

2 ESCA-Untersuchung

Mit der in diesem Kapitel beschriebenen ESCA-Untersuchung an einem Cu(111)-Einkristall soll ein für die Partialoxidation von Methanol katalytisch aktiver Kupfer-Sauerstoff-Zustand charakterisiert werden.

Um Reaktionen in der Gasphase und Adsorbate von Kohlenstoffspezies (z. B. Methoxy-Spezies) auf der Probe zu vermeiden, wurde diese nicht mit einem Methanol-Sauerstoff-Gemisch behandelt, sondern zunächst voroxidiert und erst danach mit Methanol behandelt [57].

Unter den realen Bedingungen der Ag-katalysierten Methanol-Partialoxidation bilden sich zwei unterschiedliche Sauerstoffspezies (O_{β}/O_{γ}), die in die Silberoberfläche eingebaut sind (Subsurface-Sauerstoff) [4]. Weiterhin wird die Oberfläche in unterschiedlich orientierte Einkristallobereflächen facettiert mit einer (111)-Vorzugsorientierung [4]. Eine Facettierung in vorzugsorientierte Einkristallobereflächen wurde auch beim Kupfer nach mehrstündiger Behandlung in Methanol-Sauerstoffgemischen (1:1, Trägergas He, T bis 600 °C) beobachtet [61].

Der O_{β} -Sauerstoff wird unter Beibehaltung der Kristallstruktur des Silbers in die Oktaederrücken des Silbers eingebaut bzw. im Silber gelöst [1]. Die festgebundene O_{γ} -Spezies ersetzt dagegen Silberatome auf Oktaederplätzen [4] und wird nur in (111)-orientierte Facetten des Silbers eingebaut [14, 4]. Die O_{γ} -Spezies bzw. die O_{γ} -determinierte Ag (111)-Oberfläche ist für die Katalyse der Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd verantwortlich, während die O_{β} -Spezies die Oxidehydrogenierung von Methanol katalysiert [15].

Da Kupfer Silber strukturell stark ähnelt (gleiche Kristallstruktur, gleiche Konfiguration der Valenzelektronen) wird vermutet, daß es auf Kupfer zu einer dem Silber analogen Bildung von katalytisch relevanten Sauerstoffspezies kommt, deshalb wurde für die ESCA-Untersuchungen ein Cu(111)-Kristall gewählt. Analog zu Silber [43] nimmt man an, daß die für die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd aktive Spezies ein Kupfersuboxid ist, welches unter Reaktionsbedingungen aus dem im Katalysatorvolumen gespeicherten Sauerstoff entstehen kann [26]. Deshalb wurde die sauerstoffhaltige Probe bei 573 K im Vakuum getempert.

2.1 Voroxidation eines Cu(111)-Einkristalls und stufenweise Methanolbehandlung

2.1.1 Experimentelles Vorgehen

Der Cu(111)-Einkristall wurden nach der üblichen Standard-UHV-Reinigungsprozedur gereinigt (mehrfaches Heizen, $T = 573$ K und Argon-Sputtern, 2 kV) und anschließend 30 min bei $T = 623$ K mit 1 mbar reinem Sauerstoff voroxidiert und bei 573 K in mehreren Stufen mit insgesamt 250000 L Methanol behandelt. Nach der letzten Methanolbehandlung wurde die Probe mit Heliumionen gesputtert (He-ISS, 1400 s, $U = 1$ kV, $I = 3$ mA, Abtrag: ca. drei Monolagen Cu_2O).

Nach jedem Behandlungsschritt wurden XPS (Mg K- α -1253,6 eV, 120 W) und UPS (HeI, II)-Spektren mit einer modifizierten Leybold EA 200 MCD-ESCA-Apparatur (Auflösung: 0,7 eV, Basisdruck: $2 \cdot 10^{-11}$ mbar) aufgenommen.

