
1 Einleitung

1.1 Kupfer-Sauerstoffverbindungen als Katalysatoren für die Partialoxidation von Methanol

Kupfer ist als Übergangsmetall in Verbindung mit Sauerstoff ein typischer Katalysator für die Partialoxidation von organischen Verbindungen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung des für die Partialoxidation katalytisch aktiven Zustandes von Kupfer. Es wurde die *Oberflächen-* und die *Volumenstruktur* mit in situ- und ex situ-Methoden untersucht (in situ: EXAFS, Raman-Spektrometrie, Infrarot und visuelle Videoaufnahmen, Temperaturmessungen in Kombination mit Massenspektrometrie, ex situ-Methoden: SEM, ESCA). Die in situ-Messungen fanden unter realen katalytischen Bedingungen statt. Für die ESCA-Messungen (Kap. 2) wurde der katalytisch aktive Zustand durch voneinander getrennte Behandlungsschritte der Voroxidation und Methanolbehandlung simuliert.

Ein großer Teil der in situ-Messungen konzentrierte sich auf einen dynamischen, selbst oszillierenden Zustand des Reaktionssystems. Unter diesen Bedingungen können in besonderer Weise die mit den ESCA-Messungen (Kap. 2) und EXAFS-Messungen (Kap. 3) erhaltenen Erkenntnisse über die Katalysatorstruktur in Beziehung zum realen katalytischen Verhalten gebracht und ihre tatsächlichen Relevanz für die katalytische Aktivität überprüft werden.

Kupfer und das Kupfer-Sauerstoff-Methanol-System wurden als Untersuchungsgegenstand zur exemplarischen Charakterisierung ausgewählt, da das System einerseits relativ einfach erschien, andererseits langfristig die Übertragbarkeit und mögliche Verallgemeinerung von Erkenntnissen, die insbesondere mit Silber-Sauerstoffsystemen [1, 2, 3, 4] gewonnen wurden, geklärt werden sollte und da Kupfer als Katalysator sowohl in reiner Form als auch in Verbindungen von industrieller Bedeutung ist.

Als organische Verbindung für die Untersuchung der Kupferkatalysatoren wurde Methanol ausgewählt. Die Reaktionswege bei seiner Partialoxidation bzw. seiner Totaloxidation sind bekannt, es werden hohe Umsätze pro Zeiteinheit erreicht und Methanol ist ein wichtiges Ausgangsprodukt für die industrielle Erzeugung von Formaldehyd [7]. Die Industrie benutzt allerdings bisher als Katalysator bei der Produktion von Formaldehyd aus Methanol neben Metalloxidkatalysatoren (V_2O_5 , Eisenoxid-Molybdänoxid) vor allen Dingen Silber [5, 6].

1.2 Kupfer und Kupfer-Sauerstoffverbindungen

1.2.1 Kupfer

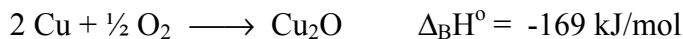
Kupfer (${}_{29}\text{Cu}$, $M = 63,5 \text{ g/mol}$) gehört zusammen mit Gold und Silber zur 1. Nebengruppe des Periodensystems („Münzmetalle“). Mit einem Standard-Elektrodenpotential $\epsilon_0 = 0,337 \text{ V}$ (Cu/Cu^{2+}) sowie $\epsilon_0 = 0,521 \text{ V}$ (Cu/Cu^+) [8] ist es wie die anderen beiden Elemente der 1. Nebengruppe ein edles Element. An Luft oxidiert Kupfer oberflächlich zu Cu_2O . Die Elektronenkonfiguration (Grundzustand) von Kupfer ist: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$. In bekannten chemischen Verbindungen hat es die Oxidationszahlen +1 (d^{10}) oder +2 (d^9).

Kupfer kristallisiert in der kubisch-dichtesten Packung („Cu-Typ“). Seine Dichte ist $8,92 \text{ g/cm}^3$. Der Schmelzpunkt liegt bei 1356 K (1083°C), der Siedepunkt bei 2868 K (2595°C). Es besitzt nach Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit unter allen Metallen.

1.2.2 Kupferoxide und -suboxide

Die bekannten, stabilen Oxide des Kupfers sind Kupfer(II)-und Kupfer(I)-oxid.

Bildungsenthalpien:



Die Kristallstruktur von Kupfer(II)-oxid ist monoklin und durch eine 4:4 Koordination charakterisiert, in der je vier Sauerstoffatome quadratisch-eben um ein Kupferatom und je vier Kupferatome tetraedrisch um ein Sauerstoffatom angeordnet sind (Abb. 1.2.2 a).

	Cu_2O	CuO
Gitterparameter	kubisch $a = 4,27 \text{ \AA}$	monoklin $a = 4,68 \text{ \AA}$ $b = 3,42 \text{ \AA}$ $c = 5,13 \text{ \AA}$ $\gamma = 99,54^\circ$
Kürzeste Abstände	$d_{\text{Cu-O}} = 1,85 \text{ \AA}$ $d_{\text{Cu-Cu}} = 3,02 \text{ \AA}$ $d_{\text{O-O}} = 3,68 \text{ \AA}$	$d_{\text{Cu-O}} = 1,95 \text{ \AA}$ $d_{\text{Cu-Cu}} = 2,90 \text{ \AA}$ $d_{\text{Cu-O}} = 2,62 \text{ \AA}$

Tabelle 1.2.2: Strukturdaten von Cu_2O und CuO

Kupfer(I)-oxid kristallisiert, vereinfacht dargestellt, in einer kubischen Anti-Cristobalit-Struktur (SiO_2), in der jedes O-Atom tetraedrisch von vier Cu-Atomen und jedes Cu-Atom linear von zwei O-Atomen umgeben ist (Abb. 1.2.2 a). Cu_2O hat die gleiche Struktur wie Ag_2O [8].

