strahlmonitore in der Vakuumkammer und dem Reaktor ermittelt. Es wurde keine Veränderung der Transmissionseigenschaften des Fensters im Laufe seiner ca. dreiwöchigen Nutzung festgestellt. Eingezeichnet und beschrieben sind Einbrüche in der Transmission an charakteristischen Elementkanten. Die K-Kanten-NEXAFS des Sauerstoffs erscheinen auch bei ca. 260 eV, da ein Gittermonochromator verwendet wurde, der höhere Beugungsordnungen der Anregungsstrahlung nicht vollständig unterdrückt.

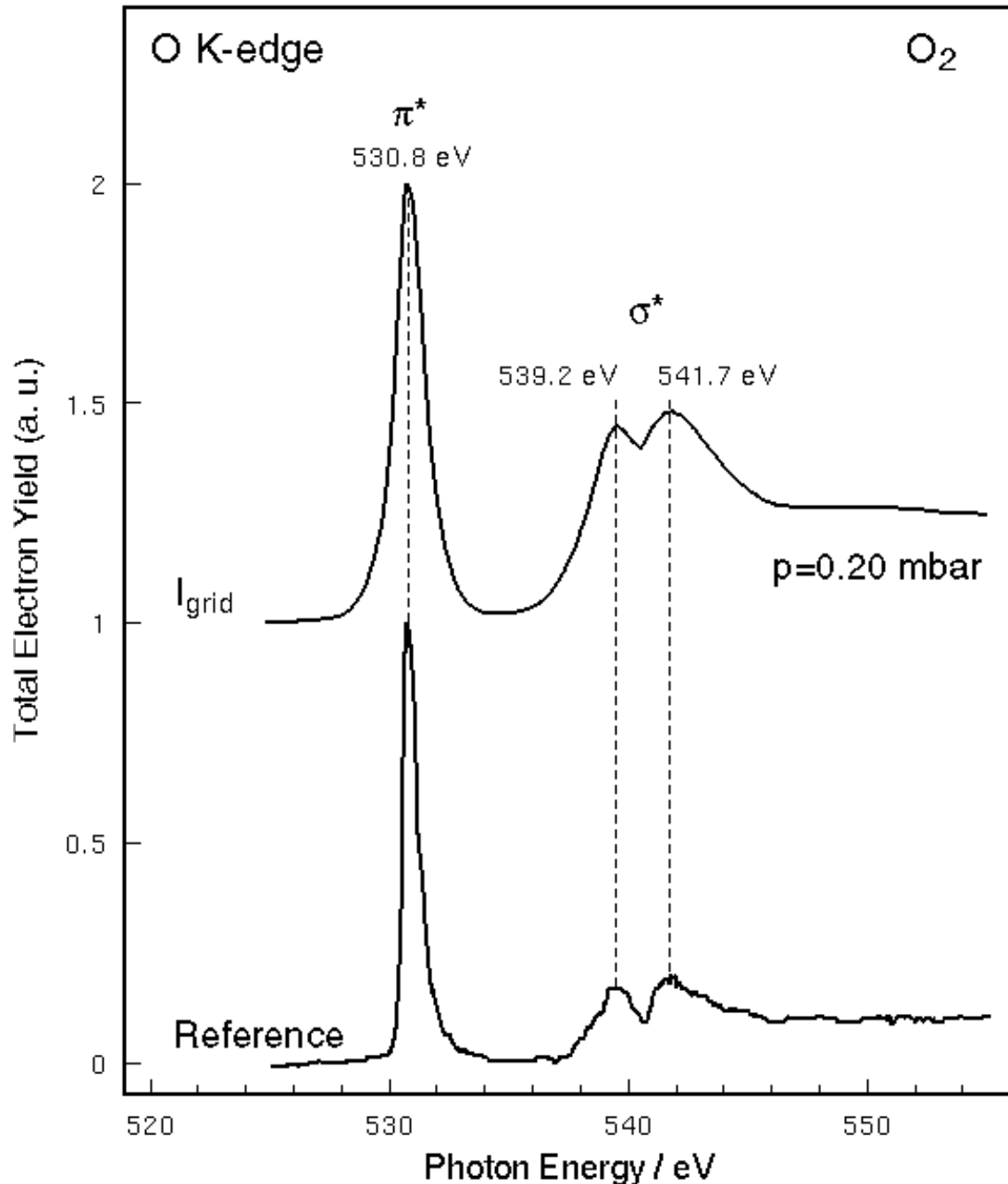


Abbildung 8: Die mit dem im Reaktor befindlichen TEY Gasphasendetektor gemessene Sauerstoff-NEXAFS von O_2 -Gas ist hier mit einem hochaufgelösten Absorptionsspektrum von Ma et al. [66] verglichen.

Die scharfe, stark ausgeprägte Resonanz bei $\approx 531 \text{ eV}$ wird dem Übergang $1\sigma_u \rightarrow \pi_g^*$ zugordnet. Die breite, geteilte Struktur um 540 eV gehört überwiegend zum Übergang $1\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u^*$. Dieser zeigt zwei Resonanzen, da der Endzustand unterschiedliche Spinkonfigurationen aufweist: spin-up bei 539.2 eV und spin-down bei 541.7 eV [66]. Man kann erkennen, daß sowohl in spektraler Form als auch energetischer Lage charakteristischer Absorptionsstrukturen beide Spektren gut übereinstimmen. Unterschiede in Halbwertsbreiten und Intensitätsverhältnissen resultieren aus dem stark

unterschiedlichen Auflösungsvermögen der jeweils verwendeten Monochromatoren. Dieses wird von Ma. et al. als ca. 80 meV angegeben, während bei der eigenen Messung eine spektrale Auflösung von ca. 1.5 eV erreicht wurde.

3. Datenanalyse und Aufbereitung

Mit jedem Scan werden vier aus der Röntgenabsorption entstehende Signale aufgezeichnet. Zum einen ist dies der Strom des in der Vakuumkammer befindlichen primären Strahlmonitors. Dieser kann zur Normierung zeitlich versetzt aufgenommener Spektren auf eine gleiche vom Speicherring gelieferte Photonenintensität benutzt werden. Die Anregungsintensität variiert mit der Zahl der im Ring gespeicherten Elektronen. Deren Zahl verändert sich im Laufe der Zeit, da durch Stöße mit dem Restgas einige umlaufende Elektronen aus der Idealbahn gestreut werden und verloren gehen. Die tatsächlich auf die im Reaktor befindliche Probe treffende Photonenzahl wird dann allerdings noch wesentlich durch die in Abbildung 7 gezeigten Transmissionseigenschaften des zwischen dem primären Strahlmonitor und Probe liegenden Fensters bestimmt. Dieser Einfluß ist zeitlich stabil, wie der Abbildung 7 zu entnehmen ist. Der wahre Anteil der das Innere des Reaktors erreichenden Photonen kann bei Vakuummessungen mit dem Gasphasendetektor, der dann als sekundärer Strahlmonitor dient, bestimmt werden (siehe Abbildung 6). Eine weitere Verringerung der Photonenzahl tritt bei in situ Messungen durch Absorptionsprozesse in der Gasphase auf. Dieser ist sowohl druck- als auch gasartabhängig. Darauf und auf weitere Wechselwirkungen der Gasphase mit dem zu messenden Signal wird noch näher in Abschnitt 4 eingegangen.

Bei Messungen unter Gasatmosphäre besteht das vom Gasphasendetektor aufgenommene Signal (I_{grid}) fast ausschließlich aus Auger-Elektronen und von ihnen erzeugten Sekundärelektronen welche aus Röntgenabsorptionsprozessen der Gasmoleküle stammen. Die simultane Aufzeichnung dieses Signals ist wesentlich, um Informationen der Probe an Absorptionskanten von Elementen zu erhalten, die ebenfalls in der Gasphase enthalten sind. Diese Kanten werden sehr häufig von besonderem Interesse sein. Dies ist auch bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen, in denen die Analyse der Sauerstoffabsorptionskante des Katalysators in seinem aktiven Zustand, dies bedeutet in einem Methanol/Sauerstoffgemisch, eine wesentliche Rolle spielt, der Fall.

Die qualitative Auswertung der Katalysatorabsorptionskanten in Energiebereichen, in denen die Gasphase keine spezifischen Absorptionsstrukturen aufweist (z. B. Cu L-Kanten), wird nur durch die reduzierte Intensität und eventuell durch ein hohes Untergrundsignal durch vorgelagerte Absorptionskanten beeinflusst. Quantitative Auswertungen dagegen können, wie in Abschnitt 4 gezeigt, stark beeinflusst werden.

Die von der Detektorplatte aufgefangenen Elektronen (I_{col}) stammen, wie oben ausgeführt, sowohl aus Absorptionsprozessen im Festkörper als auch in der Gasphase. Dies trifft ebenso für den direkt an der Probe abgenommenen photoinduzierten Probenstrom (I_{sam}) zu, da die Probenfläche eine Metallfläche ist, die wie eine Kollektorplatte wirkt.

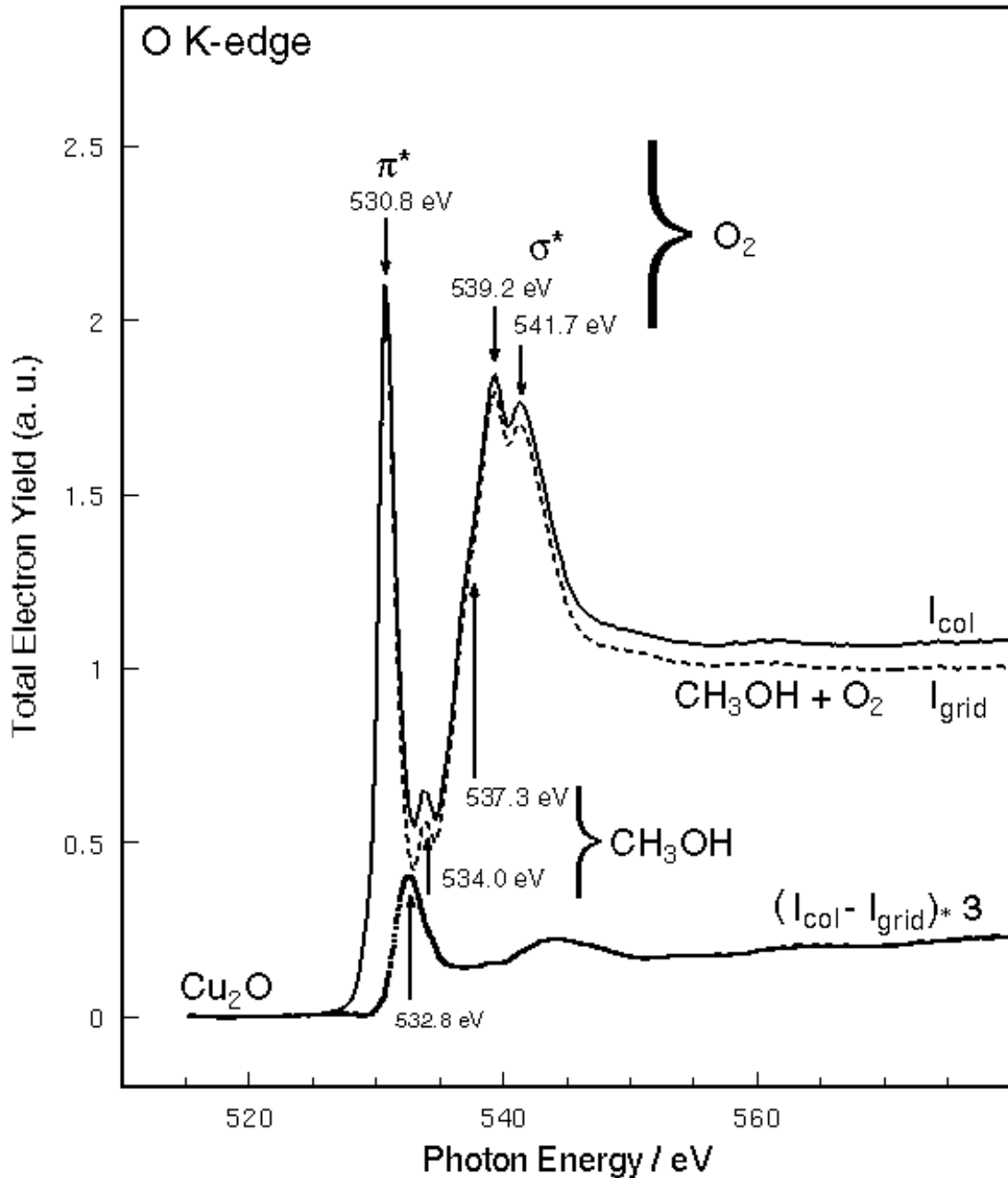


Abbildung 9: Beispiel für die Datenaufbereitung für NEXAFS an Absorptionskanten von Elementen, die sowohl im Katalysator als auch in der Gasatmosphäre enthalten sind. Bei einem Druck von 0.52 mbar und bei einer Temperatur von 520 K wurde Kupferblech einem Methanol/Sauerstoffgemisch ausgesetzt. Die Spektren wurden bereits um die Transmissionsfunktion aller optischer Komponenten korrigiert und auf gleiche Intensität der p^* -Resonanz des molekularen Sauerstoffs normiert. Es wurde ein linearer Untergrund abgezogen. Die charakteristischen Absorptionsstrukturen der Gasphasenkomponenten dominieren beide Spektren (Kollektorplattensignal I_{col} und Gasphasendetektorsignal I_{grid}). Durch Differenzbildung ($I_{\text{col}} - I_{\text{grid}}$) erhält man das Absorptionsspektrum der Katalysatoroberfläche. Unter diesen Bedingungen ist es Cu_2O .

Trotz dieses sehr großen Einflusses der Gasphase kann ein Signal aus dem Gesamtsignal extrahiert werden, daß ausschließlich den Probenanteil widerspiegelt. Dies wird durch geeignete Differenzbildung eines Signals, das einer Überlagerung von Proben- und Gasphasensignal entspricht (I_{col} oder I_{sam}) und einem simultan gemessenen Signal (I_{grid}), das einen wesentlich größeren Gasphasenanteil enthält, erreicht. Exemplarisch ist dies für Kupferfolie in einem Methanol/Sauerstoffgemisch bei 520 K und einem Gesamtdruck von 0.52 K in Abbildung 9 demonstriert.

Die Rohdaten werden zunächst mit geeigneten Referenzspektren (z. B. das Absorptionsspektrum einer sauberen Probe im Vakuum oder Inertgas) auf gleichen Photonenfluß normiert. Dies ist notwendig, da der Photonenfluß nicht nur zeitlich sondern auch energieabhängig durch Einflüsse der optischen Elemente im Strahlengang variiert (vergleiche ebenfalls Abbildung 7). Als nächstes wird der Vorkantenuntergrund abgezogen und die Spektren auf die gleiche Intensität einer Struktur, die ausschließlich in der Gasphase vorkommt, normiert. In diesem Beispiel ist es die Höhe der π^* -Resonanz des molekularen Sauerstoffs. Falls durch diese Art der Subtraktion keine negativen Signale entstehen, ist die Separierung des oberflächenempfindlichen Probensignals von der Gasphase abgeschlossen.

Man kann erkennen, daß der Anteil des Probensignals in der Regel klein ist im Vergleich zum Gesamtsignal (häufig <10%). Das in Abbildung 9 gezeigte Kollektorplattensignal I_{col} wird durch Komponenten der Gasphase dominiert. Man erkennt neben der starken π^* -Resonanz bei 530.8 eV von O_2 noch die σ^* -Resonanzen des Sauerstoffs (539.2 eV und 541.7 eV) (vergleiche ebenfalls Abbildung 8). Die Strukturen bei 534.0 eV und 537.2 eV können dem ebenfalls der Gasphase beigegebenen Methanol zugeordnet werden.

Das aus der oben beschriebenen Prozedur erhaltene Spektrum läßt sich sowohl anhand von eigenen Vakuummessungen (Abbildung 16) als auch von Literaturdaten [67], [68] als die O K-NEXAFS von Cu_2O mit seiner charakteristischen „white line“ Struktur bei 532.8 eV identifizieren. Als „white line“ wird eine schmale Resonanz großer Intensität bezeichnet.

Die simultane Aufzeichnung der Gasphase ermöglicht gleichzeitig eine absolute Energiekalibrierung der Spektren über charakteristische, in der Literatur wohlbekannte Strukturen. Die in dieser Arbeit vorgestellten in situ Röntgenabsorptionsspektren an der O K-Kante wurden mit Hilfe der π^* -Resonanz des Sauerstoffs bei 530.8 eV (soweit vorhanden) absolut energiekalibriert. Natürlich eignet sich hierzu auch jedes andere bekannte, in der Gasphase vorhandene Molekül. Bei Vakuummessungen wurde der primäre Strahlmonitor zur relativen Energiekalibrierung verwendet. Durch Vergleich mit absolut kalibrierten Spektren erhält man so ebenfalls eine sichere absolute Energiezuordnung (± 0.2 eV).

An den Kupfer L-Kanten steht diese Möglichkeit nicht zur Verfügung. Diese Spektren wurden über den Wendepunkt der L_3 -Absorptionskante des metallischen Kupfers in der Energie kalibriert ($E_0=932.4$ eV).

Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der Charakterisierung eines Katalysators ist die Bestimmung seiner Aktivität. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte ist mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Aufbau auf zweierlei Art möglich.

Zum einen wird das den Reaktor verlassene Gas mit Hilfe eines konventionellen Quadrupolmassenspektrometers analysiert. Dazu wird ein kleiner Teil des durch die

Prozeßpumpe aus dem Reaktor entfernten Produktgasstroms in einen Rezipienten abgeleitet (vergleiche Abbildung 4). Dadurch entstehen neben den vier Absorptionssignalen jeweils ein gleichzeitig aufgenommener Satz von Massenspektren.

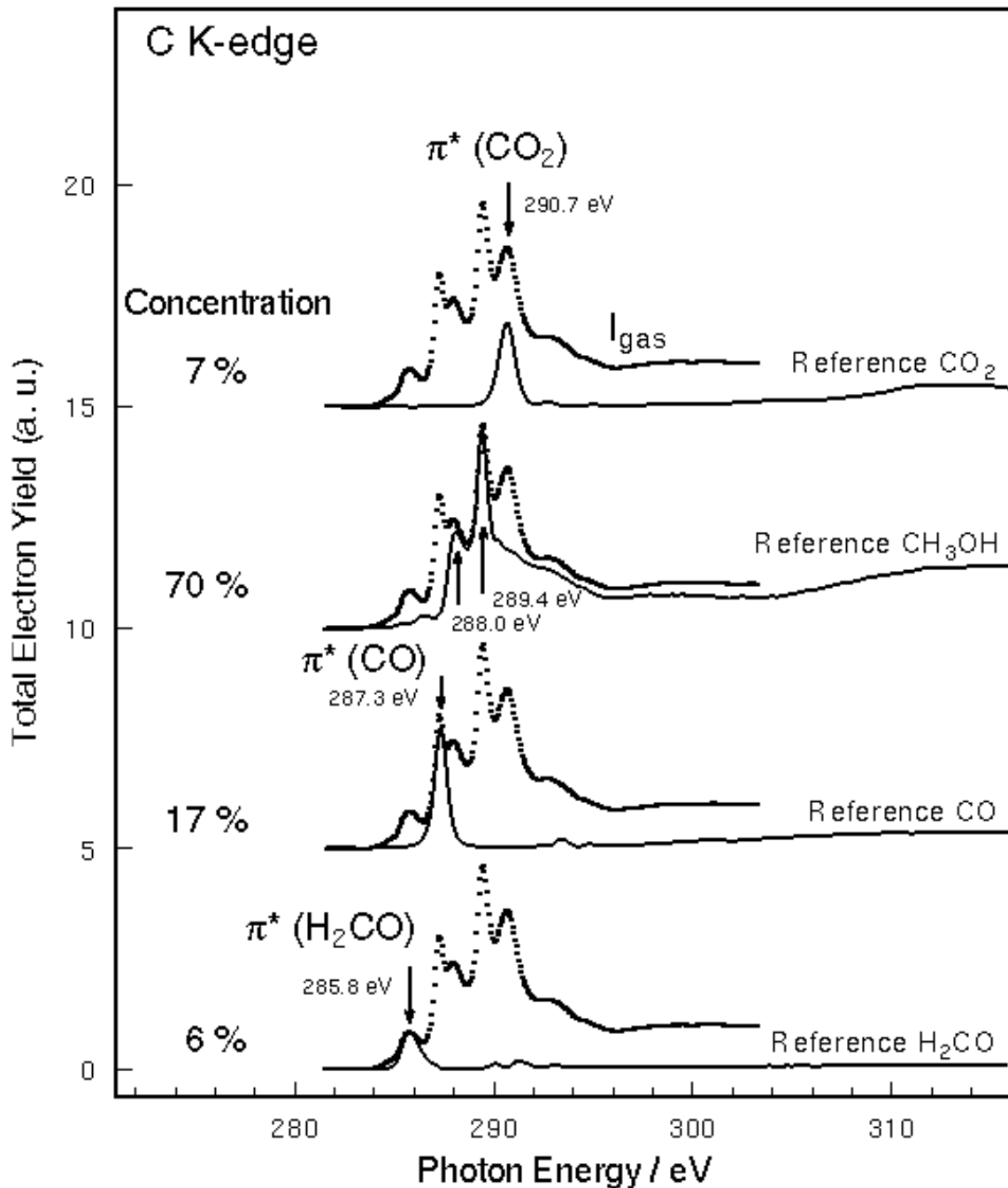


Abbildung 10: Ein Gasphasen XAS-Spektrum an der C K-Absorptionskante aufgenommen unter Durchflußbedingungen während der Methanoxidation über Cu (poly) bei einer Temperatur von 540 K und einem Totaldruck von 0.67 mbar (gepunktete Linienform). Die vorkommenden Gasphasenkomponenten lassen sich anhand ihrer charakteristischen Resonanzen qualitativ identifizieren („fingerprint“ Methode) und mit Hilfe von separat aufgenommenen Referenzabsorptionsspektren der Einzelkomponenten (in der Abbildung als ununterbrochene Linie kenntlich gemacht) durch einen „least squares“ Fit ihrer Linearkombination quantifizieren.

Zum anderen kann auch das Absorptionssignal I_{grid} zur qualitativen und quantitativen Analyse der Zusammensetzung der Gasphase herangezogen werden. Dies ist in Abbildung 10 demonstriert.

In der Abbildung ist ein Röntgenabsorptionsspektrum an der C K-Kante, aufgenommen während der Reaktion von Kupferfolie bei 540 K mit einem Eduktgemisch von Sauerstoff/Methanol im Verhältnis von 1 : 2 und einem Gesamtdruck von 0.67 mbar, mit einem Satz von Gasphasenreferenzspektren verglichen. Es zeigt sich, daß sich nicht nur alle auftretenden Resonanzstrukturen anhand dieser „fingerprint“-Methode zuordnen lassen, sondern auch eine Quantifizierung durch einen „least squares“ Fit aus einer Linearkombinationen dieser Referenzspektren läßt sich auf diese Art durchführen. Aus dem Fit erhält man die Gewichtungsfaktoren der einzelnen Bestandteile. Diese entsprechen deren Konzentration, falls eine geeignete Normierung der Referenzspektren auf gleichen Kantenhub, der proportional zur Zahl der Absorber ist, erfolgt. Bedingung für die quantitative Analyse ist allerdings die Messung geeigneter Referenzspektren, die in diesem Fall alle mit diesem Detektorsystem aufgenommen wurden. Der Vergleich der hier bestimmten charakteristischen Energiepositionen der Referenzmoleküle CO, CO₂, Methanol und Formaldehyd mit Literaturdaten zeigt Tabelle 1. Die qualitative Zuordnung kann aber allein durch Vergleich mit Literaturdaten erfolgen.

Molekül	CH ₂ O	CO	CH ₃ OH	CO ₂	CH ₃ O	CHOO
Resonanzposition [eV] diese Arbeit	285.8	287.3	288.0 / 289.4	290.7	-	-
Vergleich [eV]	286.0	287.3	287.9 / 289.4	290.7	289.7 / 293.5	287.9 / 297.6
Zuordnung	π^*	π^*	Rydberg	π^*	Rydberg / σ^*	π^* / σ^*
Quelle	[69]	[70]	[71]	[73]	[74] auf Cu(100)	[75] auf Cu(100)

Tabelle 1: Charakteristische Resonanzenergien relevanter Gasmoleküle und Adsorbate für Anregungen an der C K-Absorptionskante im Vergleich von Literaturwerten zu den in dieser Arbeit gefundenen Positionen.

Diese Methode der Produktbestimmung hat gegenüber der Analyse des Massenspektren den Vorteil, daß dort gegebenenfalls auftretenden Veränderungen der nachgewiesenen Gaszusammensetzung durch Wechselwirkung mit dem heißen Filament des Massenspektrometers nicht vorkommen. So wird z. B. CO und CO₂, welches nicht aus der ursprünglichen Reaktion stammt, durch Wechselwirkung des Filaments mit Gasphasensauerstoff erzeugt. Außerdem werden evt. auftretende Schwierigkeiten der Analyse der Massenspektren bei Gasen mit einem stark überlagernden Fraktionierungsmuster vermieden.

Die Auswertung der Massenspektren ist in der Regel weniger aufwendig. Es können auch Gase mit einem geringen Partialdruck nachgewiesen werden, bei dem die genaue Analyse der Absorptionsspektren sehr schwer fällt. Falls die einzelnen Komponenten der Gasphase mit den Absorptionmessungen spektral nicht mehr getrennt werden

können, weil z. B. viele, mit der zur Verfügung stehenden Auflösung keine ausgeprägten Resonanzen aufweisenden Komponenten sich überlagern (in dieser Arbeit an der Sauerstoffkante), kann die Massenspektrometrie sehr hilfreich sein. Außerdem ist dies eine etablierte und anerkannte Methode zur Analyse von Gaszusammensetzungen. Daher wurden beide Methoden gleichberechtigt verwendet.

4. Wechselwirkung von Elektronen mit der Gasphase

Wie aus der Abbildung 6 ersichtlich wird, kann der TEY-Meßaufbau als ein Plattenkondensator betrachtet werden. Dabei bildet die eine Platte die zu vermessende Probe, in dieser Arbeit eine rechteckig geformte Kupferfolie (20mm x 16 mm). Davon durch das Reaktionsgas getrennt, bildet die Kollektorplatte den Gegenpart. Zwischen beiden herrscht ein schwaches elektrisches Feld, da an die Kollektorplatte mit Hilfe einer Batterie eine kleine Spannung von ca. +4.5 V bis +27 V gelegt wird, während am Probenort Erdpotential herrscht. Dieses elektrische Feld bewirkt eine Ladungstrennung der positiven von den negativen Ladungsträgern. Positive Ladungen werden sich somit vorzugsweise in Richtung Probe bewegen, während die Elektronen von der Kollektorplatte angezogen werden. Im Prinzip entspricht solch eine Anordnung einer Ionisationskammer bzw. einem Proportionalzählrohr oder einer Geiger-Müller-Zählrohr, in dem Strahlung durch einen positiven geladenem Draht umgeben von einem geerdetem Zylinder nachgewiesen wird. Allerdings werden dort typischerweise wesentlich größere Potentiale (1 keV-2 keV) verwendet.

Durch Bestrahlung der einen Elektrode, der Probe, werden Elektronen ausgelöst. Diese wechselwirken auf ihrem Weg zur anderen Elektrode, der Kollektorplatte, mit den dazwischen liegenden Gasmolekülen. Dabei kommt es zu elastischer und inelastischer Streuung der Elektronen mit der damit verbundenen Anregung der Moleküle. Von besonderem Interesse ist hierbei die Ionisation der Gasmoleküle, bei der ein positiv geladenes Ion, in der Regel ein einfach geladener Molekülrumpf, und ein Elektron entstehen. Dieser Vorgang ist für die Messungen im TEY wichtig, da dadurch eine Verstärkung des Meßsignals erfolgt. Aufgrund dieser Erzeugung von Sekundärelektronen in der Gasphase wird das detektierte Signal in der Literatur auch häufig als Konversionselektronenausbeute (CEY) bezeichnet. In dieser Arbeit wird dieser Begriff nicht übernommen, sondern die aus klassischen UHV-Experimenten bekannte Bezeichnung TEY verwendet.

4.1 Ionisation des Reaktorgases durch Auger-Elektronen

Die Wahrscheinlichkeit eines Wechselwirkungsprozesses, in diesem Fall die Ionisation eines Moleküls durch Elektronenstoß, wird durch den Wirkungsquerschnitt beschrieben. Der totale Ionisationsquerschnitt von für diese Arbeit relevanten Gasen ist in Abhängigkeit von der kinetischen Energie des inelastisch streuenden Teilchens in Abbildung 11 aufgetragen. Die dort aufgeführten Werte sind nach einer erweiterten Bethe-Bloch-Gleichung, dem Binary-Encounter-Bethe (BEB) Modell errechnet [76]. Diese stimmen gut mit experimentell bestimmten Ionisationsquerschnitten überein [76], [77]. Da die zur Berechnung notwendigen Parameter für Methanoldampf nicht zur Verfügung standen, ist der Verlauf des Wechselwirkungsquerschnitts für Ethylen eingezeichnet. Dieses Molekül sollte im Verhalten, die Ionisation durch Elektronen betreffend, mit Methanol vergleichbar sein. Dies wird durch einen von Wang experimentell bestimmten Datenpunkt für Methanol bestätigt [78].

Die Ionisation der Gasmoleküle erfordert eine Mindestenergie des stoßenden Teilchens. Diese entspricht dem ersten Ionisationspotential I_1 . Daher ist der Ionisationsquerschnitt für kinetische Energien des Elektrons, die kleiner sind als dieser Grenzwert, gleich null. Bei höheren Energien des streuenden Elektrons sind neben der einfachen Ionisation des

Moleküls auch Mehrfachionisationen möglich, wenn auch wesentlich unwahrscheinlicher. Alle Ionisationsereignisse zusammen gesehen werden im totalen Ionisationsquerschnitt berücksichtigt. Dieser ist einfach die Summe der Wechselwirkungsquerschnitte der Einzelprozesse.

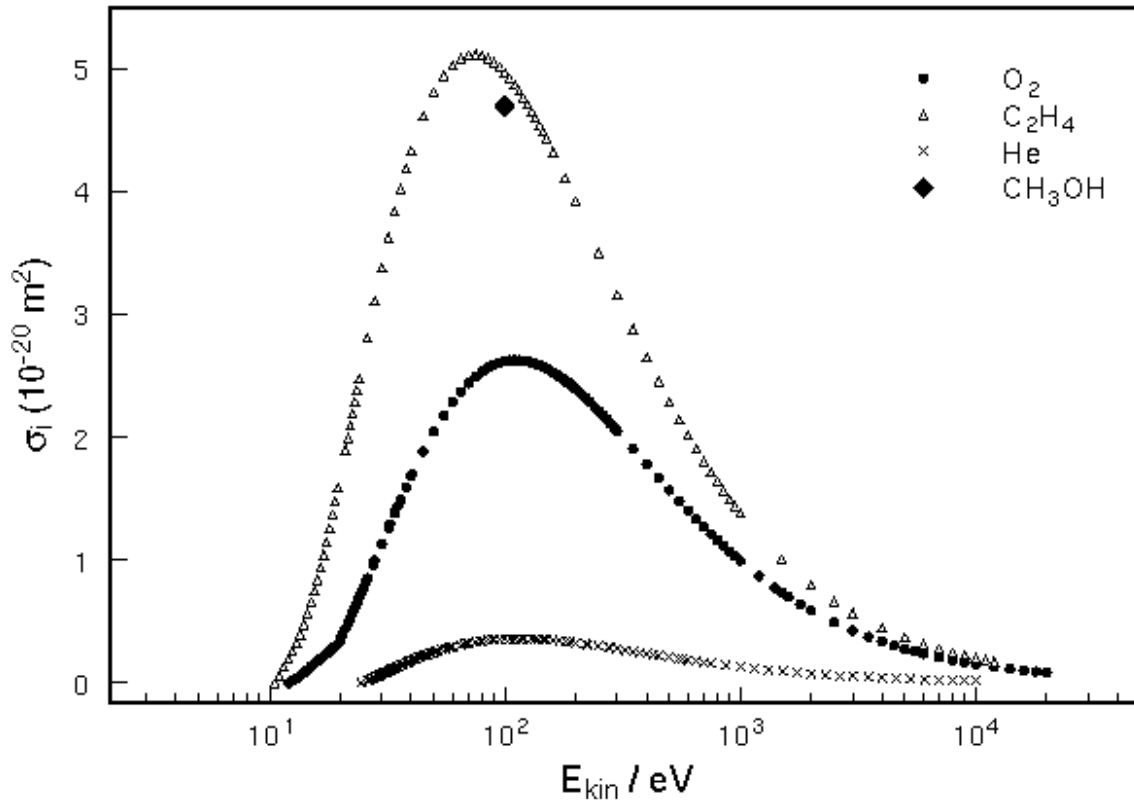


Abbildung 11: Nach dem Binary-Encounter-Bethe (BEB) Modell berechnete totale Wechselwirkungsquerschnitte für Ionisation durch Elektronenstoß [76]. Für kinetische Energien des inelastisch streuenden Elektrons von unter 1 keV variiert der Ionisationsquerschnitt stark. Der Wert für Methanol ist experimentell von Wang ermittelt worden [78].

Der Energieverbrauch zur Erzeugung eines Ionenpaars, der mittlere Energietransfer ω , ist etwa doppelt so groß wie die Ionisationsenergie. Ungefähr die Hälfte der übertragenen Energie wird somit zur Anregung der Moleküle verbraucht.

In der folgenden Tabelle sind einige die Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem umgebenden Gas betreffenden Parameter aufgelistet. Beispielhaft wird ein Gasdruck von 0.5 mbar angenommen. Dieser Druckbereich wurde ausgewählt, weil er für die später in dieser Arbeit diskutierten in situ Röntgenabsorptionsmessungen typisch ist.

Die Teilchenzahl N errechnet sich nach der idealen Gasgleichung $p \cdot V = N \cdot k \cdot T$, wobei p den Druck und T die Temperatur bezeichnet und k der Boltzmann-Konstanten entspricht. Ein typischer Totaldruck bei den durchgeführten in situ Messungen war 0.5 mbar bei wechselndem Partialdruckverhältnis von Sauerstoff zu Methanol. Die freie

Weglänge λ_e berechnet sich nach $I_e = \frac{1}{s_i \cdot n_a}$ mit der Teilchenzahldichte $n_a = \frac{N}{V}$.

	Substanz			Anre- gung
	Sauerstoff O ₂	Ethylen C ₂ H ₄	Helium He	
Kernladung Z	16	16	2	
Masse m [amu] [80]	31.999	28.954	4.003	
erstes Ionisationspotential I ₁ [eV] [80]	12.08	10.51	24.59	
mittleres Ionisationspotential I [eV] [80]	115.7	53.51	38.5	
Mobilität K [cm/sec] der einfach positiv geladenen Ionen im selben Gas bei einem elektrischen Feld von 4 V/cm nach [79].	0.75		6.02	
totaler Wirkungsquerschnitt σ_i [10^{-16} cm] nach Abbildung 11	2.17	3.38	0.32	C1s
	1.55	2.27	0.20	O1s
	1.08	1.47	0.14	Cu2p
mittlere freie Weglänge λ_e [cm]	0.35	0.22	2.36	C1s
	0.49	0.33	3.77	O1s
	0.70	0.51	5.39	Cu2p
durchschnittlich erzeugte Ionen/Elektronen Paare	6.37	10.14	0.94	C1s
	4.55	6.76	0.59	O1s
	3.19	4.37	0.41	Cu2p
mittlerer Energietransfer ω [eV] pro Ionisationskollision nach [80]	30.83	25.8	42.3	
Teilchenzahldichte n_a [10^{16} cm ⁻³]	1.326			
mittlerer Molekülabstand [10^{-6} cm]	4.2			

Tabelle 2: Einige wichtige Daten zur Rolle der Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem umgebenden Gas für den verwendeten Aufbau.

elektronischer Übergang	C 1s	O1s	Cu2p
E _{kin} [eV] (nach [81])	261	509	920
v [10^9 cm / sec]	0.96	1.34	1.80

Tabelle 3: Typische kinetische Energien der primären Auger-Elektronen für verschiedene elektronische Übergänge und die entsprechende Geschwindigkeit der austretenden Elektronen.

Neben dem Druck und der Art des Gases spielt die Geometrie des verwendeten Aufbaus eine entscheidende Rolle. Als mittlerer Abstand zwischen Kollektorplatte und Probe wird 22 mm angenommen. Dies entspricht der Länge L der Wechselwirkungszone zwischen Auslösungsort der Elektronen und deren Detektion. Durch die Detektorplatte wird dann ein Anteil des gesamten Raumwinkels von ca. 50% abgedeckt, d. h. bei gradliniger Ausbreitung und isotroper Auslösung treten ca. 50% durch das Loch ($\varnothing_i \approx 8$ mm) in der Platte ($\varnothing_a \approx 55$ mm) bzw. verfehlen die Detektorplatte und werden nicht nachgewiesen, falls sie nicht durch das elektrische Feld dorthin abgelenkt werden.

4.2 Abhängigkeit des TEY vom Druck

Die Anzahl der Elektronen, die vom Detektor nachgewiesen werden, ist proportional zu dem Absorptionskoeffizienten des Festkörpers für die eingestrahlte Photonenenergie [65], [83]. Inelastische Streuung der primär im Festkörper angeregten Elektronen mit Elektronen, Plasmonen und Phononen führt zu einer Kaskade von Sekundärelektronen mit geringer Energie und damit zu einer Geschwindigkeitsverteilung der aus dem Festkörper austretenden Elektronen mit wesentlichen Anteilen von $E_{\text{kin}} \leq 40$ eV. Dies ist in Abbildung 12 skizziert.

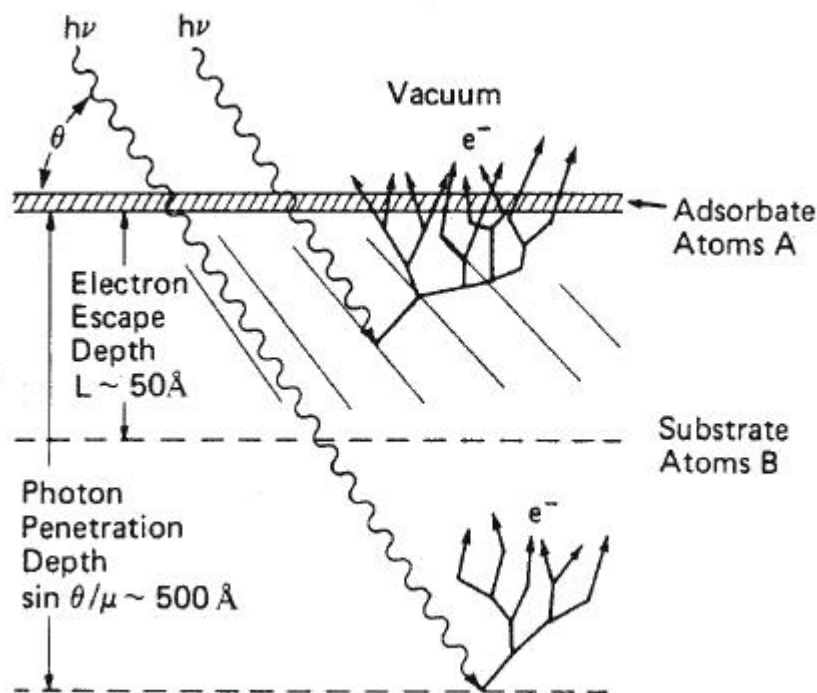


Abbildung 12: Durch Absorption eines Röntgenquants wird ein Auger-Elektron ausgelöst. Dieses primäre Elektron verliert durch inelastische Streuprozesse (Elektron-Elektron, Elektron-Phonon und Elektron-Plasmon Wechselwirkung) auf dem Weg zur Oberfläche an kinetischer Energie und erzeugt eine Kaskade von Sekundärelektronen. Nur Elektronen innerhalb einer Tiefe L tragen somit letztendlich zum TEY bei (nach [44]).

Das Verhältnis der Zahl der langsamen Sekundärelektronen zu den schnellen primären Auger-Elektronen wird in der Literatur sehr unterschiedlich beurteilt. Es werden Zahlen

für den Sekundäranteil von bis zu 90% bis herab zu weniger als 50 % angegeben [58], [82], [83], [84]. Aus neueren absoluten TEY-Messungen an einer Cu(111)-Oberfläche wird ein Anteil von 60% für Sekundärelektronen an der Cu L-Absorptionskante erhalten [85]. Im Totalelektronenausbeute-Modus (TEY) werden bei konventionellen Vakuummessungen alle Elektronen gleichberechtigt nachgewiesen. Durch Wechselwirkung der durch den Absorptionsprozeß der Photonen in der Materie ausgelösten Elektronen mit der Gasphase bei in situ Messungen kann je nach dem eingestellten Druck und der Gaszusammensetzung ein Teil der Elektronen mit einer bestimmter kinetischen Energie bevorzugt verstärkt und damit nachgewiesen werden. Als wesentliche Wechselwirkung mit den Gasmolekülen tritt ein Multiplikationseffekt des primären Signals durch Freisetzung von zusätzlichen Elektronen durch Ionisation der Gasmoleküle durch ausreichend schnelle primäre Elektronen auf.

Dieser Effekt wird exemplarisch im folgenden durch Vergleich von an der Cu L₃-Absorptionskante gemessenen und durch ein einfaches Modell errechneten Signalhöhen demonstriert.

In Abbildung 13 ist das Verhältnis zwischen dem Kantenhub, der bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ermittelt wurde, zum Hub unter Vakuumbedingungen aufgetragen. Als Kantenhub wird die Differenz der Intensität vor der Absorptionskante zu derjenigen nach der Kante ohne Berücksichtigung von Feinstrukturen bezeichnet. Die Graphen mit leeren Kreisen stellen gerechnete Druckabhängigkeiten für eine bestimmte, diskrete Anfangsenergie der Elektronen dar. Zu deren Berechnung sind Daten aus Tabelle 2 und der Verlauf der Ionisationsquerschnitte aus der Abbildung 11 verwendet worden. Bei den Berechnungen werden einige vereinfachende Annahmen gemacht.