2.1.2 XPS-Messungen

Stöchiometrie

Aus den Cu 2p 3/2-Spektren und den O 1s-Spektren wurde die Stöchiometrie der Probe nach jedem Behandlungsschritt bestimmt (Tab. 2.1.2, Abb. 2.1.2 a).

| Behandlung | Integrale (geteilt durch Atomempfindlichkeitsfaktoren) | | Stöchiometrie Cu_xO |
|----------------------------------|--|------|-------------------------------------|
| | Cu 2p 3/2 | O 1s | |
| O_2 , 620K, 1mbar 30min | 7,23 | 5,95 | 1,2 |
| 5000 L Methanol, 570K | 7,49 | 5,39 | 1,4 |
| 15000 L Methanol, 573 K | 7,34 | 3,35 | 2,2 |
| 50000 L Methanol, 573 K | 8,31 | 3,61 | 2,3 |
| 100000 L Methanol, 573 K | 6,93 | 3,02 | 2,3 |
| 150000 L Methanol, 573 K | 7,39 | 2,77 | 2,7 |
| 250000 L Methanol, 573 K | 7,92 | 2,47 | 3,2 |
| 1400 s He-ISS 3 mA, 1 kV | 7,98 | 2,20 | 3,6 |

Tabelle 2.1.2: Stöchiometrie der Cu(111)-Probe nach Voroxidation und stufenweiser Methanolbehandlung (angegebene Methanoldosis = jeweils Gesamtdosis nach der Voroxidation)

Dazu wurden die Spektren integriert und die Integrale durch die für den Analysator gültigen empirischen Atomempfindlichkeitsfaktoren (Wirkungsquerschnitte) geteilt (O 1s: 0,66; Cu 2p 3/2: 4,2 [60]). Zuvor wurde von den Spektren der Untergrund mit der Methode nach Shirley

[58], die in das Auswerteprogramm SciPlot [59] integriert ist, abgezogen. Die Stöchiometrie nach der Voroxidation ($\text{Cu}_{1,2}\text{O}$) deutet auf ein Phasengemisch aus CuO und Cu_2O hin. Dies wird durch die XPS und UPS-Spektren bestätigt (s. unten).

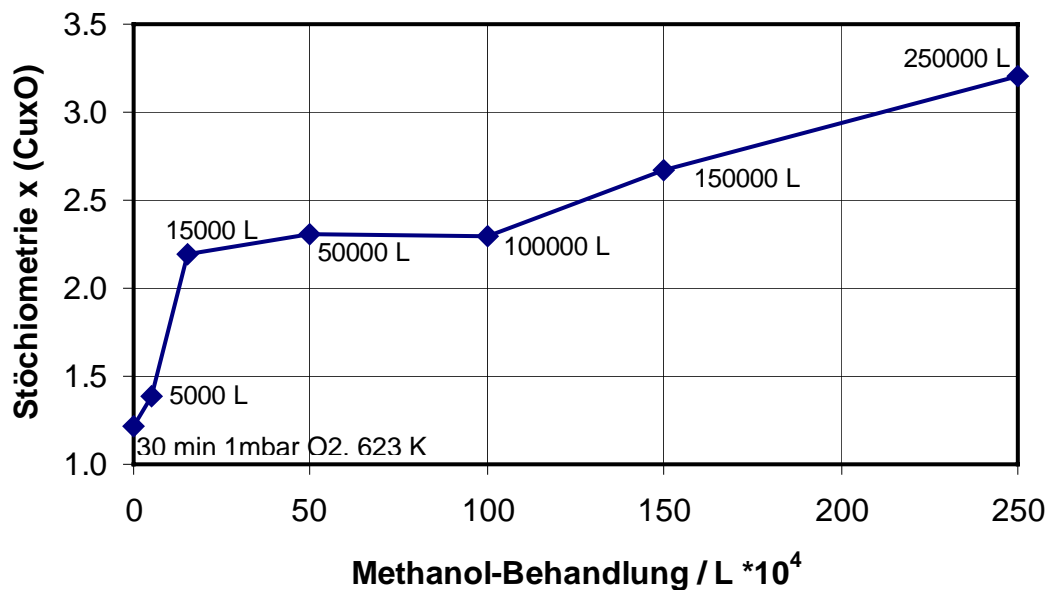


Abbildung 2.1.2 a: Entwicklung der Stöchiometrie bezogen auf die Dosis der Methanol-Behandlung (L = Langmuir (Exposition))