Die Dichten (bei Raumtemperatur) sind $\rho = 6,3 \text{ g/cm}^3$ von CuO und $\rho = 6,0 \text{ g/cm}^3$ von Cu_2O [11].

CuO ist schwarz, während Cu_2O rot-braun ist (Pulver und dicke Schichten).

Die $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Oberfläche ist stöchiometrisch und damit nicht polar. Auf ihr existieren sowohl koordinativ nicht abgesättigte Sauerstoff- als auch Kupfer(I)-Ionen [12, 10]. Die $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ -Oberfläche ist dagegen Cu-determiniert und polar [10].

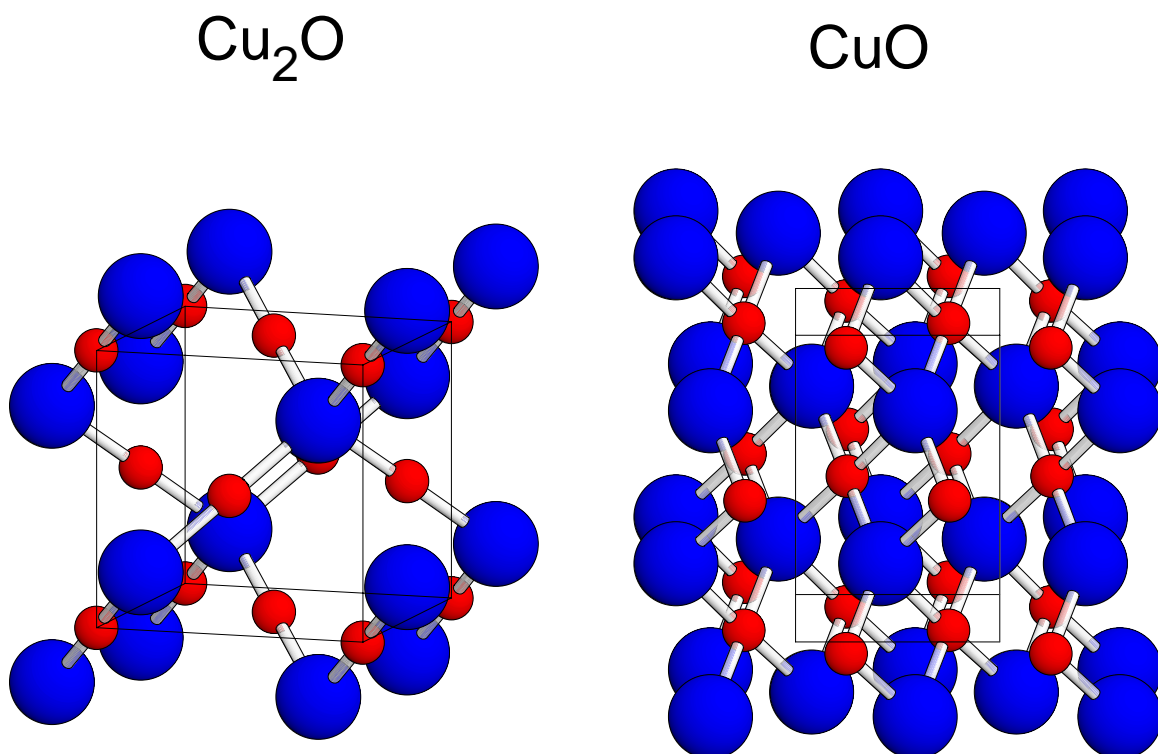


Abbildung 1.2.2 a: Kristallstrukturen von Cu_2O und CuO . Die kleinen Kugeln stellen Cu, die großen Kugeln Sauerstoff dar. Die dünnen Linien markieren jeweils die Elementarzelle.

Sowohl CuO (Bandlücke: 1,4 eV) als auch Cu_2O (Bandlücke: 1,4 eV) sind Halbleiter (p-Typ). Bei der Oxidation von Kupfer zu Kupfer(I)-oxid ist es nicht möglich, eine homogene Kupfer(I)-oxid-Phase zu bilden. Statt dessen wird Kupfer(I)-oxid mit einem Sauerstoffüberschuss im Gitter gebildet [51]. Aus dem stöchiometrischen Sauerstoffüberschuß resultieren die Halbleitereigenschaften von Cu_2O [10]. Die elektrische Leitfähigkeit ist proportional zum Sauerstoffüberschuß [27].

Für das Verständnis der katalytischen Wirksamkeit von Kupfer-Sauerstoffverbindungen, z. B. für die oxidative Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen, ist die Aktivierung von über-

schüssigem Sauerstoff im Gitter ein wichtiger Aspekt [46, 52]. In diesem Sinn ist es angebracht, auch das Volumen von Oxidationskatalysatoren zu untersuchen. Die Festkörperphasen, die im Kupfer-Sauerstoff-System gebildet werden, sind kristalline Mischphasen, die nur geringe Mengen gelösten Sauerstoff neben den beiden Oxiden CuO und Cu_2O enthalten. Ein Sauerstoffüberschuß kann einerseits durch die Einlagerung von Sauerstoff in das Kupfergitter und andererseits durch die Besetzung von Defekten und Fehlstellen im Subgitter der Kupferkationen entstehen.

Abb. 1.2.2 b zeigt das Gleichgewichts-Zustandsdiagramm für die Systeme $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ [27]. $\log p_{\text{O}_2}$ (Gasphase) ist als Funktion der Temperatur ($10^3/T$ in K^{-1}) der Kupfer-Sauerstoffphasen dargestellt. Unter Gleichgewichtsbedingungen existieren in den drei, durch die Linien I und II unterteilten Gebiete, die Phasen Cu , Cu_2O oder CuO . Die Linien I und II kennzeichnen die Gleichgewichtszustandsgrößen p_{O_2} , T für das System $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$.