In dem verwendeten Modell wird nur eine Art von Wechselwirkung, die Ionisation von Gasmolekülen durch die Auger-Elektronen, betrachtet. Bei jedem Ionisationsereignis verlieren die stoßenden Elektronen, unabhängig von deren kinetischer Energie, die Energie $\omega=30.83$ eV. Es finden nur Einfachionisationen statt und die Wechselwirkung ist stark asymmetrisch. Mehrfachionisationen sind auch im realen System wesentlich unwahrscheinlicher. Dies bedeutet, daß nach der Wechselwirkung ein schnelles Elektron nahezu in Vorwärtsrichtung emittiert wird, während ein anderes, langsames unter wesentlich größeren Winkeln zur ursprünglichen Einfallsrichtung ausgestrahlt wird. Diese Annahme scheint für eine einfache Abschätzung gerechtfertigt zu sein, da diese Ionisationsgeometrie in ca. 85% aller Ionisationen bei den hier relevanten kinetischen Energien (< 1 keV) auftritt [86]. Wechselwirkungen, die zu einer Reduzierung der Elektronenzahl führen, wie z. B. Rückstreuung nach Austritt aus der Probenoberfläche oder Rekombination von Elektronen mit den entstehenden Ionen bzw. Anlagerung von Elektronen an neutrale Atome („electron attachment“) werden nicht berücksichtigt, spielen aber insbesondere bei höheren Drücken und kleinen Abzugsfeldern eine Rolle. Die Bildung von negativen Ionen durch den Einfang von Elektronen tritt verstärkt auf bei Verwendung von elektronegativen Gasen wie Sauerstoff. Aufgrund der wesentlich größeren Masse und der damit verbundenen geringeren Mobilität der Ionen gegenüber den Elektronen kann das Nachweisverhalten des Detektorsystems stark verändert werden. Außerdem tragen Ionen nicht zu einer Vervielfältigung der Ladungsträger durch Stoßionisation bei. Daher wird in Ionisationskammern, die in der Hochenergiephysik Anwendung finden, darauf geachtet, Verunreinigungen des Meßgases mit Sauerstoff zu vermeiden. Dies ist bei in situ XAS Untersuchung von katalytischen Vorgängen natürlich in der Regel nicht möglich, da Sauerstoff häufig ein wesentlicher Bestandteil der Reaktionsatmosphäre ist. Bei hohen Ionendichten muß weiterhin berücksichtigt

werden, daß es zur Ausbildung von Raumladungen kommt, die das angelegte statische Feld merklich verändern können.

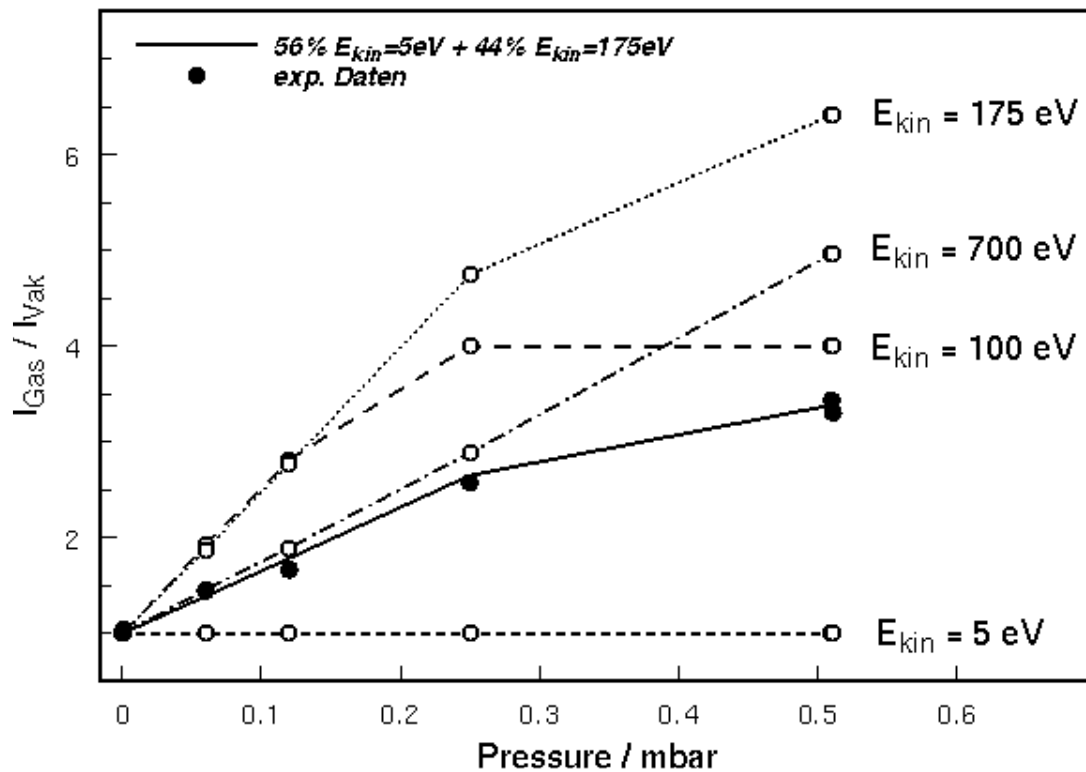


Abbildung 13: In Abhängigkeit vom Gasdruck im Reaktor ändert sich der in situ bestimmte Kantenhub an der L_3 -Absorptionskante in Relation zum im Vakuum gemessenen Hub (gefüllte Kreise). Als Reaktionsgas wurde hier Sauerstoff verwendet. Die Messungen fanden an einer zu CuO oxidierten Probe bei Raumtemperatur statt. Vakuummessungen vor und nach der Behandlung ergaben die selbe Kantenhubhöhe. Durch eine gewichtete Linearkombination von für verschiedene kinetische Startenergien der Probenelektronen berechneten Verläufen (leere Kreise), läßt sich das experimentell bestimmte Verhalten simulieren.

Es wird angenommen, daß die langsamen, durch den Gasphasenionisationsprozeß entstehenden Sekundärelektronen alle durch das angelegte Feld zur Kollektorplatte gelenkt und nachgewiesen werden. Weiter wird davon ausgegangen, daß elastische Streuung der Sekundärelektronen und der schnellen Primärelektronen zu keinem Nettoverlust führt. Dies bedeutet, daß die Nachweiseffizienz des Detektorsystems sich nicht zwischen Vakuum- und in situ Messungen ändert.

Trotz der stark vereinfachten Betrachtung der Vorgänge zwischen dem Austritt der Elektronen aus der Katalysatoroberfläche und deren Nachweis als TEY durch die Kollektorplatte, sollten die Ergebnisse prinzipiell das System richtig beschreiben. Das verwendete Modell ist gerechtfertigt, da das Ziel der hier angestellten Berechnungen nur ein qualitatives Verständnis der zu erwartenden Phänomene bei in situ Messungen im TEY-Modus ist. Desweiteren wird eine wesentliche Einflußgröße, der Gasdruck, zur Zeit nicht ausreichend genau erfaßt. Dieser müßte, mit exakteren Meßgeräten (z. B. Kapazitätsmanometer) ermittelt werden. Die Druckmessung erfolgt momentan nach

dem Pirani-Meßprinzip, welches einen größeren Fehler beinhaltet, insbesondere weil es stark gasartabhängig ist.

Betrachtet man Abbildung 13, so erkennt man, daß für hohe Startenergien ($E_{\text{kin}}=700$ eV) der Auger-Elektronen die Druckabhängigkeit der Zahl der zusätzlich entstehenden Elektronen nahezu linear durch die linear mit dem Druck ansteigende Teilchenzahldichte und damit die linear steigende Zahl der Ionisationsereignisse ist. Für diesen Energiebereich ist die Veränderung des Ionisationsquerschnittes aufgrund der sich durch den Energietransfer ($\omega \approx 30$ eV) verändernden kinetischen Energie vernachlässigbar (vergleiche Abbildung 11). Die inelastisch gestreuten Elektronen besitzen ausreichend Energie, um bis zum Auftreffen auf den Detektor weiter Sekundärelektronen zu erzeugen.

Wenn man nun kleinere Energien betrachtet, weist der den Multiplikationseffekt beschreibende Graph keinen linearen Anstieg der Elektronenzahl sondern ein Abknicken auf (siehe z. B. $E_{\text{kin}}=175$ eV). Deutlich ist eine Verringerung der Steigung bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0.25 mbar zu erkennen. Dieser Effekt wird durch das Absinken der kinetischen Elektronenenergie nach einigen Ionisationsereignissen und der damit verbundenen möglichen starken Änderung des Ionisationsquerschnittes hervorgerufen.

Falls die Anfangsenergie der Elektronen nicht ausreicht, um alle für diese Teilchenzahldichte möglichen Ionisationsprozesse auszulösen, d. h. sind sie vollständig thermalisiert bevor sie auf die Kollektorplatte auftreffen, tritt ab diesem Zeitpunkt die Steigung 0 auf. Es können dann keine weiteren Ionen/Elektronenpaare erzeugt werden (vernachlässigt wird hierbei eine zur Ionisation ausreichende Beschleunigung der Elektronen durch das angelegte elektrische Potential, da dieses nur sehr klein ist).

Ein großer Teil der im Festkörper durch inelastische Streuung entstehenden Sekundärelektronen weisen von Beginn an eine so kleine kinetische Energie auf ($E_{\text{kin}} < 12$ eV), daß sie nicht durch Stoßprozesse mit Gasphasenmolekülen vervielfältigt werden.

In diesem einfachen Modell treten keine negativen Steigungen, bedingt durch Elektronenverlust, auf. Prozesse, die die Elektronenzahl wieder reduzieren, werden, wie bereits bei der Erläuterung der Modellvoraussetzungen erwähnt, nicht berücksichtigt.

In der Abbildung 13 ist gezeigt, daß sich die gemessenen, experimentellen Punkte durch eine gewichtete Kombination von Elektronen mit zwei definierten Anfangsenergien ($E_{\text{kin}}=5$ eV und $E_{\text{kin}}=175$ eV) simulieren lassen. Alle Datenpunkte werden durch ein vorgegebenes Verhältnis zwischen langsamen (56%) zu schnellen (44%) Elektronen beschrieben. Deren Gewicht im detektierten Gesamtsignal variiert allerdings in Abhängigkeit vom Druck. Mit steigendem Partialdruck treten aufgrund des zuvor beschriebenen Multiplikationseffekts die schnellen ($E_{\text{kin}}=175$ eV) Elektronen durch die von ihnen erzeugten Sekundärelektronen in einem größeren Anteil im TEY auf. So steigt deren Anteil von 44% im Vakuum auf 83% des Gesamtsignals bei 0.5 mbar. Da die schnelleren Primärelektronen eine geringere Austrittstiefe aus dem Festkörper haben und damit eine stärkere Oberflächeninformation tragen, kann sich bei in situ Messungen bei veränderten Druckbedingungen bzw. Gaszusammensetzungen eine unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit ergeben, welches die Vergleichbarkeit der Ergebnisse eventuell erschwert. Andererseits bietet sich die Möglichkeit einer gezielten Variation des Druckes zur zerstörungsfreien Vermessung des Tiefenaufbaus der Oberfläche eines

Festkörpers. Dies kann z. B. durch Beimischung eines die katalytische Reaktion nicht beeinflussenden Gases geschehen. Der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie der Photoelektronen und deren mittlerer Ausdringtiefe wird durch die sogenannte „universelle“ Kuve ausgedrückt. Diese ist in Abbildung 14 gezeigt. Obwohl die exakte Stärke der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Festkörper materialabhängig ist, findet sich ein universeller Zusammenhang, der in dem Graphen als breites Band dargestellt ist. Elektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 50 eV haben demnach die geringste mittlere Ausdringtiefe von wenigen Å.

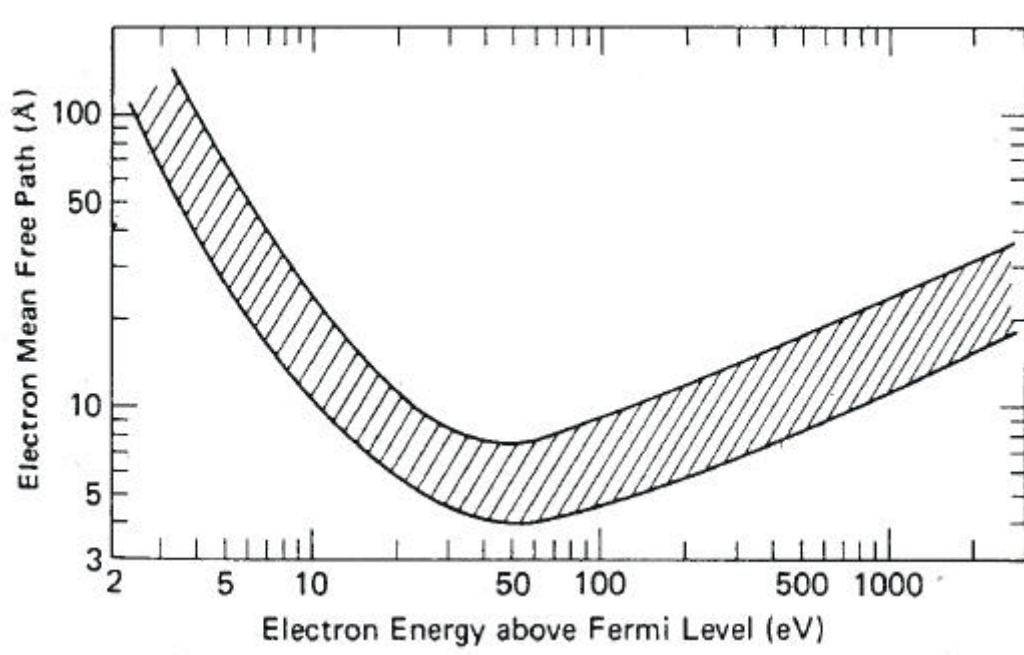


Abbildung 14: Gezeigt ist die Abhängigkeit der freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit von deren kinetischer Energie über dem Fermi-Niveau. Der exakte Streumechanismus ist materialabhängig, aber insgesamt folgt der Zusammenhang einer „universellen Kurve“, die hier als Band gezeigt ist. Diese hat ein Minimum bei ca. 50 eV. Zu beachten ist die logarithmische Auftragung an beiden Achsen [87], [88].

In Abbildung 15 ist der TEY pro Primärelektron unter den oben gemachten Bedingungen für mehrere kinetische Energien der ionisierenden Teilchen und für unterschiedliche Drücke nochmals dargestellt (helle Balken) und mit den experimentell an der Cu L₃-Absorptionskante ermittelten Werten verglichen (dunkle Balken). So wird neben der Druckabhängigkeit des Multiplikationseffekts dessen Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Probenelektronen deutlich. Dadurch wird aus der ursprünglich angenommen Gleichverteilung der ausgewählten Elektronenenergien (p=0 mbar) eine Verteilung der kinetischen Energien der tatsächlich nachgewiesenen Elektronen, die einen Schwerpunkt zwischen 200 eV – 300 eV aufweist. Die maximale Verstärkung des Signals bei 0.51 mbar O₂ beträgt ca. 8, während bei Messungen an der Cu L₃-Absorptionskante (dunkle Balken, „exp.“) ein Verstärkungsfaktor von etwas mehr als 4 erreicht wird. Dies ist im Vergleich zu den bei 1 bar unter He im harten Röntgenbereich beobachteten Multiplikationseffekten (Faktor 50) gering [84].

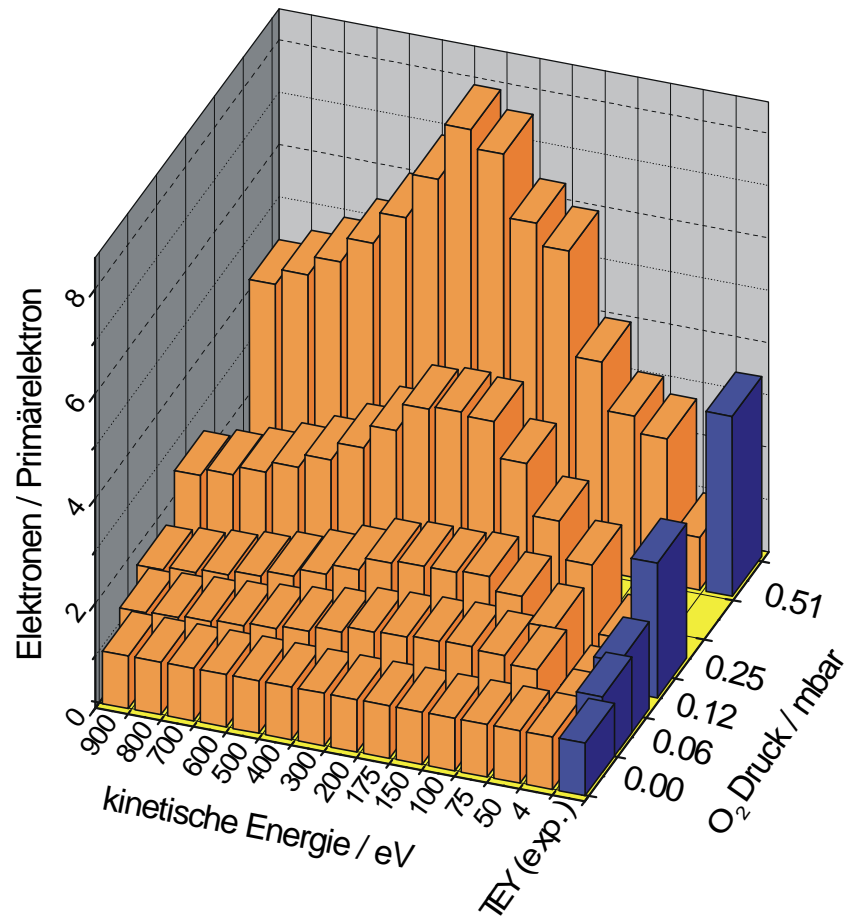


Abbildung 15: TEY Signal in Abhängigkeit von Sauerstoffdruck und kinetischer Energie der Primärelektronen (Auger-Elektronen und daraus im Festkörper resultierenden Sekundärelektronen). Aufgetragen ist die Anzahl der pro aus dem Festkörper austretenden Primärelektronen nachgewiesenen Elektronen. Die dunklen Balken repräsentieren experimentell aus Messungen an der Cu L_3 -Absorptionskante ermittelte Werte, während die hellen Balken berechnete Ausbeuten darstellen. Man erkennt deutlich die Verstärkung des Primärsignals und die unterschiedliche Ausprägung dieses Multiplikationseffektes für verschiedene Startenergien der Primärelektronen.

Nochmals sei betont, daß es bei dem hier Ausgeführten nur um ein qualitatives Verständnis gehen soll und kann aufgrund der gemachten Vereinfachungen bei der Berechnung des Multiplikationsfaktors. Daher soll auch nicht der Versuch unternommen werden, aus dem beobachteten Verlauf des Kantenhubverhältnisses zwischen Vakuum- und in situ Messungen für verschiedene Drücke rückzuschließen auf die Verteilung der kinetischen Energie der Primärelektronen und damit evt. Angaben über eine effektive Informationstiefe zu erhalten.

Festzustellen bleibt, daß bei Röntgenabsorptionsspektroskopie im weichen Energiebereich im TEY-Modus bei den in dieser Arbeit verwendeten Gasen und Drücken insbesondere die ganz langsamen Elektronen aber auch die ganz schnellen Elektronen unterdrückt werden. Die einen besitzen keine ausreichende Energie um

vervielfältigt zu werden und daher nimmt ihr Gewicht im Gesamtsignal ab und für die ganz schnellen Elektronen ist der Ionisationsquerschnitt klein und sie treten daher nicht so stark in Erscheinung.

5. Struktur der Kupferoxide

Beim Kupfer treten zwei bekannte, thermodynamisch stabile Kupferoxidphasen auf. Dies sind das Kupfer(I)oxid Cu_2O und das Kupfer(II)oxid CuO .

5.1 Geometrische Struktur

Einige Strukturparameter des CuO und Cu_2O werden in Tabelle 4 zusammengefaßt und mit denen des metallischen Kupfers verglichen.

	Cu	Cu_2O	CuO
Kristallsystem	Kubisch	Kubisch	Monoklin
Trivialname		Cupritgitter	Paramelanconitgitter
Raumgruppe [90]	$Fm\bar{3}m$	$Pn\bar{3}m$	$C2/c$
Gitterparameter			
a [Å]	3.6078	4.27	4.6837
b [Å]			3.4226
c [Å]			5.1288
γ			99.54°
kürzeste Abstände			
$d_{\text{Cu-O}}$ [Å]		1.85	1.95
$d_{\text{Cu-Cu}}$ [Å]	2.551	3.02	2.90
$d_{\text{O-O}}$ [Å]		3.68	2.62
Ionenradius [Å]		2.38	2.10

Tabelle 4: Zusammenfassung einiger kristallographischer Parameter von Kupfermetall und den Kupferoxide Cu_2O und CuO nach [91], [92] und [94].

Die Struktur des Kupfer(I)oxids stellt einen der seltenen Fälle einer linearen Sauerstoff-Metall-Sauerstoff Koordination dar. Dagegen wird vom Kupfer(II)oxid eine monokline Kristallstruktur ausgebildet. Bemerkenswert ist, daß der Kupfer-Sauerstoff-Abstand für das kleinere Cu^{2+} -Ion größer ist als für das größere Cu^+ -Ion. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Überlapp der Elektronenorbitale eine wichtige Rolle für die Bindungsgeometrie spielt. Ein einfaches ionisches Bild für Cu_2O aus Cu^+ -Kationen und O^{2-} Anionen kann ebenfalls nicht die niedrige Koordinationszahl von 2 erklären. Dies ist bereits ein

Hinweis auf kovalente Bindungsanteile bei diesen Kupfer-Sauerstoff-Systemen, der durch das Auftreten von O1s-Röntgenabsorptionsstrukturen unterstützt wird. Neuere Untersuchungen mit einer Kombination von Röntgen- und Elektronenbeugung ergeben auch einen direkten Nachweis der kovalenten Anteile der Bindung von Cu_2O [16].

5.2 NEXAFS im weichen Röntgenbereich

Die Referenzoxide Cu_2O und CuO wurden aus einer Kupferfolie (Reinheit 99.9%, Goodfellow) hergestellt. Nach einer mechanischen Reinigung durch Feilen wurde die Folie bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar bei 720 K 30 min geheizt. Das nach dieser Behandlung gemessene Spektrum ist in Abbildung 16 und 17 als oberer Graph gezeigt. Das darunter abgebildete Röntgenabsorptionsspektrum läßt sich daraus durch ca. 120 min Heizen bei 800 K im Vakuum erhalten. Durch Vergleich mit Literaturdaten lassen sich diese eindeutig als CuO bzw. Cu_2O identifizieren [67], [68].

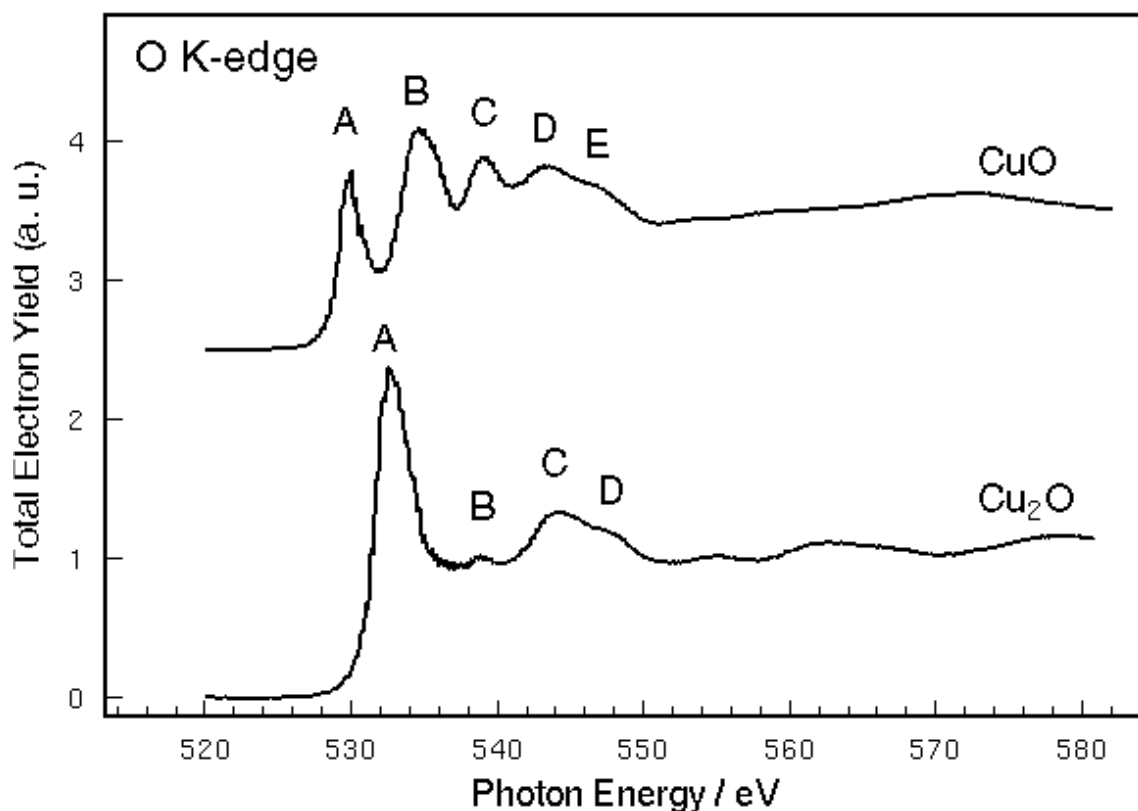


Abbildung 16: Sauerstoff K-Röntgenabsorptionsspektren der Kupferoxide CuO und Cu_2O . Die Spektren wurden mit dem in Abschnitt 2 beschriebenen Detektorsystem aufgenommen.

Der Röntgenabsorptionsprozeß ist ein element- und symmetriespezifischer Anregungsmechanismus. Die in Abbildung 16 gezeigten O K-Absorptionsspektren der Kupferoxide zeigen daher den Zustand der O2p projizierten unbesetzten Zustandsdichte, da durch den Absorptionsprozeß bedingt durch die Dipolauswahlregeln nur der Übergang $\text{O}(1s) \rightarrow \text{O}(2p)$ möglich ist. Im rein ionischen Bild ist kein Übergang in diesen Zustand möglich, da das O(2p)-Band mit 6 Elektronen voll besetzt ist und

somit keine freien Zustände aufweist. Dies bedeutet, daß kovalente Bindungsanteile eine wichtige Rolle bei den Kupfer-Sauerstoff-Systemen spielen.

Eine Zuordnung der beobachteten Strukturen (A-E) zu elektronischen Zuständen wird von mehreren Autoren vorgenommen. Diese Zuordnung und ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Energiepositionen mit weiteren experimentellen Arbeiten findet sich in Tabelle 5.

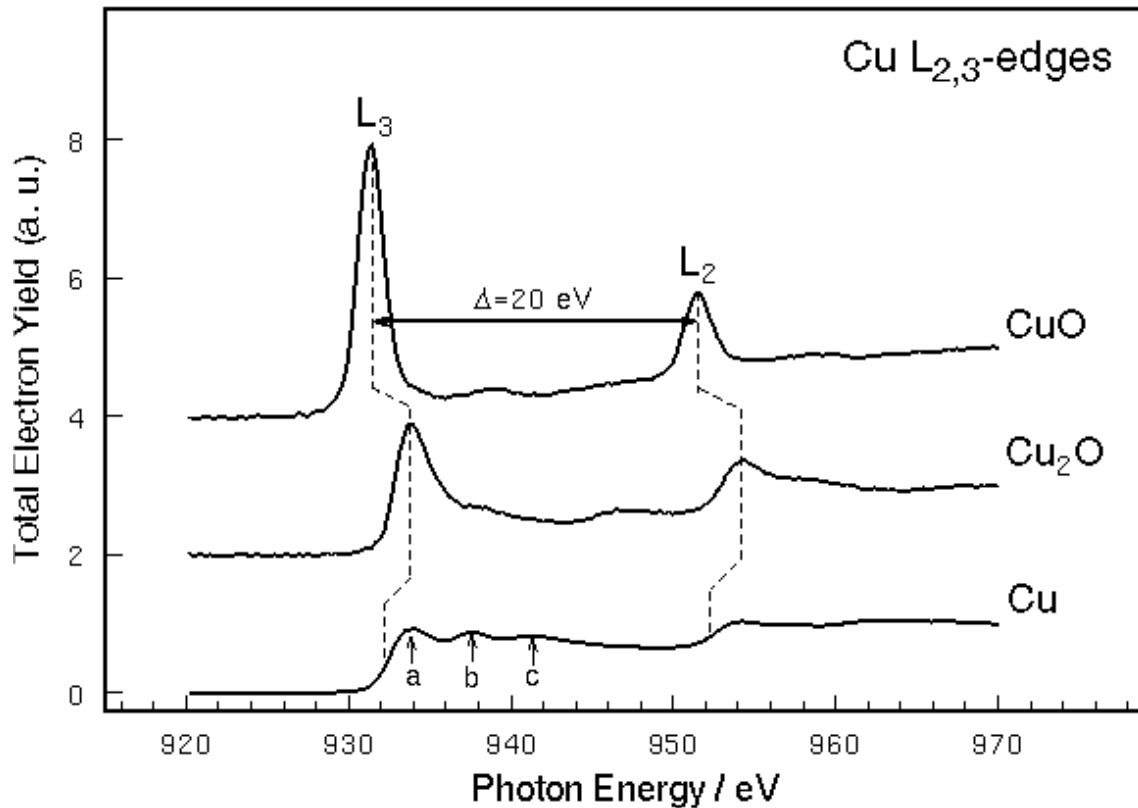


Abbildung 17: *Cu L-Absorptionskanten für oxidisches (Cu^{2+} , Cu^{1+}) und metallisches Kupfer (Cu^0). Charakteristisch ist die durch die Spin-Bahn-Kopplung entstehende Aufspaltung von 20 eV in eine $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ -Komponente (L_3 und L_2 -Absorptionskante) des Übergangs $2p \rightarrow 3d$.*

Die dominierende Wechselwirkung, die die elektronische Struktur von gering korrelierten Festkörpern bestimmt, ist die interatomare Hybridisierung oder mit anderen Worten die chemische Bindung. Bei den 3d Übergangsmetalloxiden ist der wesentliche Punkt bei der chemischen Bindung das kubische Kristallfeld. Das Kristallfeld entsteht aus der Hybridisierung der Metall d-Zustände mit den Sauerstoff 2p-Zuständen. Dieses Kristallfeld beeinflusst das bei Oxiden teilweise gefüllte 3d-Band. Die 10 3d-Elektronen werden in zwei Zustände unterschiedlicher Symmetrie (t_{2g} und e_g) mit unterschiedlicher Energie aufgeteilt. Die Kupferoxide stellen eine Ausnahme dar, weil bei ihnen keine Oktaederstruktur sondern eine lineare (Cu_2O) bzw. eine quadratisch planare Koordination (CuO) vorliegt [95].

Charakteristisch für alle Übergangsmetalloxide ist, daß sich deren Röntgenabsorptionsspektren an der O K-Kante in 2 Energieabschnitte einteilen lassen. Ein niederenergetischen Bereich ist durch relativ scharfe, ausgeprägte Strukturen

gekennzeichnet. Dieser wird durch die Ausbildung eines gemeinsamen Molekülorbitals der O(2p) mit den Metall 3d-Zuständen bestimmt.

Typischerweise 5 eV bis 15 eV nach dem Beginn der Absorptionskante treten Strukturen mit O(2p)-Charakter auf, die einer Hybridisierung mit den 4s und 4p-Zuständen des Metalls zugeschrieben werden. Diese weite Verteilung der O(2p)-Zustände ist ein Zeichen der starken Kovalenz in diesen Materialien. Eine gemeinsame Struktur im 4sp-Band der Oxide mit Oktaederstruktur ist eine Hauptresonanz und eine Schulter im Abstand von ca. 3 eV. Diese wird als Ausdruck der lokalen Symmetrie interpretiert, die durch die Struktur der nächsten das Metallzentralatom umgebenden Sauerstoffatome bestimmt wird. Auch dieses Kennzeichen fehlt folglich bei den Kupferoxiden.

Die $L_{2,3}$ -Absorptionskanten ($Cu2p \rightarrow Cu3d$) der Kupferoxide zeigen eine deutlich ausgeprägte Resonanzlinie („white line“). Dies ist Ausdruck der nicht voll besetzten 3d-Schale. Beim metallischen Kupfer fehlt diese Struktur, da die 3d-Schale formal mit 10 Elektronen voll besetzt ist und damit für Absorptionsmessungen dieser Anregungskanal versperrt ist. Das Spektrum zeigt die typische stufenartige Absorptionskante dieser Materialien mit einer formalen Valenz von 0 mit einer materialabhängigen Feinstruktur. Dennoch deutet die nach wie vor auftretende Intensität in diesem Energiebereich auf das Vorhandensein von freien 3d-Zuständen hin, was durch Rechnungen, die dem 3d-Band eine Besetzungszahl von ca. 9.5 zuschreiben, unterstützt wird. Die höherenergetischen Strukturen werden den Cu4sp-Zuständen zugeordnet [67]. Von Müller et al. wird die Feinstrukturkomponente a als 3d-4s Hybridband beschrieben [96]. Nach dieser Quelle folgen dann Feinstrukturen 5 eV bzw. 8 eV (b + c) oberhalb der Absorptionskante, die aus einer 4p-4d Wechselwirkung resultieren.

CuO	A	B	C	D	E
diese Arbeit [eV]	529.8	534.6	539.0	543.3	546.3
Nach [95]	530.1	534.6	≈539	≈543	
Bindungszustand	O2pCu3d	O2p3dCu3d 4s4p	O2p3dCu3d 4s4p	O2p3dCu3d 4sp	O2p3dCu3d 4sp
Cu₂O	A	B	C	D	
diese Arbeit [eV]	532.8	538.5	544.2	546.9	
nach [67]	532.5	538.6	543.4	547.4	
Bindungszustand	O2pCu3d	O2p3dCu3d 4s4p	O2p3dCu3d 4sp4d	O2p3dCu3d 4sp4d	

Tabelle 5: Vergleich der energetischen Position charakteristischer Resonanzen von CuO und Cu₂O an der O K-Absorptionskante und deren Zuordnung zu elektronischen Zuständen.

In allen Spektren der L-Absorptionskante ist die für das Kupfer typische Spin-Bahn-Aufspaltung von 20 eV zu erkennen. Die Feinstruktur des Cu₂O wird stark durch Endzustandeffekte beeinflusst. Durch Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit

dem erzeugten Loch in der 2p-Schale wird ein excitonischer Zustand erzeugt, der die energetische Lage der “white line” des Cu_2O erklärt [67], [97].

6. Meßergebnisse

Der Vorteil der hier vorgestellten Methode liegt in der Charakterisierung der katalytischen Aktivität des Katalysators und dessen elektronischer Struktur unter exakt gleichen Bedingungen, da diese Meßgrößen simultan bestimmt werden. Daher wurden Umsatz und Selektivität der Reaktion durch Einstellen verschiedener Umgebungsparameter verändert und die Reaktion der Katalysatoroberfläche und die resultierende Produktausbeuten darauf studiert.

Hierzu wurde zum einen die Katalysatortemperatur bei einem konstanten Eduktverhältnis Sauerstoff zu Methanol variiert. Die Temperaturänderung geschah diskontinuierlich, dies heißt, es wurde ein stufenförmiger Temperaturverlauf gewählt, da die Aufnahme der Absorptionsspektren keine gute Zeitauflösung erlaubt und daher nach Einstellen eines Reaktionsgleichgewichts unter stabilen Bedingungen erfolgen muß, um ein wirkliches Bild des elektronischen Zustandes des Katalysators für die dann vorgefundene Aktivität und Selektivität zu verschiedenen Produkten zu erhalten.

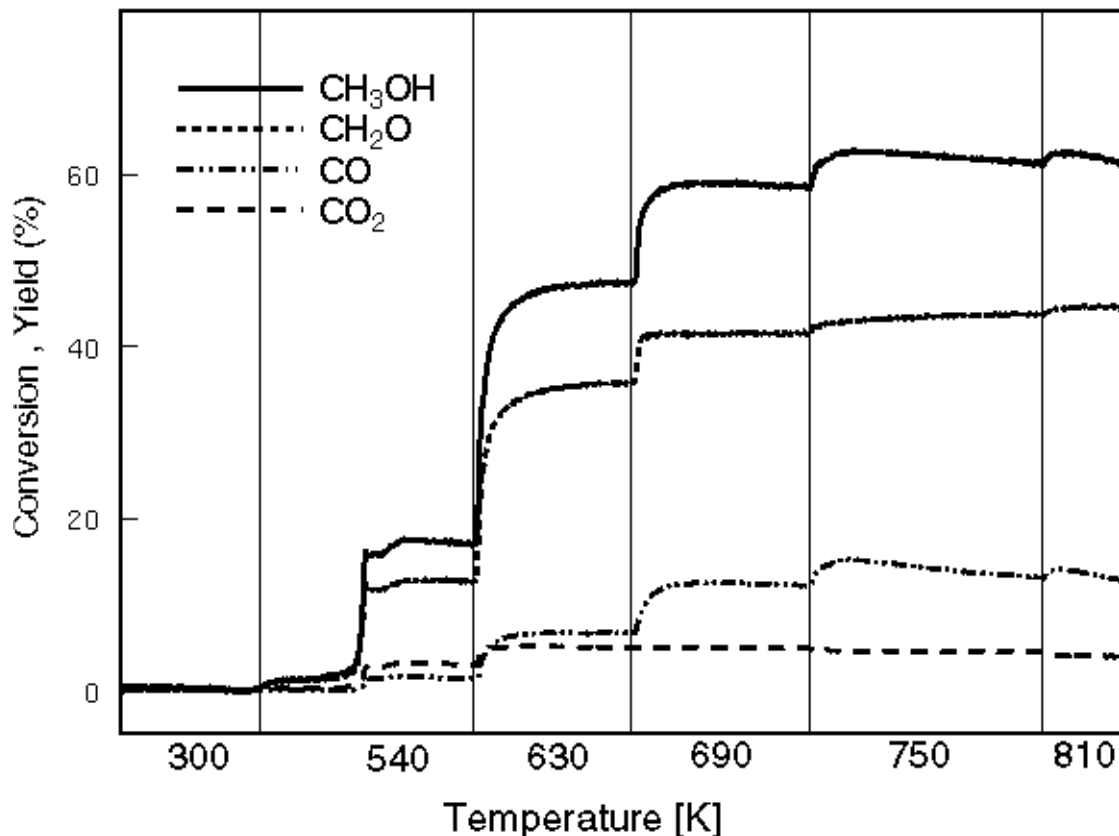


Abbildung 18: Hier ist ein repräsentativer Experimentablauf demonstriert. Kupferfolie wurde unter Durchflußbedingungen einem Eduktverhältnis Sauerstoff/Methanol von 1/2 ausgesetzt und die Temperatur schrittweise variiert. Die Abzisse entspricht dem zeitlichen Ablauf. Die verschiedenen Bereiche konstanter Temperatur sind in der Abbildung durch senkrechte Linien voneinander abgetrennt. Der Umsatz und die Produktausbeuten wurden mit dem Massenspektrometer aufgezeichnet.

In Abbildung 18 ist ein Beispiel für solch eine Versuchsdurchführung für ein Eduktverhältnis von 1 zu 2 (Sauerstoff zu Methanol) gezeigt. Es wird deutlich, daß nach einer Temperaturerhöhung relativ schnell ein konstanter Umsatz erreicht wird. Dies ist nur bei der Erhöhung auf 540 K nicht der Fall, bei der es eine längere Induktionsphase gibt, in der der Umsatz von nahezu null auf ca. 18 % steigt. Dies ist Resultat einer Phasenumwandlung des Katalysators von einer inaktiven, oxidischen Phase in eine aktive Suboxidphase, wie später noch anhand von Röntgenabsorptionsspektren gezeigt wird (Vergleiche Abschnitt 5.2).

Zum anderen besteht die Möglichkeit durch die Variation des Mischungsverhältnisses zwischen dem reduzierend wirkenden Gasanteil Methanol und dem oxidierenden Sauerstoff bei konstanter Temperatur die Reaktion zu beeinflussen. Dadurch verändert sich sowohl der Gesamtumsatz der Reaktion als auch das Verzweigungsverhältnis zwischen verschiedenen Reaktionspfaden.

Um die katalytische Reaktion zu beeinflussen, kann außerdem die Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor verlängert oder verkürzt werden. Von diesem Verfahren wurde im Rahmen der hier vorgestellten Messungen kaum Gebrauch gemacht, da aufgrund eines nur begrenzt zu variierenden Saugvermögens der Prozeßpumpe und eines eingeschränkten Druckbereiches, in dem erfolgreich in situ Röntgenabsorptionsspektren aufgenommen und ausgewertet werden können, nur ein stark eingegrenzter Parameterraum zur Verfügung steht.

Kupferfolie (Goodfellow, 99.99 % Reinheit, 20 mm x 16 mm x 0.5 mm) wurde vor Versuchsbeginn mit einer Diamantfeile mechanisch gereinigt und dann im Reaktor mehreren Oxidations-Reduktionszyklen mit Sauerstoff (Linde, 99.998%) und Methanol (Merck, p. a. 99.8%) unterzogen. Anschließend wurden in einer Sauerstoff - Methanolatmosphäre Tankreaktor- („Batch“) und Durchfluß-Experimente durchgeführt und während der Reaktion Röntgenabsorptionsspektren an der C K- und O K-Kante sowie den Cu L-Kanten durchgeführt. Dabei wurde teilweise zur Steigerung der spektralen Auflösung an den Kupfer L-Kanten Strahlung aus der 2. Beugungsordnung des Gitters benutzt. Dies führt zu einem Auftreten der Cu L-Absorptionskanten bei der halben Anregungsenergie.