Die Stöchiometrie während der Methanolbehandlung entwickelt sich nicht proportional zur Methanoldosis. Abb. 2.1.2 a zeigt drei Phasen der Reduktion: von 0 - 15000 L ändert sich die Stöchiometrie sehr schnell. In dieser Phase wird hauptsächlich CuO zu Cu_2O umgewandelt (vgl. He I und Cu-Auger-Spektren in Abb. 2.1.3 a und 2.1.5). Zwischen den Behandlungen mit einer von Gesamtdosis 15000 L bis 100000 L Methanol blieb die Stöchiometrie konstant. In dieser Phase zeigen auch die Cu-Auger-Spektren (Abb. 2.1.5) keine wesentlichen Änderungen, während in den UPS-Differenzspektren (Abb. 2.1.3 b) die Bildung einer Cu_2O -Cu 3d ähnlichen Struktur zu sehen ist. Im weiteren Verlauf der Methanolbehandlung besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Methanoldosis und der Stöchiometrie. Cu-Auger-Spektren zeigen, daß in dieser Phase Cu_2O in Cu-Metall umgewandelt wird (Abb. 2.1.5). Da CuO instabiler als Cu_2O gegenüber Methanol [26] ist oder weil die Reduktion des Cu_2O zu Cu über einen Übergangszustand verläuft (evtl. Cu-Suboxid [26]), wird es mit weniger Methanol reduziert. Nach der gesamten Methanolbehandlung (250000 L) ist die Stöchiometrie $\text{Cu}_{3,2}\text{O}$ [121]. Der Kupferanteil ist also deutlich größer als im Cu_2O . In den folgenden Ausführungen wird gezeigt, daß wahrscheinlich nicht ein reines Cu_2O -Cu-Phasengemisch entstanden ist.

O 1s Spektrum

Das O 1s-Spektrum nach der Voroxidation (Abb. 2.1.2 b) setzt sich hauptsächlich aus zwei

CuO-Banden bei 529,0 eV (51,4 %) und bei 531.2 eV (13,7 %) und einer für Cu₂O typischen Bande bei 530,0 eV (34,9 %) zusammen (Abb. 2.1.2 b). Nach der Methanol-Behandlung existiert nur noch eine Linie bei 530,0 eV (94 %) und bei 531,1 eV (6 %) [121]. Die Oberfläche enthält also demnach Cu₂O. Die Bande bei 531,1 eV ist zwar typisch für CuO. Da aber die Hauptlinie des CuO bei 529 eV nicht mehr existiert, muß diese Linie nun zu einer anderen Sauerstoffspezies gehören, z. B. zu OH oder zu einem Cu-Suboxid. Die O 1s-Spektren nach den einzelnen Stufen der Methanolbehandlung wurden mit drei Banden angepasst (Gauß-Lorenz-Funktion, variable Bandenpositionen und -intensitäten). Die Bande bei 530 eV war während der gesamten Methanolbehandlung vorhanden und änderte ihre Position um maximal 0,1 eV, wobei keine einheitliche Tendenz der Verschiebung festgestellt wurde.