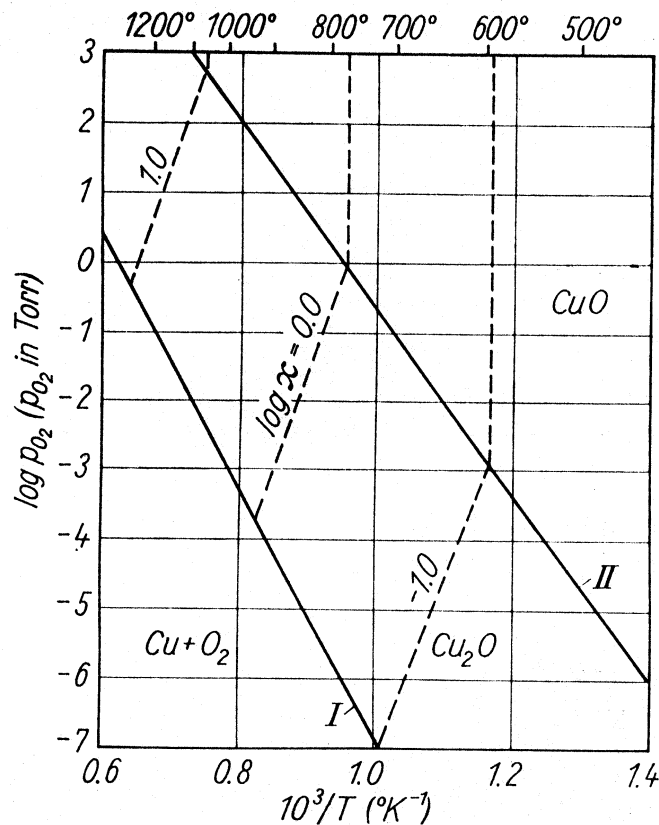


Abbildung 1.2.2 b: Gleichgewichts-Zustandsdiagramm für die Systeme $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ [27]

Das Stabilitätsgebiet von Cu_2O liegt zwischen den Linien I und II. Für jeden Punkt in diesem Gebiet enthält das Cu_2O einen bestimmten Sauerstoffüberschuß. Dieser überschüssige Sauerstoff befindet sich wahrscheinlich in Form von Sauerstoffionen (O^{2-}) auf Plätzen des Sauerstoffteilgitters und bestimmt die elektrische Leitfähigkeit (s. oben). Entlang der gestrichelten Linien in Abb. 1.2.2 b ist $\log \chi$ (χ = elektrische Leitfähigkeit) konstant. Bei einem höheren

Sauerstoffdruck bzw. bei höherer Temperatur nimmt der Sauerstoffgehalt in der Cu_2O -Phase zu und damit die elektrische Leitfähigkeit. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann somit zur Messung der relativen Veränderungen des Gehaltes von gelöstem Sauerstoff in Cu_2O -Phasen verwendet werden. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Cu und Cu_2O ist sehr gering und beträgt etwa 0,002-0,007 Masse-% für Cu und 0,02-0,06 Masse-% für Cu_2O [21, 22].

Es wird vermutet, daß neben den bekannten, stabilen Kupferoxiden CuO und Cu_2O weitere z. T. metastabile Kupferoxide und Suboxide¹ existieren [16, 17]. Tetrakupferoxid (Cu_4O) wurde nach Reduktionsbehandlungen mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen gefunden. Es zerfällt aber bei Raumtemperatur [9]. Die Existenz einer solchen Tetrakupferoxid-Phase wurde auch aus Elektronen Diffraktions-Aufnahmen, die während des Sputterns von Kupferoberflächen aufgenommen wurden, geschlossen [13].

Mit hochaufgelösten Elektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden drei allotrope Modifikationen von metastabilem $\text{Cu}_4\text{O}_{0,75}$ in einem frühen Stadium der Kupferoxidation gefunden. Ihre Strukturen werden als Sauerstoff-Defizit Cu_4O -Strukturen interpretiert [23].