Als Strahlungsquelle diente der Elektronenspeicherung BESSY I (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung). Zur Monochromatisierung wurden verschiedene Monochromatoren verwendet, die sich in ihrem Auflösungsvermögen und dem Photonenfluß unterscheiden. Im einzelnen waren dies zwei SX700-Typ Plangittermonochromatoren PM1 [62] und PM5 [63], sowie der Toroidgittermonochromator HE-TGM1 [64]. Die spektrale Auflösung betrug dann zwischen 1.6 eV bis 2.6 eV an der O K-Absorptionskante. Falls nicht anders angegeben, beträgt die spektrale Auflösung in den präsentierten Absorptionsspektren 1.6 eV an der O K-Kante.

Die Gaszusammensetzung wurde sowohl durch quantitative Analyse der Röntgenabsorptionsspektren der Gasphase als auch durch ein konventionelles Quadrupolmassenspektrometer bestimmt.

6.1 In situ XAS von Kupferfolie in Methanol

Der Reaktor wurde mit 0.2 mbar Methanol befüllt und nach Erreichen der gewünschten Temperatur die Absorptionsspektren aufgezeichnet. Sie spiegeln daher den Zustand des Katalysators nach etwa 10 min wieder. Abbildung 19 zeigt die O K-Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Temperatur.

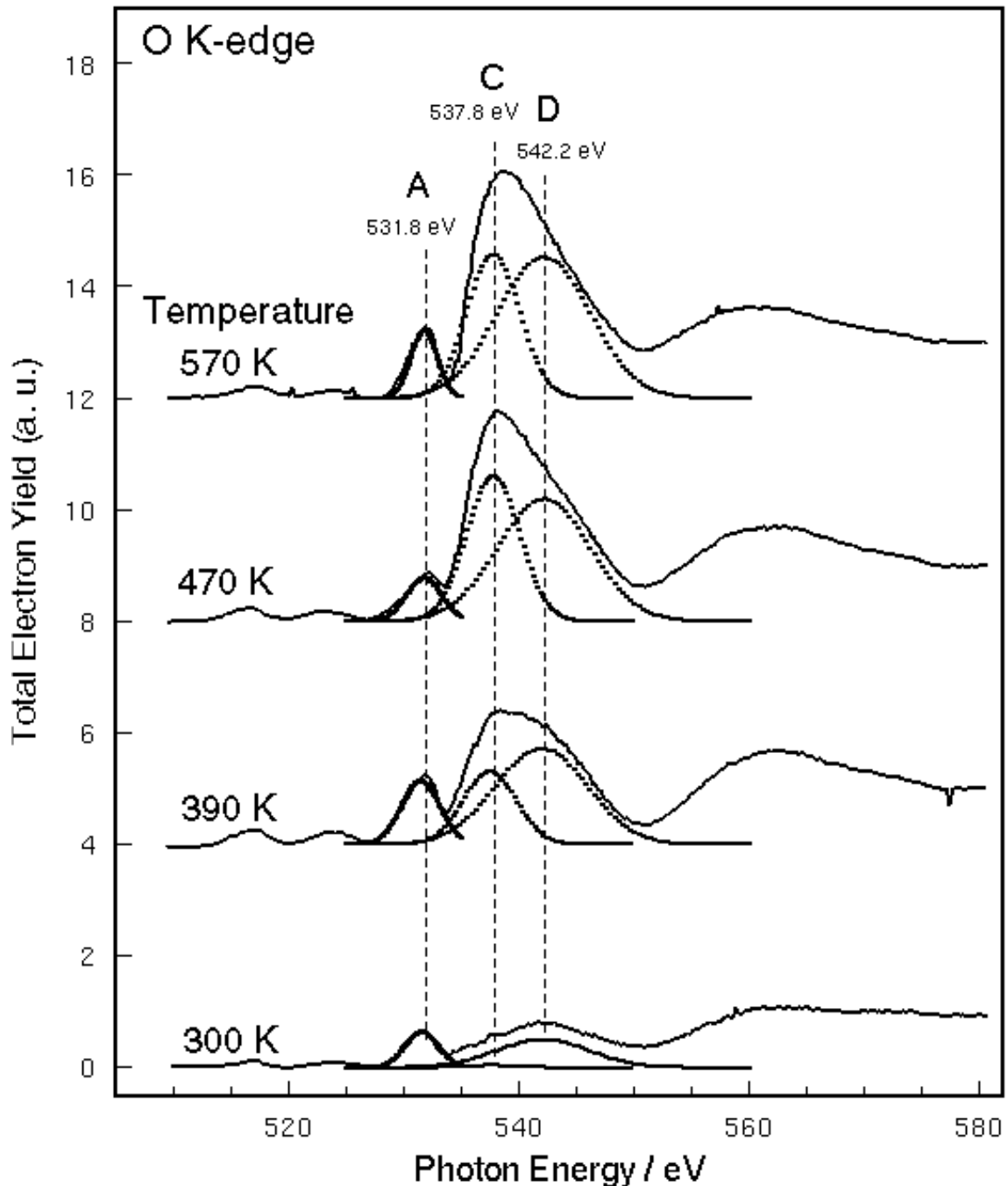


Abbildung 19: Abhängigkeit der O K-Röntgenabsorptionsspektren von Cu(poly) in 0.2 mbar Methanol von der Temperatur. Es finden sich eine schmale Resonanz A bei 531.8 eV und ein breiter Peak bei ca. 540 eV. Diese Resonanz kann durch 2 Gaussprofile C und D beschrieben werden. Die spektrale Auflösung beträgt ca. 2.6 eV.

Im Ausgangszustand bei Raumtemperatur ist im wesentlichen ein breiter, strukturloser stufenartiger Anstieg des Absorptionskoeffizienten zu erkennen. Die Struktur A kann aufgrund der Lage und spektralen Form einer Kupferoxid ähnlichen Spezies zugeordnet werden. Eine genauere Einordnung geschieht nach Diskussion von weiteren Spektren in einem späteren Abschnitt. Diese Resonanz liegt etwa 1 eV unter der „white line“ des Cu₂O. Bei Erwärmung und damit einsetzender Reaktivität der Oberfläche für die Oxidation des Methanol, tritt eine breite Resonanzstruktur im Energiebereich zwischen 535 eV-545 eV (C+D) verstärkt in Erscheinung und dominiert das Spektrum.

Gleichzeitig verändert sich ebenfalls die spektrale Form der eben beschriebenen Struktur mit der Temperatur. Es zeigt sich, daß 2 Gaussprofile, C bei 537.8 eV und D bei 542.2 eV, deren integrale Intensität sich ändert, das Spektrum in diesem Bereich gut beschreiben. Beide Resonanzen C und D nehmen in der Intensität zu. Dabei dominiert zunächst in der Resonanzhöhe die Struktur D, die bereits bei Raumtemperatur vorliegt, allerdings in wesentlich geringerer Intensität. Die Dominanz der Resonanz D wird durch die fortschreitende Erwärmung geringer. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung von 470 K auf 570 K bleibt die integrale Intensität der Spezies C erhalten, während die Spezies D weiter wächst, so daß sich das Intensitätsverhältnis der beiden Strukturen wieder zu Gunsten von D verändert.

Das verschiedene Temperaturverhalten der Absorptionsresonanzen A, C und D deutet darauf hin, daß es sich hierbei um 3 voneinander unterschiedliche Spezies handelt.

Die Intensität der Resonanz A, die einem oxidischen Ursprung zugeordnet wird, ändert sich nicht systematisch ist aber in jedem Spektrum, auch bei der höchsten untersuchten Temperatur von 570 K, vorhanden.

Die NEXAFS an der O K-Kante unterscheidet sich fundamental von den bisher bekannten Kupferoxiden. Diese zeigen aber auch nur eine Reaktivität hinsichtlich der Totaloxidation von Methanol zu Kohlendioxid und Wasser [39].

Die mit Sauerstoff vorbehandelte Kupferfolie (30 min Heizen in 0.2 mbar O₂ bei 580 K, anschließende Reduktion in 0.2 mbar Methanol für 5 min bei 500 K) setzt Methanol im Batch-Modus, daß heißt unter statischen Bedingungen im Tankreaktor, zu CO als Endprodukt um. Dabei wird das aus der Oxidation des Methanol als Zwischenprodukt entstehende Formaldehyd auf der heißen Katalysatoroberfläche thermisch zu Kohlenmonoxid zersetzt, da es nicht, wie im Durchflußmodus durch permanentes Abpumpen schnell entfernt wird aus dem Reaktionsvolumen [41]:



Diese thermische Zersetzung tritt verstärkt bei Batch-Experimenten auf, da es im Laufe der Zeit dabei zu einer Vielzahl von Kontakten der Gasmoleküle mit der Katalysatoroberfläche kommt. Daher wird letztendlich nur CO und kein CH₂O mehr nachgewiesen. Absorptionsspektren an der Kohlenstoff K-Absorptionskante sind zu verschiedenen Zeitpunkten in Abbildung 20 dargestellt. Das Kupferblech wurde vor diesem Versuch durch Oxidieren mit Sauerstoff belegt. Man erkennt deutlich durch die zeitliche Variation der dem Formaldehyd und dem CO zuzuordnenden Resonanzen, daß CO aus der Zersetzung von CH₂O resultiert und daher bei der Betrachtung der

Partialoxidationsprodukte mit zu berücksichtigen ist. Desweiteren entsteht CO_2 als Produkt der Reduktion des zu Beginn vorliegenden Oxids.

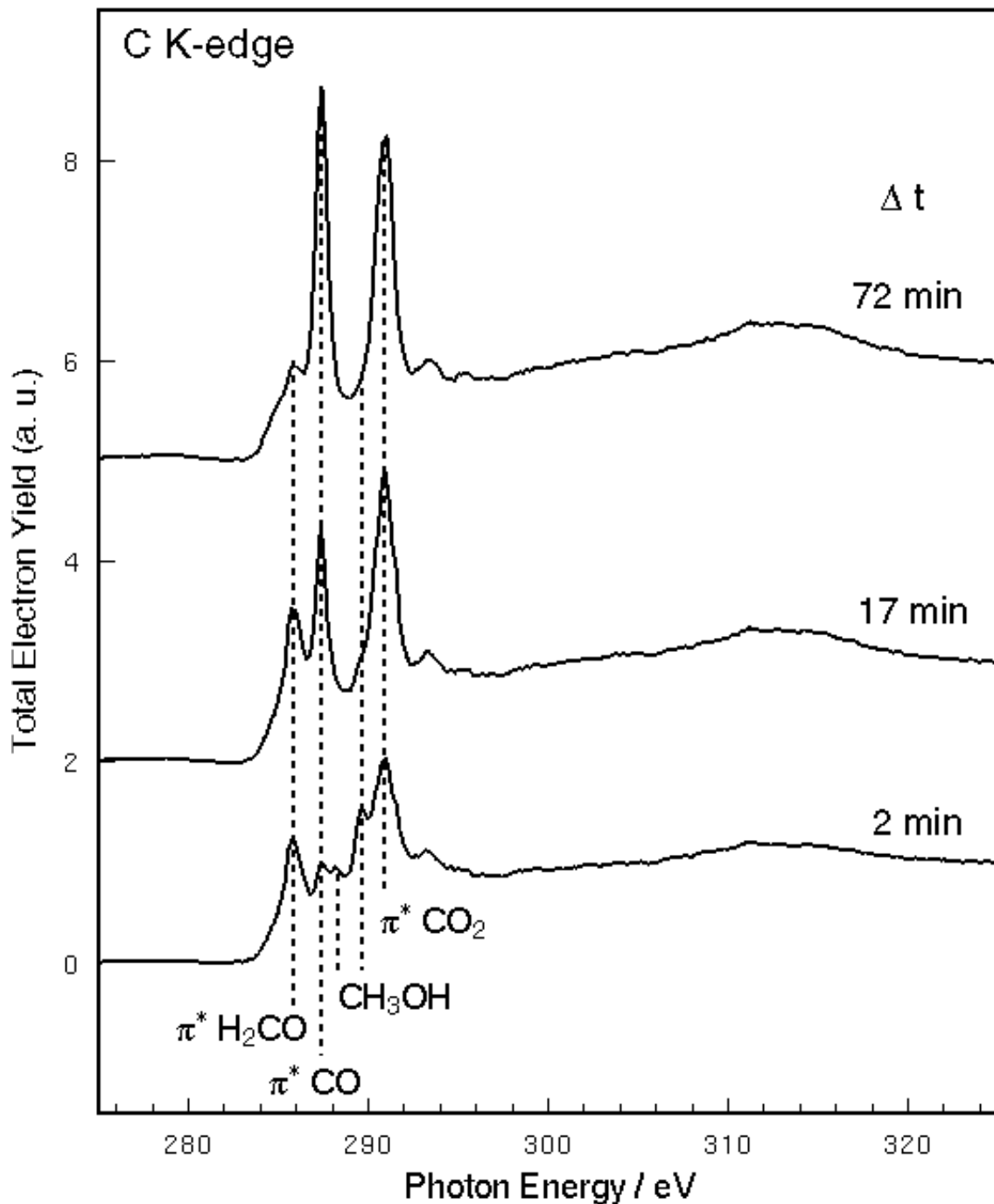


Abbildung 20: Voroxidiertes Kupfer wurde bei einem Methanolpartialdruck von 0.22 mbar auf 720 K geheizt. Gezeigt sind C K-Röntgenabsorptionsspektren der Gasphase zu verschiedenen Zeitpunkten Δt . Es lassen sich wie in Abschnitt 2 beschrieben die verschiedenen Gasphasenspezies identifizieren. Neben CO_2 entsteht aus dem angebotenen Edukt CH_3OH das Partialoxidationsprodukt CH_2O und mit zunehmender Reaktionsdauer CO , bis letztendlich nach 72 min Reaktionsdauer fast ausschließlich CO und CO_2 in der Gasphase nachzuweisen sind.

Der Katalysator zeigt eine mit steigender Temperatur wachsende Aktivität bezüglich der Oxidation von Methanol. Dies wird in Abbildung 21 deutlich. Dabei wird bei diesem Versuch neben den Partialoxidationsprodukt Formaldehyd und dem daraus durch Zersetzung entstehendem CO auch CO_2 nachgewiesen. Die Umsatzfrequenz nach 10 min liegt dabei bei ca. 0.8 bzw. 1.3 Methanolkolekülen pro Sekunde pro Kupferoberflächenatom bei 470 K bzw. 570 K, wenn man für die Oberfläche eine Zahl von 10^{15} Atomen pro cm^2 ansetzt. Da nicht jedes Oberflächenatom ein aktives Zentrum darstellen wird, liegt die Umsatzfrequenz der aktiven Zentren deutlich darüber.

Die Kupferfolie zeigt ausschließlich eine Aktivität für diese Reaktion, wenn sie vorher durch einen Oxidations-Reduktionszyklus mit Sauerstoff beladen wurde. Dieses Reservoir von im Bulk gelöstem Sauerstoff scheint so umfangreich zu sein, daß der zur Schaffung von aktiven Zentren notwendige Sauerstoff an der Oberfläche (Resonanz C + D) auch über längere Standzeiten ($t > 120$ min) des Katalysators nachgeliefert werden kann. Die Wichtigkeit der Diffusion von Volumensauerstoff an die Oberfläche für die Oxidation von Methanol wurde bereits sowohl beim Kupfer [23] als auch beim Silber [42] indirekt nachgewiesen. Eine vollständige Reduktion des Kupfers und damit die Zerstörung der neu entdeckten Suboxidphase wird nicht beobachtet.

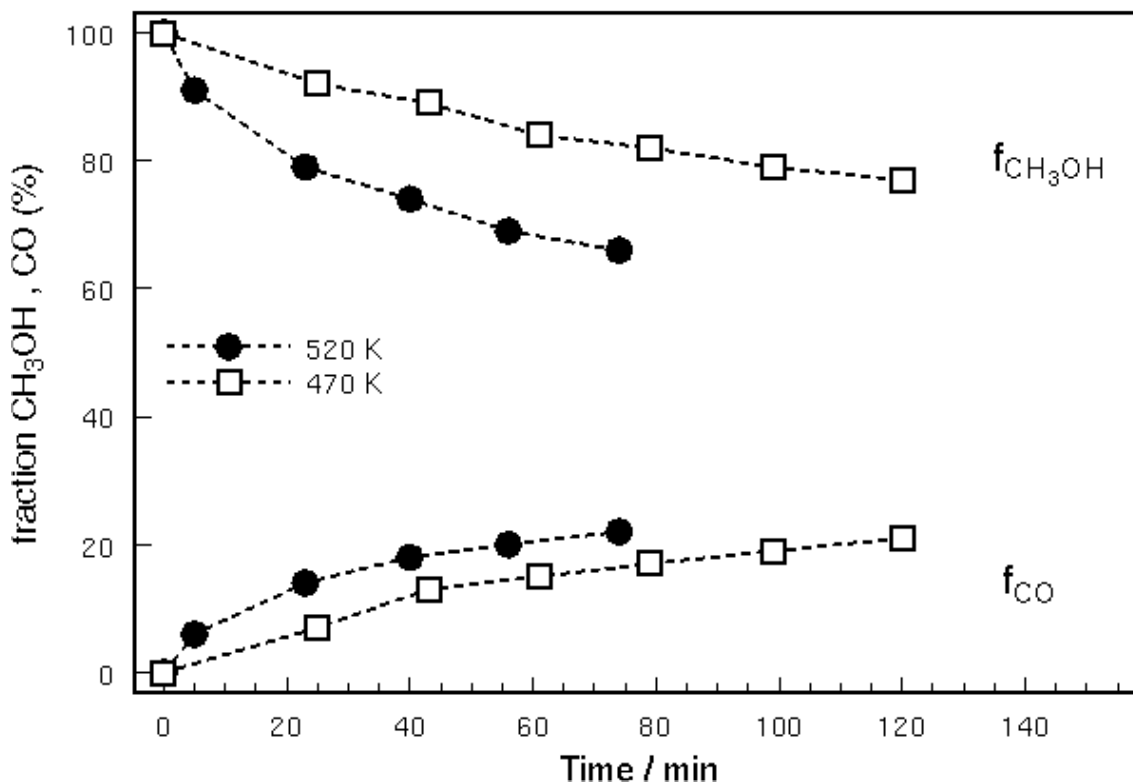


Abbildung 21: Voroxidierte Kupferfolie wurde im Batch-Modus einer Methanolatmosphäre ausgesetzt. Für verschiedene Temperaturen wurde der Anteil von CO und Methanol aus Gasphasen-XAS nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Man erkennt eine etwas höhere katalytischen Aktivität bei 520 K im Vergleich 470 K.

Die Kupfer L-Kantenspektren weisen sowohl in der inaktiven, bei Raumtemperatur existierenden Phase, als auch bei höheren Temperaturen, wenn der Katalysator aktiv für die Methanolumsetzung ist, einen für die metallische Phase typischen kantenartigen

Anstieg des Absorptionskoeffizienten auf. Dieser ist in Abbildung 22 gezeigt. Auch diese Form der Absorptionskante unterscheidet sich eindeutig von der der Kupferoxide Cu_2O und CuO und weist auf eine neue Form eines Kupfersuboxides hin. Ein im Vergleich mit dem Referenzmetall geringere Ausprägung der Feinstrukturen (vergleiche Abbildung 17) kann in der schlechteren Auflösung begründet sein ($\Delta E = 2.4 \text{ eV}$ bzw. $\Delta E = 2.0 \text{ eV}$).

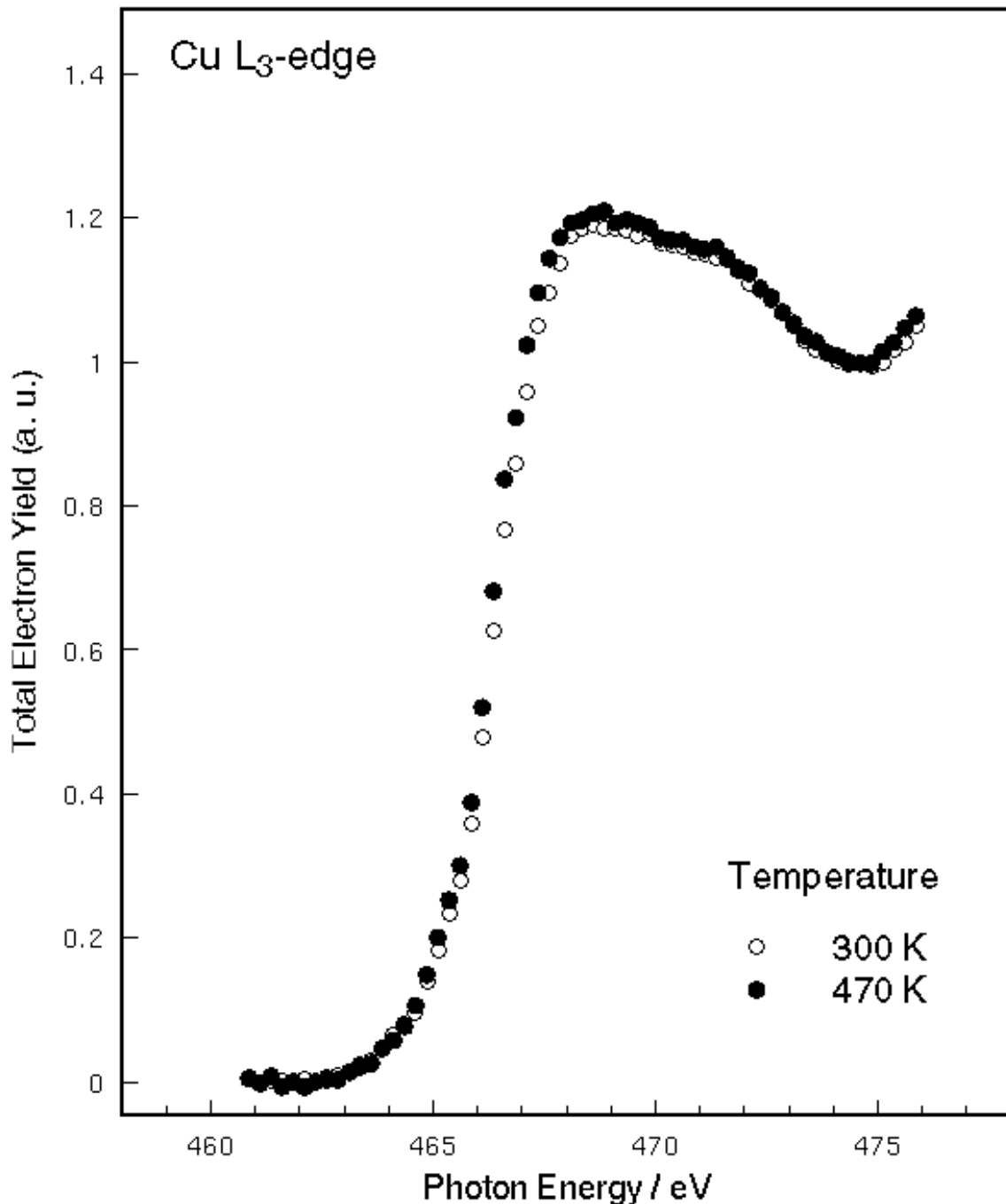


Abbildung 22: Die Kupfer L_3 -Absorptionskante bei Raumtemperatur und 470 K zeigt keine signifikanten Unterschiede in der spektralen Form oder energetischen Position. Die Spektren wurden mit Röntgenstrahlung der zweiten Beugungsordnung des Gittermonochromators aufgenommen. Daher tritt die typische L -Absorptionskante bei der halben Anregungsenergie auf.

6.2 Katalytische Methanoxidation unter Zugabe von Sauerstoff im Eduktstrom

In Gegensatz zu den im vorigen Kapitel vorgestellten Untersuchungen unter statischen, d. h. Batch-Mode Bedingungen, wurden die nun betrachteten *in situ* Röntgenabsorptionsmessungen unter Durchflußbedingungen, dies bedeutet unter permanentem Abfluß der Produkte und Nachlieferung der Eduktgase durchgeführt. Dies sind Bedingungen, die mehr den im realen Prozeß vorgefundenen entsprechen. Diese dynamischen Bedingungen erlauben es, die Reaktionsparameter leichter zu verändern und dabei das Verhalten der Katalysatoroberfläche zu studieren, ohne dabei das gesamte Reaktorvolumen abzupumpen, neu zu befüllen und die Reaktion wieder zu starten. Dadurch wird wesentlich die Vergleichbarkeit der Resultate erhöht. Typische Gasgesamtflüsse bei dieser Art von Versuchen sind 30 ml/min bis 40 ml/min.

Die im Abschnitt 6.1 beschriebene Zersetzung von thermisch instabilem Formaldehyd zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf der heißen Katalysatoroberfläche wird durch das permanente Abpumpen reduziert und tritt damit erst bei höheren Katalysatortemperaturen verstärkt auf. Daher wird nun ein höherer CH_2O -Anteil in den Produktgasen, die vorher vom CO dominiert wurden, beobachtet. Dies ist z. B. in den Absorptionsspektren der Gasphase an der C K-Kante ersichtlich (vergleiche Abbildung 10).

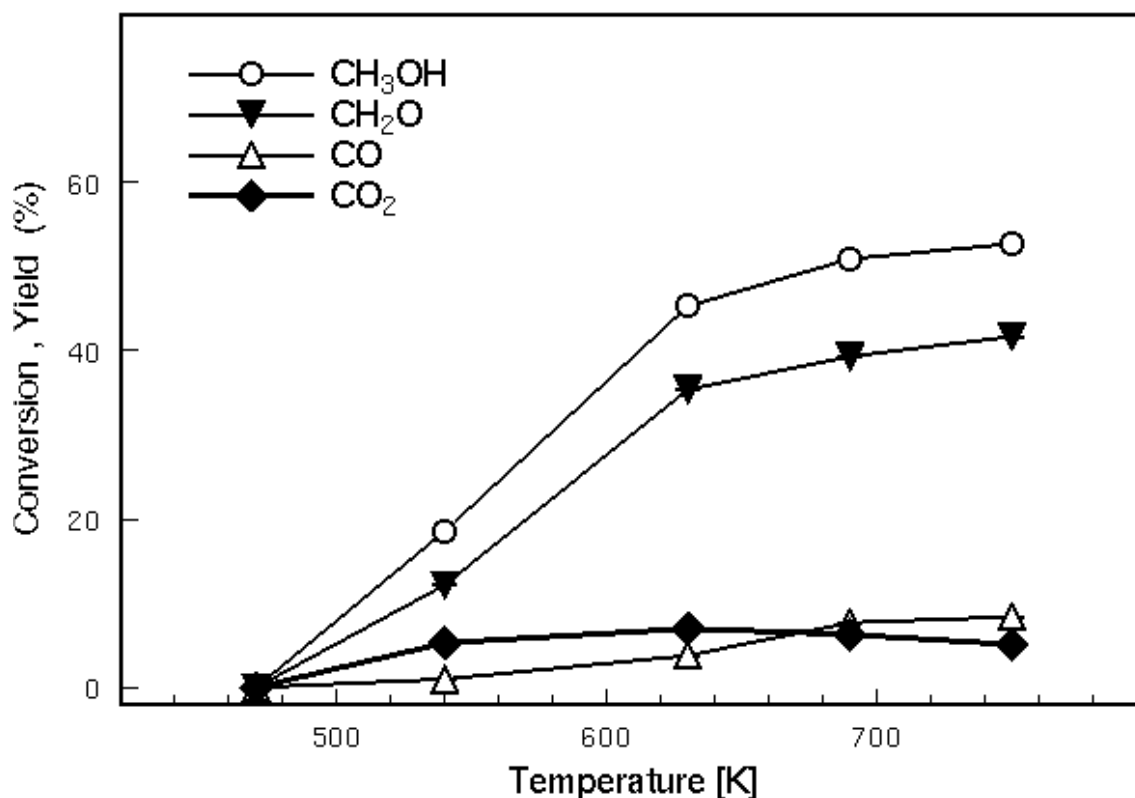


Abbildung 23a: Die katalytische Umsetzung von Methanol (○) über Kupfer (poly) zu den Produkten Formaldehyd (▼), CO (△) und CO_2 (◆) ermittelt aus einer quantitativen Analyse der Gasphasen-NEXAFS an der C K-Absorptionskante. Aufgetragen ist jeweils der Anteil an den kohlenstoffhaltigen Gasphasenkomponenten in %.

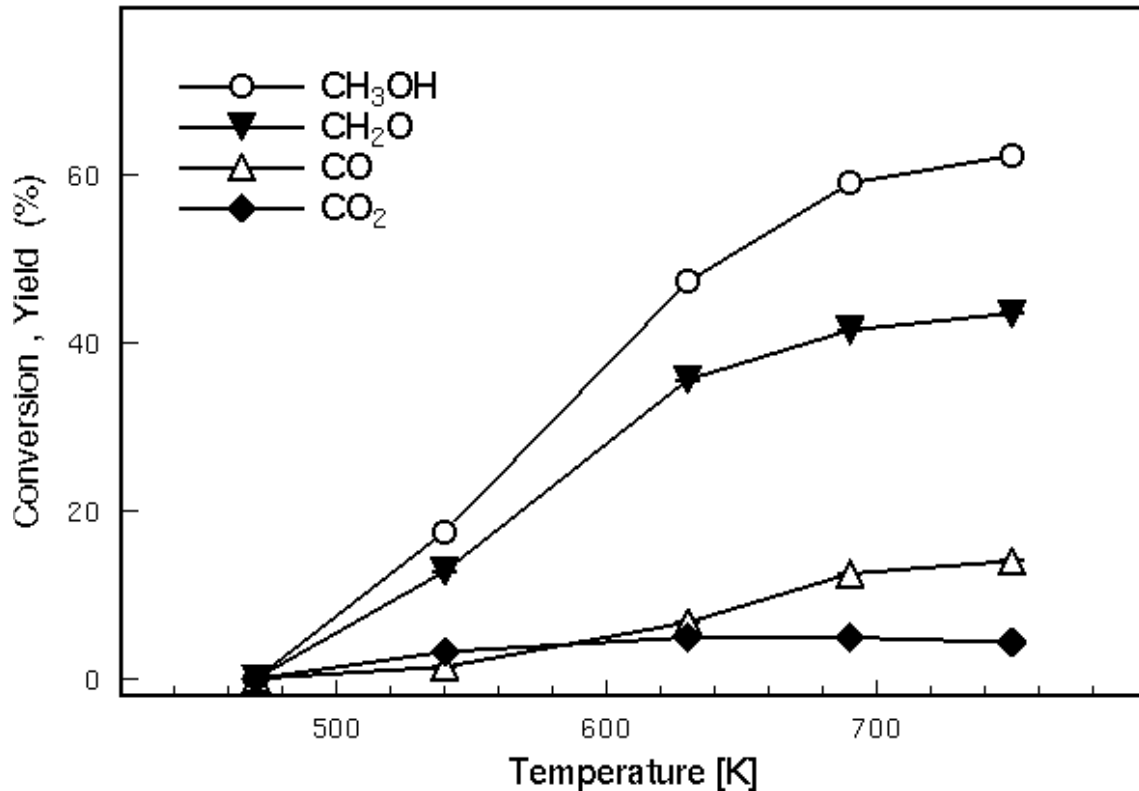


Abbildung 23b: Die der Abbildung 23a entsprechende Auftragung des Umsatzes und der Ausbeuten hier aus den vom Massenspektrometer erhaltenen Daten ermittelt. Das Sauerstoff zu Methanol-Verhältnis betrug in beiden Abbildungen 1:2.

Ein typisches Produktgasspektrum der Methanoloxidation unter Zugabe von Sauerstoff (Fluß CH₃OH: 20 ml/min, Fluß O₂: 10 ml/min) in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 23 gezeigt. Aufgetragen ist jeweils der Umsatz von Methanol und die Ausbeute an CO₂, CH₂O und CO. Zum einen wurden diese über XAS an der C K-Kante (Abbildung 23a) und zum anderen über die Auswertung der Massenspektrometerdaten (Abbildung 23b) ermittelt. Insgesamt zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung der beiden Datensätze. In beiden Fällen wird bei einer maximalen Katalysatortemperatur von 730 K etwa 55% des eingesetzten Methanols umgesetzt. Ein merklicher Reaktionsumsatz setzt in einem Temperaturbereich zwischen 490 K und 540 K ein. Die CO₂-Produktion durchläuft in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum bei 540 K - 630 K und sinkt mit steigender Temperatur wieder leicht, ohne ganz zu verschwinden. Dies deutet darauf hin, daß es einen Reaktionspfad zu CO₂ gibt, der über das einfache Entfernen einer im Ausgangszustand vorliegenden Oxidschicht hinausgeht.

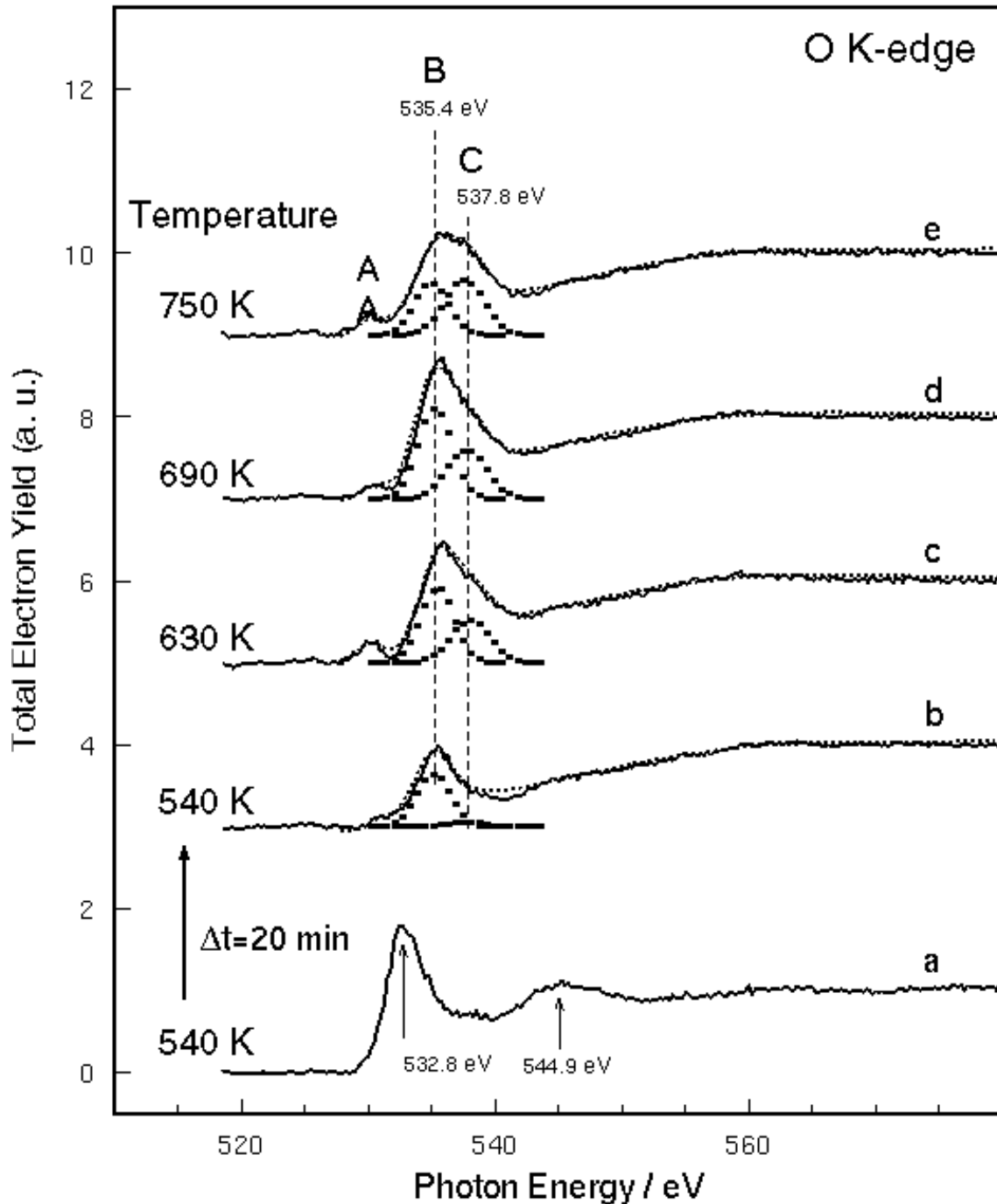


Abbildung 24: Die Sauerstoff K-NEXAFS des Kupferkatalysators (a – e) ist für verschiedene Temperaturen (540 K – 750 K) gezeigt. Deutlich sichtbar ist der Phasenübergang innerhalb von 20 min bei 540 K von einer Phase, die sich als Cu_2O identifizieren läßt (a), hin zu einer Suboxidphase (b – e), deren elektronische Struktur sich fundamental von der klassischen Kupferoxide unterscheidet. Die neue Phase ist in Röntgenabsorption durch eine breite Hauptresonanz, die sich durch zwei Gaussprofile anpassen läßt (B + C) und einen schwach ausgeprägten Vorpeak (A) gekennzeichnet. Die Spektren wurden jeweils unter Gleichgewichtsbedingungen bei einem $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ - Verhältnis von 1:2 bei einem Totaldruck von 0.45 mbar im Durchfluß-Modus gemessen (spektrale Auflösung ca. 2.0 eV).

Der Partialoxidationspfad zu CH_2O dagegen nimmt mit steigender Temperatur immer mehr an Bedeutung zu. Dies bedeutet folglich, daß nicht nur der Umsatz der Reaktion mit steigender Temperatur wächst, sondern daß auch die Selektivität zu dem gewünschten Produkt Formaldehyd dramatisch steigt. Maximal wird eine Ausbeute von ca. 40% erreicht. Der insgesamt mit dem Quadrupolmassenspektrometer vermehrt beobachtete Umsatz und die erhöhte CO-Produktion kann einer nachträglichen Zersetzung des Methanol bei hohen Temperaturen am Probenhalter zugeschrieben werden. Dieser erst später im Gasfluß eintretende Umsatz ist nicht mit XAS zu beobachten, da die Gase dann bereits das XAS-Untersuchungsvolumen verlassen haben.

Die Analyse der Gasphase zeigt also, daß unter diesen Bedingungen wirklich ein aktiver und selektiv arbeitender Katalysator vorliegt.

Die simultan bestimmten Röntgenabsorptionsspektren dieses Katalysators an der O K- und den Cu $L_{2,3}$ -Kanten sind in den Abbildungen 24 und 25 gezeigt.

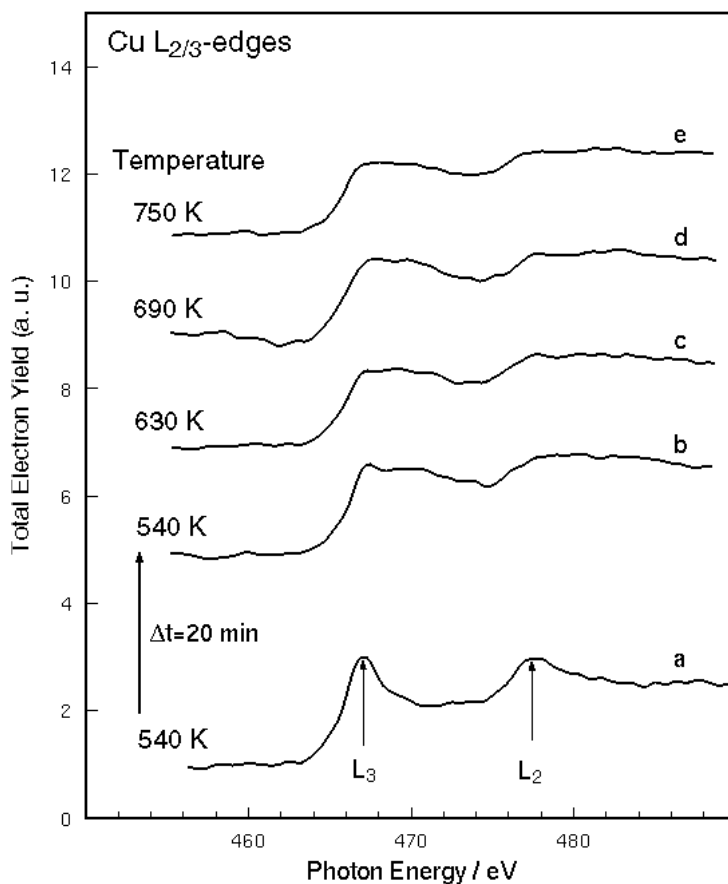


Abbildung 25: Die den in Abbildung 24 zugeordneten Cu $L_{2,3}$ -Absorptionskanten. Zur Verbesserung der Auflösung in 2. Ordnung des Monochromatorgitters gemessen. Daher befindet sich die Absorptionskante bei der halben Anregungsenergie. Auch an der Kupferabsorptionskante spiegelt sich der Phasenübergang bei $T=540$ K wieder. Zunächst wird das Spektrum durch die für Cu_2O charakteristische „white line“ dominiert (a). In den Spektren (b – e) herrscht dagegen eine für die Cu^0 -Valenz typische spektrale Form vor.

Zu Beginn des Experiments liegt die Oberfläche des Katalysators als Cu(I) -Oxid vor. Dies kann man sowohl an der charakteristischen „white line“-Struktur der Cu L-Kanten als auch der O K-Absorptionskante erkennen (vergleiche auch Abbildung 16 und 17). Diese Charakteristiken der Kupfer- und Sauerstoffabsorptionskanten ändern sich drastisch innerhalb von 20 min bei einer Temperatur von 540 K, bei der ebenfalls die Reaktion einsetzt (Abbildung 20a und b). Dieser stattfindende Phasenübergang ist die in den Massenspektren zu beobachtende Induktionsphase (Abbildung 18).

An den Cu $L_{2,3}$ -Kanten bildet sich ein für metallisches Kupfer typischer, stufenartiger Verlauf des Absorptionsspektrums heraus. Dieser bleibt über den ganzen weiteren

Temperaturverlauf erhalten und weitestgehend unverändert. Die für das Sauerstoffabsorptionsspektrum von Cu_2O typische dominierende Resonanz bei 532.8 eV („white line“) verschwindet ebenfalls. Ab 540 K wird das Spektrum durch eine breite Resonanz bei ca. 536 eV bestimmt.