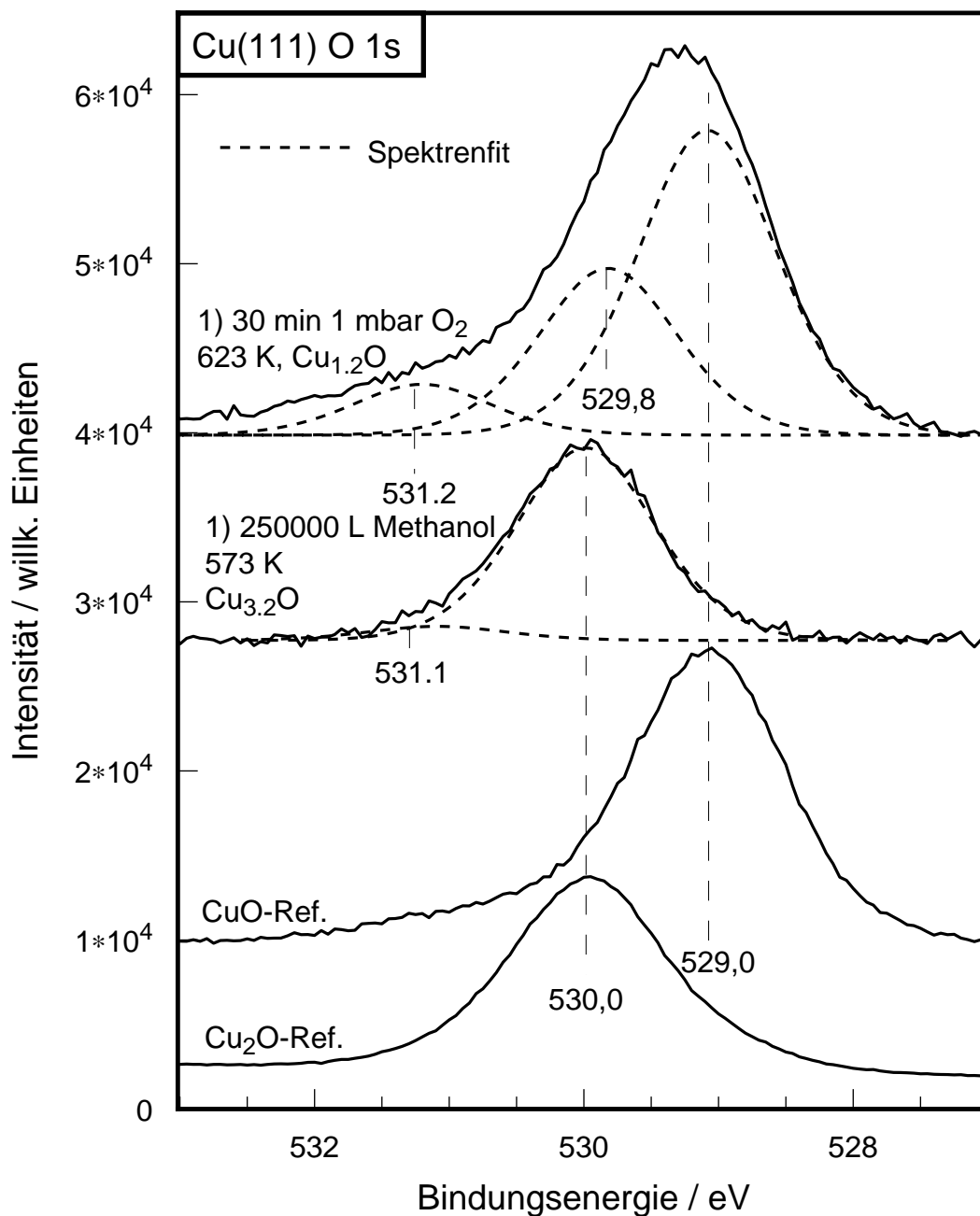


Abbildung 2.1.2 b: O 1s-Spektren der Cu(111)-Probe nach Voroxidation und der Behandlung mit insgesamt 25000 L Methanol

Diskussion der Voroxidation

Die Probenoberfläche weist nach der Voroxidation wahrscheinlich eine *Schichtstruktur* auf. Diese Schicht besteht im wesentlichen aus dem metallischen Substrat, einer mittleren Cu_2O -Schicht und einer CuO -Deckschicht. Durch die anfängliche Oxidation wird sehr schnell eine Cu_2O -Schicht gebildet, da kaum Diffusion der Cu oder O-Ionen² durch den Festkörper notwendig ist. Diese Cu_2O -Schicht hemmt den weiteren Transport der Sauerstoffionen zum metallischen Kupfersubstrat oder umgekehrt der Kupferionen zur Probenoberfläche. Dadurch