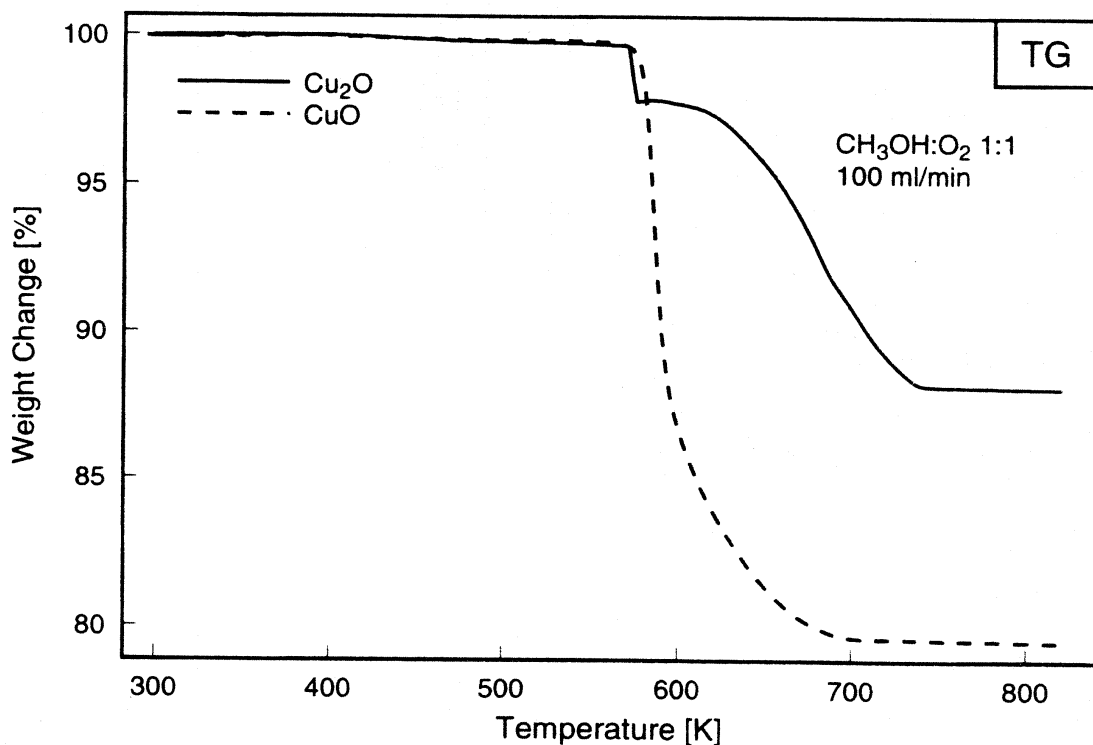


Abb 1.2.2 c: Das Diagramm zeigt die Massenänderungen (bestimmt mit Thermogravimetrie) von CuO und Cu_2O unter einem reduzierenden Methanol-Sauerstofffluß (nach Ref. [26]). Die Oxide wurden jeweils zwischen 585 K und 735 K zum Metall reduziert. Die Reduktionskinetiken für die beiden Oxide sind unterschiedlich. CuO wird mit einem scharfen Phasenübergang reduziert. Die Reduktion von Cu_2O ist dagegen verzögert. Das ist ein starker Hinweis für die Bildung eines Suboxides während der Reduktion.

¹ Suboxid: Unsystemat. Bez. für häufig instabile Oxide der Elemente, die weniger Sauerstoff enthalten, als deren normaler Wertigkeit entspricht [6, S. 4359].

Kupfersuboxide wurden durch Dissoziation von Kupferoxidfilmen mit Hilfe einer Elektronenstossheizung im Hochvakuum gebildet und mit ESCA charakterisiert [24]. Eine stabile Cu_3O -Verbindung (Dichte $3,81 \text{ g/cm}^3$) wurde synthetisiert und angenommen, daß es sich um ein Phasengemisch von Kupferoxiden und Kupfermetall handelt [25].

Als ein Übergangszustand zwischen Cu_2O und CuO wird Paramelaconit (Cu_4O_3) verstanden. Seine Struktur kann entweder von der CuO -Struktur durch geordnete Entfernung oder durch geordnete Einfügung von Sauerstoff in das Cu_2O -Gitter abgeleitet werden [28]. Unbekannt sind dagegen Gemischphasen der stabilen Oxide CuO und Cu_2O , in denen Cu^{2+} -Ionen Cu^{+} -Plätze innerhalb des Cu_2O -Gitters besetzen oder umgekehrt [25].

Die Reduktion von CuO durch ein reduzierendes Methanol-Sauerstoff-Gemisch zeigt kinetisch ein anderes Verhalten als die Reduktion von Cu_2O (jeweils zu Beginn einphasige Oxide, T 585 K...735 K). CuO wird mit einem scharfen Übergang zu metallischem Kupfer umgewandelt, was sich in einer schnellen Massenänderung niederschlägt (Abb. 1.2.2 c). Die Cu_2O -Reduktion ist dagegen zu Anfang stark verzögert und beschleunigt sich im Verlauf der Reduktion. Aus der Charakteristik der zeitlichen Massenänderung (Abb. 1.2.2 c) wird die Vermutung abgeleitet, daß auf dem Weg der Reduktion von Cu_2O zu metallischem Kupfer ein Bulk-Cu-O-Übergangszustand bzw. ein Kupfersuboxid gebildet wird [26].

Bei der Behandlung einer polykristallinen Kupferfolie mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen wurde mit in situ-Röntgenabsorptionsspektrometrie an der O-K-Kante und der Cu-L-Kante neben Cu_2O ein weiterer atomarer Sauerstoffzustand gefunden, der wahrscheinlich einem Cu-Suboxid zuzuschreiben ist. Die Stöchiometrie des Suboxides konnte nur grob zu Cu_{10}O bestimmt werden. Zwischen dem Sauerstoff und dem Kupfer existiert eine O 2p-Cu 4s- sowie eine O 2p-Cu 4p-Wechselwirkung. Eine O 2p-Cu 3d Hybridisierung wie in den bekannten Kupferoxiden CuO und Cu_2O kann dagegen ausgeschlossen werden [16].

1.2.3 Sauerstoffadsorption auf Kupfer

Eine der wesentlichen Funktionen eines Oxidationskatalysators ist die Aktivierung von molekularem Sauerstoff, da die hohe Bindungsenergie des Sauerstoffmoleküls (499 kJ/mol) einen großen Anteil an der Aktivierungsenergie der unkatalysierten Oxidationsreaktion ausmacht. Die Aktivierung des Sauerstoffes besteht im allgemeinen aus der dissoziativen Adsorption, dem z.T. der Einbau des atomaren Sauerstoffes in das Kristallgitter der Katalysatoroberfläche folgt [2, 52].

Je nach Kristallorientierung, Sauerstoffexposition und Temperatur ergibt sich eine Vielzahl von unterschiedlich gebundenem, sowohl physi- als auch chemisorbiertem atomarem und molekularem Sauerstoff auf Kupfer. Die Ausbildung der chemisorbierten Adsorbatstrukturen ist in der Regel mit einer Rekonstruktion der Oberfläche verbunden [48, 40].

Die Kristallorientierung bestimmt auch die Reaktivität gegenüber Sauerstoff. So ist z. B. die

Cu(110)-Oberfläche wesentlich reaktiver als die von Cu(111) und Cu(100) (Reaktivität: Cu(110)>Cu(110)>Cu(111)) [40].