Dies bedeutet also, daß innerhalb von 20 min bei 540 K eine Zersetzung des oxidischen, wenig aktiven Zustandes, in eine katalytisch aktive Suboxidphase erfolgt. Diese ist charakterisiert durch eine für die formale Valenz 0 typische Cu L-Absorptionskante, aber dennoch deutlich ausgeprägten Absorptionsstrukturen an der Sauerstoffkante. Es hat sich im Laufe der weiteren Untersuchungen gezeigt, daß die typische Phasenübergangstemperatur, in diesem Beispiel 540 K, stark von dem Sauerstoff/Methanol Mischungsverhältnis, d. h. vom Redoxpotential der Gasatmosphäre, abhängig ist. Je stärker oxidierend die angebotene Gasatmosphäre ist, desto höher liegt die Temperatur, bei der dieser Phasenübergang auftritt. Dieser Übergang bestimmt dann wiederum den Beginn der katalytischen Methanoloxidation über Kupfer. Dies bedeutet, daß die neu entdeckte, schwach gebundene Sauerstoffspezies verknüpft ist mit der Reaktion. Dieser Phasenübergang ist reversibel, da bei einem Absenken der Temperatur wiederum das thermodynamisch stabile Kupfer(I)oxid auftritt. Bei ex situ Untersuchungen, d. h. nach schnellem Abbruch der Reaktion und anschließender Untersuchung wurde dagegen bisher nur eine Phase mit gering veränderter Stöchiometrie gegenüber dem Kupfer(I)oxid (Cu_xO mit $2.2 \leq x \leq 2.7$) oder ein Gemisch aus den beiden Kupferoxiden Cu_2O und CuO nachgewiesen [40], [43]. Dieses dort auftretende Suboxid besitzt eine elektronische Struktur, die der des Cu_2O sehr ähnlich ist.

Aufgrund der im Abschnitt 3 beschriebenen Einflußfaktoren der Gasphase auf den mit Elektronenausbeute bei in situ Messungen nachgewiesenen Kantenhub kann eine Quantifizierung des Kupfer zu Sauerstoff Verhältnisses nur ungenau erfolgen. Durch Vergleich mit dem unter gleichen Bedingungen erhaltenen $\text{Cu}_{\approx 2}\text{O}$ wird ein stöchiometrisches Verhältnis von ca. $\text{Cu}_{\approx 10}\text{O}$ in dem detektierten Volumen für die suboxidische Phase erhalten. Aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der Methode kann allerdings eine sinnvolle Volumenstöchiometrie nicht angegeben werden. Desweiteren können keine direkte Informationen über die Tiefenverteilung des Sauerstoff (z. B. eine Konzentration auf der Oberfläche oder in der obersten Atomlage) erhalten werden.

In der Abbildung 24 kann man erkennen, daß sich die spektrale Form der Hauptresonanz bei ca. 536 eV mit der Temperatur ändert. Es ist möglich, diese Resonanz durch zwei gleiche Profile anzupassen. Diese sind in der Abbildung mit B ($E_0=535.4$ eV, FWHM=3.6 eV) und C ($E_0=537.8$ eV, FWHM=5.0 eV) bezeichnet. Zum Beginn der katalytischen Aktivität nach Zersetzung des Oxides liegt der Sauerstoff fast ausschließlich in der Form B in dem Kupfer vor. Dessen Intensität nimmt mit steigender Temperatur leicht zu. Dagegen gewinnt die stärker gebundene Form des Sauerstoffs C deutlich an Intensität und dominiert schließlich das Spektrum bei einer Temperatur von 750 K. Im Absorptionsspektrum wird dies durch eine deutliche Verbreiterung der Resonanzlinie sichtbar.

Verändert man das Mischungsverhältnis weiter zu Gunsten des Methanols, so findet selbst bei einer Temperatur von 470 K keine vollständige Oxidation zum Cu_2O statt. Bei einem Mischungsverhältnis von Sauerstoff/Methanol von 0.2 wurde die Temperatur in kleinen Schritten (25 K) variiert, um Korrelationen zwischen dem Gasphasenumsatz

und der vorhandenen Oberflächenphase herstellen zu können. Die Röntgenabsorptionsspektren an der O K-Kante (Abbildung 27) und der Cu L₃-Kante (Abbildung 28) sind im folgenden für einige ausgewählte Temperaturen gezeigt. In Abbildung 26 ist die katalytische Aktivität des Materials unter diesen Bedingungen aufgetragen.

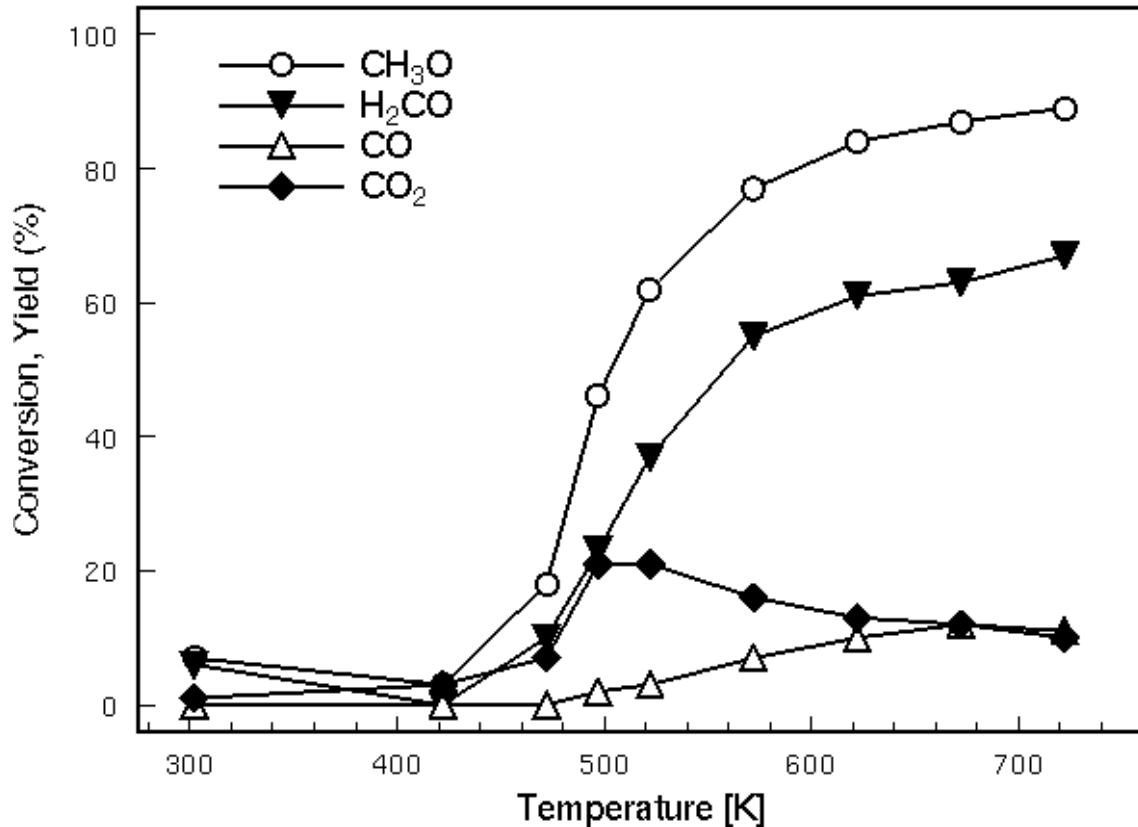


Abbildung 26: Der Umsatz von Methanol (○) über Kupferfolie zu den Produkten Formaldehyd (▼), CO (◻) und CO₂ (◆) ermittelt aus einer quantitativen Analyse der Massenspektren. Aufgetragen ist jeweils der Anteil an den kohlenstoffhaltigen Gasphasenkomponenten in %. Das Sauerstoff/Methanol-Mischungsverhältnis beträgt 1:5.

Zu beachten ist der kontinuierliche Anstieg der Produktion von Formaldehyd bis ca. 630 K. Ab dieser Temperatur nimmt der Formaldehydanteil nur noch gering zu. Demgegenüber zeigt die Abhängigkeit der CO₂-Produktion nach schnellem Anstieg ein Maximum bei ca. 520 K. Danach sinkt der CO₂-Anteil in der Gasphase wieder leicht ab. Qualitativ entspricht dieses dem Verlauf beim Mischungsverhältnis 1:2 (Abbildungen 20). Die Verläufe sind nur zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

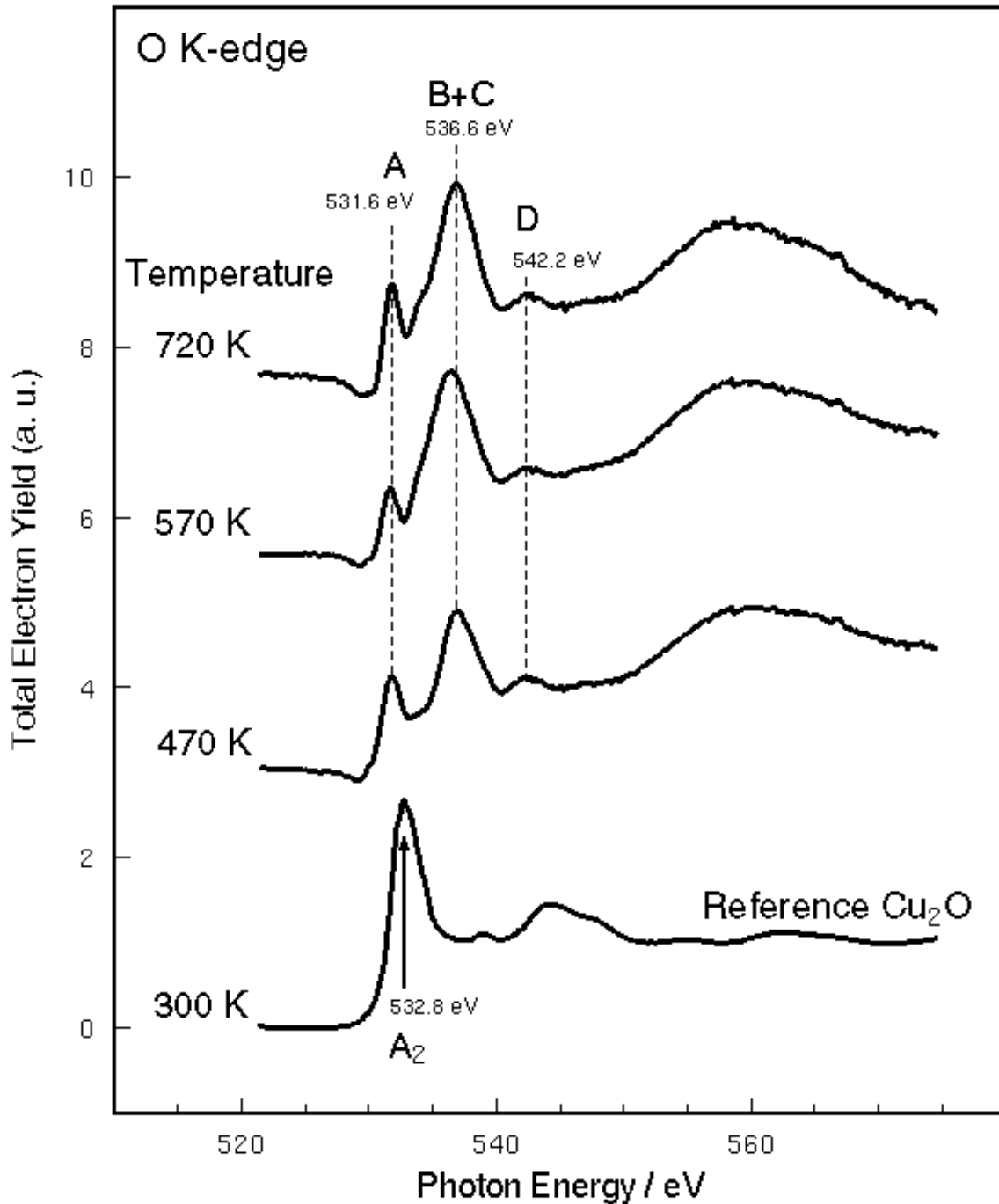


Abbildung 27: Die O K-Röntgenabsorptionsspektren einer Kupferfolie, während sie einem Gasgemisch von Sauerstoff zu Methanol von 1:5 unter Variation der Temperatur ausgesetzt ist. Es bilden sich Resonanzstrukturen heraus, die denen in Abbildung 24 gleichen und die sich deutlich von dem als unteres Spektrum als Referenz gezeigten Kupfer(I)oxid unterscheiden. Allerdings ist der Peak A bei diesem Satz von Spektren stärker ausgeprägt und zu höheren Energien verschoben. Diese Spektren wurden simultan mit den Massenspektren in Abbildung 26 aufgenommen.

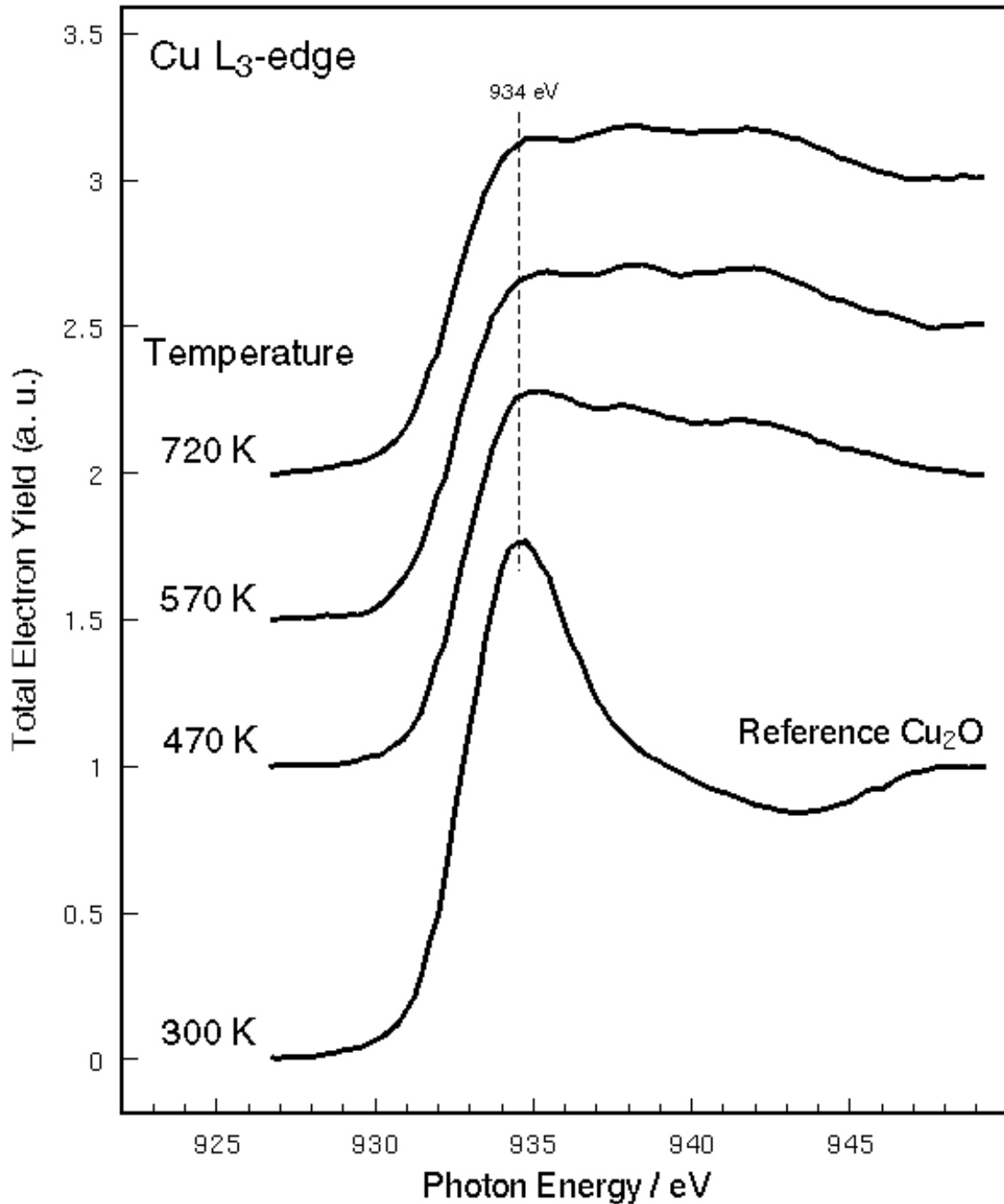


Abbildung 28: Die den in Abbildung 27 entsprechenden Absorptionsspektren an der Cu L₃-Kante. Es zeigt sich der für Cu⁰ typische stufenartige Anstieg des Absorptionskoeffizienten mit nachfolgender Feinstruktur. Wiederum unterscheiden sich die Spektren der katalytisch aktiven Kupferfolie signifikant vom L₃-Kantenspektrum von Cu₂O (unten in der Abbildung gezeigt). Allerdings läßt sich bereits bei 470 K die Herausbildung von oxidischen Strukturen, deutlich sichtbar durch einen Intensitätsgewinn im Ansatz der Absorptionskante ($E_0=934$ eV), erkennen.

Interessant ist, daß das gleiche zuvor beschriebene Temperaturverhalten der Produktausbeuten zu CH_2O und CO_2 bei Reaktorexperimenten unter einem Druck von 1 bar gefunden wird, bei dem der Katalysator aus einem Kupferrohr besteht, das von den Edukten durchströmt wird. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 29 gezeigt. Das Maximum der CO_2 -Produktion und der Beginn der Partialoxidation sind im Vergleich zur Abbildung 26 etwas zu höheren Temperaturen verschoben. Zum einen könnte dies in dem etwas unterschiedlichen Mischungsverhältnis ($\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 1:3$ statt $1:5$) begründet sein. Zum anderen ist die Kupferrohrspirale zu Beginn der Reaktion von einer dickeren Kupferoxidschicht im Vergleich zur in situ Probe bedeckt. Dies erkennt man an dem bei kleineren Temperaturen starken Mißverhältnis von für die Reaktion benötigten zum letztendlich verbrauchtem Sauerstoff (vergleiche Abbildung 29). Mit steigender Temperatur verkleinert sich dieses Mißverhältnis. Daraus kann geschlossen werden, daß zu Beginn des Versuchs, zusätzlich zu dem Gasphasensauerstoff, Kupferoxid vorliegt, welches den Sauerstoff für die Reaktion liefert.

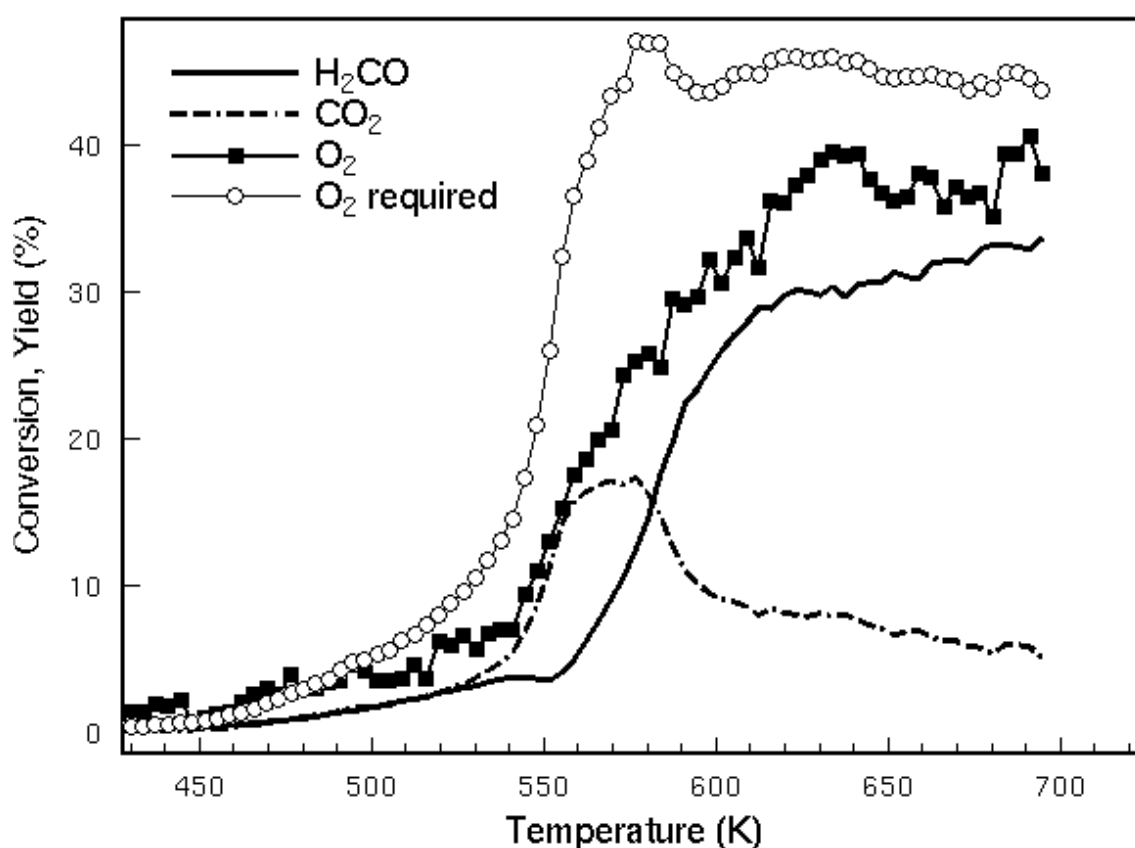


Abbildung 29: Die von einem Kupferrohr gewonnenen Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten bei einem Gesamtdruck von 1 bar. Der Katalysator war eine Kupferspirale (Länge ca. 100 mm, Durchmesser ca. 5 mm). Das Sauerstoff zu Methanolverhältnis betrug 1:3 bei einer Heizrate von 15 K/min. Es wurde ein Produktgasfluß von 60 ml/min bei Zugabe von 100ml/min He verwendet.

Die gute Übereinstimmung zwischen diesen beiden Experimenten im Temperaturprofil des Umsatzes und der Ausbeuten demonstriert die kinetische Robustheit der Methanoloxidation, die sie so geeignet für die hier vorgestellten Experimente macht. Über einen weiten Druckbereich werden vergleichbare Reaktionsabläufe erreicht.

Daraus kann geschlossen werden, daß die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die elektronische Struktur des aktiven Katalysators ebenfalls Relevanz für realkatalytische Systeme besitzen.

6.3 Veränderung des Sauerstoff / Methanol-Verhältnisses

In den bisher vorgestellten Untersuchungen wurde bei einem konstanten Sauerstoff zu Methanol Verhältnis schrittweise die Temperatur verändert und damit der Umsatz der Reaktion und das Verzweigungsverhältnis zwischen dem Total- und dem Partialoxidationspfad verändert und die Antwort der Katalysatoroberfläche auf die jeweils neuen Umgebungsbedingungen studiert. Eine weitere Möglichkeit, den Reaktionsablauf zu beeinflussen, besteht in der Variation des Mischungsverhältnisses bei konstant gehaltener Temperatur. Die dabei ausgebildeten Oberflächenspezies des Katalysators sollen in diesem Abschnitt beschrieben werden.

In den Abbildungen 30 und 31 ist das Sauerstoff zu Methanolverhältnis variiert bei einer konstanten Temperatur von 670 K. Wiederum findet bei einem Mischungsverhältnis von 0.5 eine drastische Änderung des Röntgenabsorptionsspektrums insbesondere an der O K-Absorptionskante statt. Bei Mischungsverhältnissen von 0.5 und kleiner wird das Spektrum von einer breiten Resonanzstruktur bei ca. 536 eV (B+C) dominiert. Begleitet wird diese von einem schmalen Vorpeak bei einer Anregungsenergie von 531.7 eV (A). Die gesamte spektrale Form gleicht der in Abbildung 27 und 24 gezeigten. Auch in diesem Fall weist die Cu L₃-Absorptionskante einen Verlauf des Absorptionskoeffizienten auf, der dem des metallischen Kupfers entspricht.

Bei höheren Sauerstoffgehalten in der Reaktionsatmosphäre (1.0 und 0.6) unterscheiden sich die Absorptionsspektren von den vorher betrachteten bei kleineren Sauerstoffanteilen. Die Struktur A an der O K-Absorptionskante ist deutlich stärker ausgeprägt und das Maximum verschiebt sich etwas zu höheren Energien. Dies ist Ausdruck eines stärkeren Gewichts des oxidischen Anteils im Gesamtspektrum.

Auch an der Cu L₃-Kante wird der zunehmend oxidische Charakter dieser Phase deutlich (siehe Abbildung 31). Die stufenartige Kante für methanolreiche Gasmischungen zeigt nun eine für Cu₂O typische Ausbildung einer Resonanzstruktur bei ca. 934 eV, ohne derart ausgeprägt zu sein wie beim Referenzoxid in Abbildung 22.

Bemerkenswert ist, daß auch in diesem Fall wie in Abbildung 24 die katalytische Aktivität sprunghaft mit der Ausbildung der neuen Kupfersuboxidphase ansteigt. Die Methanolumsatz in Abhängigkeit vom Sauerstoff zu Methanolverhältnis ist in Abbildung 32 gezeigt.

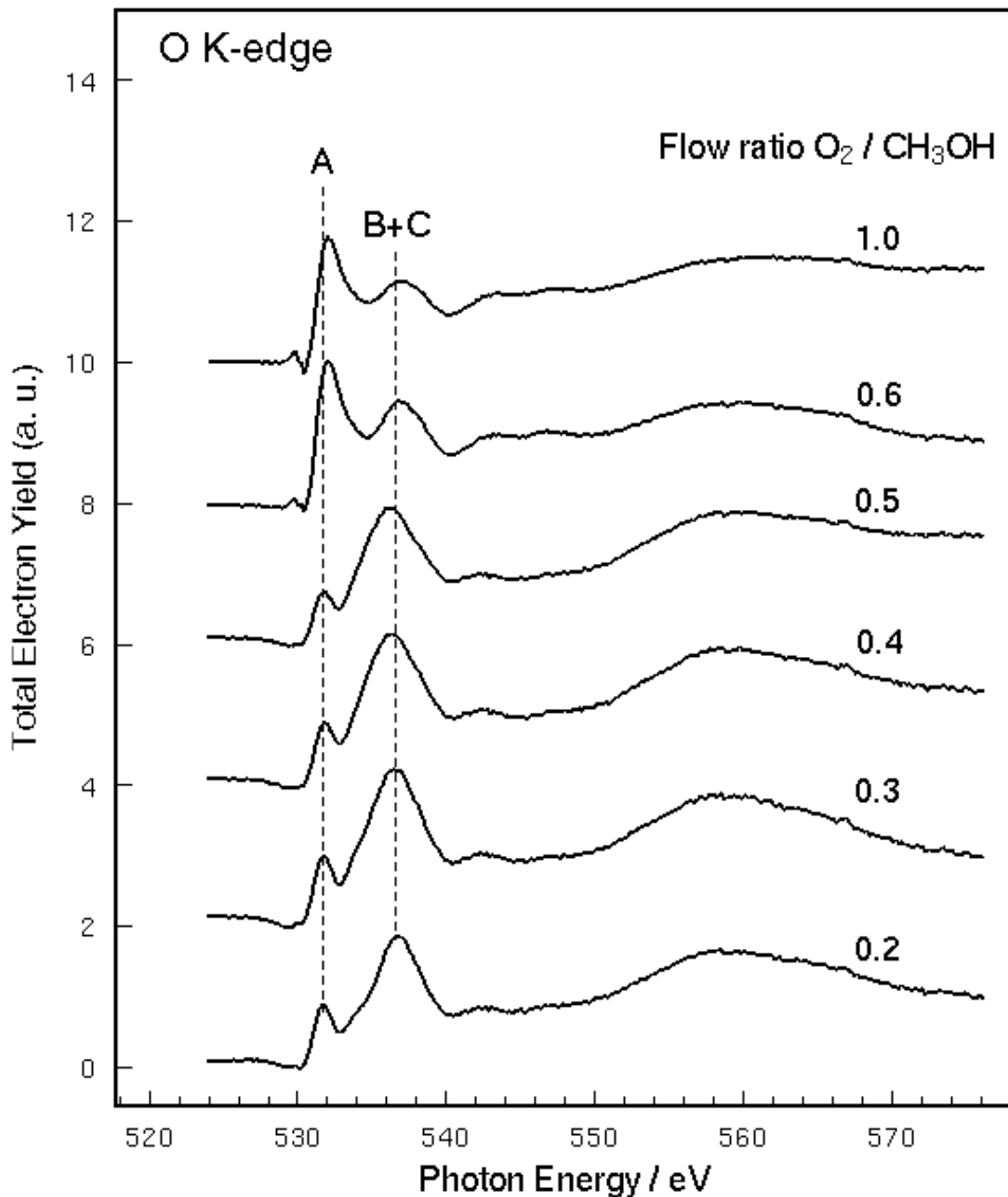


Abbildung 30: O K-NEXAFS der Kupferfolie, wenn sie bei einer Temperatur von 670 K einem Sauerstoff/Methanol Gasgemisch mit einem variablen Flußverhältnis von 1:1 bis 1:5 ausgesetzt wird. Deutlich ersichtlich ist die starke Veränderung von einem bei hohem Sauerstoffanteil durch die oxidische Struktur A dominierten Spektrum hin zu einer NEXAFS die durch die Suboxidphase, hier mit B + C bezeichnet, bestimmt wird bei Methanol reicheren Gemischen. Der Gesamtdruck bei diesen Messungen betrug ca. 0.5 mbar.

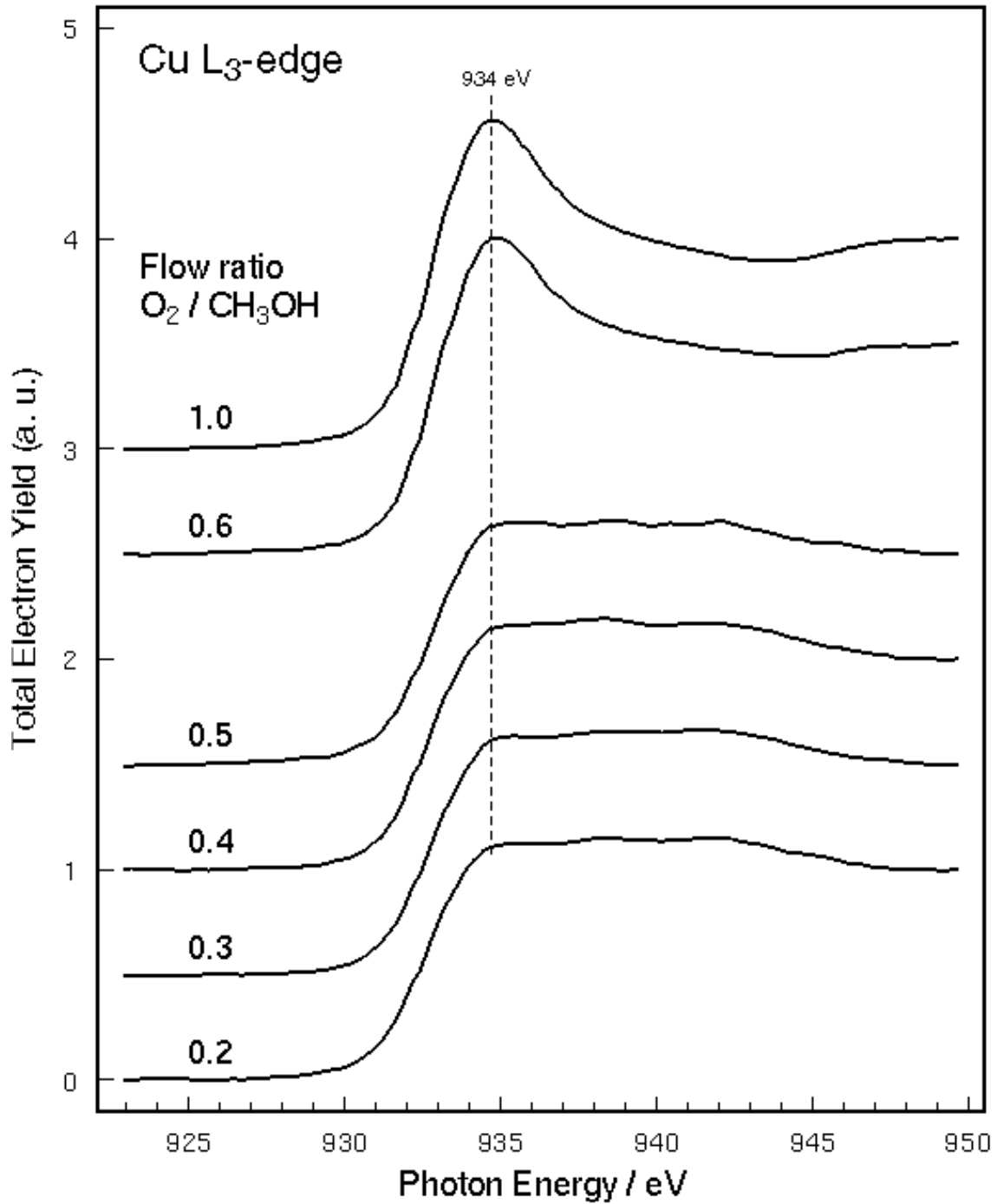


Abbildung 31: Die zu den in Abbildung 30 korrespondierenden Cu L₃-Röntgenabsorptionsspektren. Auch hier wird der Übergang von einer stärker oxidischen Phase bei den Flußverhältnissen 1.0 und 0.6 zu einer metallischen Phase deutlich am Rückgang einer „white line“ ähnlichen Resonanzstruktur bei ca. 934 eV. Dies entspricht dem Verhalten in Abbildung 25.

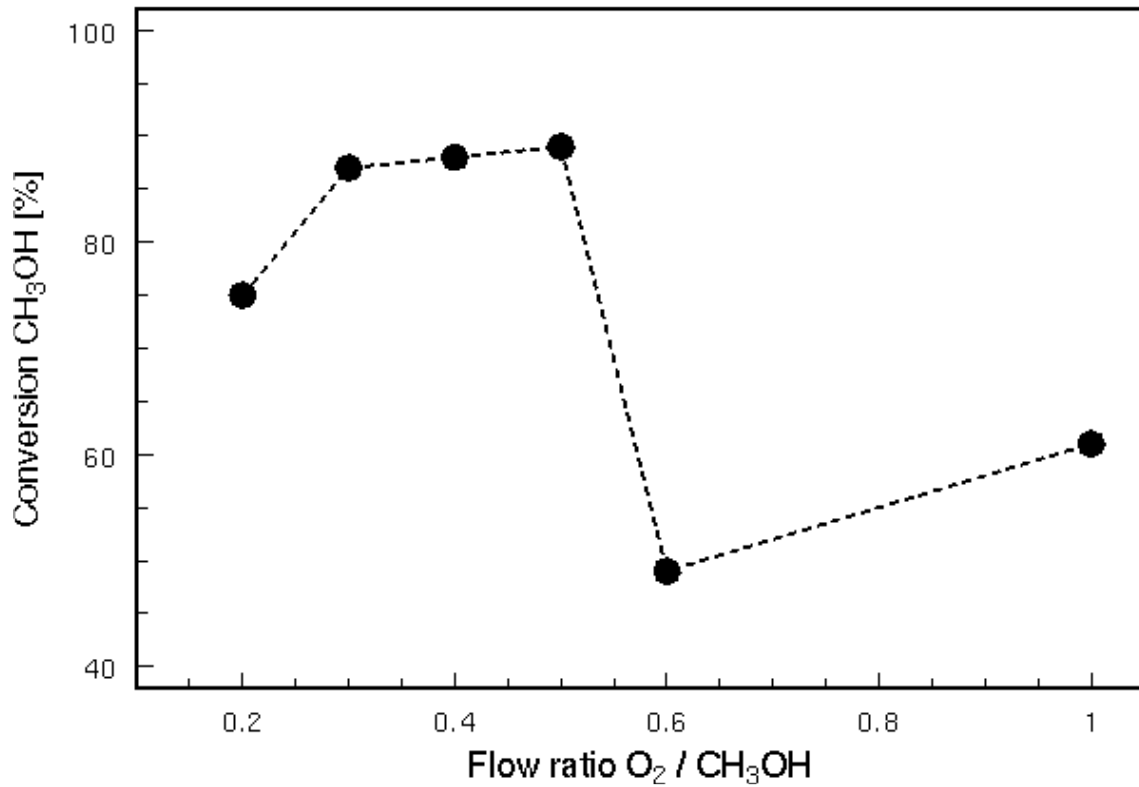


Abbildung 32: Der Methanolumsatz steigt sprunghaft an, wenn bei einer Temperatur von 670 K das Mischungsverhältnis zwischen Sauerstoff und Methanol von 0.6 auf 0.5 gesenkt wird. Die erhöhte Aktivität fällt mit dem simultan gemessenen Übergang von der eher oxidischen Phase in die Suboxidphase an der O K- und Cu L-Absorptionskante zusammen (vergleiche Abbildung 30 und 31).

7. Analyse der Funktionalität der Sauerstoffspezies

Durch simultane Aufzeichnung von spektroskopischen Daten und Kenngrößen der Reaktivität des Katalysators (Eduktumsatz und Produktausbeute) läßt sich die Relevanz der gefundenen Oberflächenspezies für die katalytische Reaktion beurteilen. Dies ist ein wesentlicher Vorteil bei der Gewinnung von in situ Meßdaten. Es wird nun eine Analyse der katalytischen Funktion der im vorherigem Abschnitt beschriebenen Sauerstoffspezies vorgenommen. Hierbei wird die integrale spektrale Intensität der Spezies mit dem Umsatz bzw. der Ausbeute der chemischen Reaktion in Beziehung gesetzt. Desweiteren werden Abhängigkeiten der Sauerstoffspezies voneinander untersucht. In vielen Fällen lassen sich hierbei eindeutige Trends und Zusammenhänge erkennen.

Um eine genauere Analyse der Röntgenabsorptionsspektren vornehmen zu können, wurden die Spektren an der Sauerstoff K-Kante angepaßt („least squares“ Algorithmus). Die daraus gewonnene Zahl, die Energielage und insbesondere die Intensitätsabhängigkeit der gefundenen Spezies von der Temperatur und dem durch das Sauerstoff zu Methanolverhältnis eingestellten Redoxpotential der umgebenden Reaktionsatmosphäre wird mit dem katalytischen Verhalten in Beziehung gesetzt, um Aussagen über die Funktion und die elektronische Struktur der Spezies treffen zu können. Exemplarisch sind in Abbildung 33 zwei Spektren bei 670 K und einem O_2/CH_3OH Verhältnis von 0.4 beziehungsweise 0.6 zusammen mit den verwendeten Fitfunktionen gezeigt. Nicht eingezeichnet ist die Fehlerfunktion, die zur Beschreibung der Absorptionskante verwendet wird. Diese Vorgehensweise der Analyse von NEXAFS Spektren durch eine Überlagerung von Gauss-Funktionen, die die Resonanzen beschreiben und von gaussverbreiterten Fehlerfunktionen als Absorptionskanten ist z. B. beim Sauerstoff-Silber-System erprobt [44], [98]. Es stellt sich heraus, daß es notwendig und sinnvoll ist, 5 Spezies anzunehmen. Diese sind in Abbildung 33 mit A, A_2 , B-D bezeichnet. Eine 6te Spezies E tritt nur mit geringer Intensität auf und zeigt kein von Spezies A_2 unabhängiges Verhalten. Eine Zusammenstellung der gewählten Fitparameter findet sich in Tabelle 6.

Man kann die auftretenden Resonanzstrukturen vereinfacht in 2 Klassen aufteilen. Spezies A und A_2 sind relativ schmale Resonanzen, die sich im niederenergetischen Energiebereich des Spektrums befinden. Dabei entspricht die Energieposition von A_2 mit 532.8 eV exakt der, die beim Cu_2O gefunden wird (vergleiche Tabelle). Sie wird daher einer oxidischen Phase, die im folgenden mit Ox_{bulk} bezeichnet wird, zugeordnet. Mit dieser Zuordnung stimmt ebenfalls die mit dem Auftreten von Cu_2O verknüpfte Ausbildung einer „white line“ Struktur an den Cu L-Kanten überein (siehe Abbildung 31). Somit ließe sich auch die Spezies E bei 546 eV, deren Intensität mit der von Spezies A_2 zunimmt, dem Kupfer(I)oxid zuordnen, denn an dieser Position liegen die σ -artigen Resonanzen des $O1s \rightarrow O2pCu4sp$ Überganges (siehe Tabelle 5) von Kupfer(I)oxid. Da die Resonanz A in der energetischen Position und spektralen Form der Resonanz A_2 gleicht, liegt es nahe, dieser Spezies ebenfalls einen oxidähnlichen Charakter zuzuschreiben. Sie wird im folgenden mit Ox_{surf} bezeichnet. Spätere Betrachtungen zur katalytischen Aktivität dieser beiden Spezies werden diese Zuordnung stützen.