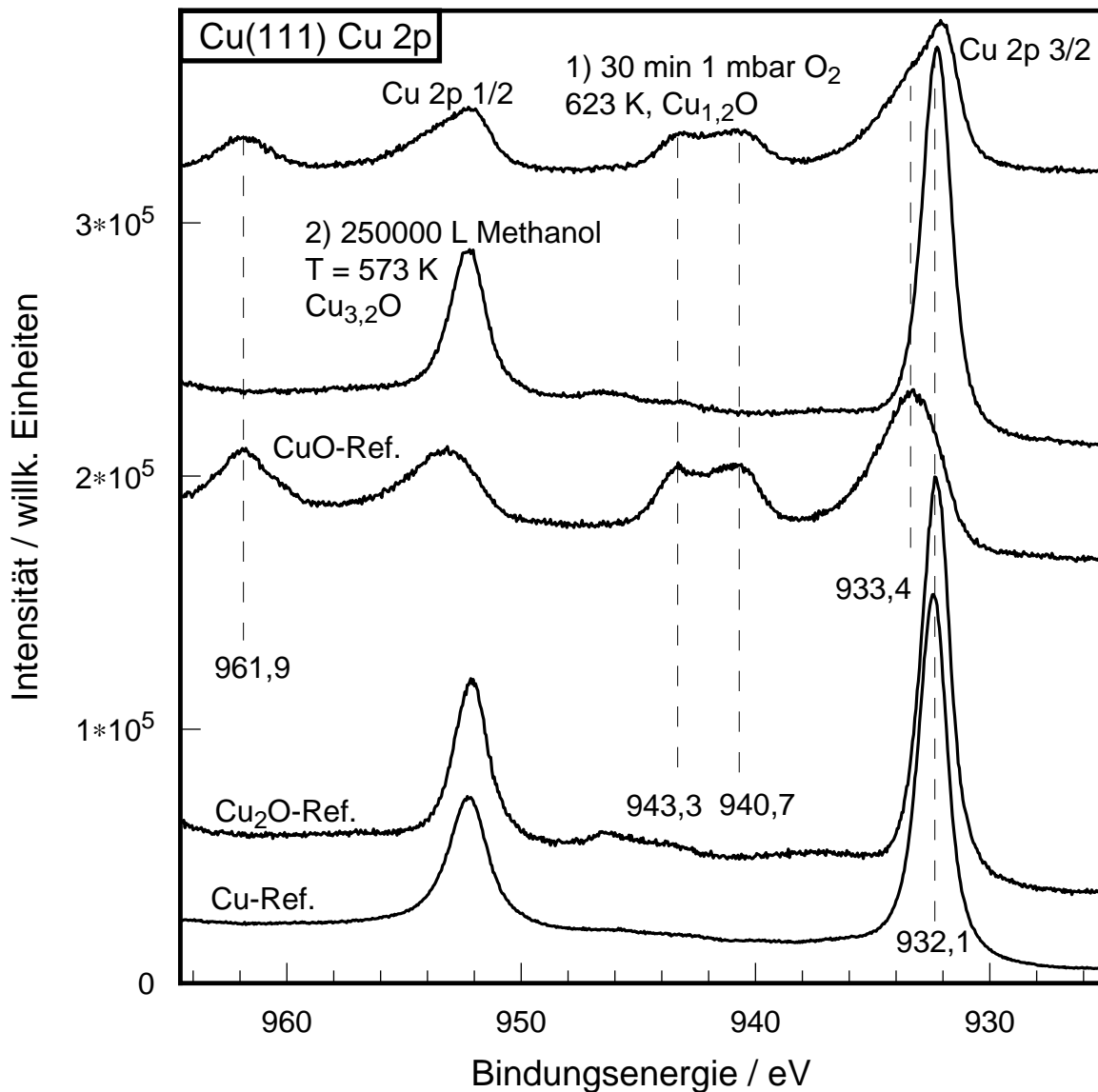


Abbildung 2.1.2 c: Cu 2p-Spektren nach Voroxidation und Methanolbehandlung (250000 L) sowie Referenzspektren von CuO , Cu_2O und Cu