Auf Cu(110) wird schon bei Raumtemperatur bei einem Sauerstoffdruck von 5×10^{-8} Torr relativ schnell eine (1x2)-Überstruktur, die mit einer Umorientierung der Cu-Atome (Rekonstruktion) verbunden ist, ausgebildet. Dagegen wurde auf Cu(111) auch bei Raumtemperatur und einem höheren Sauerstoffdruck (5×10^{-4} Torr) zunächst nur eine schwache, ungeordnete Adsorption beobachtet wurde, die erst nach einigen Tagen in eine geordnete Struktur, von wahrscheinlich molekular adsorbiertem Sauerstoff übergeht [40]. Bei 400 °C und einem Sauerstoffdruck von 5×10^{-6} Torr bildet sich auf Cu(111) eine (7x7) und eine (4x4)-Überstruktur von atomarem Sauerstoff aus. Bei einer Temperaturerhöhung auf 450 °C verschwindet nur die (7x7)-Struktur. Wird die Temperatur weiter auf 500 °C erhöht, wandelt sich die (4x4)-Struktur in eine (2x2)-Struktur um [40]. Die (2x2)-Struktur stellt wahrscheinlich die Vorstufe für epitaxiales Cu₂O dar, da sie der des Cu₂O schon sehr ähnlich ist [40]. Cu₂O wächst auf Cu(111) epitaktisch mit einer (111)-Orientierung auf [47].

1.3 Eigenschaften von Methanol und Formaldehyd

1.3.1 Methanol

Methanol (CH₃OH) ist bei Raumtemperatur eine farblose, brennbare Flüssigkeit. Der Siedepunkt ist 64,6 °C, der Schmelzpunkt -98°C (1 bar). Der Dampfdruck bei 20°C ist 13,1 kPa. Bei 25 °C hat Methanol eine Dichte von 0,7869 g/cm³. Methanol ist mit Wasser in beliebigen Mischungsverhältnissen mischbar. Methanol-Luft-Gemische mit 6,0 - 36,5 Vol.-% Methanol sind zündfähig.

Flüssigkeiten und Dämpfe verursachen eine Schädigung des Zentralnervensystems, insbesondere der Sehnerven (Erblindung). Die hohe Toxizität von Methanol ist durch die Oxidation zu Formaldehyd und Ameisensäure im Organismus bedingt. Der MAK-Wert beträgt 200 ppm bzw. 260 mg/m³ [6].

Großtechnisch wird Methanol aus CO₂/H₂ oder CO/H₂ hergestellt. 1 l Methanol kostet im Handel ca. 4 DM (zur Synthese, Fa. Merck, Darmstadt).

1.3.2 Formaldehyd

Formaldehyd (Methanal) H₂C = O ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas. Der Schmelzpunkt liegt bei -117°C, der Siedepunkt bei -19°C. Gemische mit Luft sind explosionsfähig (explosionsfähige Gemische: 7-72 % Formaldehyd in Luft). Bei Anwesenheit von geringen Mengen an Verunreinigungen polymerisiert Formaldehyd. Es ist deshalb entweder in wäßrigen Lösungen, in zyklisch trimerer Form (1,3,5-Trioxan) oder in polymerisierter Form (Paraformaldehyd) im Handel. Paraformaldehyd wird beim Erhitzen (ca. 70°C) in gas-

förmiges Formaldehyd gespalten.

Formaldehyd ist wahrscheinlich cancerogen (Gruppe III B in der MAK-Liste, MAK-Wert: 0,5 ppm bzw. 0,6 mg/m³ [6]). Gasförmiges Formaldehyd reizt die Atemwege und die Augen und führt zur Verhärtung der Haut. Die tödliche Dosis liegt bei 10-20 ml der 35%igen wäßrigen Lösung.

1.4 Reaktionen in Methanol-Sauerstoffgemischen

In Methanol-Sauerstoffgemischen kann eine Vielzahl von chemischen Reaktionen ablaufen. Industriell bedeutsam sind vor allen Dingen die unter atmosphärischem Druck und hohen Temperaturen ablaufenden Reaktionen 1-3. Sie führen im wesentlichen zu dem erwünschten Produkt Formaldehyd (CH₂O) und zu den Nebenprodukten H₂, H₂O und CO₂. Die Verteilung auf die einzelnen Reaktionswege hängt vom Katalysator, von der Temperatur, dem Sauerstoff-Methanol-Mischungsverhältnis und der Verweilzeit im Reaktor ab. Für die Untersuchung des Reaktionssystems ist Reaktion 3, besonders auch wegen der großen Exothermie der Reaktion, von Interesse.

Methanolreaktionen:

- | | | |
|-----|--|--|
| (1) | $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = +84 \text{ kJ/mol}$ (Dehydrogenierung) |
| (2) | $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = -159 \text{ kJ/mol}$ (Oxidehydrogenierung) |
| (3) | $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = -674 \text{ kJ/mol}$ (Totaloxidation I) |
| (4) | $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = +119 \text{ kJ/mol}$ |
| (5) | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = +62 \text{ kJ/mol}$ (Steamreforming) |

Sekundäre Reaktionen:

- | | | |
|------|---|--|
| (6) | $\text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = +12,5 \text{ kJ/mol}$ |
| (7) | $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = -519 \text{ kJ/mol}$ (Totaloxidation II) |
| (8) | $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = +41 \text{ kJ/mol}$ |
| (9) | $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = -243 \text{ kJ/mol}$ |
| (10) | $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ | $\Delta_{\text{R}}H^\circ = -68 \text{ kJ/mol}$ |

1.4.1 Reaktionsschritte an Kupferkatalysatoren

1.4.1.1 Reaktionen an Kupfereinkristallen mit chemisorbiertem Sauerstoff

Für die katalytische Reaktion des Methanols ist auf der Katalysatoroberfläche adsorbierter Sauerstoff offenbar sehr wichtig, da mit Kupferoberflächen, die vollkommen sauerstofffrei sind, mit UHV-Methoden keinerlei Reaktion mit Methanol festgestellt werden konnte. Reine Kupfereinkristalle in verschiedenen Kristallorientierungen werden im allgemeinen als katalytisch inaktiv für die Dehydrogenierung von Methanol angesehen, da keine dissoziative Adsorption stattfindet [31, 42]. Methanol wird auf Kupfer-Einkristallen in Gegenwart von Sauerstoff entweder auf dem Reaktionsweg der Oxidehydrogenierung oder der Totaloxidation umgesetzt.