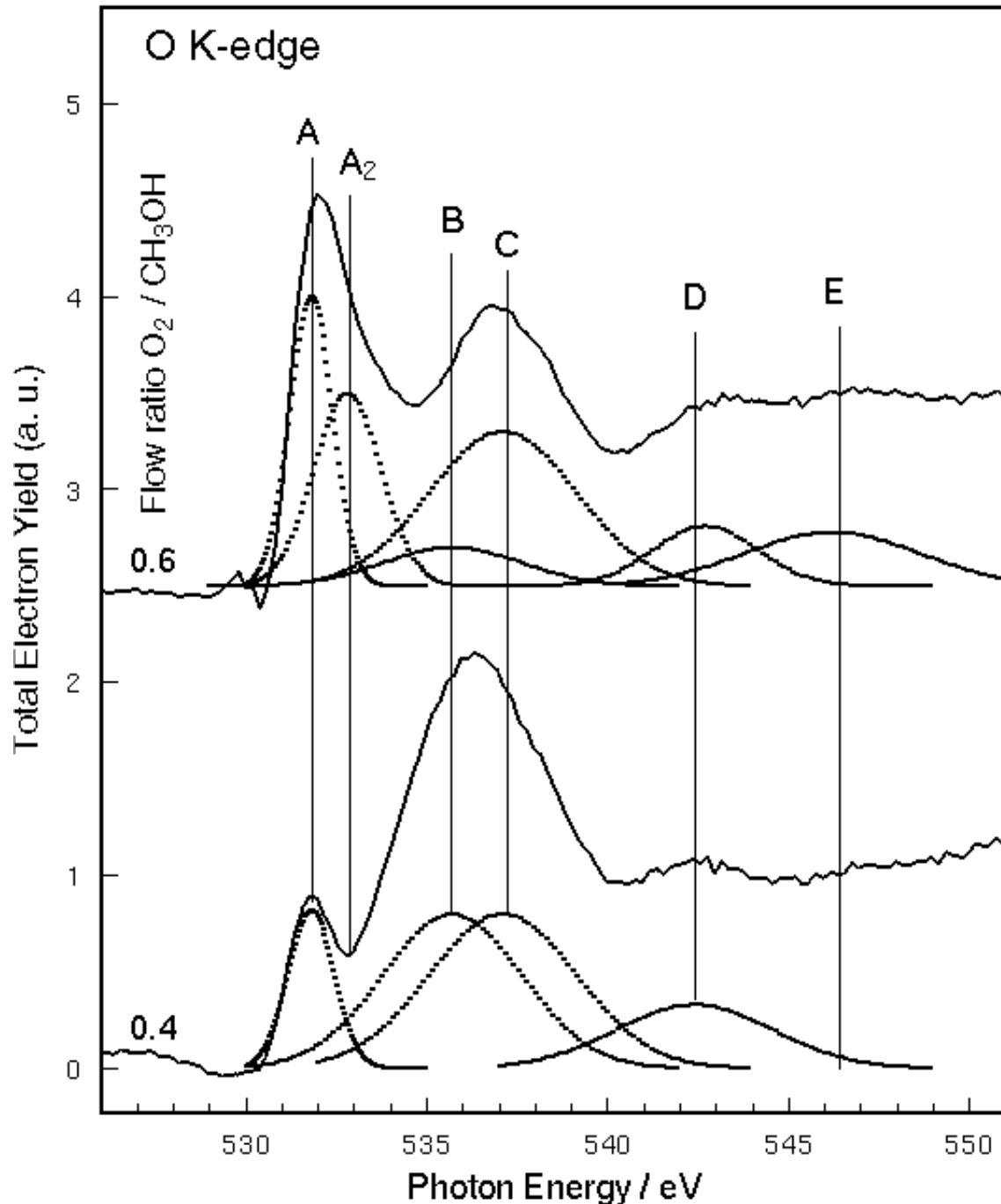


Abbildung 33: Gezeigt sind zwei ausgewählte Spektren aus der Abbildung 30, um die auftretenden Sauerstoffspezies exemplarisch zu demonstrieren. Man kann zwischen 2 bei einer niedrigen Resonanzenergie auftretenden, schmalen Strukturen (A und A_2), die einem oxidischen Zustand zugeordnet werden und im wesentlichen 3 höherenergetischen breite Resonanzstrukturen (B-D), die einer Suboxidphase entsprechen, unterscheiden.

Die Resonanzen der Spezies B, C und D liegen höherenergetischer als die der zuvor beschriebenen oxidischen Spezies A und A_2 . Sie weisen ebenfalls eine wesentlich größere Halbwertsbreite auf. Insbesondere für die Resonanzen B und C gibt es bei den

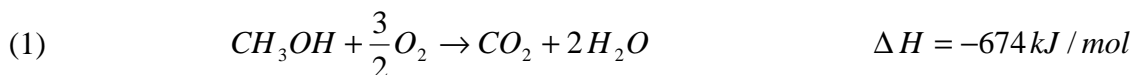
bekannten Kupferoxiden kein Äquivalent. Desweiteren deutet der Verlauf der Cu L₃-Kante auf einen metallischen Zustand hin. Sie werden daher im folgenden als Suboxidphasen bezeichnet.

Spezies	A	A ₂	B	C	D
E ₀ [eV]	531.7	532.8	535.7	537.1	≈ 542
FWHM [eV]	1.6	2.2	4.5	4.8	≈ 4.5

Tabelle 6: Zusammenstellung der gewählten Fitparameter für die quantitative Auswertung der Intensitäten der Spezies A – D. Angegeben ist die Energieposition des Resonanzmaximums E₀ und die gewählte Halbwertsbreite (FWHM, full width half maximum).

7.1 Oxidische Phasen im Zusammenhang mit der Totaloxidation

Als Totaloxidationsprodukte von Methanol treten Kohlendioxid und Wasser auf:



Die Totaloxidation ist ein exothermer Prozeß. In der industriellen Prozeßführung wird die entstehende Prozeßwärme zur Erwärmung des Reaktors verwendet. So kann durch Einstellen des Grades der Totaloxidation über die Veränderung des Sauerstoff/Methanol Verhältnisses die Temperatur des Reaktors und damit die katalytische Reaktion gesteuert werden. Dafür wird eine höhere Ausbeute an dem eigentlich unerwünschten Produkt CO₂ in Kauf genommen. Zusätzlich wird im industriellen Prozeß Wasser in den Eduktstrom eingefügt, um die Wärmeabfuhr zu steuern [41].

7.1.1 Einfluß von Ox_{surf}

In den Abbildungen 34a und b ist die Ausbeute der Reaktion an CO₂ in Abhängigkeit von der Intensität der Spezies A in Abbildung 33, gekennzeichnet durch eine relativ schmale Resonanzstruktur bei 531.7 eV, aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, daß mit zunehmender CO₂-Produktion, das heißt mit zunehmender Totaloxidation, die Intensität der oxidischen Phase abnimmt. Dieses Verhalten wird sowohl bei einer Veränderung der CO₂-Ausbeute durch Variation des Sauerstoff/Methanol-Verhältnisses zwischen 1.0 und 0.2 bei einer konstanten Temperatur von 670 K (siehe Abbildung 34a), als auch bei einem entsprechendem Versuch unter Beibehaltung eines fixen Gasmischungsverhältnisses Sauerstoff/Methanol von 0.2 und schrittweiser Veränderung der Proben temperatur beobachtet (siehe 34b). Der vermutete Zusammenhang zwischen spektraler Intensität und Produktausbeute ist jeweils durch Einzeichnen einer Ausgleichsgeraden in den Abbildungen sichtbar gemacht.

Es lassen sich zwei Bereiche in Abbildung 34a trennen, in denen die oben beschriebene negative Korrelation verschieden stark ausgeprägt ist. Die Verhältnisse 0.2, 0.4 und 0.5

bilden einen Bereich, indem eine wesentlich stärkere Abnahme von Ox_{surf} beobachtet wird als für die übrigen Mischungsverhältnisse. Ein ähnliches Phänomen findet sich in der Abbildung 34b wieder.

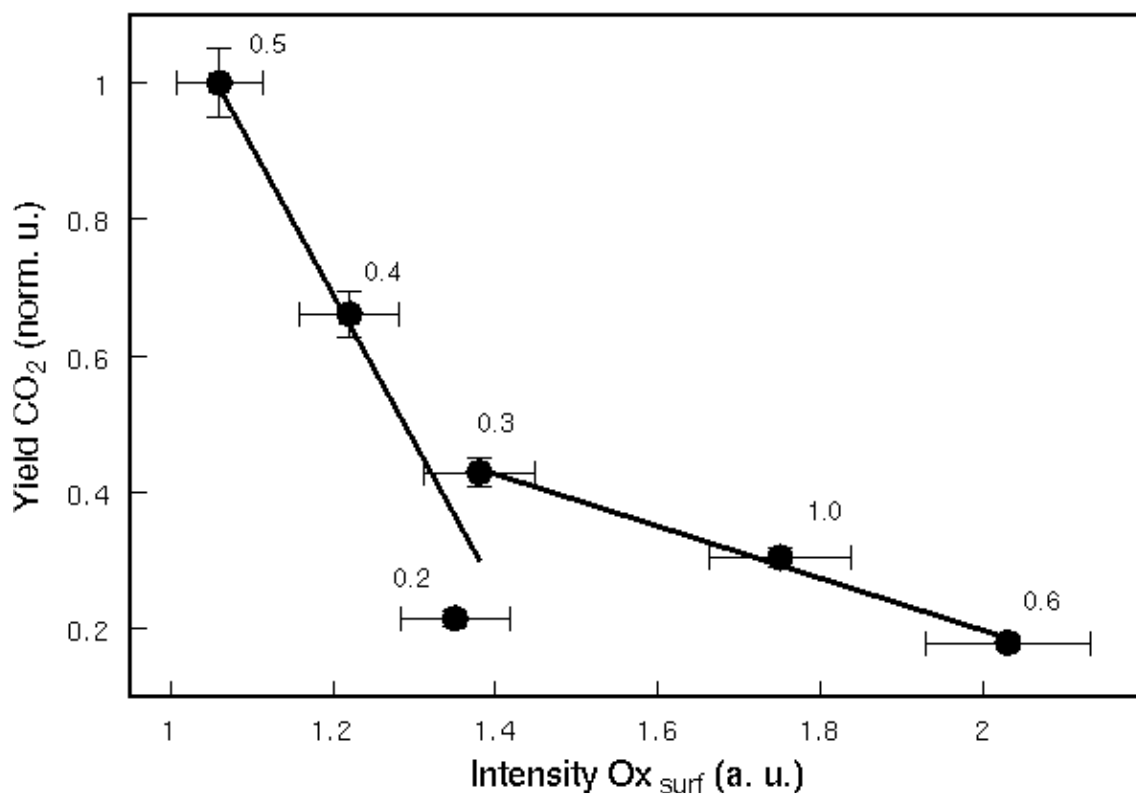


Abbildung 34a: Die Intensität der oxidähnlichen Oberflächenspezies Ox_{surf} ist invers korreliert mit der Ausbeute an CO_2 . Bei dieser Versuchsreihe wurde bei einer konstanten Proben temperatur von 670 K das Mischungsverhältnis zwischen Sauerstoff und Methanol variiert. Dieses Verhältnis ist in der Grafik neben den Datenpunkten angegeben.

Dort lassen sich aus der Verteilung der Datenpunkte zwei Temperaturregime bezüglich der Oxidation von Methanol zu CO_2 unterscheiden. Dies drückt sich durch eine unterschiedliche Steigung der Ausgleichsgeraden aus. Ein unterschiedlicher Wert der Steigung beschreibt einen Unterschied in der Aktivität der Oberfläche bzw. der betrachteten Spezies für die zum Vergleich herangezogene Reaktion.

Eine unterschiedliche Produktausbeute pro vorliegender Menge an aktiver Spezies könnte zum einen in einer spektroskopisch nicht feststellbaren Veränderung der aktiven Phase begründet liegen, die deren Reaktivität verkleinert. Dies würde einer Verringerung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bedeuten. Zum anderen könnte der Antransport von Edukten zur aktiven Spezies behindert werden. Dies würde ebenfalls zu einem Mißverhältnis zwischen detektiertem Anteil an Ox_{surf} und der Ausbeute an CO_2 führen, falls die angewendete spektroskopische Methode, XAS, weiterhin in der Lage wäre, diese Oberflächenphase nachzuweisen.

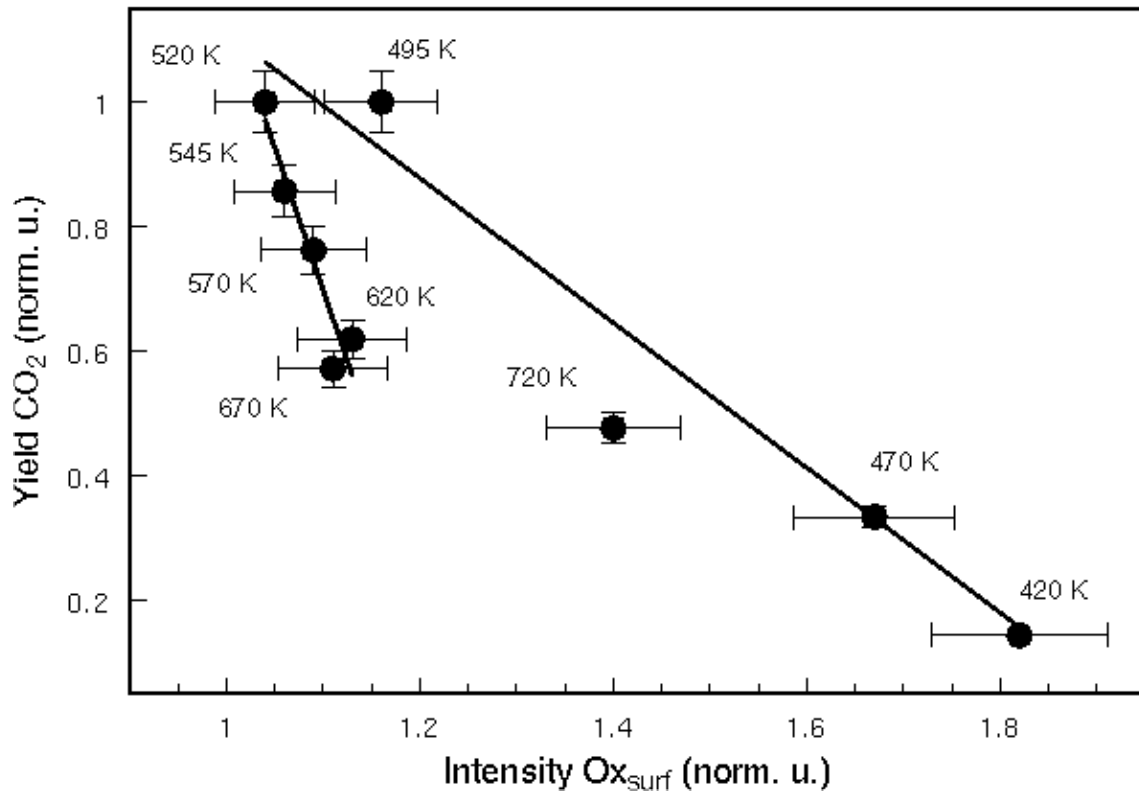


Abbildung 34b: In dieser Auftragung der Ausbeute an CO_2 in Abhängigkeit von der spektralen Intensität der oxidischen Spezies Ox_{surf} wird der gleiche Zusammenhang wie in 34a sichtbar. Im Gegensatz zur vorhergehenden Abbildung wurde nun die Temperatur (Zahlenwerte neben den Datenpunkten) bei einem konstant gehaltenem Sauerstoff/Methanol Verhältnis von 0.2 verändert.

Katalytische Reaktionen werden letztendlich auf der äußersten Oberfläche des Festkörpers ablaufen, auch wenn Prozesse im Bulk diese Vorgänge indirekt, zum Beispiel durch Initiierung von Oberflächenstrukturen, beeinflussen. Daher kann die Reaktionsrate als Indikator für Oberflächenzustände angesehen werden. Im Vergleich dazu ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie im weichen Energiebereich im TEY Modus weniger oberflächenempfindlich als dieser chemische Indikator. XAS im harten Röntgenbereich im TEY Modus oder in Transmission gemessen liefert dagegen noch weniger der Oberfläche und mehr dem Bulk zuzuordnende Informationen, zumindest wenn es sich nicht um hochdisperse Materialien handelt.

7.1.2 Einfluß von Ox_{bulk}

Bei beiden Versuchsdurchführungen wird die Ausbildung einer weiteren oxidischen Spezies beobachtet, die sich in den Absorptionsspektren durch eine höhere Resonanzenergie und Halbwertsbreite ausdrückt (vergleiche Abbildung 33). Diese wird mit Ox_{bulk} bezeichnet und als Cu_2O identifiziert. Sie tritt insbesondere bei tiefen (420 K und 470 K) und hohen Temperaturen (620 K und 720 K) bei einem Mischungsverhältnis von 0.2 auf. Man findet sie ebenfalls bei Gasgemischen mit einem hohem Sauerstoffanteil (Sauerstoff/Methanol: 0.6 und 1.0) bei 670 K.

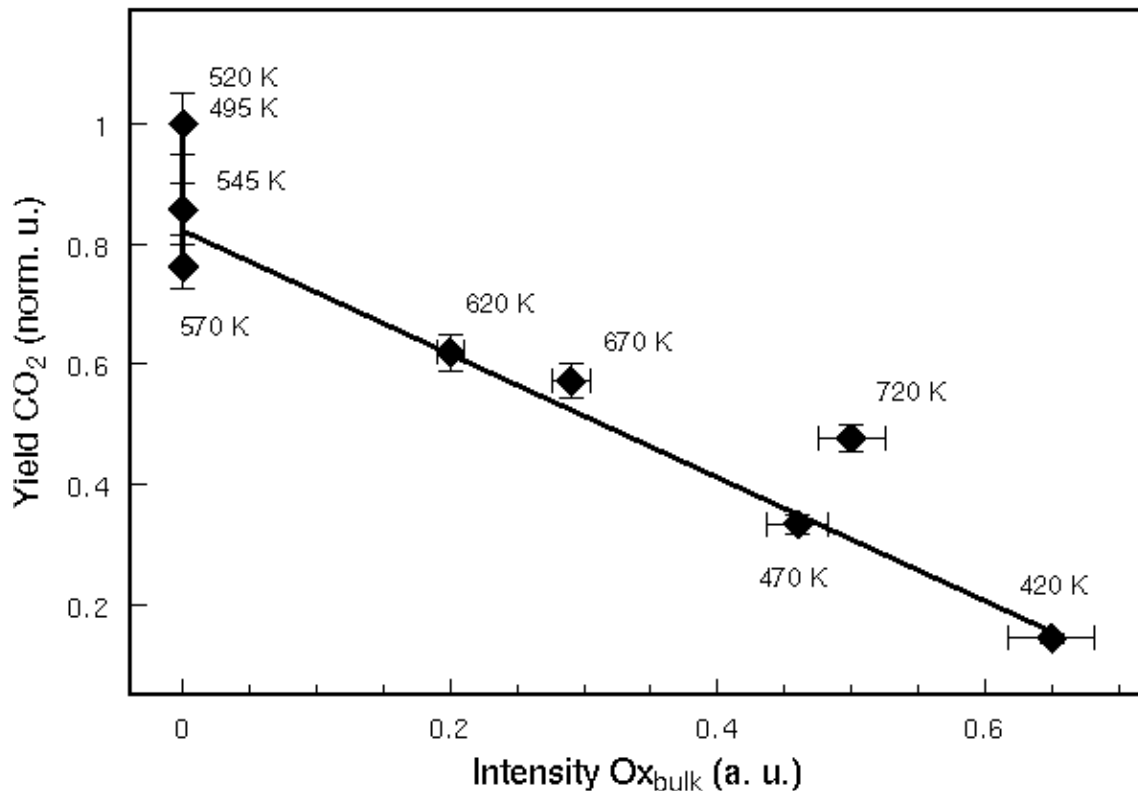


Abbildung 35: Abhängigkeit der Ausbeute an CO_2 von der integralen Intensität der Volumenoxid-Spezies Ox_{bulk} . Der Anteil an Ox_{bulk} nimmt linear mit der CO_2 -Ausbeute ab. Im Bereich der maximalen CO_2 -Produktion (495 K - 570 K) ist kein Ox_{bulk} mehr zu detektieren, der CO_2 -Anteil in der Gasphase verändert sich dennoch weiter.

Auch diese Oxidspezies zeigt eine negative Korrelation zur festgestellten Ausbeute am Totaloxidationsprodukt CO_2 . Dies ist für die temperaturabhängige Messung für ein Sauerstoff zu Methanol Verhältnis von 0.2 in Abbildung 35 aufgetragen. Im Bereich der maximalen Ausbeute an CO_2 ist allerdings kein Ox_{bulk} mehr festzustellen; diese Spezies wird vollständig verbraucht. Dies betrifft den Temperaturbereich von 495 K bis 570 K. Dennoch kommt es zu einer starken Variation der CO_2 Produktion in diesem Bereich (ca. 25%). Es gibt demnach noch eine weitere Spezies, die zur Totaloxidation beiträgt. Dieses ist die zuvor bereits auf diesen Aspekt hin analysierte Spezies Ox_{surf} . Bemerkenswert ist, daß nicht nur für tiefe Temperaturen ein meßbarer Anteil an Cu_2O auf dem Katalysator vorliegt, sondern bei hohen Temperaturen (620 K, 670 K) sich ebenfalls wieder Kupfer(I)oxid bildet, obwohl ein relativ hoher Methanolüberschuß (Faktor 5) vorliegt. Dies könnte ein Hinweis auf verstärkt einsetzende

Volumendiffusion des Sauerstoffs sein, der bei diesen Temperaturen verstärkt an die Oberfläche gelangt und dort für vermehrte Oxidbildung sorgt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Ausbildung einer dünnen Oxidschicht durch Heizen von reduziertem Kupfer im Vakuum, nachdem zuvor durch einen Oxidations/Reduktionszyklus Sauerstoff in das Volumen eingebracht wurde. Diese Oxidation durch Volumensauerstoff wurde im gleichen Temperaturbereich mit XPS beobachtet [23].

7.2 Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der Oxidbedeckung

Betrachtet wird nun die Auswirkung einer zunehmenden Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit den oxidischen Spezies Ox_{bulk} und Ox_{surf} auf den Umsatz an Methanol bei der katalytischen Reaktion. Im vorigen Abschnitt wurde bereits festgestellt, daß insbesondere die Oberflächenoxidspezies Ox_{surf} die Totaloxidation von Methanol bewirkt.

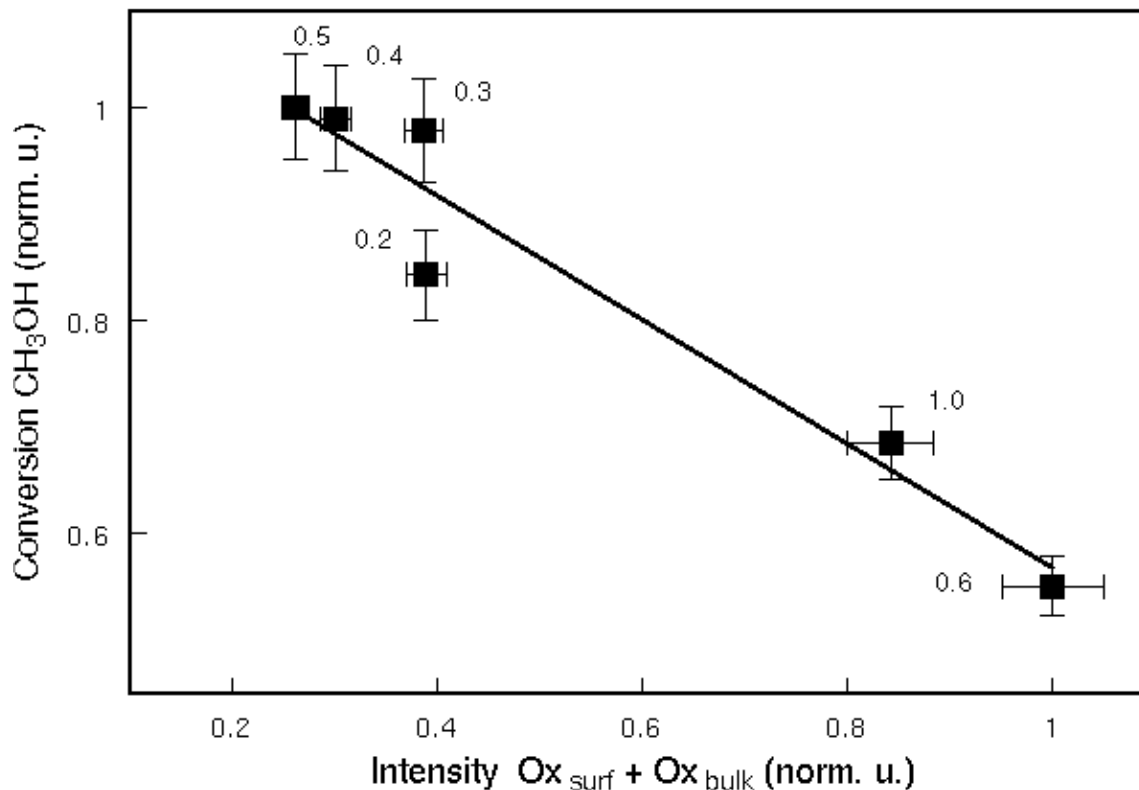


Abbildung 36a: Der Umsatz von Methanol wird durch die Bildung von oxidischen Phasen auf der Katalysatoroberfläche inhibiert. Beide Größen sind normiert auf den maximalen Umsatz bzw. maximal auftretende Intensität.

Es läßt sich nun feststellen, daß eine zunehmende Ausbildung von Kupferoxid mit einer Inhibierung der katalytischen Reaktion einhergeht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 36a und 36b demonstriert. Der Methanolumsatz fällt mit zunehmender Oxidintensität. Es läßt sich weiterhin erkennen, daß die Bildung von Ox_{surf} eine stärkere Hemmung hervorruft als Ox_{bulk} . Ein Zunahme der Intensität von Ox_{bulk} von 30% bewirkt eine Reduktion des Umsatzes um 10% hervor, während eine 30%-tige Zunahme von Ox_{surf} von einer 20%-tigen Abnahme des Methanolumsatzes begleitet wird.

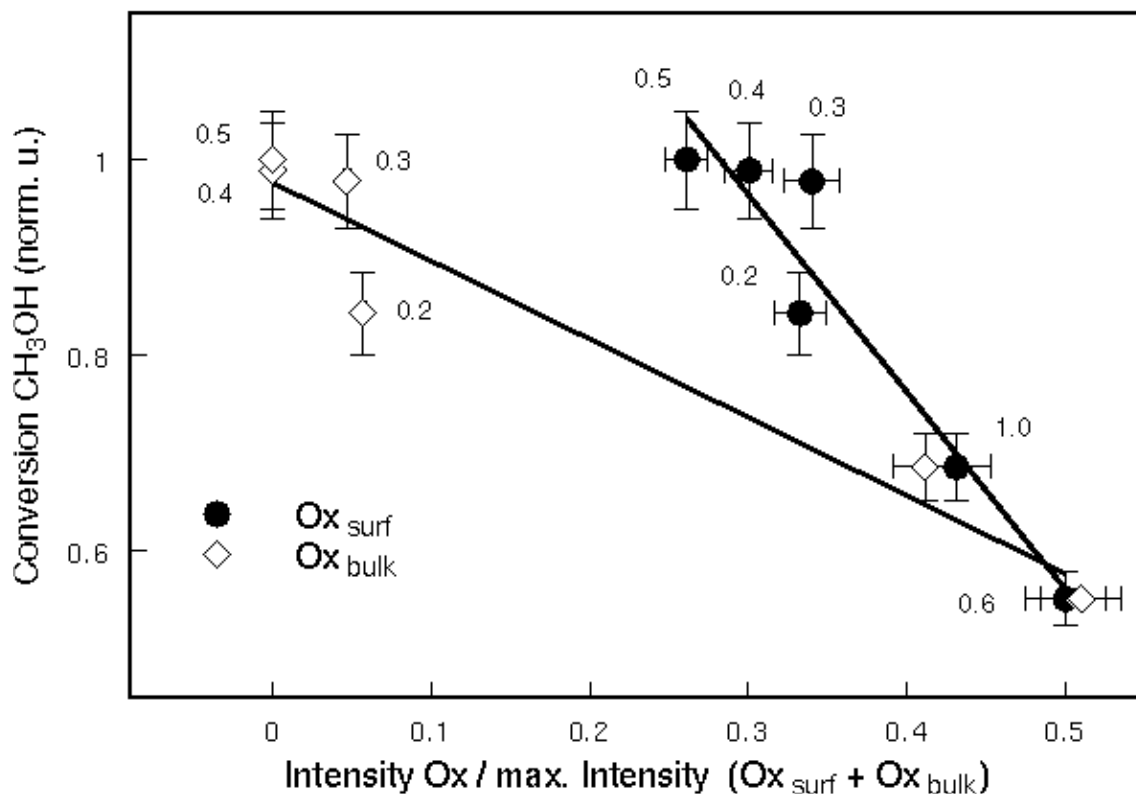


Abbildung 36b: Die unterschiedlichen Oxidspezies hemmen mit einer verschiedenen Rate den Umsatz von Methanol. Der Einfluß von Ox_{surf} ist signifikant stärker ausgeprägt als der von Ox_{bulk} . Die Achsen sind jeweils normiert auf den maximalen Umsatz bzw. die maximale Gesamtintensität der Oxidphasen.

Falls im Sauerstoffüberschuß gearbeitet wird ($O_2/CH_3OH = 2/1$) bilden sich Resonanzstrukturen an O K- und Cu L-Absorptionskante aus, die sich nur noch gering von der der Referenzoxide unterscheiden (Abbildung 37a und 37b). Man kann also von einer fast ausschließlichen Bedeckung der Oberfläche mit Cu_2O ausgehen. Gleichzeitig wird ein noch geringerer Umsatz von Methanol festgestellt als beim Eduktverhältnis von 1:1. Dieser beträgt bei 670 K ca. 18% bzw. bei 720 K 22% der eingesetzten Methanolvmenge. Es ist weiterhin Formaldehyd in der Gasphase nachzuweisen. Bei kleinen Temperaturen ($T=490$ K) ist das Kupfer nicht katalytisch aktiv. Der aktive Katalysator zeigt in der NEXAFS der O K-Absorptionskante im Bereich von 535 eV – 539 eV eine erhöhte Intensität (in der Abbildung dunkel eingefärbt). In diesem Energiebereich werden auch die für die Formaldehydsynthese aktiven Suboxidphasen B und C detektiert (vergleiche Abbildung 33). Somit stützen auch Messungen im Sauerstoffübergewicht die These, daß zum einen eine Oxidbedeckung der Oberfläche den Umsatz von Methanol inhibiert und das zum anderen die Produktion von Formaldehyd eng verknüpft ist mit der Existenz der Sauerstoffspezies B und C.

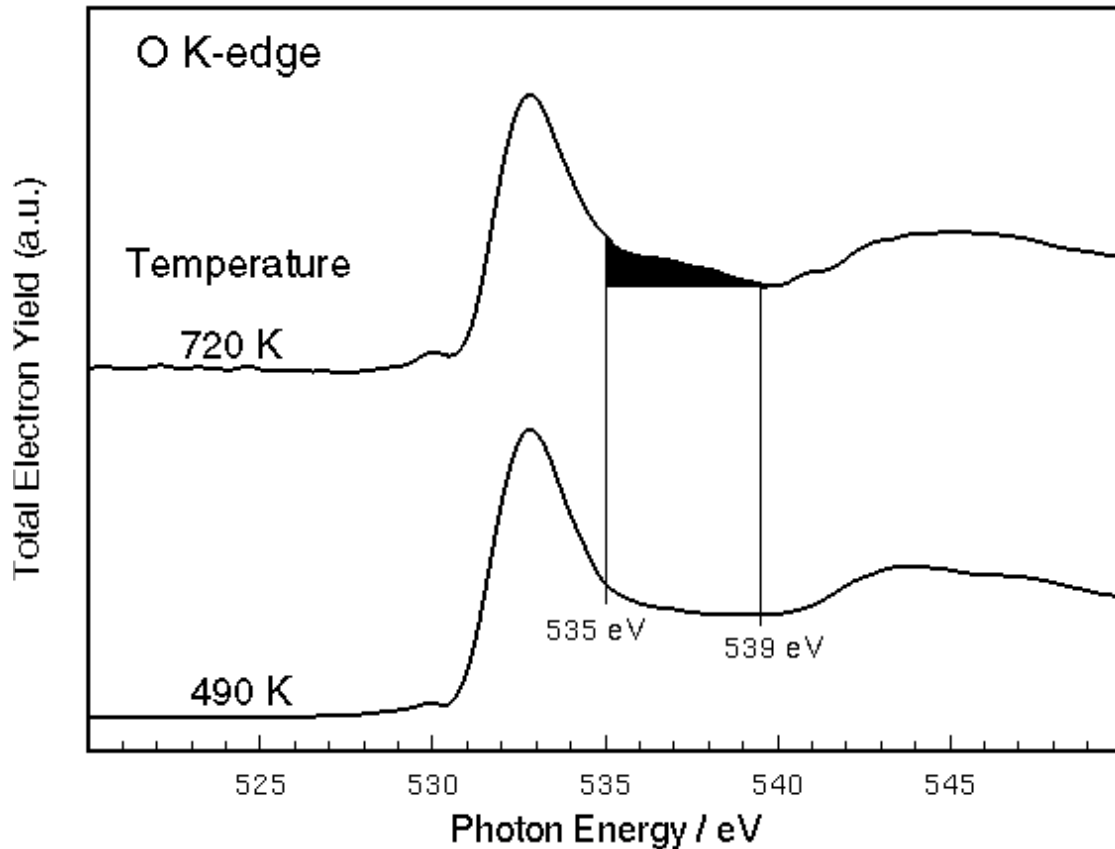


Abbildung 37a: O-K NEXAFS von Cu(poly) bei einer Temperatur von 490 K und 720 K bei einem Sauerstoffüberschuß von 2/1 gegenüber Methanol. Dunkel eingefärbt ist der Energiebereich, in dem die Suboxidphasen B und C auftreten.

Aus der spektralen Form der Cu L_3 -Absorptionskante läßt sich ableiten, daß die Oberfläche nicht vollständig zu Cu_2O oxidiert ist, sondern daß wahrscheinlich auch unter diesen Bedingung noch metallisches Kupfer, d. h. Cu^0 -Zentren vorliegen. Dies wird durch Vergleich mit dem unten in Abbildung 37b gezeigtem Kupfer(I)oxid-Referenzspektrum durch die geringere Ausprägung der „white line“ Struktur und dem damit verbundenen flacheren Abfall der Intensität nach dem Maximum der L_3 -Absorptionskante sichtbar.

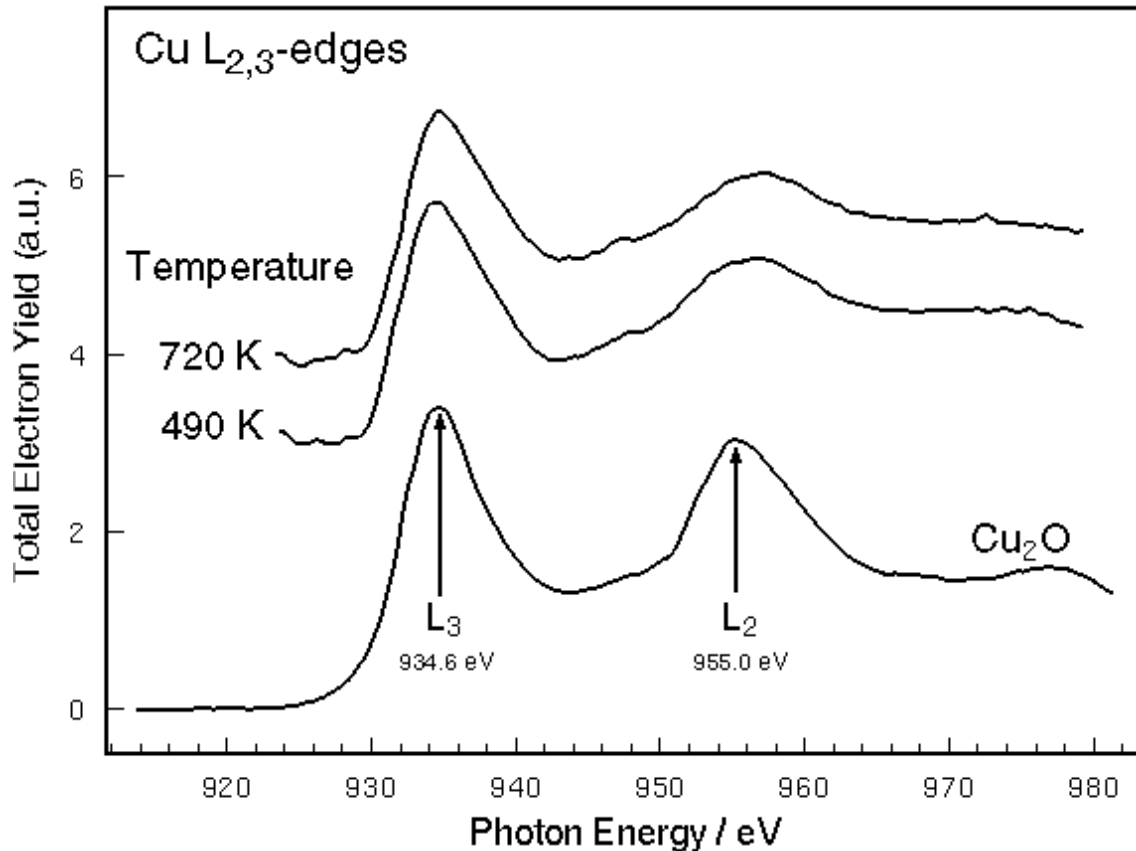


Abbildung 37b: Die zur Abbildung 37a entsprechenden Cu L_{2,3}-Absorptionskanten von Cu bei einer Temperatur von 490 K und 720 K bei einem Sauerstoffüberschuß von 2/1 gegenüber Methanol. Das Röntgenabsorptionsspektrum von Cu₂O ist zum Vergleich in der Figur ebenfalls abgebildet.

7.3 Die gegenseitige Abhängigkeit der oxidischen Phasen

Nun sollen die spektroskopisch feststellbaren Zusammenhänge zwischen den beiden oxidischen Spezies Ox_{surf} und Ox_{bulk} untersucht werden. In der folgenden Abbildung 38 ist die Abhängigkeit der Intensität der Spezies, die mit Ox_{bulk} bezeichnet wird, von dem Auftreten von Ox_{surf} untersucht. Es wurde das Sauerstoff/Methanol Verhältnis zwischen 0.2 und 1.0 variiert bei einer konstanten Temperatur von 670 K.

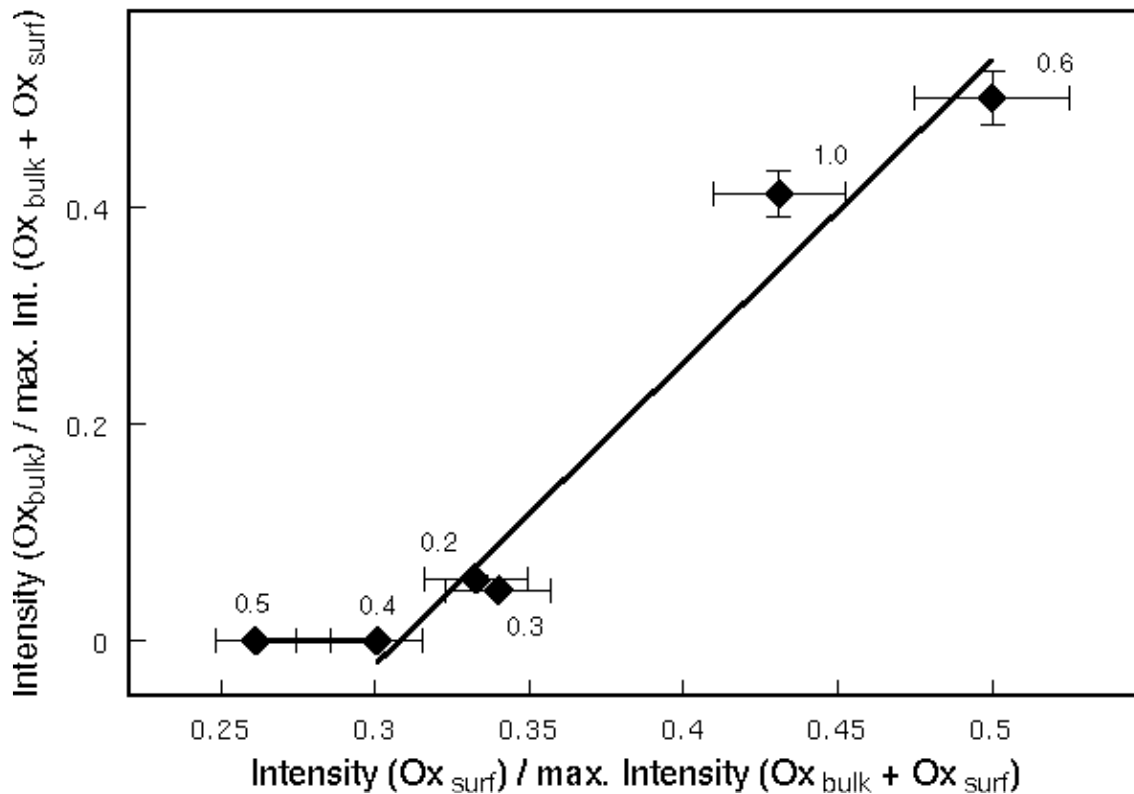


Abbildung 38: Die Intensität von Ox_{bulk} nimmt, nach einer Induktionsphase, deutlich durch den Offset bei kleinen Bedeckungen, mit dem Auftreten von Ox_{surf} zu. Die eingetragenen Zahlen in der Abbildung drücken das Flußverhältnis Sauerstoff/Methanol aus. Die Intensitäten der einzelnen oxidischen Spezies sind normiert auf die maximal vorliegende Gesamtintensität an oxidischen Spezies.

Wenn man die Entwicklung der Intensität von Ox_{bulk} mit zunehmenden Vorliegen von Ox_{surf} betrachtet, so findet man zunächst bei geringer Bedeckung mit Ox_{surf} kein Ox_{bulk} . Ab einer gewissen Mindestmenge nimmt dann die Intensität der dem Ox_{bulk} zugerechneten Resonanz linear mit Ox_{surf} zu. Dies bedeutet, die beiden oxidischen Spezies liegen gemeinsam vor und sie wachsen beide weiter. Dabei ist der Zuwachs von Ox_{bulk} wesentlich schneller als der von Ox_{surf} , wie in Abbildung 39 deutlich wird. Dies bedeutet also, daß bei geringer Bedeckung der Oberfläche mit einer oxidischen Spezies zunächst nur Ox_{surf} gebildet wird. Liegen stärker oxidierende Bedingungen vor, wird dann nur noch mit geringer Rate weiteres Oberflächenoxid Ox_{surf} gebildet, sondern vorzugsweise Ox_{bulk} , die Spezies, deren charakteristische Resonanz bei der des Cu_2O (532.8 eV) liegt. Die Veränderung der Bildungsgeschwindigkeit von Ox_{surf} , sobald das Volumenoxid zu wachsen beginnt, kann auch bedeuten, daß die Struktur, die in Röntgenabsorption als Ox_{surf} wahrgenommen wird, sich teilweise in Ox_{bulk} umwandelt. Da es aber nur zu einem Abflachen der Steigung in Abbildung 38 kommt und nicht zu einer negativen Steigung, die gleichzusetzen wäre mit einer Abnahme des Vorliegens von Ox_{surf} , scheint der Prozeß der Neubildung den der Umwandlung in Ox_{surf} unter diesen Bedingungen zu dominieren.