² Da Kupferionen kleiner als Sauerstoffionen sind, werden sie wahrscheinlich schneller als Sauerstoffionen diffundieren.

verlangsamt sich einerseits die Cu_2O -Bildung andererseits reichert sich mit zunehmender Oxidschichtdicke Sauerstoff aus der Gasphase an der Oberfläche an und oxidiert mangels Kupfer das Cu_2O zu CuO . Da ein großer Teil der Photoelektronen aus dem Probenvolumen stammt, zeigen die ESCA-Spektren nach der Voroxidation ein $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ -Phasengemisch.

Cu 2p-Spektrum

Das Cu 2p-Spektrum (2.1.2 c) zeigt nach der Voroxidation eine ausgeprägte Satellitenstruktur bei 940,7 eV und 943,3 eV, die für CuO charakteristisch ist [102]. Schon nach der Behandlung mit 15000 L Methanol ist diese Struktur nicht mehr vorhanden, so daß von einer vollständigen Reduktion des CuO ausgegangen werden kann. Statt dessen hat sich eine relativ schwach ausgebildete Struktur bei ~946 eV heraus gebildet, die für Cu_2O typisch ist. Die Cu 2p 3/2-Linie in dem Spektrum, welches nach der Voroxidation aufgenommen wurde, ist deutlich sichtbar asymmetrisch zu höheren Bindungsenergien hin verbreitert. Nach der Behandlung mit 15000 L Methanol ist diese Verbreiterung, die auch vom CuO stammt, verschwunden. Die verbliebene schmale Linie bei 932,1 eV stimmt genau mit der entsprechenden Cu 2p 3/2-Linie des Cu_2O -Referenzspektrums überein [121].

2.1.3 UPS-Messungen

Nach jedem Methanol-Behandlungsschritt ($T = 573 \text{ K}$) wurden He I/II-UPS-Spektren aufgenommen. Die He I-Spektren sind in Abb. 2.1.3 a dargestellt.

Das HeI-Spektrum, welches nach der Behandlung mit insgesamt 250000 L Methanol aufgenommen wurde, läßt sich relativ gut mit einer Linearkombination aus einem Cu und Cu_2O -Referenzspektrum anpassen [100, 121] (Abb. 2.1.3 b). Die Differenz des experimentellen Spektrums zur Spektrenanpassung zeigt, daß neben Cu und Cu_2O noch eine kleiner Anteil einer weiteren Phase vorkommt und/oder, daß Cu_2O und Cu eine verzerrte Struktur aufweisen. Läßt man die Schulter bei 2,3 eV außer acht, ergibt sich eine leichte Verschiebung des im Cu_2O vom Cu 3d dominierten Bandes zu höheren Bindungsenergien gegenüber der Anpassung mit Cu_2O und Cu.

Diese Verschiebungen können nach Nørskov et al. [54] als Gitterverspannungen, die z. B. durch Adsorption von O-Atomen auf Metalloberflächen entstehen, gedeutet werden. Auch Ergebnisse einer EXAFS-Messungen an Cu-Katalysatoren in dieser Arbeit (s. Kapitel 3) können evtl. mit Verzerrungen des metallischen Cu-Gitters interpretiert werden. Adsorbierter, atomarer Sauerstoff könnte auch die erhöhte Intensität bei ~6-7 eV erklären, da adsorbierter, atomarer Sauerstoff in diesem Bereich viel größere Banden als um 1 eV erzeugt [101].