Um die Reaktionschritte der Methanoxidation an Kupferkatalysatoren aufzuklären, finden sich in der Literatur verschiedene Untersuchungen an unterschiedlich orientierten Cu-Einkristallen (Cu(110), (111), (100)). Sie haben gezeigt, daß Methanol an reinen, sauerstofffreien Oberflächen *molekular* adsorbiert wird ($T_{\text{Desorption, Cu(111)}} = 210 \text{ K}$) [31]. Auch Formaldehyd ist auf sauerstofffreiem Cu(110) relativ schwach, wahrscheinlich über das Sauerstoffende des Moleküls, gebunden [41, 44]. Bei 295 K wurde keine Reaktion von Methanol mit Cu(110)-Oberflächen detektiert [42]. Nur auf Cu(210)-Kristallen [37] wurde bisher eine *dissoziative* Adsorption von Methanol festgestellt.

Chemisorbierter Sauerstoff auf Cu(110) [31, 33, 34, 35, 41, 42, 44, 45] und Cu(111) [31] führt gegenüber einer sauerstofffreien Oberfläche zu einer wesentlich verstärkten dissoziativen Koadsorption von Methanol. Verschiedene Autoren identifizierten auf unterschiedlich orientierten, mit Bruchteilen einer Monolage Sauerstoff preadsorbierten Cu-Einkristallen (Cu(110), (111), (100)), nach der Exposition von Methanol Methoxyspezies [18, 29, 30, 41, 44].

Adsorbierter Sauerstoff fördert in einem großen Bereich der Bedeckung von Cu(110)-Oberflächen die dissoziative Adsorption von Methanol. Ab einem Sauerstoffbedeckungsgrad, der zur Ausbildung der $p(2 \times 1)$ -Adsorbatphase führt, wurde aber eine starke Verminderung der dissoziativen Adsorption beobachtet [33]. Erklärt wird dieser Effekt mit den fehlenden metallischen Cu-Plätzen, die einerseits die Methoxy-Spezies stabilisieren und andererseits zusammen mit adsorbiertem Sauerstoff zur Herabsetzung der Aktivierungsenergie für die Dissoziation des Methanols beitragen. Übetragen auf einen realen Kupferkatalysator bedeutet das, daß auf der Katalysatoroberfläche neben Sauerstoffspezies gleichzeitig metallische Plätze für die Partialoxidation vorhanden sein müssen.

Sauerstoff wird schon bei 295 K auf Kupfer atomar chemisorbiert [42]. Bei der dissoziativen Adsorption von Methanol wird im ersten Schritt ein Wasserstoffatom abgespalten (Reaktionsgleichung 12) und Methoxy (CH_3O) gebildet. Die Methoxy-Bildung ist grundsätzlich der

erste Schritt für alle Reaktionswege des Methanols.

Der auf Kupfer adsorbierte, atomare Sauerstoff sorgt erstens für die Abspaltung des Wasserstoffes vom Methanol, indem er mit diesem zu OH reagiert [31, 34, 42], und zweitens blockiert er Adsorptionsplätze für Methanol bzw. Methoxy [31].

Die Methoxy-Spezies werden auf den Cu-Atomen über den Sauerstoff des Methoxys adsorbiert [35, 36, 38]. Auf Cu(111) wurde nur *eine* spezifisch gebundene und orientierte Methoxy-Spezies gefunden [36, 42], während auf Cu(110) zwei verschieden gebundene Methoxy-Spezies nachgewiesen wurden [38]. Aus diesen auf unterschiedlichen Cu-Plätzen gebundenen Methoxy-Spezies resultieren wahrscheinlich auch unterschiedliche Folgereaktionen mit dem adsorbierten, atomaren Sauerstoff.

In TPD-Experimenten mit voroxidierten Cu(111)-Einkristallen wurde fast nur Formaldehyd gebildet [31], dagegen aber sehr wenig CO₂, welches aus Methoxy über Formiat entsteht (Reaktionsgleichungen 19 und 20) [42]. Mit Cu(110)-Einkristallen wurde demgegenüber sowohl die Bildung von Formaldehyd als auch die von CO₂ beobachtet [39, 42]. Nach diesen TPD-Einkristalluntersuchungen sind die Hauptreaktionswege die Oxidehydrogenierung sowie die Totaloxidation. Neben der Bildung des Methoxyradikals bzw. von Formaldehyd ist auch die Bildung von Formiat-Spezies (HCOO⁻) nachgewiesen worden. Formiat kann weiter zu Ameisensäure oder CO₂ reagieren [42]. Auf Cu(poly) wurde Formiat in signifikanten Mengen erst oberhalb von 295 K nachgewiesen. Es zerfällt bei 473 K [42].

In der Literatur besteht für Reaktionen auf sauerstoffbelegten Cu(110)-Einkristallen ein Konsens über ein Reaktionsschema, das die Reaktionsschritte 11-20 enthält [33, 34, 41, 42, 44].