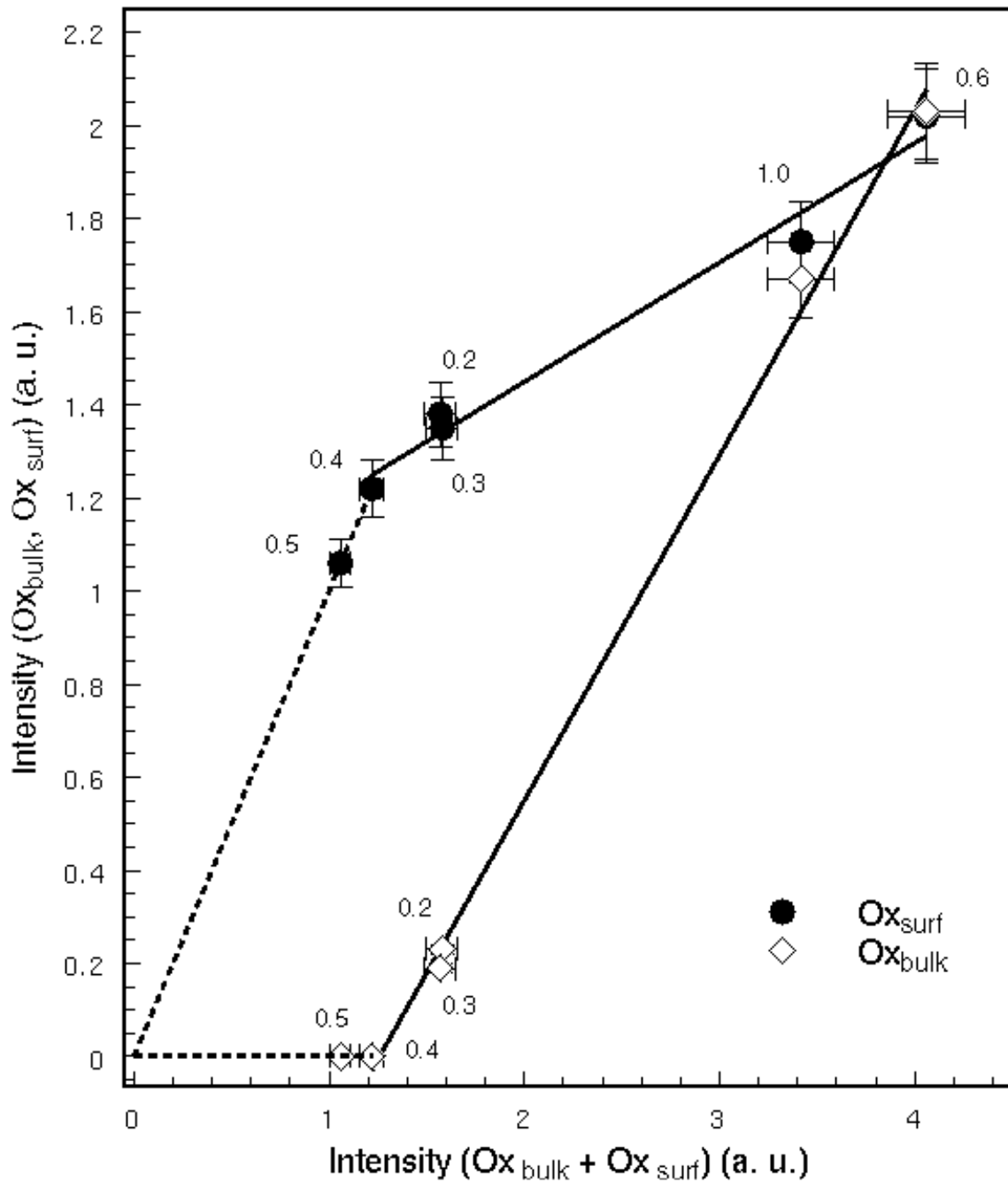


Abbildung 39: Der Intensitätszuwachs von Ox_{surf} und Ox_{bulk} in Abhängigkeit von der insgesamt vorliegenden Oxidmenge ist deutlich unterschiedlich. Die detektierte Menge von Ox_{bulk} nimmt nach dem Initiieren des Wachstums schneller zu als die von Ox_{surf} .

Es findet sich kein einfacher, linearer Zusammenhang mit dem in der Gasphase angebotenen Gehalt an O_2 , wie aus der Abfolge der Mischungsverhältnisse in Abbildung 39 ersichtlich ist.

Welche Situation herrscht nun vor, falls nicht der Sauerstoffgehalt der Gasphase verändert wird, sondern die Temperatur bei einem fixen Sauerstoff/Methanol Verhältnis in der Reaktionsatmosphäre? Der dann festgestellte Zusammenhang zwischen Ox_{surf} und Ox_{bulk} ist in Abbildung 40 gezeigt.

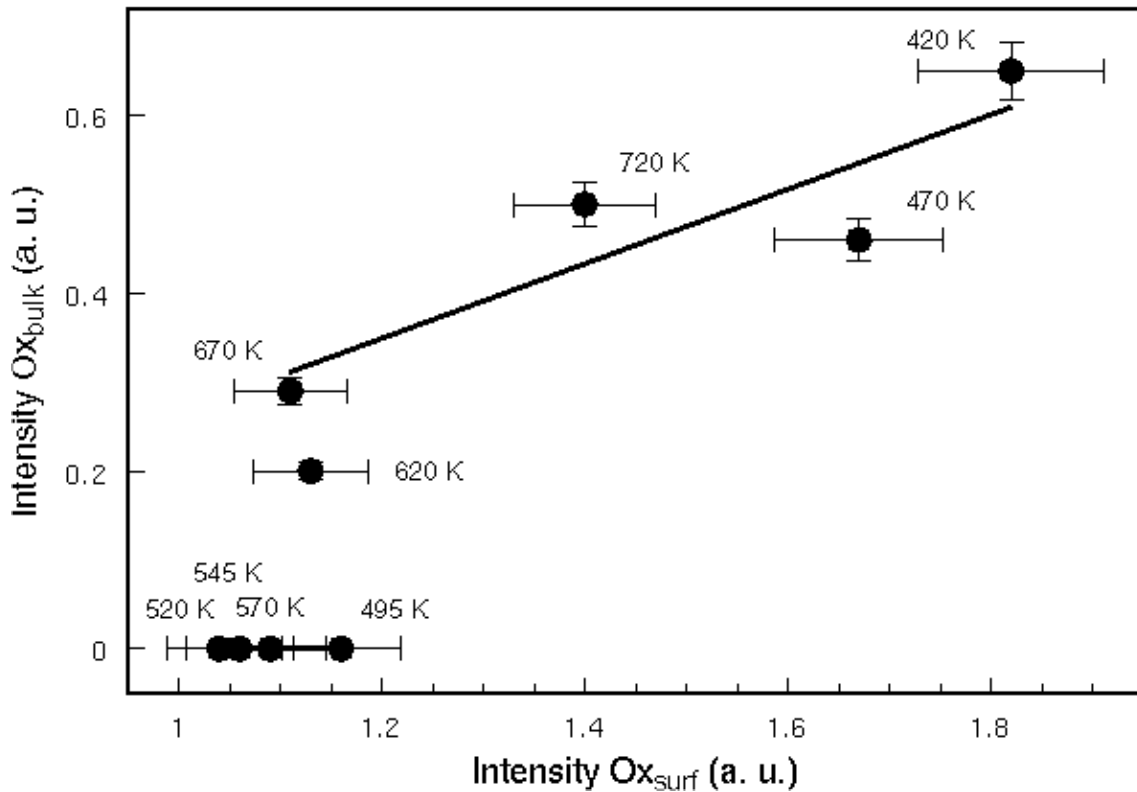


Abbildung 40: Die Intensitätsabhängigkeit zwischen Ox_{surf} und Ox_{bulk} unterscheidet sich bei Temperaturvariation unter konstantem Mischungsverhältnissen zu dem in Abbildung 38 gezeigten Zusammenhang bei Veränderung des Mischungsverhältnisses bei einer konstanten Temperatur von 670 K.

Es stellt sich ein im Detail anderes Verhalten dar, als das in Abbildung 38 gezeigte. Zunächst gibt es einen Bereich, bei dem nur die mit Ox_{surf} bezeichnete Phase vorliegt. Diese Induktionsphase entspricht somit vollständig dem in der vorherigen Darstellung zu entnehmenden Zusammenhang. Nach diesem Stadium beginnt auch hier die Spezies Ox_{bulk} an Intensität zu gewinnen. Ab einer Gesamtintensität der oxidischen Spezies von 1.4 a.u. setzt das aus Abbildung 38 bekannte gleichzeitige Wachstum beider Oxidphasen, Ox_{surf} und Ox_{bulk} , ein. Die ersten Phase des Wachstums von Ox_{bulk} (Temperaturen 620 K und 670 K) geschieht nun allerdings auf Kosten von Ox_{surf} , ersichtlich durch die in diesem Bereich abnehmende Intensität von Ox_{surf} in dieser Darstellung. Dieser Zusammenhang findet sich bei Variation der Gasphasenzusammensetzung nicht, denn dort ist ein stetiges Wachstum beider Oxidphasen zu beobachten.

7.4 Bildungsmechanismen der oxidischen Phasen

Aufgrund der analysierten Intensitätsabhängigkeit der oxidischen Spezies wird geschlossen, daß Ox_{surf} ein Oberflächenoxid ist, welches als Vorstufe zur Ausbildung des bekannten Kupfer(I)oxids dient. Dieses tritt dann als Volumenoxid Ox_{bulk} in den Röntgenabsorptionsspektren auf und entspricht dem Cu_2O .

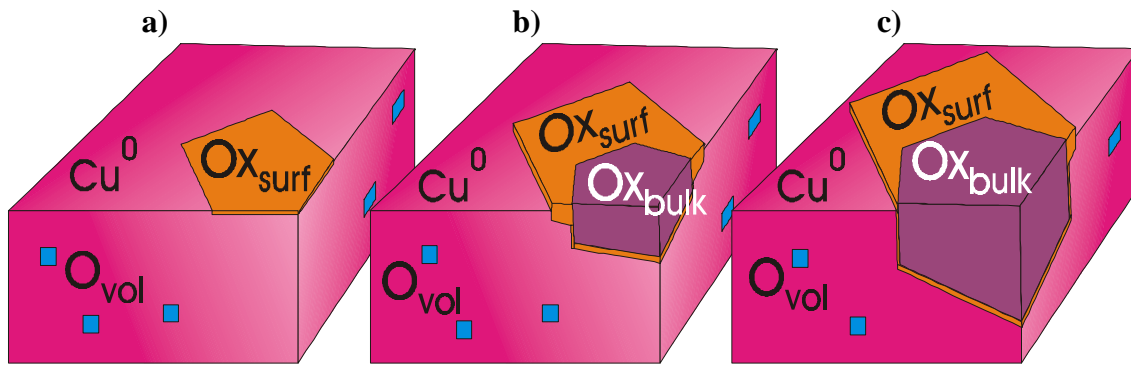


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Bildung der Oxidphasen Ox_{surf} und Ox_{bulk} . Zunächst bildet sich eine dünne Oxidschicht (Ox_{surf}) auf der durch Einlagerung von Sauerstoff ins Volumen (O_{vol}) veränderten Kupferoberfläche (a). Ox_{surf} wächst überwiegend zweidimensional. Überschreitet die Oxidschicht eine gewisse Dicke, bildet sich Ox_{bulk} (b). Dieses wächst zunächst überwiegend dreidimensional (c).

Zunächst wächst das Oxid nur zweidimensional auf der Kupferoberfläche (Ox_{surf} , vergleiche Abbildung 41). Im Vergleich zwischen der durch XAS wahrgenommenen Intensität und der Ausbeute an CO_2 besitzt es eine hohe katalytische Aktivität in dieser Form. Befördern nun die Umgebungsbedingungen (Mischungsverhältnis und Temperatur) eine weitere Oxidation des Materials, setzt ebenfalls dreidimensionales Wachstum des Oxides ein. Ab einer gewissen Dicke der Oxidschicht wird es als Ox_{bulk} wahrgenommen. Dieses Oxid mit einer 3D Ausdehnung zeigt ebenfalls Aktivität bezüglich der Totaloxidation. Diese ist aber im Vergleich mit Ox_{surf} geringer. Auch die den Methanolumsatz hemmende Wirkung ist geringer ausgeprägt. Dies kann als direkte Folge des 3D-Wachstums im Zusammenhang mit der unterschiedlichen Informationstiefe der chemischen Reaktion und der Röntgenabsorptionsspektroskopie erklärt werden. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist die für die Eduktmoleküle zugängliche Fläche der aktiven Phase, hier des Oxids, wesentlich. Dehnt sich nun das Oberflächenoxid in die Tiefe des Katalysators aus, nimmt die mit XAS wahrgenommene Intensität zu, bis auch dessen Informationstiefe überschritten wird. Im Gegensatz dazu steigt die Aktivität für die betrachtete Reaktion nicht so stark, da die aktive Phase für die Edukte schwerer zugänglich ist. Daher ergibt sich eine verringerte Steigung im Intensitäts/Ausbeute Diagramm.

Es ist möglich, daß die Oxidphase Ox_{surf} nicht nur als dünne Schicht auf der äußeren Oberfläche existiert, sondern auch den Rand von Volumenoxidinseln bildet. Somit würde Ox_{surf} als dünne Zwischenschicht an der Grenzfläche zwischen Cu_2O und Kupfermetall auftreten. So könnte der Übergang zwischen den stark unterschiedlichen geometrischen Strukturen von Kupferoxid und Metall realisiert werden (vergleiche Tabelle 4).

Ein weiterer Mechanismus kann zu der unterschiedlichen Aktivität der beiden Oxidspezies Ox_{surf} und Ox_{bulk} beitragen. Aufgrund der differierenden Struktur kommt es zu einer Verschiebung des 3d-Metallbandes. Dies entspricht der beobachteten Verschiebung der „white line“ Resonanz von 532.8 eV beim Ox_{bulk} zu 531.7 eV beim Ox_{surf} . Es ist theoretisch wohlbekannt, daß insbesondere die Lage des Schwerpunktes des 3d-Metallbandes starke Einflüsse auf die katalytische Reaktivität des Metalls hat

[99], [100]. Dieser direkte Einfluß der elektronischen Struktur könnte also neben dem vermuteten geometrischen Zusammenhang die festgestellte unterschiedliche Aktivität der beiden oxidischen Spezies erklären.

Es kann sowohl nur eines der Oxide (Ox_{bulk} bei stark oxidierteter Oberfläche, oder Ox_{surf} bei sehr schwach oxidierteter Oberfläche) als auch beide gemeinsam vorliegen. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen ist es so, daß zuerst immer Ox_{surf} vorliegt und sich dann bei zunehmender Bedeckung Ox_{bulk} bildet. Dabei wird zumindest ein Teil der zuvor mit Ox_{surf} belegten Oberfläche in die davon spektroskopisch zu unterscheidende Ox_{bulk} -Phase umgewandelt. Dies wird direkt in Abbildung 40 ersichtlich, wo ein Bereich existiert, indem eine Zunahme der Intensität von Ox_{bulk} mit einer Abnahme von Ox_{surf} verbunden ist. Auch die Verminderung der Zunahme der Oberflächenoxidspezies in Abbildung 39 kann durch eine teilweise Umwandlung von der Ox_{surf} - in die Ox_{bulk} -Phase gedeutet werden.

Die unterschiedliche geometrische Struktur (Ox_{surf} eher 2D, Ox_{bulk} eher 3D) der beiden detektierten Oxidphasen hat nicht nur Auswirkungen auf die katalytische Aktivität, sondern auch auf die elektronische Struktur, so daß sie spektroskopisch mit XAS unterschieden werden können.

Das Oberflächenoxid wächst auf einer durch Einlagerung von Sauerstoff (O_{vol}) veränderten Kupferoberfläche auf. Der Einbau von Sauerstoff führt zu Verspannungen der Kupfermatrix [101], [102]. Durch diesen direkten Kontakt mit der veränderten lokalen Umgebung bildet das Oberflächenoxid eine zum Cu_2O verschiedene elektronische Struktur aus. Dies spiegelt sich in einer Verschiebung des 3d-Bandes und damit einer Verschiebung der beobachteten „white line“ Struktur um ca. 1 eV wieder. Desweiteren tritt eine Verringerung der Resonanzbreite auf.

Setzt nun verstärkt ein 3D-Wachstum der Oxidphase ein, wird dadurch die lokale Umgebung der Oxidschichten immer weniger stark von der gestörten Kupfermetallphase beeinflusst. Es bildet sich eine normal geordnete Cu_2O -Struktur aus. Die 3d-Bänder sind nicht mehr modifiziert und daher tritt in den Röntgenabsorptionsmessungen letztendlich die typische Resonanz des Cu_2O bei 532.8 eV („white line“) auf. Diese Struktur tritt daher auch bei Behandlungen im reinen Sauerstoff zutage, wenn sich dicke Oxidschichten bilden. In einem einfachen Bild einer zunehmenden Lagenstärke der Oxidschicht an einem Punkt der mit Ox_{surf} bedeckten Oberfläche wird sich zuerst auf der äußeren Oberfläche die ungestörte Cu_2O -Struktur ausbilden, da diese Teile des Materials weniger mit der besonderen lokalen Umgebung des modifizierten Kupfermetalls in Kontakt stehen als die übrigen Außenbereiche. Daher wird ein Teil der zuvor spektroskopisch sichtbaren Ox_{surf} Oberfläche in Ox_{bulk} umgewandelt. Dieser Vorgang wird in der Abbildung 40 durch den Abschnitt mit negativer Steigung ersichtlich.

Wie ausgeführt, wird hier die Ausbildung von Cu_2O als letzte Phase bzw. Endstadium des 3D-Wachstums erklärt. Können nun auch Zwischenzustände detektiert werden?

Es ist plausibel anzunehmen, daß zu Beginn des 3D-Wachstums die elektronische Struktur der sich ausbildenden Phase noch sehr der ähnelt, die vor Beginn der Ausbildung von Tiefenstrukturen vorliegt und daher spektroskopisch mit XAS nicht unterschieden werden kann. Eindeutig trennen läßt sich, zumindest mit der zur Verfügung stehenden spektralen Auflösung, nur der Endzustand, die Formierung von Cu_2O . Auf die Reaktionsrate könnte aber bereits diese erste Phase eines beginnenden

Tiefenwachstums Einflüsse haben, wie zuvor ausgeführt wurde. Dies würde dann in einem veränderten Zusammenhang zwischen der Ausbeute an CO_2 und der mit XAS detektierten Intensität dieser Spezies ihren Ausdruck finden.

Wie aus Abbildung 38 und 39 ersichtlich, beginnt das 3D-Wachstum ab einem gewissen Grenzwert von vorliegendem Oberflächenoxid Ox_{surf} . Betrachtet man nun die Datenpunkte der Temperaturen 420 K und 470 K in Abbildung 34b, so stellt man bei diesen Temperaturen, verglichen mit den übrigen Datenpunkten, ein Mißverhältnis zwischen Intensität und CO_2 -Ausbeute fest; es liegt scheinbar zuviel Oberflächenoxid vor. Dieser Sachverhalt läßt sich ebenfalls in Abbildung 34a feststellen. Hier weisen die zu den Mischungsverhältnissen 0.6 und 1.0 zugeordneten Datenpunkte ein solches Mißverhältnis auf. Sowohl in den O K-Absorptionsspektren als auch an den Cu L_3 -Absorptionskanten (siehe Abbildung 27 und Abbildung 28 bzw. Abbildung 30 und Abbildung 31) kann unter diesen Bedingungen eine beginnende Cu_2O -Bildung, d. h. ausgeprägtes 3D-Wachstum beobachtet werden. Die in den Abbildungen aufgetragenen Intensitäten sind nun nur die des Oberflächenoxides, d. h. es sind bereits die um die Intensität der Cu_2O -Resonanz korrigierten Werte. Doch wie bereits oben ausgeführt, ist es wahrscheinlich, daß die erste Phase des 3D-Wachstums nicht berücksichtigt wird. Durch diesen Prozeß ist allerdings ein Teil des detektierten Oberflächenoxids nicht oder zumindest weniger aktiv für die Totaloxidation, d. h. die Intensität wird weniger stark durch die Reaktion reduziert. Durch diese Verschiebung des Bildungs-Abbau-Gleichgewichts lassen sich folglich Datenpunkte mit scheinbar zu großer Speziesintensität erklären.

Wiederum wird bei dieser Interpretation die unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit der chemischen Reaktion und der Röntgenabsorptionsspektroskopie als Sonde für den Oberflächenzustand ausgenutzt.

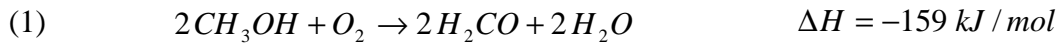
Dieser Effekt würde immer dann auftreten, wenn Bedingungen bestehen, die ein 3D-Wachstum fördern, d. h. also bei hoher Bedeckung der Oberfläche mit Ox_{surf} . In Abbildung 34b trifft dies auf tiefe Temperaturen bis 470 K und evt. dann wieder in einem Bereich oberhalb von 670 K zu, der scheinbar wieder bei diesem Mischungsverhältnis von Sauerstoff/Methanol von 0.2 die Oberflächenoxidausbreitung erlaubt. In Abbildung 34a besteht diese Situation für die Mischungsverhältnisse 0.6 und 1.0 bei einer Temperatur von 670 K.

Der in Abbildung 35 festgestellte Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Ox_{bulk} und der CO_2 Ausbeute zeigt keine entsprechende Aktivitätsregime. Einer der Gründe dafür könnte sein, daß sich diese Oxidform nur ausbildet, wenn bereits ausgeprägtes Tiefenwachstum vorliegt.

7.5 Katalytische Aktivität der Suboxidphase

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Zusammenhang zwischen den oxidischen Phasen und der katalytischen Aktivität untersucht. Dabei wurde demonstriert, daß die Oberflächenoxidphase Ox_{surf} den Totaloxidationspfad der Methanoloxidation katalysiert. Im folgenden soll nun der Einfluß der atomaren Sauerstoffspezies auf der Oberfläche dargestellt werden. Dieser Zustand wird als Suboxidphase, kurz Subox bezeichnet. Diese Phase kann koexistent mit beiden oxidischen Phasen vorliegen (vergleiche z. B. Abbildung 30 und 37a).

In Abbildung 42 ist die Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukte von der Intensität der in Abbildung 27 mit B + C bezeichneten Absorptionsstruktur aufgetragen. Formaldehyd kann aus Methanol durch den Oxidehydrogenierungspfad (1), bei dem als Nebenprodukt Wasser gebildet wird, und durch Dehydrogenierung (2) des Methanols entstehen:



Formal entsprechen diese Reaktionen einer Oxidation des Kohlenstoffs. Zu den Partialoxidationsprodukten wird in der Abbildung neben dem Formaldehyd auch CO hinzugezählt, da sich Formaldehyd, wird es nicht schnell aus dem Reaktor abgepumpt und abgekühlt, zu CO und H₂ an der heißen Katalysatoroberfläche zersetzt [41] (vergleiche Abbildung 20 in Abschnitt 5.1). Bei hohen Temperaturen (T > 520 K) macht das CO typischerweise ca. 15% der kohlenstoffhaltigen Komponenten der Gasphase aus (vergleiche auch Abbildung 32), wenn unter Durchflußbedingungen gearbeitet wird.

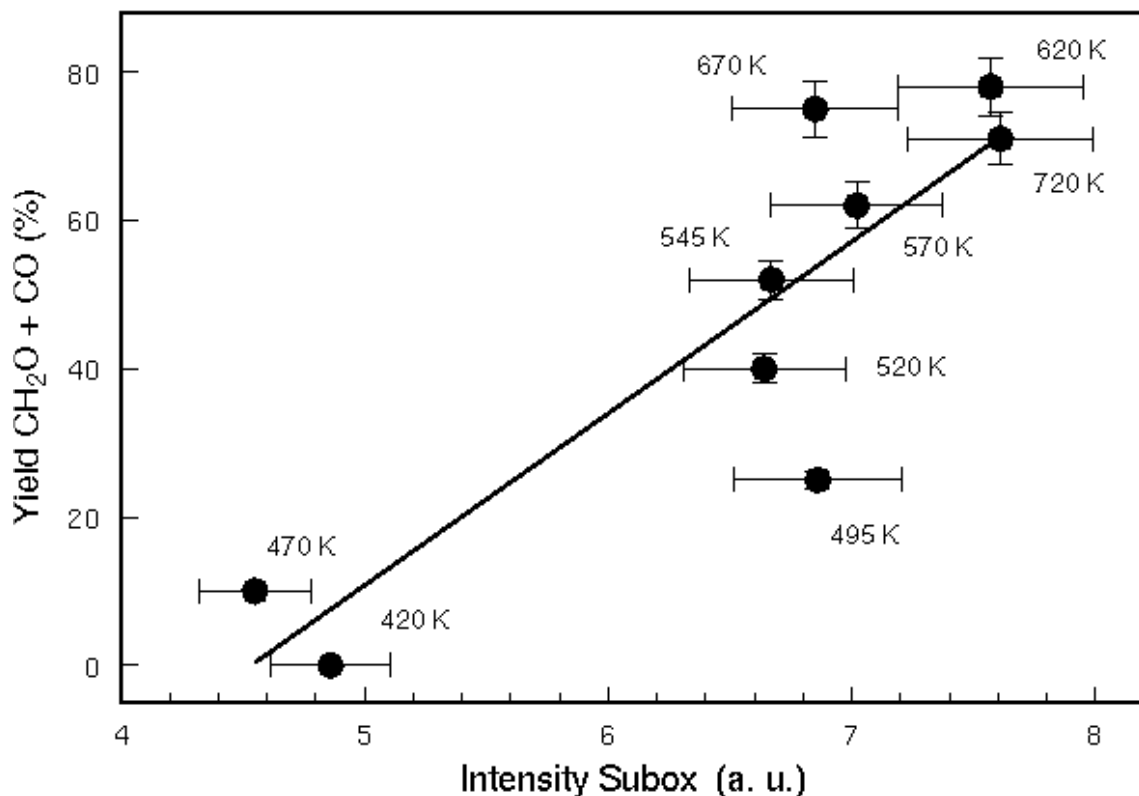


Abbildung 42: Die Ausbeute an CH₂O + CO wird in Abhängigkeit der integralen Intensität der Suboxidspezies aus Abbildung 27 betrachtet. Es wird eine positive Korrelation zwischen dem Auftreten des Suboxides und der Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd und dessen Zersetzungsprodukt Kohlenmonoxid deutlich.

Im Gegensatz zu der negativen Korrelation zwischen der Totaloxidation und dem Auftreten der Oberflächen- und Volumenoxidphase in Abbildung 34a und 34b, die einen Abbau dieser Phase bei der Bildung von CO_2 und damit eine direkte Beobachtung der Teilnahme dieser Spezies an der Reaktion bedeutet, steigt die Intensität der Suboxidspezies mit zunehmender Partialoxidation von Methanol. Immer wenn Methanol zu Formaldehyd oxidiert wird, tritt diese Suboxidphase auf, selbst wenn die Oberfläche ansonsten von oxidischen Spezies dominiert wird (vergleiche Abbildung 30 und 37a). Dieser Zusammenhang zwischen dieser Oberflächenspezies und der katalytischen Reaktion läßt verschiedene Interpretationen zu.

Eine Erklärung des Auftretens der detektierten Spezies in Verbindung mit der Reaktion ist, sie als Intermediat der Reaktion aufzufassen. In der Literatur wird für die Methanoloxidation als Intermediatspezies das Methoxy und in vermindertem Maß auch das Formiat diskutiert. An mit Sauerstoff vorbelegten Kupferkristallen läßt sich nach anschließender Methanolbehandlung ebenfalls Methoxy z. B. mit STM-Untersuchungen feststellen. Allerdings zeigen Messungen bei Temperaturen über Raumtemperatur, bei denen kein Methoxy mehr gefunden werden konnte, daß diese Spezies sehr schnell zu Formaldehyd zerfällt (vergleiche auch Abschnitt 1.2). Die positive Korrelation zwischen Speziesmenge und Produktausbeute, also eine Beschleunigung der Reaktion durch die Suboxidphase, würde den seltenen Fall einer Autokatalyse beschreiben, falls die Suboxidphase wirklich ein Intermediat der Reaktion darstellt. Nun sind auf der Oberfläche adsorbierte Spezies nicht immer Intermediate der Reaktion. Manchmal treten stabile Nebenprodukte auf, die keine Verbindung zum Reaktionspfad besitzen. Eine Deaktivierung des Katalysators aufgrund einer zunehmenden Bedeckung der Oberfläche mit stabilen Nebenprodukten konnte allerdings nicht beobachtet werden.

Die Spezies könnte auch an der Reaktion teilnehmen und dadurch verbraucht werden, aber so schnell wieder gebildet werden, daß keine Verringerung der Intensität bei gesteigener Aktivität festgestellt wird.

Eine Möglichkeit die positive Korrelation zwischen integraler Speziesintensität und Formaldehydausbeute zu erklären, ist daß die detektierte atomare Sauerstoffspezies eine Markerfunktion für die eigentlichen aktiven Zentren darstellt, die dem direkten Nachweis durch XAS verborgen bleiben. Die Sauerstoffspezies wäre dann ein Maß für die Zahl dieser Zentren, entweder weil sie daran gebunden wird oder diese sogar selbst induziert. Ein Kandidat für diese aktiven Zentren sind Defekte, die z. B. durch Einbau von Sauerstoffatomen in die Kupfermatrix entstehen können. Damit wäre ein spektroskopischer Nachweis der aktiven Zentren unter Reaktionsbedingungen gelungen, wenn auch nur ein mittelbarer. Da die Charakterisierung von aktiven Zentren eines Katalysators unter Arbeitsbedingungen erfolgen muß, wurde bereits frühzeitig erkannt [111]. Dennoch kann diese Forderung nur selten erfüllt werden, da keine ausreichenden in situ Daten und geeignete Methoden zur Verfügung stehen.

Die Datenpunkte in Abbildung 42 besitzen eine größere Streuung um die Ausgleichsgerade als es in den vorher angestellten Untersuchungen der oxidischen Spezies Ox_{surf} und Ox_{bulk} der Fall war. Dies bedeutet, daß die spektrale Intensität und die Produktausbeute etwas weniger stark korreliert sind. Dies könnte damit zusammenhängen, daß die NEXAFS der Suboxidphase überlagert ist von der Nahkantenstruktur der energetisch vorgelagerten Spezies Ox_{surf} . Da diese nicht isoliert gemessen werden konnte, kann die spektrale Intensität aller energetisch nachgelagerten Resonanzen (Subox) nicht um diesen Beitrag korrigiert werden. Es könnte ebenfalls

sein, daß die Suboxidphase oder die durch sie angezeigten aktiven Zentren nicht 100% selektiv ist für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd bzw. eine andere Spezies ebenfalls teilweise verbunden ist mit diesem Reaktionspfad. In diesem Fall müßten also die aufgetragenen Werte für die Ausbeuten korrigiert werden. Sollte aber die oxidische Spezies $O_{x_{surf}}$ und $O_{x_{bulk}}$ ebenfalls Aktivität für den Partialoxidationspfad und nicht nur für die Totaloxidation von Methanol besitzen, müßte sich ebenfalls in deren Korrelationsdiagrammen eine größere Abweichung von der Ausgleichsgeraden ergeben. Dies wird nicht beobachtet.

7.6 Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur

Die im vorherigen Abschnitt als Suboxidphase identifizierte Spezies setzt sich aus mehreren Einzelspezies B-D zusammen, die eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre und der Temperatur zeigen (vergleiche Abbildung 33). Nur diese unterschiedliche Abhängigkeit von den gewählten Umgebungsparametern rechtfertigt die Annahme verschiedener Spezies, da von σ -artigen Resonanzen bekannt ist, daß sie ein asymmetrisches Linienprofil aufweisen. Diese Asymmetrie tritt um so stärker in Erscheinung je weiter entfernt von der Schwellenergie sich die Resonanz befindet. Dies wird in einem üblichen Bild als Überlagerung verschiedener symmetrischer Resonanzen erklärt, die etwas in der Energie zueinander verschoben sind, da sie aus Übergängen mit verschiedenen Bindungslängen resultieren [138]. Die verschiedenen Bindungslängen ergeben sich z. B. durch Schwingungen der Atome in Richtung der Molekülachse. Empirisch wurde für diatomige Moleküle in der Gasphase und als Adsorbat ein Zusammenhang zwischen der energetischen Position der σ^* -Resonanz und der Bindungslänge gefunden [44]. Je niederenergetischer die σ^* -Resonanz verglichen mit einer geeigneten Referenzsubstanz (z. B. Gasphasenmolekül verglichen mit einem Adsorbat) ist, desto größer ist die Bindungslänge. Die sich daraus ergebende Asymmetrie der Resonanz ist aber ein konstanter Parameter, falls nur eine Spezies vorliegt.

Wenn das Mischungsverhältnis von Sauerstoff zu Methanol zu Gunsten des Sauerstoffs gesteigert wird, erkennt man in Abbildung 43, daß sich der Peaksschwerpunkt der breiten Resonanz bei ca. 536 eV langsam zu niedrigeren Energien verschiebt. Dies läßt sich gut als das Zusammenspiel zweier Spezies B und C mit leicht unterschiedlicher Resonanzenergie ($E_0=535.7$ eV und $E_0=537.1$ eV) beschreiben. Dabei zeigt dann die Spezies B eine stärkere positive Abhängigkeit vom angebotenen Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre als Spezies C.

Zu diesem Trend paßt ebenfalls der Befund, daß bei einer voroxidierten Kupferfolie, die anschließend ausschließlich einer Methanolatmosphäre ausgesetzt wird, Resonanz B vollständig fehlt und nur die Resonanz C und eine noch höherenergetische Absorptionsstruktur D bei 542 eV auftritt (vergleiche Abbildung 19). Zu beachten ist, daß die dort gezeigten Absorptionsspektren bei einer niedrigeren Temperatur von maximal 570 K aufgenommen wurden.

Bei sehr hohem Sauerstoffanteil, der zur Ausbildung von Cu_2O führt, nimmt die Intensität von B wieder ab, daß heißt ihr Auftreten wird zurückgedrängt, wie aus dem oberen Spektrum in Abbildung 33 ersichtlich ist. Es scheint folglich so zu sein, daß die Ausbildung der Spezies B solange befördert wird, bis sich das Kupfervolumenoxid ausbildet. Wenn das Cu_2O sehr ausgeprägt vorliegt, scheint es auf Kosten von B zu

wachsen. Dieser Effekt stellt eine Tendenz dar, die sich nicht so strikt für alle Mischungsverhältnisse formulieren läßt.

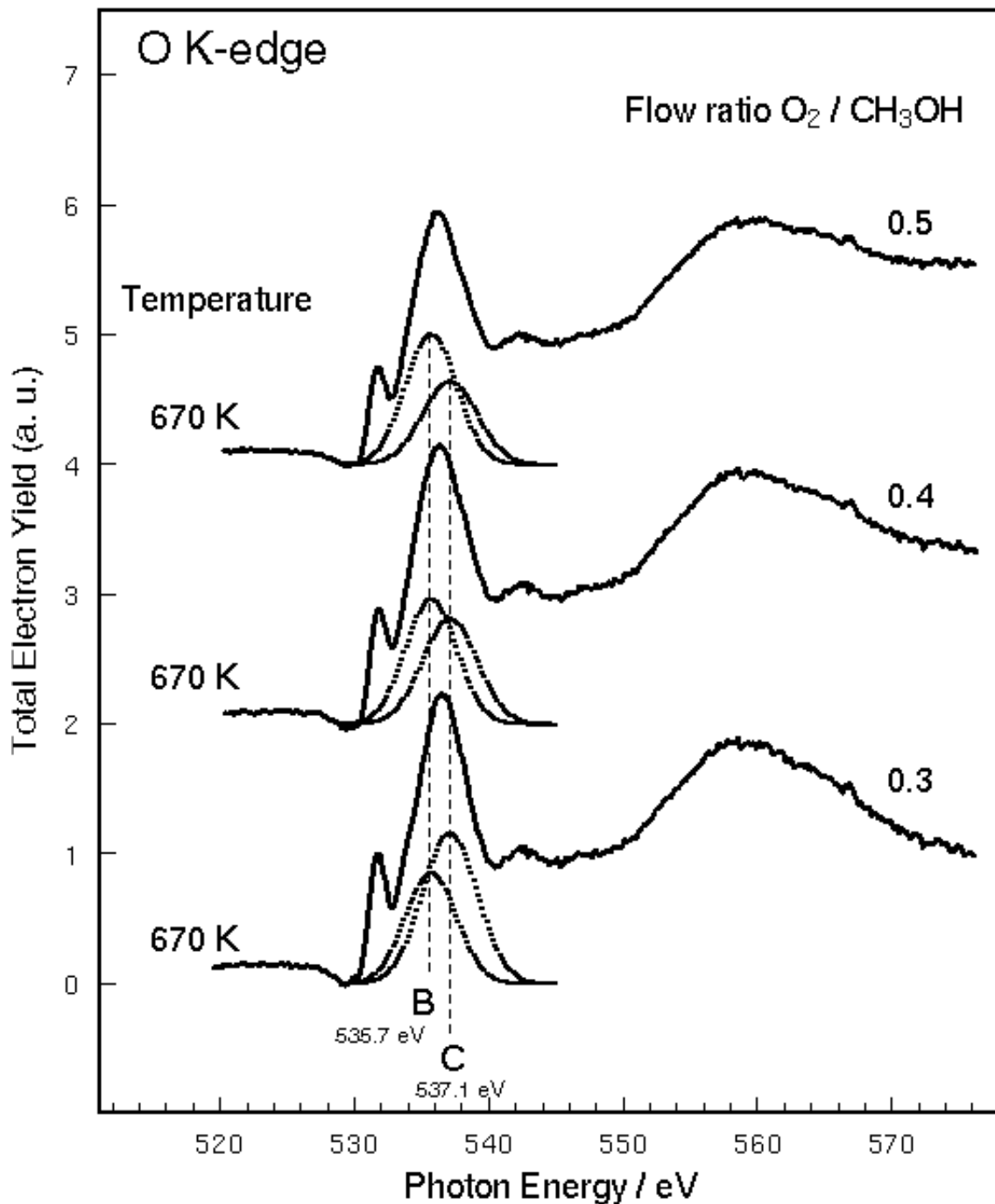


Abbildung 43: Die mit der Partialoxidation verknüpfte Suboxidphase läßt sich in 2 Spezies aufteilen. Deren relative Intensität zueinander ändert sich mit dem Mischungsverhältnis. Die niederenergetische Spezies B wird mit zunehmender Sauerstoffzugabe stärker ausgeprägt.

Alle drei Suboxidphasen sind positiv mit der Temperatur verknüpft. Dies ergibt sich aus ihrer Korrelation mit der Formaldehydsynthese, da dessen Produktion ebenfalls mit der Temperatur ansteigt (siehe z. B. Abbildung 32). Dennoch nimmt die Intensität der

Spezies B bei sehr hohen Temperaturen ($T > 690$ K) wieder ab. Aus Abbildung 19 kann man die Information gewinnen, daß mit steigender Temperatur Spezies C stärker zunimmt als Spezies D, dann aber zwischen 470 K und 570 K einen Sättigungswert erreicht, während die Intensität der Spezies D weiter wächst.

7.7 Ausbildung von Adsorbaten / Intermediaten bei der Katalyse

In einer Vielzahl von oberflächenphysikalischen Untersuchungen im UHV wird auf das Auftreten und die Bedeutung von intermediären Spezies bei der Methanoloxidation hingewiesen (siehe z. B. [32]). Ein Beispiel für ein vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk für die Methanoloxidation über Kupfer ist in Abbildung 44 gezeigt (nach [104]). Dabei konzentrieren sich die Autoren in der Regel auf Methoxy (CH_3O) [28], [105] als Vorprodukt im wesentlichen von Formaldehyd und auf Formiat (CHOO), welches sich beim Verlassen der Oberfläche in CO_2 und H_2O umwandelt. Das Auftreten und Mengenverhältnis dieser beiden Spezies zueinander scheint wesentlich von der Prozeßführung abzuhängen [104], [106]. In der Regel wurden die oben zitierten Untersuchungen durch Dosieren von Methanol auf einen mit unterschiedlichen Mengen an Sauerstoff vorbelegten Kupferkristall durchgeführt. Von Davies et al. wird in Koadsorptionsexperimenten gefunden, daß in sauerstoffreichen oder armen Gemischen (1:1 bzw. 1:20 $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$) im wesentlichen Formaldehyd entsteht, während bei einem Mischungsverhältnis von 1:5 ausschließlich Formiat gefunden wird [106]. Es wird als Bildungsmechanismus von Formiat die Oxidation von Formaldehyd vorgeschlagen. Auf Kupferoxiden wird ebenfalls Formiat gefunden [107], [108], [109].

In dieser Arbeit konnte kein Hinweis auf diese Spezies erhalten werden.

Es konnte keine Struktur an der Kohlenstoff K-Absorptionskante identifiziert werden, die sich nicht durch eine der vorkommenden und im Massenspektrometer ebenfalls nachgewiesenen Gasphasenspezies (CH_3OH , CH_2O , CO , CO_2) erklären ließe. Die C K-Absorptionsresonanzen der Adsorbatspezies, sollten sich aber von den übrigen Gasphasenspezies trennen lassen (vergleiche Tabelle 1). In [75] wird für die π^* -Resonanz des Formiats bei Absorption auf Cu(100) eine Energieposition von 287.9 eV und weitere charakteristische Absorptionsstrukturen bei 297.6 eV bzw. 300.4 eV angegeben. Die π^* -Resonanz würde beim Zugrundelegen dieser Position mit einer Absorptionsstruktur des Methanol überlagern und die Analyse dadurch erschweren. Auf Ag(100) werden diese Resonanzen hingegen bei 288.3 eV und 298.6 eV und 301.9 eV gefunden [72]. Das Methoxy läßt sich durch zwei Resonanzen bei 289.7 eV und 293.5 eV identifizieren [74].

Auch an der O K-Absorptionskante sind die NEXAFS-Strukturen von CH_3O und CHOO adsorbiert auf Kupfer wohlbekannt. Die im wesentlichen bei Methoxy auf einem Cu(100)-Kristall auftretende Absorptionsstruktur wird in [103] als eine breite, in der spektralen Form den in dieser Arbeit beschriebenen ähnliche σ^* -Resonanz bei 539 eV beschrieben. Zusätzlich tritt eine schwächer ausgebildete Schulter im Absorptionsspektrum bei 534 eV auf. Abgesehen von der Abweichung in der Energieposition der Resonanzen B und C in Abbildung 24 von über 1 eV kann die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Intensität nicht durch nur eine gemeinsame Spezies wie zum Beispiel Methoxy erklärt werden.

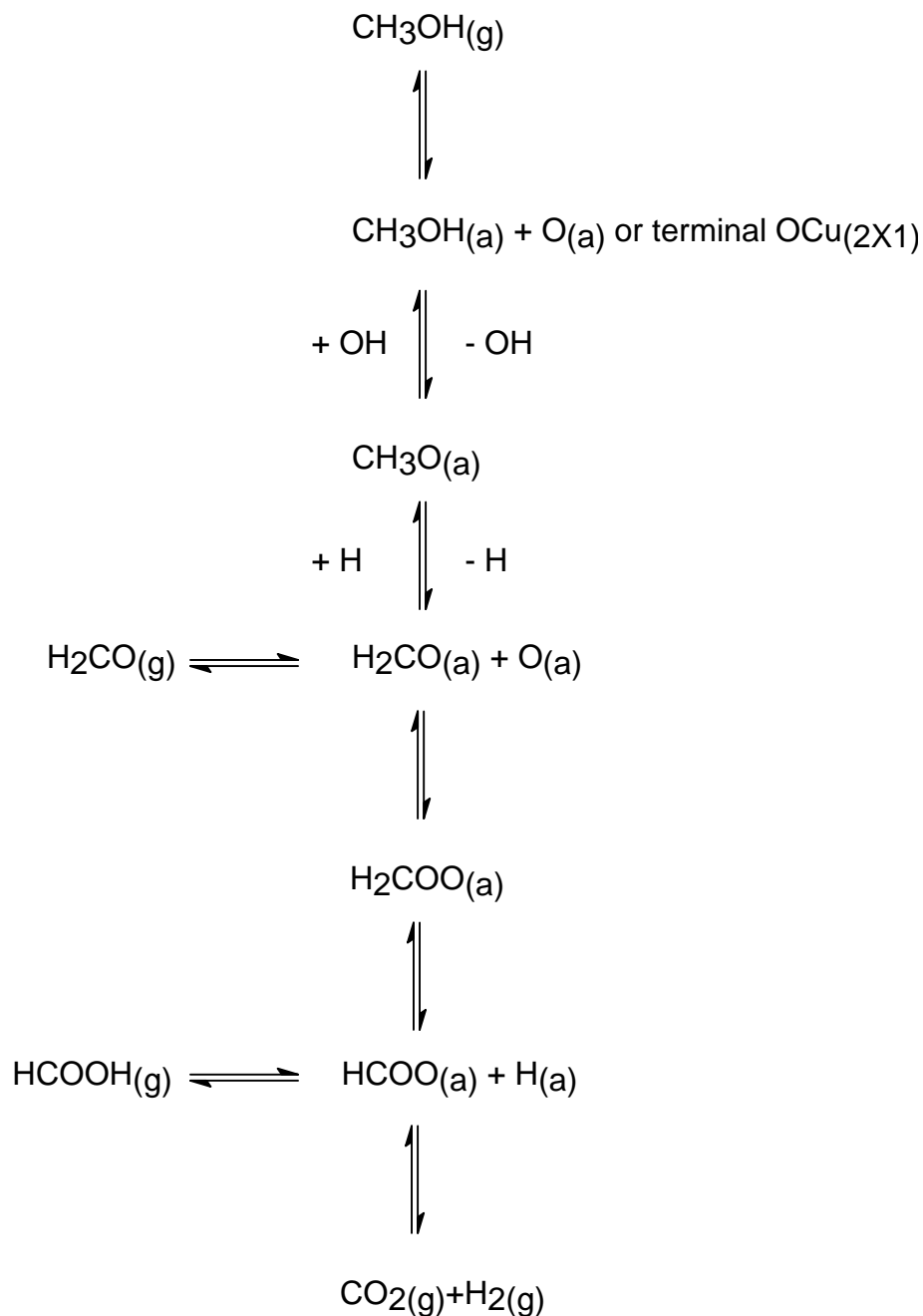


Abbildung 44: Von Bowker et al. vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk für die Methanoloxidation über Kupfer [104]. Neben einer Vielzahl von möglichen Intermediaten, die gebildet werden können, treten ebenfalls verschiedene Sauerstoffspezies auf. Diese können z. B. durch Dissoziation von molekularem Gasphasensauerstoff oder durch Diffusion aus dem Volumen entstehen.

In einer neueren Untersuchung zu Methoxy adsorbiert auf Kupfer wird von charakteristischen Resonanzen bei den Energiepositionen 531.5 eV, 536.5 eV und 538.5 eV berichtet [110]. Die spektrale Form der dort beschriebenen Absorptionsstrukturen unterscheidet sich deutlich von der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten atomaren, schwach gebundenen Sauerstoffspezies. Es wird keine Struktur bei 538.5 eV

identifiziert und wiederum kann das unterschiedliche Intensitätsverhalten der Resonanzen B und C nicht durch nur eine Adsorbatspezies erklärt werden.

Die oben aufgeführten Argumente treffen im gleichen Maße auf das zweite vermutete Adsorbat, das Formiat zu. Von Outka et al. [103] wird die π^* -Resonanz dieses Moleküls bei einer Energie von 535.5 eV und die gleichzeitig auftretende σ^* -Resonanz bei 545.5 eV beschrieben. Dies wird ebenfalls von Crapper et al. [112] bestätigt, während Somers et al. [75] bei gleicher spektraler Form die Resonanzen bei 532.7 eV und ≈ 542 eV finden. Die dort angegebenen Resonanzen liegen bei Energielagen, die auch in dieser Arbeit gefunden werden. Dennoch kann die unterschiedliche Reaktion der Intensitäten auf veränderte Umgebungsbedingungen wiederum als deutlicher Hinweis auf zwei unabhängige Spezies gedeutet werden. Desweiteren stimmt das in dieser Arbeit vorgefundene Intensitätsverhältnis zwischen Spezies A und D nicht mit dem in [75] angegebenen überein.

Insgesamt läßt sich zwar ein Vorliegen der oben diskutierten Adsorbatspezies nicht vollständig ausschließen. Die vorgefundenen Absorptionsstrukturen sind breite, nicht eindeutig aufgelöste Resonanzen an der Sauerstoffkante, so daß durchaus noch weitere, zusätzliche Spezies in geringerer Intensität vorliegen könnten. Die Analyse der in dieser Hinsicht aussagekräftigeren C K-Absorptionskanten leidet an der geringen und stark modulierten Anregungsintensität in diesem Energiebereich. Dies ist durch Absorptionsprozesse in optischen Elementen der Beamline (Verschmutzungen mit Kohlenstoff) und in dem zum großen Teil aus Kohlenstoff bestehenden Polyimidfenster begründet. Daher können beim Berichtigen der Rohspektren um diese Einflüsse größere Fehler auftreten als an der O K-Kante.

Es kann dennoch gefolgert werden, daß die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Sauerstoffspezies zu wesentlichen Bestandteilen nicht Methoxy oder Formiat zuzuordnen sind, sondern eine neue, bisher nicht beschriebene Form von schwach mit Kupfer wechselwirkendem atomarem Sauerstoff darstellen. Die zumindest sehr geringe Intensität der Intermediatspezies kann aus einer sehr schnellen Reaktion bei hohen Temperaturen und der damit verbundenen sehr kurzen Aufenthaltsdauer auf der Oberfläche erklärt werden. Bei STM-Untersuchungen oberhalb von Raumtemperatur wird ebenfalls kein Methoxy mehr gefunden [113].

Eine weitere Sauerstoffspezies, die bei der Methanoloxidation auftreten könnte, sind OH-Gruppen. Die vom Methanol extrahierten Wasserstoffatome können auf der Oberfläche OH-Spezies bilden, die dann bei Anlagerung eines weiteren H-Atoms als Wasser desorbieren. Pangher et al. untersuchen chemisorbiertes Wasser auf Ni(110) [114]. Da Metalloberflächen sehr reaktiv gegenüber der Dissoziation von H_2O zu OH sind [115], sollte auch dort OH vorliegen. Sie finden eine breite Resonanz bei ca. 536.5 eV. Außerdem tritt eine Winkelabhängigkeit nicht nur der Intensität, sondern auch der energetischen Position der Resonanz auf. Diese schiebt bei Messungen mit einem Einfallswinkel der Röntgenstrahlung von 20° zur Oberfläche um 1.8 eV zu niedrigeren Energien im Vergleich zu den Messungen unter senkrechtem Einfall. Für diesen Befund gibt es keine Erklärung in der elektronischen Struktur der Molekülorbitale. Die Autoren deuten diese energetische Verschiebung der Hauptresonanz als einen Effekt, der durch Streuung vom Substrat verursacht wird.

Die Energielage und Form der in [114] gezeigten Spektren liegt im Bereich der Sauerstoffspezies, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Es könnte wiederum nur eine der 3 im wesentlichen vorliegenden Spezies B-D mit OH-Gruppen auf der

Kupferoberfläche erklärt werden, da sie eine unterschiedliche Abhängigkeit der Intensität von Temperatur und Sauerstoff/Methanol Verhältnis zeigen. Eine Erklärungsmöglichkeit dafür wären an verschiedenen Plätzen gebundene OH-Spezies, die je nach den Umgebungsbedingungen unterschiedlich bevölkert werden. Die Variationen in der Resonanzenergie ergäben sich dann aus der verschiedenen lokalen Bindungsumgebung.

7.8 Vergleich mit dem Silber-Sauerstoff-System

Die Eignung von Silber als Partialoxidationskatalysator ist seit langem bekannt. Im Gegensatz zum Kupfer-Sauerstoff-System sind die Silberoxide Ag_2O und AgO thermisch instabil. Die Zersetzungstemperatur beträgt 503 K bzw. 373 K und liegt damit unterhalb der Temperatur, bei der der Katalysator in der Formaldehyd-Synthese betrieben wird ($T > 873$ K). Es ist weitestgehend akzeptiert, daß sich in und auf der Silberoberfläche verschiedene Sauerstoffspezies bilden, die als aktive Phasen für die Dehydrogenierung und Oxidehydrogenierung von Methanol zu Formaldehyd dienen [42], [116], [117], [118]. Die differierende Temperaturstabilität dieser Spezies führt zur Ausprägung einer unterschiedlichen Selektivität für die verschiedenen Reaktionspfade in Abhängigkeit von der Temperatur.

Beim Silber wird eine atomare Oberflächenspezies, mit O_α bezeichnet, gefunden. O_α ist eine nukleophile Sauerstoffspezies, die mit Methanol zum einen zum Totaloxidationsprodukt CO_2 umgesetzt werden kann. Zum anderen katalysiert O_α den Oxydehydrogenierungsweg von Methanol zu Formaldehyd und Wasser. Diese Sauerstoffspezies desorbiert von der Silberoberfläche bei ca. 523 K. Desweiteren kann O_α in das Volumen diffundieren und dann als Volumenspezies O_β nachgewiesen werden. O_β wiederum kann an die Oberfläche zurück diffundieren und O_α bilden. Bei zunehmender Temperatur wird diese Rückdiffusion durch morphologische Veränderungen behindert und es bildet sich die „subsurface“ Spezies O_γ aus [42]. Mit „subsurface“ bezeichnet man einen Bindungszustand nicht auf der Oberfläche sondern unter der obersten Atomlage. O_γ ist für die Dehydrogenierung von organischen Molekülen verantwortlich. O_β wiederum kann mit in den Bulk eindringendem Wasserstoff zu Wasser reagieren und somit den Festkörper verlassen.

Durch Ausbildung der unterschiedlichen Diffusionswege (Volumendiffusion und Zwischengitterdiffusion) wird beim Silber ein starker Einfluß der Morphologie auf Reaktivität und Selektivität festgestellt. Es werden große Rekonstruktionen, insbesondere bei hohen Temperaturen ($T > 923$ K), beobachtet.

Es wird eine Koexistenz von O_α , O_β und O_γ festgestellt [68], [136]. O_γ kann als eine oxidähnliche, epitaktisch dicke Ag_2O -Schicht, die auch oberhalb der Zersetzungstemperatur von Ag_2O thermisch stabil ist, betrachtet werden. Dabei ist O_γ nur als zweidimensionale Struktur denkbar [119]. Das dreidimensionale Äquivalent dazu ist das Silberoxid Ag_2O .

Die hier in Abbildung 19, 27 und 30 gezeigten O K-Spektren zeigen Ähnlichkeit mit den Absorptionsspektren der oberflächennahen atomaren Sauerstoffspezies im Silber [68]. In einer neueren Studie wurde die O_α -Phase ebenfalls unter in situ Bedingungen bei der Ethylenoxidation beobachtet [120]. Es liegt nahe, in Analogie zu dieser σ -gebundenen O_α -Ag-Phase auch die nun beim Kupfer neu entdeckte Suboxidphase einer

Wechselwirkung zwischen den O(2p) und Cu(4sp)-Zuständen und nicht den Cu(3d)-Zuständen, zuzuschreiben.

7.9 Elektronische Struktur

Wie bereits einführend in Kapitel 5 ausgeführt, läßt sich die elektronische Struktur der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Kupfer als Wechselwirkung der O2p-Atomorbitale mit den Cu3d- und Cu4sp-Zuständen verstehen. Eine schematische Darstellung der Hybridisierung zwischen den Sauerstoff- und den Kupferorbitalen findet sich in Abbildung 45. Dort sind die besetzten, bindenden Zustände mit dem Index b und die unbesetzten, antibindenden Zustände mit dem Index a gekennzeichnet. Innerhalb der verschiedenen Übergangsmetalloxide läßt sich eine Verschiebung des spektralen Gewichtes weg von O(2p)Metall(3d) hin zu O(2p)Metall(4sp)-Zuständen mit zunehmender Füllung der 3d-Schale erkennen [121].

An den Cu L-Absorptionskanten ist das Auftreten einer schmalen Resonanz, einer sogenannten „white line“, ein deutliches Zeichen für das Vorhandensein von unbesetzten Cu 3d-Zuständen [121]. Daher tritt dieses Kennzeichen bei metallischem Kupfer mit der Valenz 0 mit seiner formal voll besetzten d-Schale nicht auf. Allerdings läßt sich die relativ hohe spektrale Intensität im Energiebereich der „white line“ auch bei metallischem Kupfer nicht ausschließlich durch freie Cu 4sp-Zustände erklären, so daß auch ohne das prägnante Auftreten einer solchen Resonanz ein Einfluß, wenn auch nur ein schwacher, der Cu3d-Zustände angenommen wird. Die nachfolgende Feinstruktur kann einer Wechselwirkung der Cu4sp und Cu4pd-Zuständen zugesprochen werden [96], wie bereits bei der Diskussion der Referenzsubstanzen in Abschnitt 4 erläutert.

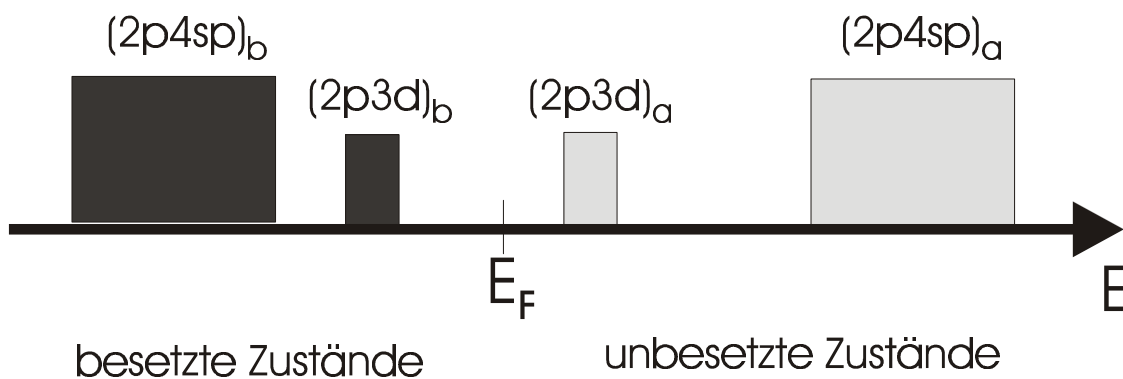


Abbildung 45: Schematische Abbildung der Hybridisierung zwischen den O2p und den Cu3d und Cu4sp-Zuständen. Mit b und a ist der bindende bzw. antibindende Charakter der Molekülorbitale kenntlich gemacht.

So wie die Cu L-Absorptionskante läßt sich auch die O K-NEXAFS der Kupferoxide in 2 Energiebereiche aufteilen, in der zum einen die Wechselwirkung zwischen den O2p und Cu3d-Atomorbitalen und zum anderen die zwischen den O2p und Cu4sp-Zuständen dominiert [67]. Es kann davon ausgegangen werden, daß dieses grundsätzliche Wechselwirkungsbild zwischen den Kupfer- und Sauerstoffatomorbitalen, die Ausbildung von O2pCu3d- und den O2pCu4sp-Molekülorbitalen mit den charakteristischen Energieabschnitten in denen sie auftreten (0 eV – 5 eV nach dem

Ferminiveau für O2pCu3d-Zustände, bei höheren Energien besteht im wesentlichen O2pCu4sp-Wechselwirkung), für eine Einschätzung der elektronischen Struktur der in dieser Arbeit neu gefundenen Sauerstoffspezies übernommen werden kann. Das gleiche gilt für die typische spektrale Form (schmales Cu3d-Band und wesentlich breitere Verteilung der 4sp-Zustände). Dies sind, wie bereits erwähnt, Trends die in allen Übergangsmetalloxiden nachzuweisen sind [121].

Es kann keine eindeutige Aussage darüber gewonnen werden, wie die exakte Zuordnung der elektronischen Zustände zu erfolgen hat, solange die Struktur der neu nachgewiesenen Sauerstoffspezies ungeklärt ist. Eine vollständige Berechnung der elektronischen Struktur erfordert die Kenntnis der Atompositionen. Aufgrund der veränderten Bindungsumgebung an der Oberfläche treten dort häufig Relaxationen und Rekonstruktionen auf, die die Oberflächenatome aus ihren „idealen“ Volumenpositionen („truncated surface“) entfernen und somit eine Beschreibung erschweren.

7.9.1 Die oxidische Spezies Ox_{surf}

Die spektrale Form und energetische Position der in situ vorgefundenen Phase unterhalb der Phasenübergangstemperatur (vergleiche Abbildung 24, Spektrum a) stimmt sehr gut mit der des Cu₂O überein. Daher wird hierfür ein Vorliegen von O2p mit Cu3d (scharfe Resonanz bei 532.8 eV) und O2pCu4sp-Zuständen (breitere Struktur bei 545 eV) angenommen.

Wie in den vorherigen Abschnitten ausgeführt, wird die Spezies Ox_{surf} einer Spezies zugeordnet, die sehr ähnlich der des Cu₂O ist. Es wird ein enger Zusammenhang zwischen diesen beiden oxidischen Kupferphasen vermutet, da zum einen die katalytische Funktion, die Totaloxidation von Methanol zu CO₂, identisch ist, was einen vergleichbaren Bindungszustand des aktiven Sauerstoffs vermuten läßt. Dieser enge Zusammenhang drückt sich zum anderen im Röntgenabsorptionsspektrum an der O K-Kante aus. Beide Phasen weisen eine „white line“ ähnliche Struktur auf. Diese ist bei der Oberflächenphase Ox_{surf} zu niedrigeren Energien verschoben ($E_0=531.7$ eV zu $E_0=532.8$ eV) und weist eine geringere Halbwertsbreite (FWHM=1.6 eV zu FWHM=2.2 eV) auf.

Ein Oberflächenzustand zeichnet sich zunächst gegenüber der Volumenphase dadurch aus, daß bei ansonsten gleich angenommener Struktur die Zahl der nächsten Nachbarn reduziert ist. Beim metallischen Kupfer kommt es zu einer Verschmälerung der besetzten d-Zustandsdichte und zu einer Anhebung dieser Zustände im Vergleich zwischen den Volumen- und den Oberflächenzuständen [101], [102], [122]. Wenn dieser Effekt nicht durch eine entsprechende Verschiebung der unbesetzten Zustände ausgeglichen wird, tritt bei der resonanzartigen Anregung durch XAS eine Verschiebung der Absorptionsstruktur hin zu kleineren Anregungsenergien statt. Es kann aber auch ein Übergang in einen durch die Anhebung der 3d-Bänder neu geschaffenen Zustand oberhalb des Fermi-niveaus stattfinden.

Der energetische Abstand zwischen den besetzten bindenden und den unbesetzten antibindenden Molekülorbitalen wird durch den Grad der Hybridisierung bestimmt. Dies würde also im Falle der Oberflächenoxidspezies Ox_{surf} bedeuten, daß eine schwächere Wechselwirkung zwischen den Cu3d und den O2p-Zuständen realisiert ist.

Diese Absenkung der unbesetzten Molekülorbitale in Richtung auf das Fermi-niveau läßt sich als Verringerung der Aufspaltung der besetzten und unbesetzten Zustände aufgrund einer veränderten Bindungsumgebung deuten. Der energetische Unterschied der Resonanzenergie läßt sich dann als Resultat des verschiedenen elektronischen Einflusses der freien Elektronen des Metalls auf die Bindung mit dem Sauerstoff für die Oberfläche und das Volumen deuten. Es könnte sich dabei um eine dünne Schicht von Kupferoxid handeln, die im direkten Kontakt mit dem darunter befindlichen metallischen Kupfer steht. Aus STM-Studien ist bekannt, daß Kupferoxid als dünner Film aufwächst [137]. Diese Geometrie stimmt mit der im vorherigen Abschnitt vorgeschlagenen überein. Die dortigen Schlußfolgerungen resultieren aus dem Vergleich von mit XAS detektierter Intensität und dem katalytischen Verhalten.

Besonders wichtig ist es zu beachten, daß unter den Untersuchungsbedingungen keine statische, wohldefinierte Oberfläche vorliegen wird, sondern daß der gesamte Adsorptionsprozeß als dynamischer Vorgang aufzufassen ist, bei dem es durch Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen zu einer radikalen Veränderung der Oberfläche kommt. Dabei ordnen sich sowohl Sauerstoff- als auch Kupferatome um. Diese Veränderungen werden ebenfalls die elektronischen Zustände stark beeinflussen. In mehreren Arbeiten wird darauf hingewiesen, daß die elektronische Struktur des Kupfers durch den Einbau von Gasphasensauerstoff in den Festkörper und die dadurch entstehenden Spannungen modifiziert wird [99], [100], [101], [102], [122]. Diese Modifikationen bestimmen wesentlich die katalytische Reaktivität der dabei entstehenden Oberflächen. Daher ist es wahrscheinlich, daß sich eine Verschiebung der elektronischen Niveaus gegenüber den bisher für die Kupferoxide berechneten Strukturen ergibt, die dann in den Röntgenabsorptionsmessungen durch verschobene Resonanzstrukturen zum Ausdruck kommt.

Neben der Änderung der Symmetrie durch das Auftreten der Oberfläche gegenüber dem unendlich ausgedehnten Volumen und der damit verbundenen Änderung der elektronischen Zustände (Anfangszustandseffekt, „initial state effect“), wird ein Symmetriebruch ebenfalls durch den Absorptionsprozeß selbst herbeigeführt (Endzustandseffekt, „final state effect“).

Auf die Erzeugung eines Loches durch das Anheben eines Rumpfelektrons in einen angeregten Zustand beim Absorptionsprozeß wird neben der Verringerung der Symmetrie auch eine Reaktion der lokalen Ladungsverteilung der elektronischen Zustände aufgrund des nun neu auftretenden attraktiven Potentials erfolgen. Ebenso wird das Hinzufügen eines Elektrons, des Photoelektrons, in eine höhere Schale von einer Reaktion der übrigen Elektronen begleitet. Eine Verschiebung der lokalen Ladungsverteilung in einer Schale wird durch die Elektronen in anderen Schalen kompensiert („screening“). Falls die Ladung des Rumpfloches nicht gut abgeschirmt wird, kann sogar ein gebundener Elektron-Loch-Zustand zwischen dem Photoelektron und dem zugehörigen Loch in der Rumpfschale entstehen. Solch ein Zustand wird allgemein als Exziton bezeichnet. Hier handelt es sich um ein Rumpfniveau-Exziton („core exciton“). Dies wird insbesondere bei Halbleitern und Isolatoren erwartet [123]. Insgesamt entstehen durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung komplexe Vielteilcheneffekte [124], [125].

Die elektronische Struktur wird also durch Korrelationseffekte stark beeinflußt. Für die Übergangsmetalle spielt insbesondere die Korrelation zwischen den 3d Elektronen eine große Rolle. Ein einfaches Ein-Elektron-Modell versagt häufig.

Für Kupfer(I)oxid ist bekannt, daß sich das Absorptionsspektrum nicht allein durch die berechnete Zustandsdichte erklären läßt. Wesentlich für die Erklärung der mit XAS beobachteten Strukturen ist die Einbeziehung der Elektron-Loch-Wechselwirkung [67]. Griani et al. beschreiben eine Verschiebung der „white line“ Struktur zu niedrigeren Energien von der ursprünglich aus ihren Zustandsberechnungen erhaltenen Position, wenn sie ein attraktives Potential einführen, das die oben beschriebene Elektron-Loch-Wechselwirkung simuliert. Durch entsprechende Wahl dieses Potentials können sie die energetische Lage der O2pCu3d Resonanz von Cu₂O auf den experimentell ermittelten Wert verschieben [121].

Bei einer größeren Wahl dieses Korrelationspotentials wird der Peak zu noch kleineren Energien verschoben. Desweiteren tritt eine starke Verschmälerung der Resonanz auf. Diese Effekte lassen sich in den Berechnungen ebenfalls an der Cu L-Kante beobachten.

Eine Erhöhung des Potentials, welches die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem entstandenen Loch beschreibt, bedeutet eine stärkere Bindung zwischen beiden. Die Größe des Rumpfniveau-Lochpotentials wird von Abschirmeffekten der umgebenden Elektronen beeinflusst. Diese sollten allerdings für einen metallischen Zustand, wie er überwiegend unter Reaktionsbedingungen beobachtet wird, mit seinen quasi-freien Elektronen größer sein als für ein halbleitendes Material wie Cu₂O. Das Metall ist leichter in der Lage, durch Relaxation der umgebenden Elektronen die effektive Ladung des Loches zu reduzieren und damit das attraktive Potential zu verringern.

Die oben angestellten Betrachtungen geben verschiedene plausible Erklärungsmöglichkeiten für eine Verschiebung der „white line“ Struktur von Ox_{surf} im Vergleich zum Cu₂O. Ohne eine genaue Kenntnis der Struktur kann keine eindeutig präferiert werden.

Dennoch erscheint es plausibel, dieser Spezies eine elektronische Struktur zuzuschreiben, die durch die starke Wechselwirkung von Sauerstoff 2p- mit Kupfer 3d-Zuständen gekennzeichnet ist und sie als oxidähnliche Spezies zu bezeichnen.

7.9.2 Die Suboxidphase Subox

Der deutlichste Unterschied in den Absorptionsspektren des aktiven Katalysators zu denen der Kupferoxide spiegelt sich in der dominanten Ausprägung der Strukturen B-D im Energiebereich von 535 eV – 542 eV wieder. Diese Strukturen werden der Argumentation im vorherigen Abschnitt folgend, einer O2pCu4sp Molekülorbitalbindung zugeschrieben. Die O2pCu4sp Zustände zeigen aufgrund der starken Wechselwirkung der Sauerstoff- und Kupferorbitale eine größere Aufspaltung zwischen den bindenden und antibindenden Zuständen [126]. Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen oxidischen Phase wird keine oder zumindest ein weitestgehendes Fehlen einer schmalen Struktur im niederenergetischen Bereich (530 eV-533 eV) beobachtet. Daraus wird auf die Abwesenheit von unbesetzten O2pCu3d-Molekülorbitalen geschlossen, da daß d-Band im Kupfer schmal ist und O2pCu3d-Zustände nahe an der Fermikante auftreten sollten. Da die O2pCu3d-Bindung für Kupferoxide charakteristisch ist (vergleiche vorherigen Abschnitt), wird die Spezies einer schwach gebundenen, atomaren Suboxidphase zugeordnet. Es kann sich nicht um molekular adsorbierten Sauerstoff handeln, da keine π^* -Resonanz beobachtet wird. Diese Beobachtung entspricht der beim katalytisch aktiven Silber (Ethylenoxidation), bei der ebenfalls nur eine atomare Sauerstoffoberflächenspezies auftritt [120].

Das Fehlen von unbesetzten Zuständen nahe der Fermikante wird ebenfalls von anderen Autoren für atomar chemisorbierten Sauerstoff auf Cu (100) berichtet [127], [128]. Dies wird im Vergleich zum O/Ni-System, in dem es noch teilweise unbesetzte O2p-Ni3d Zustände nahe des Fermineiveaus gibt, mit einer Absenkung dieser Niveaus aufgrund der beim Cu tiefer liegenden 3d-Bandes erklärt [129]. Folglich würden die vom Sauerstoffsystem induzierten antibindenden O2pCu3d-Zustände größtenteils unter dem Fermineiveau liegen, damit besetzt sein und mit XAS nicht nachgewiesen werden können.

Die in Abbildung 19 zu beobachtende schwache Resonanz bei etwa 530 eV ließe sich auf dieser Interpretation aufbauend dann als unbesetzter Rest der O2pCu3d-Zustände direkt an der Fermikante identifizieren.

Die wesentlichen Beiträge im Spektrum lassen sich aber auch dort der kovalenten Bindung der O2p mit den Cu4sp-Elektronenzuständen zuschreiben. Die Dominanz der Wechselwirkung dieser Orbitale wird bereits in [130] für chemisorbierten, molekularen Sauerstoff (O(2X1)-Phase) auf Cu(110) festgestellt. Es wird gefolgert, daß innerhalb eines großen Energiebereichs nach der Absorptionskante (≈ 15 eV) diese Art der kovalenten Bindung für chemisorbierten Sauerstoff auf einer Kupferoberfläche vorherrscht.

Durch das ausschließliche Auftreten von unbesetzten O2pCu4sp-Zuständen unterscheiden diese Suboxidphasen sich fundamental von den Kupferoxiden bzw. der oxidähnlichen Phase $O_{x,surf}$, die wesentliche Beiträge der Cu3d-Zustände für die Bindung aufweisen. Dieser unterschiedliche Bindungszustand spiegelt sich dann ebenfalls in der unterschiedlichen katalytischen Wirkung wieder. Die Suboxidphase ist wirksam für die Partialoxidation statt für die Totaloxidation von Methanol.

Das Auftreten unterschiedlicher Resonanzenergien (535 eV – 542 eV) für diese schwach gebundenen Suboxidphasen läßt sich als Ausdruck einer differierenden Bindungsumgebung deuten. Da auch in diesem Fall die Bindungsstruktur dieser Phasen unbekannt ist, läßt sich nur indirekt aus der Abhängigkeit des Auftretens der Strukturen B-D auf deren Bindungszustand schließen. Schlußfolgerungen über die Natur dieser verschiedenen Bindungen können evt. aus dem Vergleich mit dem verwandten, zuvor beschriebenen Sauerstoff-Silber-System gezogen werden.

Wenn man zunächst das Auftreten der Spezies B, der niederenergetischsten der 3 gefundenen Suboxidspezies, analysiert, so stellt man eine positive Abhängigkeit vom Anteil des angebotenen Sauerstoffs im Gasgemisch fest. Fehlt dieser, so wie bei dem in der Abbildung 19 beschriebenen Versuch, so kommt diese Spezies nicht vor. Bietet man mehr Sauerstoff in der Gasphase an, so nimmt dessen Intensität zu (vergleiche Abbildung 43). Dies trifft nur solange zu, bis sich das Kupfer(I)oxid ausbildet. Dann wird insbesondere diese Spezies zurückgedrängt. Dies kann entweder so erklärt werden, daß durch die Oxidbildung die Oberfläche so verändert wird, daß die zur Ausbildung der Spezies B notwendigen Bindungszustände nicht mehr vorliegen oder daß die Spezies B sogar mit zur Cu₂O-Bildung herangezogen wird, es also zu einer Umwandlung kommt. Mit einer Temperaturerhöhung steigt die Intensität der Phase B zunächst, nimmt dann bei hohen Temperaturen ($T=750$ K) wieder ab (Abbildung 24). Dies deutet auf eine Verschiebung des Bildungs/Verbrauchs-Gleichgewichts hin. Dies kann entweder durch eine verstärkte Reaktion mit der umgebenden reduzierenden Gasatmosphäre bewirkt werden, oder die Spezies desorbiert von der Oberfläche bzw. wird in einen anderen Bindungszustand umgewandelt. Man stellt eine wesentlich höhere

Aktivität des Materials zur Formaldehydsynthese fest, falls die Spezies B und C vorliegen, als es beim Auftreten der Spezies C und D der Fall ist. Die Spezies B scheint also sehr direkt auf die Methanoloxidation einzuwirken, obwohl sie nicht durch die katalytische Reaktion verbraucht wird.

Die oben aufgeführten Befunde sind Belege für eine auf der Oberfläche schwach gebundene Sauerstoffphase. Die Cu L-Kanten und die geringe Strukturierung an der O K-Absorptionskante sprechen ebenfalls für solch einen schwach gebundenen Sauerstoffzustand, der das Kupfer im wesentlichen metallisch beläßt.

Dies begründet sich weiterhin im Vergleich zu der NEXAFS der chemisorbierten O(2X1)-Phase auf Cu(110) in [130]. Dort wird eine breite Resonanz mit dem Peakmaximum bei ca. 535 eV gefunden. Allerdings hat diese Phase auch spektrale Intensität bei geringeren Energien (Schulter bei ≈ 532 eV), d. h. es kann eine O₂pCu₃d-Wechselwirkung existieren, die für die in dieser Arbeit beschriebenen Suboxidphasen nicht vorliegt.

Die Spezies C liegt unter allen Umgebungsbedingungen vor. Sie tritt sowohl auf, wenn man stark reduzierend in einer reinen Methanolatmosphäre arbeitet (Abbildung 19), als auch wenn es bereits zu der starken Ausbildung von Cu₂O kommt (Abbildung 33). Auch die Intensität dieser Spezies nimmt mit steigender Temperatur zu. Sie erreicht im Gegensatz zu Spezies B im untersuchten Temperaturbereich kein Intensitätsmaximum, nachdem sie wieder zerfällt, sondern erreicht einen Sättigungswert beim Heizen in einer reinen Methanolatmosphäre (vergleiche Abbildung 19). Dies bedeutet, daß sie temperaturstabiler ist als Spezies B. Aufgrund dieser Tatsache und da die Resonanz bei nur etwas höheren Photonenenergien als Spezies B auftritt, wird die Spezies C ebenfalls einer atomaren Sauerstoffphase zugeschrieben, die eine leicht veränderte lokale Umgebung zu der der Spezies B aufweist. Da die Spezies C keine so starke Abhängigkeit vom angebotenen Gasphasensauerstoff zeigt, könnte dieser Bindungszustand statt wie bei B auf der Oberfläche eher in der Oberfläche sein. Durch die erhöhte Koordination mit den umgebenden Kupferatomen ergäbe sich eine veränderte chemische Bindungsstruktur. Dadurch ließe sich dann ebenfalls das unterschiedliche Temperaturverhalten der Spezies B und C erklären. Da andererseits aber nur B und C zusammen eine positive Korrelation zur Formaldehydsynthese, wie in Abbildung 42 demonstriert, aufweisen, sollten die Bindungszustände nicht sehr verschieden sein. Die Zunahme der Intensitäten mit steigender Temperatur könnte ein Hinweis auf den Einfluß von Diffusion von Sauerstoff aus dem Volumen in den Kupferoberflächenbereich darstellen.

In Berechnungen zur Geometrie der p(2X1)O-Cu(110) Struktur wird eine strenge Korrelation zwischen dem Abstand der beiden obersten Kupferlagen und dem Abstand des gebundenen Sauerstoffatoms von der Oberfläche gefunden [131]. Desto größeren Abstand der beiden Kupferlagen die Autoren berechnen, desto tiefer wird der Sauerstoff in der Oberfläche gebunden. So erhalten verschiedene Autoren Plätze die oberhalb der obersten Kupferreihe [133] oder unterhalb dieser Reihe liegen [131], [132], bei ansonsten gleicher Bindungsstruktur. Durch die unterschiedliche Einbettung der Sauerstoffatome in die Kupferoberfläche könnte sich eine leicht verschiedene elektronische Struktur ergeben, die sich in dem Auftreten von mehreren Resonanzenergien in XAS ausdrückt, falls mehrerer dieser Bindungsplätze gleichzeitig realisiert werden. Da es sich aber prinzipiell um die gleiche Bindungsstruktur handelt,

könnte eine äquivalente katalytische Aktivität (selektiv für die Partialoxidation von Methanol) vorherrschen.

Die Rolle der Spezies D mit der am höchsten liegenden Resonanzenergie für die Methanoloxidation läßt sich nicht so eindeutig bestimmen wie für die Spezies A-C. Zum einen scheint sie bereits bei Raumtemperatur in einer Methanolatmosphäre in einer voroxidierten und dann reduzierten Kupferfolie vorzuliegen, wie in Abbildung 19 gezeigt. Sie liegt aber in einer viel geringeren Menge als unter katalytischen Bedingungen vor. Dies konnte für die anderen Suboxidphasen nicht beobachtet werden. Ihre Intensität nimmt mit steigender Temperatur, wenn die Folie aktiv ist für die Methanoloxidation, allerdings stark zu. Bei Zugabe von Sauerstoff zum Reaktionsgemisch liegt die Spezies D andererseits nur zu einem geringen Anteil, verglichen mit den Spezies B und C, oder gar nicht vor, obwohl das Material sehr aktiv ist für die Methanoloxidation. Dieser Umstand ist in den Abbildungen 30 und 27 bzw. 24 ersichtlich. Eine Zusammenfassung der Intensität aller beobachteten Suboxidspezies ergibt eine schlechtere Korrelation mit der Formaldehydausbeute als bei ausschließlicher Berücksichtigung von B und C. Folglich wird geschlossen, daß diese Spezies zwar verknüpft ist mit der katalytischen Aktivität von Kupfer für die Methanoloxidation, dieser Zusammenhang aber mittelbarer und vielleicht auch vielschichtiger ist als bei den Spezies A-C.

Es besteht die Möglichkeit, daß der mit D bezeichnete atomare Sauerstoffzustand eher im oberflächennahen Volumenbereich gebunden ist und daher nicht so direkt wie die Oberflächenspezies A, B und C zu der Methanoloxidation beiträgt. Diese Sauerstoffspezies kann eventuell in die anderen umgewandelt werden oder schafft die zum Auftreten der anderen Spezies notwendigen besonderen lokalen Bindungsumgebungen.

Es bietet sich also beim Kupfer-Sauerstoff-System ein in vielen Teilen ähnliches Bild zu dem im Silber-Sauerstoff-System, bei dem ebenfalls verschieden gebundene Sauerstoffspezies (auf der Oberfläche, in der Oberfläche und im Volumen gelöst) ihre spezifische Rolle bei der katalytischen Reaktion spielen (vergleiche Abschnitt 7.8).

Die Rolle von Volumensauerstoff kann mit der in dieser Arbeit zur Anwendung gebrachten oberflächenempfindlichen Methode nur am Rande und indirekt studiert werden. Mit Hilfe einer in situ XAS Studie an der Cu K-Kante wurde eine Korrelation zwischen Aktivität und der Verringerung der nächsten Nachbarabstände beobachtet, die als Ausdruck der Ausbildung von Verspannungen im Kupferfestkörper durch eingelagerten Volumensauerstoff gedeutet wird [134]. Die so erzeugten Defekte terminieren dann an der Oberfläche und spielen sicherlich für die katalytische Aktivität eine wichtige Rolle. Verschiedene Defektstrukturen können ebenfalls die unterschiedlichen Bindungsplätze für die beobachteten Suboxidphasen zur Verfügung stellen.

Der im Volumen gebundene Sauerstoff spielt eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der letztendlich aktiven Oberflächenspezies [135]. Dies wurde bereits im Sauerstoff-Silber-System demonstriert für die dort vorkommende Bulkphase O_{β} [42]. Auch für die bei der Methanoloxidation beobachteten Oszillationen wird ein enges Wechselspiel zwischen im Volumen und im oberflächennahen Bereich gebundenen Sauerstoff und dem auf der Oberfläche gebundenen und letztlich reagierenden gefunden [23], [134].

Die Ausbildung von Sauerstoffspezies auf der Kupferoberfläche durch Heizen in einer Methanolatmosphäre trotz des Fehlens von Gasphasensauerstoff und die ausschließliche Reaktivität des Materials, wenn das Festkörpervolumen mit Sauerstoff vorbelegt wurde, ist ein deutlicher Hinweis auf Diffusion von Sauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche. Durch Diffusion wird Volumensauerstoff in für die Methanoloxidation aktiven Oberflächensauerstoff umgewandelt (vergleiche Abschnitt 6.1).

7.9.3 Aussagekraft der Cu L-Absorptionskanten

Es hat sich im Laufe der Untersuchungen gezeigt, daß die ebenfalls detektierten Cu L-Röntgenabsorptionskanten eine deutlich geringere Aussagekraft über die Details des unter katalytischen Bedingungen vorgefundenen Zustands besitzen als die O K-Kante. Eine starke Veränderung der spektralen Form zeigt sich nur von der wenig aktiven Volumenoxidphase hin zum aktiven, metallischen Zustand. Dies erkennt man an der Cu L₃-Kante am geringeren Vorliegen unbesetzter Cu3d-Zustände und dem damit verbundenen Rückgang der „white line“ Struktur (vergleiche z. B. Abbildung 31). Bereits in früheren Untersuchungen wurde anhand der Cu K-Absorptionskante festgestellt, daß der aktive Zustand eines Kupferkatalysators bei der Methanoloxidation die metallische Phase ist [134]. In situ XRD Untersuchungen zeigen ebenfalls das Vorliegen der metallischen Phase unter Partialreaktionsbedingungen [39]. Ebenso wurde bei der Methanolsynthese eine metallische Phase gefunden, die an der Cu K-Kante keine Veränderung aufgrund der Wechselwirkung mit Gasphasensauerstoff aufwies [49].