- (11) $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ad})}$
- (12) $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ad})} + \text{O}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_{(\text{ad})} + \text{OH}_{(\text{ad})}$
- (13) $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ad})} + \text{OH}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_{(\text{ad})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ad})}$
- (14) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
- (15) $\text{CH}_3\text{O}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_{(\text{ad})} + \text{H}_{(\text{ad})}$
- (16) $\text{H}_2\text{CO}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_{(\text{g})}$
- (17) $\text{CH}_3\text{O}_{(\text{ad})} + \text{H}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$
- (18) $2\text{H}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$
- (19) $\text{H}_2\text{CO}_{(\text{ad})} + \text{O}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{HCO}_2_{(\text{a})} + \text{H}_{(\text{ad})}$
- (20) $\text{HCO}_2_{(\text{a})} + \text{O}_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{CO}_2_{(\text{g})} + \text{H}_{(\text{ad})}$

Nach Madix et al. [41, 44] verläuft der Mechanismus an Cu(110)-Einkristallen auf denen atomarer Sauerstoff adsorbiert ist, über eine Langmuir-Hinshelwood-Reaktion indem jeweils zwei adsorbierte Spezies reagieren. Zunächst spalten nach Reaktionsgleichung 12 und 13

zwei adsorbierte, nukleophile Sauerstoffspezies Wasserstoff vom Methanol-Molekül ab und bilden über Hydroxyl Wasser sowie ein Methoxy-Radikal. Nach dem Heizen auf 300 K wird Formaldehyd durch Abspaltung von Wasserstoff von der Methylgruppe gebildet (Reaktionsgleichung 15). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Abspaltung von Wasserstoff vom Methoxy-Radikal.

Nach A. F. Carley et al. [42] ist die Rate der Formaldehydproduktion auf polykristallinen Kupfer ähnlich groß wie auf Cu(110), wohingegen die Bildung von Formatspezies (der Vorstufe von CO₂) auf polykristallinem Kupfer größer ist.

Insgesamt ergibt sich aus den bisherigen Untersuchungen an Kupfer für den katalytisch aktiven Zustand das Bild einer partiell oxidierten Cu-Oberfläche, die nukleophile Sauerstoffspezies enthält. Die Sauerstoffspezies bewirken die dissoziative Adsorption von Methanol bzw. die Abspaltung von Wasserstoff über einen Reaktionsweg mit niedriger Aktivierungsenergie [44]. Damit erklärt sich die Notwendigkeit, zur katalytischen Formaldehydherzeugung aus Methanol, *Methanol-Sauerstoff-Gemische* zu verwenden.

1.4.1.2 Methanolreaktionen auf Kupferoxiden

Nach P. M. Jones et al. [32] führt die Exposition von 25 L Methanol auf Cu₂O-(111)- und (110)-Flächen bei 130 K zur Bildung eines Adsorbates aus chemisorbierten Methoxy-Spezies und mehrschichtig physisorbiertem molekularem Methanol. Durch Temperaturerhöhung auf 220 K wird das physisorbierte Methanol vollständig desorbiert oder in chemisorbierte Methoxy-Spezies umgewandelt. Ab etwa 273 K werden auch Methoxy-Spezies desorbiert. Bis mindestens 523 K bleibt aber ein Rest von Methoxy auf der Oberfläche adsorbiert. Formiat-Spezies werden nicht gebildet.

Die Reaktivität von Cu₂O-Einkristallen ist strukturabhängig [10]. D. F. Cox und K. H. Schulz [10] fanden in TPD-Experimenten an Cu₂O (111)- und Cu₂O (100)-Einkristallen unterschiedliche Selektivitäten für die Umwandlung von adsorbiertem Methanol (ca. eine Monolage bei 90 K) zu CO₂, CO und Formaldehyd sowie unterschiedliche Temperaturmaxima der Formaldehydproduktion (Selektivität der C-Produkte: Cu₂O-(111): 24 % CO₂, 52 % CO, 24 % Formaldehyd; Cu₂O-(100): 8 % CO₂, 34 % CO, 58 % Formaldehyd, keine genaue Temperaturangabe). (Formaldehydmaxima: Cu₂O-(111): 320/525 K; Cu₂O-(100): 250/630 K).

1.4.2 Katalytisch aktive Silber-Sauerstoff-Verbindungen

Auf Silber sind drei Sauerstoffspezies mit unterschiedlicher katalytischer Funktionalität nachgewiesen worden [2]. Für die katalytische Dehydrogenierung (Wasserstoffabspaltung der C-H und der O-H-Bindung) wird ein fest in die Ag(111)-Oberfläche eingebauter atomarer Sauerstoff verantwortlich gemacht (O_γ).

Auf der Oberfläche durch Chemisorption katalytisch aktivierter atomarer Sauerstoff (O_α)

reagiert mit den Wasserstoffatomen des Methanalmoleküls zu OH, was zur Oxidehydrogenierung in gleicher Weise wie der auf Kupfer chemisorbierter Sauerstoff führt (s. oben). Der adsorbierter Sauerstoff ist als starke Brönsted-Base (Protonenakzeptor) identifiziert worden. Er wirkt nukleophil und ist deshalb in der Lage, O-H-Bindungen (Bildung von Methoxy-Radikalen) und C-H-Bindungen anzugreifen [19].

Ein nicht eigentlich katalytisch aktiver atomarer Sauerstoff (O_β) wird im Volumen gelöst. Der O_γ -Sauerstoff entsteht aus O_β -Sauerstoff, der aus dem Silber-Volumen durch hoch indizierter Kristallstrukturen und entlang von Korngrenzen an die Oberfläche diffundiert [2, 3, 14, 15, 19, 49]. Daraus folgt, daß auch das Katalysatorvolumen indirekt an der Generierung der katalytisch aktiven Oberfläche beteiligt ist und die Bulk-Diffusion von Sauerstoff ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt sein kann. An der Oberfläche katalysiert O_β wahrscheinlich die Oxidehydrogenierung.