Außer der oben beschriebenen drastischen Veränderung zu Beginn der katalytischen Aktivität konnten keine systematischen Variationen in den Intensitäten der NEXAFS an der Cu L-Kante nachgewiesen werden. Natürlich sollte sich nicht nur der starke Rückgang der O_{bulk}-Phase in dieser Absorptionskante manifestieren, sondern auch die verschieden starke Ausprägung von O_{surf} und der Suboxidphase. Es sollte zu einer Variation der Intensitätsverhältnisse zwischen Strukturen am Beginn der Absorptionskante (Struktur a in Abbildung 17), deren Intensität ein Maß für die unbesetzten Cu3d und Cu4s-Zustände ist, und der Intensität der Feinstrukturen weiter davon entfernt (Strukturen b und c in Abbildung 17), die ein Maß für Cu4sp und Cu4d-Zustände sind, kommen [96]. Da diese Intensitätsverschiebung in dieser Arbeit nicht quantitativ auswertbar beobachtet wird, könnte zwei Ursachen haben.

Zum einen ist die Auflösung bei hohen Energien (Cu L-Kante) geringer als bei kleinen Energien (O K-Kante), da die verwendeten Monochromatoren ein konstantes $E/\Delta E$ – Verhältnis aufweisen, wobei E die Anregungsenergie und ΔE die spektrale Auflösung bezeichnet. Es wurde versucht, dieses Problem durch Messungen in der 2. Beugungsordnung des Monochromatorgitters, welches zu einer Halbierung der scheinbaren Anregungsenergie führt ($E \rightarrow E/2$), zu beseitigen. Allerdings ist der Photonenfluß bei dieser Methode dann ebenfalls stark reduziert, so daß ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis in Kauf genommen werden muß, welches wiederum die quantitative Analyse der Daten erschwert. Die Cu L-Absorptionskanten weisen insgesamt, trotz der NEXAFS a - c, eine deutlich geringere Strukturierung auf als die Sauerstoffabsorptionskante. Daher könnte evt. selbst bei verbesserter Auflösung (z. B. bei Absorptionmessungen an einer Undulatorbeamline bei BESSY II) eine Detektion der zu erwartenden geringen Intensitätsvariationen mit Problemen behaftet sein.

Zum anderen ist die Informationstiefe bei Absorptionsspektroskopie an den Cu L-Kanten gegenüber der an der O K-Absorptionskante größer. Dieser Zusammenhang wird

durch die „universelle Kurve“, welche die Abhängigkeit der mittleren Ausdringtiefe der Auger-Elektronen von der kinetischen Energie beschreibt, deutlich [87], [88] (vergleiche Abbildung 14). Da die Cu L-Auger-Elektronen eine etwa doppelt so große kinetische Energie haben, tragen sie wesentlich mehr Volumeninformationen mit sich. Da die vermuteten Spezies aber im wesentlichen mit der Kupferoberfläche wechselwirken, ist diese chemische Bindung stärker an der O K-Kante nachzuweisen. Die Wechselwirkung der austretenden Elektronen mit der Gasphase bei in situ Messungen verstärkt diesen Effekt noch, wie in Abschnitt 3 erläutert wurde.

Dies trifft natürlich nicht auf die Volumenoxidphase Ox_{bulk} zu, deren starke $O2pCu3d$ Wechselwirkung sich dann auch deutlich in der Cu L_3 -Kante in der Ausbildung einer „white line“ Resonanz widerspiegelt.

7.10 Vergleich mit anderen oberflächenphysikalischen Studien

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde das Methanol-Sauerstoff-Kupfer-System bereits frühzeitig mit diversen oberflächenphysikalischen Methoden ex situ untersucht. Es wird in den angeführten Untersuchungen die herausragende Rolle von auf der Oberfläche gebundenem Sauerstoff deutlich.

Wenn man nun auf die in den vorherigen Abschnitten gezogenen Schlußfolgerungen über die Art und Funktion der mit in situ XAS gefundenen Sauerstoffspezies zurückblickt, zeigt es sich, daß wesentliche aus klassischen Oberflächenstudien gewonnene Vorhersagen eine Unterstützung durch die direkte spektroskopische Beobachtung gefunden haben. Dies trifft insbesondere auf den vorgeschlagenen „dual site“-Mechanismus und die Rolle des Sauerstoff sowohl als Aktivator als auch Inhibitor der katalytischen Reaktion zu.

Im Methanol-Sauerstoff-Kupfer-System wird beobachtet, daß eine vollständige Bedeckung mit Sauerstoff und eine partielle Oxidation zu einer Hemmung der Reaktion führt. Daraus wird geschlossen, daß für die Reaktion Cu^0 -Zentren notwendig sind, deren Zahl durch den Oxidationsvorgang reduziert wird. Dabei dient das Cu^0 -Zentrum der Stabilisierung des Intermediats Methoxy und der auf der Oberfläche gebundene Sauerstoff ($O^{\delta-}$) bewirkt die Entfernung des Wasserstoffs vom adsorbiertem Methanolkül. Diese Notwendigkeit von sowohl metallischen Kupferplätzen als auch dem gleichzeitigen Vorliegen von Sauerstoff auf der Oberfläche wird als „dual site“ Modell bezeichnet [28].

Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen hochaktive Kupferoberflächen weisen einen metallischen Charakter, d. h. Cu^0 -Valenz auf. Alle für die Formaldehydsynthese aktiven Oberflächen besitzen zumindest einen metallischen Anteil. Während der Partialoxidation befinden sich schwach gebundene, atomare Sauerstoffspezies auf der Oberfläche, die sich signifikant von den Kupferoxiden unterscheiden. Bereits Wachs und Madix schlagen als aktive Sauerstoffphase für die partielle Methanoloxidation eine schwach gebundene („nukleophile“) Spezies vor, die sich von den Kupferoxiden unterscheidet, bei denen eine starke Wechselwirkung zwischen den $O2p$ und den $Cu3d$ -Orbitalen ausgebildet wird [32]. Diese metastabile Suboxidphase liegt gleichzeitig mit den oxidischen Phasen vor. Unter katalytischen Reaktionsbedingungen existiert eine teilweise mit Sauerstoff belegte Oberfläche. Katalytische Aktivität ist mit dem Auftreten von Sauerstoff im detektierten Oberflächenvolumen verknüpft. Dieser spektroskopische Befund steht somit im völligen Einklang mit dem „dual site“-Modell.

Es wird in dieser Arbeit ebenfalls gefunden, daß Sauerstoff sowohl eine inhibierende als auch eine aktivierende Rolle bei der Methanoloxidation spielt. Eine Bedeckung mit oxidischen Schichten (Ox_{bulk} und Ox_{surf}) hemmt die Aktivität des Materials. Es findet sich eine negative Korrelation zwischen dem Vorliegen dieser Spezies und dem Methanolumsatz. Dabei wird Ox_{surf} als Vorstufe der Ausbildung von Ox_{bulk} , dem Volumenoxid Cu_2O , betrachtet und als dünne Oxidschicht auf der Kupfermetalloberfläche interpretiert. Die oxidischen Spezies wiederum können unter Entstehung von CO_2 wieder entfernt werden. Für die elektronische Struktur von Ox_{surf} wird, ebenso wie für das Cu_2O , eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den 3d-Elektronenorbitalen des Kupfers und den O2p-Zuständen vorgeschlagen. Dadurch kann diese Spezies verglichen werden mit den in STM- und LEED-Studien gefundenen Sauerstoffüberstrukturen, deren Stabilität aus der O2pCu3d-Wechselwirkung resultiert, und die als Vorstufe der Volumenoxidation angesehen werden [15]. Eine direkte Information über die Struktur konnte aus der NEXAFS nicht gewonnen werden, so daß eine konkrete Zuordnung zu bereits beschriebenen Strukturen nicht erfolgen kann.

In der Tabelle 7 wird der Vergleich zwischen wesentlichen Erkenntnissen aus klassischen Oberflächenexperimenten und den in dieser in situ XAS Studie gefundenen Ergebnissen zusammengestellt. Viele Vorhersagen der oberflächenphysikalischen Experimente erfahren eine direkte spektroskopische Bestätigung.

Vorhersagen klassischer Oberflächenexperimente	In situ Röntgenabsorptionsstudie
Intermediate (Methoxy/Formiat) [32]	kein Hinweis auf Intermediate
leicht modifizierte dünne Cu_2O -Schicht [18]	Ox_{surf}
partielle Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff fördert den Methanolumsatz [28]	Suboxidphase (CH_2O) und Ox_{surf} (CO_2)
hohe Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff hemmt den Methanolumsatz [28]	Ox_{surf} und Ox_{bulk}
Cu^0 -Zentren notwendig für Aktivität [28]	Cu L-Absorptionskanten zeigen Charakteristik des metallischen Zustands

Tabelle 7: Ergebnisse aus klassischen Oberflächenexperimenten und der vorliegenden Arbeit werden verglichen. Viele Vorhersagen aus oberflächenphysikalischen Studien werden bestätigt.

Ein wesentlicher Unterschied zu den zuvor zitierten Untersuchungen ist, daß bei dieser in situ Studie direkt auf die relevanten, während der Katalyse vorliegenden Spezies geschlossen werden kann. Es werden Beobachtungen unter hochdynamischen Bedingungen durchgeführt, bei dem die Oberfläche des Katalysators ständigen Veränderungen unterworfen ist. Damit unterscheiden sich diese Bedingungen von

denen, die bei bisherigen ex situ durchgeführten Untersuchungen vorliegen, in denen eine sehr langsame Kinetik vorherrscht. Damit unterscheidet sich die Zeitskala auf der Reaktionen bei diesen Oberflächenexperimenten ablaufen wesentlich von der schnellen Reaktionskinetik, die unter realen Bedingungen vorherrscht.

Dies könnte ein Grund sein, warum über die Rolle des Methoxys, daß, wie bereits im Abschnitt über die Adsorbate erwähnt, als wesentliches Intermediat der Reaktion angesehen wird, keine Erkenntnisse gewonnen werden konnten. Methoxy zersetzt sich oberhalb von 300 K zu Formaldehyd und Wasserstoff und desorbiert in die Gasphase [26], [32], [33].

Insbesondere sollten auch Schlußfolgerungen aus oberflächenphysikalischen Experimenten bei 300 K, wie z. B. daß die Partialoxidation zwischen Oxidinseln und stark gebundenem Methoxy abläuft [25], auf den Aspekt hin hinterfragt werden, ob diese Reaktionsmechanismen auch unter realen Hochtemperaturbedingungen ablaufen. Dies betrifft prinzipiell alle bei Raumtemperatur oder niedrigerer Temperatur gefundenen Spezies und deren Funktion.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein neuartiges Instrument zur Untersuchung von Festkörperoberflächen unter Hochdruckbedingungen (bis 20 mbar in O_2) konstruiert, gebaut und erfolgreich getestet. Dieses erlaubt in situ Röntgenabsorptionsspektroskopie mittels Totalelektronenausbeute (TEY) im weichen Energiebereich (200 eV – 1000 eV). Mit Hilfe dieser in situ Apparatur wurde die Methanoloxidation über Kupfer an den Kohlenstoff und Sauerstoff K-, sowie den Kupfer L-Absorptionskanten bei einem Totaldruck von ca. 1 mbar untersucht. Dabei wurden mehrere Sauerstoffspezies auf der Oberfläche nachgewiesen, die eine unterschiedliche Funktion bei der Methanoloxidation wahrnehmen. Deren Relevanz für die katalytische Reaktion und die Zuordnung zu bestimmten Reaktionspfaden wurde aufgrund der Korrelation der Intensitäten dieser Spezies mit der Gaszusammensetzung nachgewiesen. Daraus wird ersichtlich, daß die simultane Detektion der Aktivität des Katalysators und der vorliegende Zustand der Oberfläche entscheidend ist für eine in situ Charakterisierung.

Ein aus diesen in situ XAS Untersuchungen gewonnenes Modell der während der Methanoloxidation vorliegenden Sauerstoffspezies auf der Oberfläche und deren katalytischen Funktion wird in Abbildung 46 vorgeschlagen.

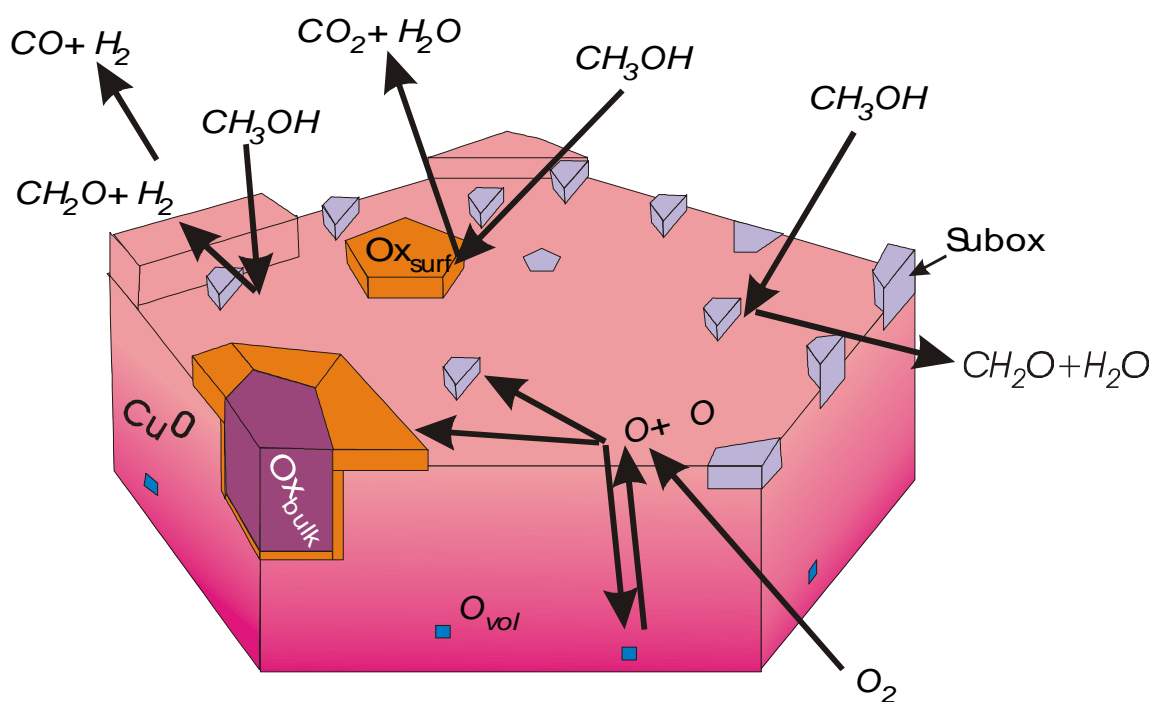


Abbildung 46: Die aktive Katalysatoroberfläche mit den verschiedenen, koexistierenden Sauerstoffspezies ist schematisch dargestellt. Durch die Pfeile ist die Wechselwirkung der Gasphase mit der Kupferoberfläche angedeutet. Eingezeichnet sind das Volumenoxid Cu_2O und der dünne Oberflächenoxidfilm Ox_{surf} , die beide Methanol zu CO_2 umsetzen, sowie die atomare, schwach gebundene Suboxidphase Subox, die mit der Ausbeute an Formaldehyd korreliert ist. Es liegt metallisches Kupfer auf der Oberfläche vor, und im Volumen ist Sauerstoff inkorporiert (O_{vol}), welcher im Austausch mit den Oberflächenspezies steht.

Es lassen sich primär zwei Arten von Spezies unterscheiden, die koexistent vorliegen können: Die oxidischen Spezies Ox_{surf} und Ox_{bulk} und die Suboxidphasen Subox.

Ox_{surf} und Ox_{bulk} katalysieren die Totaloxidation von Methanol zu Kohlendioxid und Wasser. Ox_{bulk} wird als Volumenoxid Cu_2O identifiziert. Dieses wird bei zunehmender Bedeckung aus Ox_{surf} gebildet, welches als dünner Film auf der Oberfläche vorliegt und damit eine Vorstufe zur Volumenoxidbildung darstellt.

Wesentlich für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd sind zwei Charakteristika der Katalysatoroberfläche. Zum einen müssen metallische Zentren (Cu^0) vorliegen. Eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit oxidischen Spezies hemmt die Reaktion. Unterhalb einer vom Sauerstoff zu Methanol Verhältnis abhängigen kritischen Temperatur nimmt die Oberfläche einen Kupfer(I)oxidzustand ein und ist nicht aktiv. Zum anderen ist die Formaldehydbildung mit dem Auftreten und der Intensität einer atomaren kovalent gebundenen Sauerstoffsboxidphase gekoppelt. Diese Suboxidphase unterscheidet sich in der elektronischen Struktur fundamental von den bekannten Kupferoxiden Cu_2O und CuO , da sie nur über die $O2pCu4sp$ -Molekülorbitale und nicht über die $O2pCu3d$ -Wechselwirkung gebunden ist. Diese Suboxidphase liegt in verschiedenen Bindungsumgebungen vor, was sich in unterschiedlichen Resonanzenergien im Absorptionsspektrum ausdrückt. Es wird angenommen, daß das Auftreten dieser neuen Suboxidphase mit den durch Einlagerung von Sauerstoff in den Festkörper und durch starke Umordnung der Oberfläche während der Reaktion entstehenden Defekten verbunden ist. Die Suboxidphase ist metastabil und daher nur unter in situ Bedingungen zu beobachten, da sie sich in das Metall und das Oxid zersetzt.

Die Beobachtung verschiedener Temperaturabhängigkeiten der Sauerstoffspezies ist ein Hinweis für die Relevanz von Volumendiffusion des Sauerstoffs an die Oberfläche für den Reaktionsablauf.

Ungeklärt bleibt die Struktur dieser atomaren Sauerstoffspezies und deren exakte Funktion. Es wird vorgeschlagen, daß diese Spezies eine „Markerfunktion“, einen Indikator für die eigentlich aktiven Zentren der Partialoxidation darstellen. Damit wäre ein indirekter spektroskopischer in situ Nachweis gelungen. Ein direkter Eingriff der Suboxidphase in die katalytische Reaktion kann nicht ausgeschlossen werden.

Um Informationen über die geometrische Struktur der Suboxidphase zu erhalten, könnten in situ EXAFS Untersuchungen herangezogen werden. Auch eine Betrachtung der NEXAFS in Hinsicht auf strukturelle Informationen ist möglich. Dann könnte es möglich sein, eventuell vorhandene verschiedene Bindungsplätze der Suboxidphase aufgrund der unterschiedlichen Kupfer-Sauerstoff-Abstände zu unterscheiden. Die notwendige theoretische Beschreibung der Bindungszustände der Suboxidphase würde durch nähere Kenntnisse der Struktur wesentlich erleichtert.

Mit einem Hochdruck SEM („environmental SEM“) können Aussagen über die Oberflächenmorphologie während der Reaktion erhalten werden. Ex situ wird sowohl im Silber- als auch im Kupfersystem eine Facettierung der Oberfläche nach der Methanoloxidationsreaktion beobachtet. Außerdem kann eine Untersuchung mit dem PEEM Aufschlüsse über Adsorbate während der Reaktion ergeben. Dies könnte Hinweise auf das Vorliegen von Intermediaten der Reaktion ergeben.

Um mehr Informationen über die elektronische Struktur, die chemische Zusammensetzung und Stöchiometrie zu erhalten, wäre es hilfreich, in situ XPS-

Untersuchungen anzustreben. Diese Technik wird allerdings bisher nur sehr selten angewendet.

Durch die neue, oberflächenempfindliche in situ XAS-Methode konnten folglich Erkenntnisse über den aktiven Zustand des Katalysators geliefert werden. Die verwendeten Reaktionsbedingungen ($p \approx 1$ mbar, $300 \text{ K} \leq T \leq 720 \text{ K}$) sind nahe an denen der Realkatalyse ($p_{\text{Methanol}} \approx 50$ mbar, $T \approx 600 \text{ K}$) und sind insbesondere ein Schritt zur Überbrückung des Druckunterschieds („pressure gap“) zwischen bisher üblichen UHV-Bedingungen für oberflächenphysikalische Untersuchungen und den bei der realen Katalyse vorherrschenden. Die deutliche Aktivität des Kupfers für die Methanoxidation während der spektroskopischen Experimente und insbesondere die Vergleichbarkeit des Temperaturprofils der Reaktion mit Reaktorexperimenten bei $p=1$ bar läßt die Annahme zu, daß die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sich auf den realkatalytischen Fall übertragen lassen. Desweiteren besteht die Erwartung, den verfügbaren Druckbereich für diese Art von in situ XAS Untersuchungen mit Verwendung von intensiveren Lichtquellen (Synchrotronanlagen der dritten Generation BESSY II) und einem weiter verfeinerten experimentellen Aufbau ausdehnen zu können.

Aufgrund von ebenfalls durchgeführten in situ XAS Studien an Ganzmetallrealkatalysatoren für die Abgasreinigung [140] wurde demonstriert, daß ebenfalls das sogenannte „material gap“ mit dieser Methode für ausgewählte Systeme überbrückt werden kann. Doch nicht nur verschiedene Substratfolien sondern auch gepreßte Pellets aus Molybdän-Vanadium-Mischoxidpulver wurden erfolgreich studiert.

Es wurde ebenfalls eine klassische Anwendung von XAS mit Synchrotronstrahlung, die Bestimmung der Orientierung von Adsorbatmolekülen auf wohlgeordneten Oberflächen durch Ausnutzen der Polarisation des Lichtes, in situ durchgeführt [141].

Die Methode besitzt nicht nur Anwendungen in der Katalysatorforschung, sondern insbesondere auch in den Materialwissenschaften. So wurde Grundlagenforschung an Diamantoberflächen betrieben, welche Relevanz z. B. für die Sensortechnik besitzen [142].

Die neu entwickelte oberflächenempfindliche in situ Röntgenabsorptionsspektroskopiemethode stellt einen Beitrag zur Verknüpfung von Oberflächenphysik und realen Umgebungsbedingungen dar. Sie ist somit ein Hilfsmittel zur Überbrückung des „research gaps“ zwischen oberflächenphysikalischer und Realkatalysatorforschung und ihr kann daher ein großes Potential zugeordnet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. N. Lee and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **3** (1965) 461
- [2] G. Ertl, *Surf. Sci.* **6** (1967) 208
- [3] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New York (1994)
- [4] Y. R. Shen, *Nature* **337** (1989) 519
- [5] G. D. Danilatos and V. N. E. Robinson, *Scanning* **2** (1979) 72
- [6] K. C. Waugh, *Studies in Surface Science and Catalysis* **109** (1997) 35
- [7] G. A. Somorjai, *MRS Bulletin* **5** (1998) 11
- [8] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Kupfer, Teil B*, Verlag Chemie, Weinheim (1958) 24
- [9] A. Phillips, E. N. Skinner, *Am. Inst. Min. Eng. Techn. Publ.* **1280** (1941) 1
- [10] F. R. Rhines, C. H. Mathewson, *Trans. Inst. Min. Met. Eng. Inst. Metals. Divis.* **111** (1934) 337
- [11] E. A. Enofev, F. N. Streltsov, A. N. Solovov, O. F. Velichkina, A. Tabanakov, *Zavod. Lab.* **54** (1988) 21
- [12] F. Besenbacher, J. K. Nørskov, *Prog. Surf. Sci.* **44** (1993) 5
- [13] G. R. Gruzalski, D. M. Zehner, J. F. Wendelken and R. S. Hathcock, *Surf. Sci.* **151** (1985) 430
- [14] J. Wintterlin, R. Schuster, D. J. Coulman, G. Ertl, and R. J. Behm, *Jour. Vac. Sci. Tech. B* **9** (1991) 902
- [15] R. Feidenshans'1, F. Grey, M. Nielsen, F. Besenbacher, F. Jensen, E. Lægsgaard, K. Jacobsen, J. Norskov and R. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2027
- [16] J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe and J. C. H. Spence, *Nature* **401**, (1999) 49
- [17] D. Coulman, J. Wintterlin, R. Behm and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1761
- [18] F. Jensen, F. Besenbacher, E. Lægsgaard, and I. Laegsgaard, *Surf. Sci. Lett.* **259** (1991) L774
- [19] F. Jensen, F. Besenbacher, and I. Lægsgaard, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 400
- [20] L. F. Wagner and W. E. Spicer, *Surf. Sci.* **46** (1974) 301
- [21] I. K. Robinson, E. Vlieg, and S. Ferrer, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 6954
- [22] F. H. P. M. Habraken, E. Ph. Kiefer and G. A. Bootsma, *Surf. Sci.* **83** (1979) 45
- [23] I. Böttger, *PhD thesis*, Freie Universität Berlin (2000)
- [24] M. Lenglet, K. Kartouni, D. Delahaye, *Jour. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 697
- [25] C. Barnes, P. Pudney, Q. Guo and M. Bowker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (1990) 2693
- [26] M. Bowker and R. J. Madix, *Surf. Sci.* **95** (1980) 190

- [27] A. F. Carley, A. W. Owens, M. K. Rajumon, M. W. Roberts and S. D. Jackson, *Cat. Lett.* **37** (1996) 79
- [28] S. Francis, F. Leibsle, S. Haq, N. Xiang and M. Bowker, *Surf. Sci.* **315** (1994) 284
- [29] M. Neurock, R. A. van Santen, W. Biemolt and A. P. J. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 6860
- [30] B. Afsin, P. R. Davies, A. Pashusky, M. W. Roberts and D. Vincent, *Surf. Sci.* **284** (1993) 109
- [31] A. F. Carley, P. R. Davies, M. W. Roberts and D. Vincent, *Topics Catal.* **1** (1994) 35
- [32] I. Wachs and R. J. Madix, *J. Catal.* **53** (1978) 208
- [33] J. Russel, S. Gates and J. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **163** (1985) 235
- [34] E. Holub-Krappe, K. C. Prince, K. Horn and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **173** (1986) 176
- [35] C. T. Au and M. W. Roberts, *Nature* **319** (1986) 206
- [36] B. A. Afsin, P. R. Davies, A. Pashuski and M. W. Roberts, *Surf. Sci. Lett.* **259** (1991) L724
- [37] F. Besenbacher, F. Jensen, E. Lægsgaard, K. Mortensen, and I. Stensgaard, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 874
- [38] M. Lenglet, K. Kartouni, J. Marcheferet, J. M. Claude, P. Steinmetz, E. Beauprez, J. Heinrich, N. Celati, *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 393
- [39] H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild, R. Schlögl, *Cat. Lett.* **49** (1997) 109
- [40] Th. Neisius, I. Böttger, E. Kitzelmann, D. Demuth, G. Weinberg, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *PCCP*, submitted (1999)
- [41] Ullmann, *Encyclopedia of Industrial Chemistry* **Vol. 11**, Verlag Chemie, Weinheim (1982) 687
- [42] A. Nagy and G. Mestl, *Appl. Catal.* (1999)
- [43] T. Neisius, *Ph.D. Thesis*, Technische Universität Berlin, (1997)
- [44] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Sciences **25**, Berlin (1996)
- [45] F. A. Gianturco, C. Guidotti, U. Lammanna, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 840
- [46] B. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer (1986)
- [47] T. T. Childs, W. A. Royer, N. V. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **55** (1984) 1613
- [48] H. J. W. M. Hoekstra, J. C. Fuggle, W. Speier, D. D. Sarma, *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **42** (1987) 27
- [49] B. Clausen and H. Topsoe, *Cat. Today* **9** (1991) 189
- [50] F. W. Lytle, G. H. Via, and J. H. Sinfelt in *Synchrotron Radiation Research*, H. Winick and S. Doniach (Eds.), Plenum Press, New York (1980)

- [51] D. C. Koningsberger and J. W. Cook Jr. in *EXAFS and Near Edge Structure*, L. Incoccia, and S. Stipich (Eds.), Springer-Verlag, Berlin (1983) 412
- [52] R. A. Dalla Betta, M. Boudart, K. Foger, D. G. Loeffler and J. Sanchez-Arrieta, *Rev. Sci. Instr.* **55** (1984) 1910
- [53] K. Tohji, Y. Udagawa, T. Mizushima, and A. Ueno, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5671
- [54] M. E. Kordesch and R. W. Hoffman, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 491
- [55] K. Kemner, A. Wang, R. A. Mayanovic and B. A. Bunker, *Nucl. Instr. Meth. B* **71** (1992) 345
- [56] I. Watanabe and H. Tanida, *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.* **26** (1995) Suppl. 163
- [57] N. J. Shevchik and D. A. Fischer, *Rev. Sci. Instr.* **50** (1979) 577
- [58] A. Erbil, C. S. Cargill III, R. Frahm and R. F. Boehme, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 2450
- [59] W. T. Elam, J. P. Kirkland, R. M. Neiser and P. D. Wolf, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 26
- [60] G. D. Moggridge, T. Rayment, R. M. Ormerod, M. A. Morris and R. M. Lambert, *Nature* **358** (1992) 658
- [61] G. G. Long, D. A. Fischer, J. Kruger, D. R. Black, D. K. Tanaka and G. A. Danko, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10651
- [62] H. Petersen, *Opt. Commun.* **40** (1982) 402
- [63] H. Petersen, Ch. Jung, C. Hellwig, W. Peatman and W. Gudat, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1
- [64] E. Dietz, W. Braun, A. M. Bradshaw, R. L. Johnson, *Nucl. Instr. Meth. A* **239** (1985) 359
- [65] W. Gudat, C. Kunz, *Phys. Rev. Lett.* **29** (1972) 169
- [66] Y. Ma, C. T. Chen, G. Meigs, K. Randall, F. Sette, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 1848
- [67] M. Grioni, J. F. van Acker, M. T. Czyzyk, and J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 3309
- [68] Th. Schedel-Niedrig, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Ber. Buns. Phys. Chem.* **101** (1997) 994
- [69] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **19** (1980) 231
- [70] A. P. Hitchcock and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **18** (1980) 1
- [71] I. Ishii and A. P. Hitchcock, *J. Electron. Spectrosc.* **46** (1988) 55
- [72] P. A. Stevens, R. J. Madix and J. Stöhr, *Surf. Sci.* **230** (1990) 1
- [73] G. R. Wight and C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc.* **3** (1974) 191
- [74] Th. Lindner, J. Somers, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **203** (1988) 333

- [75] J. Somers, A. W. Robinson, Th. Lindner, D. Ricken, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2053
- [76] Y.-K. Kim and M. E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50** (1994) 3954
- [77] D. Rapp and P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1464
- [78] D. P. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **152** (1988) 513
- [79] A. von Engel, *Ionized Gases*, Oxford press (1955)
- [80] B. Sitar, G. I. Merson, V. A. Chechin, Yu. A. Budagov, *Ionization Measurements in High Energy Physics*, Springer Tracts in Modern Physics **Vol. 124** (1993)
- [81] D. Briggs and M. P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley, New York (1983)
- [82] B. L. Henke, J. A. Smith, D. T. Attwood, *J. Appl. Phys.* **48**, (1977) 1852
- [83] B. L. Henke, J. P. Knauer and K. Premaratne, *J. Appl. Phys.* **52**, (1981) 1509
- [84] S. L. M. Schroeder, G. D. Moggridge, R. M. Ormerod, T. Rayment, R. M. Lambert, *Surf. Sci. Lett.* **324**, (1995) L371
- [85] H. Henneken, F. Scholze, G. Ulm, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **101-103** (1999) 1019
- [86] P. J. T. Teubner in *Electron Impact Ionization*, T. D. Märk (Ed.) and G. H. Dunn (Ed.), Springer (1985)
- [87] I. Lindau, W. E. Spicer, *J. Electron Spectrosc.* **3** (1974) 409
- [88] C. J. Powell, *Surf. Sci.* **44** (1974) 29
- [89] A. Erbil, C. S. Cargill III, R. Frahm and R. F. Boehme, *Phys. Rev. B* **37**, (1988) 2450
- [90] I. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie* Verlag Technik, Berlin (1990)
- [91] A. G. Massey in *Comprehensive Inorganic Chemistry* **3** Trotman-Dickenson (Ed.) (1973) 1
- [92] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* **5th ed**, Clarendon, Oxford (1984) 1120
- [93] F. Jensen, F. Besenbacher, E. Lægsgaard and I. Stensgaard, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10233
- [94] S. Åsbrink and L. J. Norrby, *Acta Crystallogr. Sect B* **26**, (1970) 8
- [95] F. M. F. de Groot, M. Grioni, and J. C. Fuggle, J. Ghijsen and G. A. Sawatzky, H. Petersen, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 5715
- [96] E. Müller, O. Jepsen, and J. W. Wilkens, *Solid State Commun.* **42** (1982) 365
- [97] R. D. Leapman, L. A. Grunes, and P. L. Fejes, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 614
- [98] J. Pawela-Crew, R. J. Madix and J. Stöhr, *Surf. Sci.* 339 (1995) 23
- [99] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **343** (1995) 211

- [100] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Mol. Cat. A* **115** (1997) 421
- [101] F. Frechard, R. A. van Santen, *Surf. Sci.* **407** (1998) 200
- [102] M. Mavrikakis, B. Hammer, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2819
- [103] D. A. Outka, R. J. Madix, J. Stöhr, *Surf. Sci.* **164** (1985) 235
- [104] M. Bowker, S. Poulston, R. A. Bennett and A. H. Jones, *Cat. Lett.* **43** (1997) 267
- [105] M. Bowker and R. J. Madix, *Surf. Sci.* **95** (1998) 190
- [106] P. R. Davies and G. G. Mariotti, *Cat. Lett.* **43** (1997) 261
- [107] M. Bowker, *Vacuum* **33** (1983) 669
- [108] M. Bowker, R. Madden, H. Houghton, J. Hyland and K. C. Waugh, *J. Catal.* **109** (1988) 263
- [109] D. B. Clarke, D.-K. Lee, M. J. Sandoval and A. T. Bell, *J. Catal.* **150** (1994) 8
- [110] K. Amemiya, Y. Kitajima, Y. Yonamoto, S. Terada, H. Tsukabayashi, T. Yokoyama, T. Ohta, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 2307
- [111] K. Tamaru, *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, (1978)
- [112] M. D. Crapper, C. E. Riley and D. P. Woodruff and A. Puschmann and J. Hasse, *Surf. Sci.* **171** (1986) 1
- [113] P. W. Murray, F. Besenbacher, and I. Stensgaard, *Isr. J. Chem.* **36** (1996) 25
- [114] N. Pangher, A. Schmalz, J. Haase, *Chem. Phys. Lett.* **221** (1994) 189
- [115] P. A. Thiel and T. E. Madey, *Surface Sci. Rept.* **7** (1987) 211
- [116] X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 97
- [117] R. van Santen, C. de Groot, *J. Catal.* **98** (1986) 530
- [118] D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.* **197** (1996) 67
- [119] X. Bao, M. Muhler, Th. Schedel-Niedrig, and R. Schlögl, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 2249
- [120] V. I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V. V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R. W. Mayer and R. Schlögl, *Catal. Lett.* (2000), submitted
- [121] M. Grioni, J. B. Goedkoop, R. Schoorl, F. M. F. de Groot, and J. C. Fuggle, F. Schäfers and E. E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteve, and R. C. Karnatak, *Phys. Rev. B.* **39** (1989) 1541
- [122] K. W. Jacobsen and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1788
- [123] D. D. Vvedensky in J. C. Fuggle and J. E. Inglesfield (Ed.) *Unoccupied Electronic States, Topics in Applied Physics* **69** (1992) 139
- [124] P. S. Bagus, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 224
- [125] D. Nordfors, A. Nilsson, N. Mårtensson, S. Svensson, U. Gelius, S. Lunnell, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 2630

- [126] R. W. Godby, G. A. Benesh, R. Haydoch, and V. Heine, *Phys. Rev. B* **32** (1987) 655
- [127] D. Rieger, T. Wegehaupt, and W. Steinmann, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1135
- [128] W. Jacob, V. Dose, and A. Goldmann, *Appl. Phys. A* **41** (1986) 145
- [129] H. Tillborg, A. Nielsson, T. Wiell, N. Wassdahl, N. Mårtensson, and J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 16464
- [130] M. Pedio, J. C. Fuggle, J. Somers, E. Umbach, J. Haase and Th. Lindner, U. Höfer, M. Grioni and F. M. F. de Groot, B. Hillert, L. Becker, and A. Robinson; *Phys. Rev. B* **40** (1989) 7924
- [131] V. Pouthier, C. Ramseyer, and C. Girardet, P. Zeppenfeld, V. Dierks, and R. Halmer, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 9998
- [132] R. Feidenhans'l, F. Grey, R. L. Johnson, S. G. J. Mochrie, J. Bohr, and M. Nielsen, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 5420
- [133] M. Bader, A. Pushman, C. Ocal, and J. Haase, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 3273
- [134] I. Böttger, O. Timpe, R. Gottschall, M. Hävecker, Th. Ressler, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Chemistry, An European Journal* (1999), in press
- [135] G. Centi et al. in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. **16**, G. Poncelet et al. (Eds.) (1983) 543
- [136] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1939
- [137] F. M. Leibsle, S. M. Francis, R. Davis, N. Xiang, S. Haq, M. Bowker, *Phys. Rev Lett.* **72** (1994) 2569
- [138] D. A. Outka, J. Stöhr, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3539
- [139] A. P. Baddorf and J. F. Wendelken, *Surf. Sci.* **256** (1991) 264
- [140] Kooperation mit der Firma MOL Katalysatortechnik GmbH (Mücheln), Surface characterization of fully metallic alloy catalysts by in situ XAS, *BESSY Jahresbericht* (1998)
- [141] Th. Bürgi, F. Atamny, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl and A. Baiker, *Cat. Let.* accepted
- [142] P. Reinke, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, Th. Schedel-Niedrig, *Surf. Sci.* **447** (2000) 229

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

A. Knop-Gericke, M. Hävecker, Th. Neisius, Th. Schedel-Niedrig, *Nucl. Instr. Meth. A* **406** (1998) 311

Th. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, *Dt. Patent* Nr. 198 10 539 (1998)

M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2049

M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1939

M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Th. Schedel-Niedrig, *Appl. Surf. Sci.* **142** (1999) 438

A. Knop-Gericke, M. Hävecker, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Topics in Catalysis* **10** (2000) 1

A. Knop-Gericke, M. Hävecker, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Cat. Let.*, accepted

Danksagung

All den stets hilfsbereiten Mitarbeitern und Kollegen des Fritz-Haber-Instituts sei für ihre Unterstützung beim Entstehen dieser Arbeit gedankt, auch falls sie hier nicht namentlich Erwähnung finden. Ich danke:

Herrn Prof. Dr. R. Schlögl, Direktor der Abteilung Anorganische Chemie in der diese Arbeit entstanden ist, für die Überlassung dieses Themas, dem Freiraum für eigene Ideen und die stete Förderung. Ich habe jederzeit hervorragende Arbeitsbedingungen vorgefunden. Herrn Prof. M. Dähne von der TU Berlin danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Bereitschaft, als Berichterstatter zur Verfügung zu stehen.

Den Mitarbeitern der Werkstätten und des Rechenzentrums des Fritz-Haber-Instituts für ihre kompetente und prompte Hilfe. Insbesondere seien hier Herr P. Tesky stellvertretend für die feinmechanische Werkstatt und Herr H. Brust genannt. Nur durch ihre Hilfe wurden meine apparativen Ideen und teilweise sehr schematischen Skizzen in Realität umgesetzt, auch wenn es mal wieder gaaaanz schnell gehen mußte.

Martin Polik für das Herstellen sehr guter Arbeitsbedingungen an der von ihm betreuten Beamline HE-TGM 1 bei BESSY, seine stete Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft. Der BESSY-Crew für die Unterstützung während der Meßzeiten bei BESSY. Und vielen Dank BESSY I, du hast mich (fast) nie enttäuscht.

Alle Mitglieder der Abteilung AC standen mir stets mit Rat und Tat zur Seite, -und was ebenso wichtig ist: sie haben eine angenehme Atmosphäre geschaffen. Vielen Dank für Spiel, Spaß und Sport!

Insbesondere danke ich meinen ehemaligen Flurmitbewohnern, den Mitgliedern der Arbeitsgruppe *Elektronenmikroskopie*, und meinen jetzigen Zimmernachbarn, den Mitgliedern der Arbeitsgruppe *Modellkatalyse*, für die Gelegenheiten zum anregenden Plausch. Yvonne auch für die Sorge um mein leibliches Wohl und ihre gute Laune. Olaf für nette Gespräche an den Beamlines und seine tollen Proben. *Desweiteren* Jörg für seine umfassende Hilfe und ausführlichen Erklärungen, wenn ich mal wieder auf der Suche nach ein paar Bauteilen war. Nochmals Danke für die Bereitschaft zum spontanen Korrekturlesen (Kreisch!). Rolf sei gedankt für das Lesen des Abstracts.

Besonders erwähnen möchte ich noch die Mitglieder der Arbeitsgruppe *Elektronische Struktur*, in die ich mich einreihen durfte: Andreas Scheybal, Axel Knop-Gericke, Dietrich Frickel, Hermann Sauer, Ingolf Böttger, Ralf Mayer, Thomas Schedel-Niedrig und Ute Wild. Es war mir eine stete Freude, mit euch zusammenzuarbeiten, -und sonstiges zu tun. Thomas danke ich für das Vertrauen, in diesem Projekt mitarbeiten zu können, permanente Anregungen, Tips und Unterstützung. Andreas für die bestimmt hundertmalige Erklärung, worum es bei der Elektrochemie geht. Ralf noch weiterhin viel Spaß mit in situ XAS!

Axel danke ich einfach für alles, auf und neben dem Platz. Eine Aufzählung von Einzelheiten ergäbe den falschen Eindruck.

Nicht vergessen möchte ich Josef Find und Dimitri Zemlianov: Danke für witzige Abende beim Bier!

Unseren zahlreichen Kooperationspartnern danke ich für die Gelegenheit, sie und ihre Arbeit kennenzulernen und dadurch Einblicke in andere Gebiete zu erhalten.

Meinen Eltern, Familie und Freunden, insbesondere Thomas für jede nur denkbare Unterstützung. Und Gütigkeit für ihre Nachsicht, Flexibilität und die Möglichkeit, mit ihr Institut und Wissenschaft einfach zu vergessen.