In Bezug auf Kupfer sind diese Erkenntnisse wegen der großen strukturellen Ähnlichkeiten zwischen Kupfer und Silber und auch dem tatsächlich ähnlichem katalytischen Verhalten interessant. So ist die Kristallstruktur und die Konfiguration der Valenzelektronen des metallischen Zustandes gleich ($3d^{10} 4s^1$).

Andererseits ist Silber edler als Kupfer ($E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^{++}) = 0,337 \text{ V}$)/($\text{Cu}/\text{Cu}^+ = 0,521 \text{ V}$)/($\text{Ag}/\text{Ag}^+ = 0,799 \text{ V}$) [8, S. 999/1012]. Deshalb ist Silber weit weniger oxidationsempfindlich als Kupfer und kann deshalb im Gegensatz zu Kupfer unter den Bedingungen der Methanoxidation keine Oxide bilden. Durch die reduzierende Wirkung des Methanols kann aber auch unter Methanol-Sauerstoff-Gemischen die Kupferoberfläche metallisch sein [20], so daß möglicherweise auch unter realen katalytischen Bedingungen vergleichbare katalytisch aktive Phasen auf Kupfer und Silber gebildet werden.

1.4.3 Struktur von Kupferkatalysatoren unter realen Reaktionsbedingungen

H. Werner et al. [26] haben in situ mit XRD die Phasenzusammensetzung des Kupfer-Katalysatorvolumens während der katalytischen Umsetzung von Methanol über Kupferpulver bestimmt. Mit einer Methanol-Sauerstoff-Mischung im Verhältnis 1:1 bei $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$ existierte das ursprüngliche Cu_2O bis $T = 700 \text{ K}$. Zwischen 700 und 800 K wurde das Oxid zum Metall reduziert. Allerdings dauerte die Reduktion unter diesen Bedingungen sehr lange, so daß etwa 4 h lang noch signifikante Anteile von Cu_2O in dem Pulver neben metallischen Kupfer koexistierten. Sie konnte kein Kupfersuboxid nachweisen. Sie gehen aber davon aus, daß durch die Reduktion von Cu_2O ein solches gebildet wird, da die Reduktion von Cu_2O im Vergleich zu CuO stark verzögert ist.

A. Knop-Gericke und M. Hävecker et al. [20, 16] untersuchten bei $p_{\text{ges}} = 10 \text{ mbar}$ mit in situ XAS polykristalline Kupferfolien unter Methanol-Sauerstoffgemischen. Sie identifizierten an

der Oberfläche eine Oxidphase und eine Suboxidphase. Die Oxidphase konnten sie der Erzeugung von CO_2 (Totaloxidation) zuordnen. Die Suboxidphase ist offenbar direkt oder indirekt in die katalytische Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd involviert.

H. Werner et al. [26] und A. Amariglio et al. [75] beobachten bei der katalytischen Oxidation von Methanol und Propen über Kupferkatalysatoren Oszillationen der katalytischen Aktivität, die sie jeweils einem thermischen Mechanismus zuschrieben. Die katalytischen Oszillationen waren jeweils mit Oszillationen des Oxidationsgrades der Kupferkatalysatoren verbunden.

1.5 Ableitung der Aufgabenstellung

Die (111)-Fläche von Kupferkristallen ist am dichtesten gepackt und hat die geringste Reaktivität gegenüber Sauerstoff [40]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten wird vermutet, daß im Kupfer wie bei Silber in die (111)-Fläche Subsurface-Sauerstoff eingebaut wird, der die Dehydrogenierung katalysiert. Durch Voroxidation und nachfolgende Methanolbehandlung bei hohen Temperaturen sollte ein Kupfer-Sauerstoff-Zustand geschaffen werden, der den katalytisch aktive Oberflächenzustand simuliert. Die elektronische und chemische Struktur dieses Zustandes sollte durch ESCA-Spektroskopie charakterisiert und mit Spektren von Kupfer und der bekannten Kupferoxide verglichen werden. Aus diesen Vergleichen sollten Erkenntnisse über die katalytisch aktive Phase und evtl. zusätzliche, unbekannte Cu-O-Verbindungen gewonnen werden, die u. U. vergleichbare Eigenschaften wie die katalytisch aktiven Ag-O-Phasen haben (Kap. 2).

Wie bei Silber auch, ergaben sich aus XRD-Untersuchungen unter realen katalytischen Bedingungen an Kupfer, Hinweise auf eine Veränderung des Katalysatorvolumens, die mit der katalytischen Aktivität korrelieren [50]. Um einen solchen Effekt zu verifizieren, waren zeitaufgelöste in situ-EXAFS-Messungen unter realen katalytischen Bedingungen an Kupfer-Katalysatoren durchzuführen (Kap. 3). Mit dieser Methode können auch kleine lokale Veränderungen in amorphen Materialien gemessen werden, da im Unterschied zur Röntgendiffraktometrie keine kristalline Fernordnung erforderlich ist.

Aus dem Verhalten unter den besonderen Bedingungen selbstinduzierter Oszillationen sollten durch Kombination verschiedener Methoden der Oberflächenanalyse und der Massenspektrometrie Erkenntnisse über die Funktionalität des Kupferkatalysators unter realen katalytischen Bedingungen gewonnen werden (Kap. 4). Die Experimente sollten mit Hilfe der in den Kap. 2/3 erhaltenen Daten über die Katalysatorstruktur interpretiert werden und auch wiederum die Relevanz dieser Daten für die katalytische Aktivität unter realen Bedingungen eingeschätzt werden.