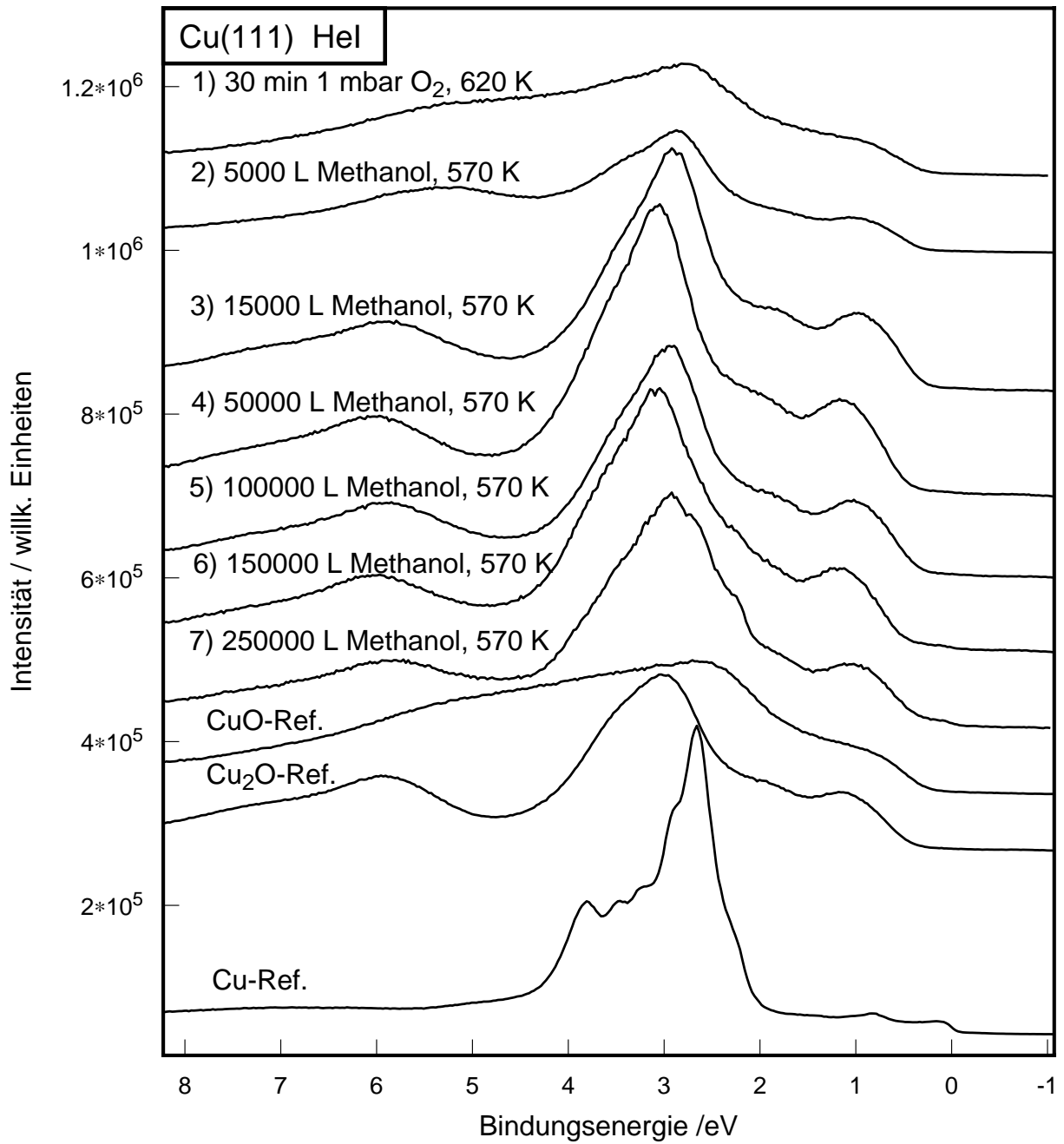


Abbildung 2.1.3 a: He I-Spektren der schrittweisen Behandlung mit Methanol bei 573 K und Referenzspektren von Cu, Cu₂O und CuO

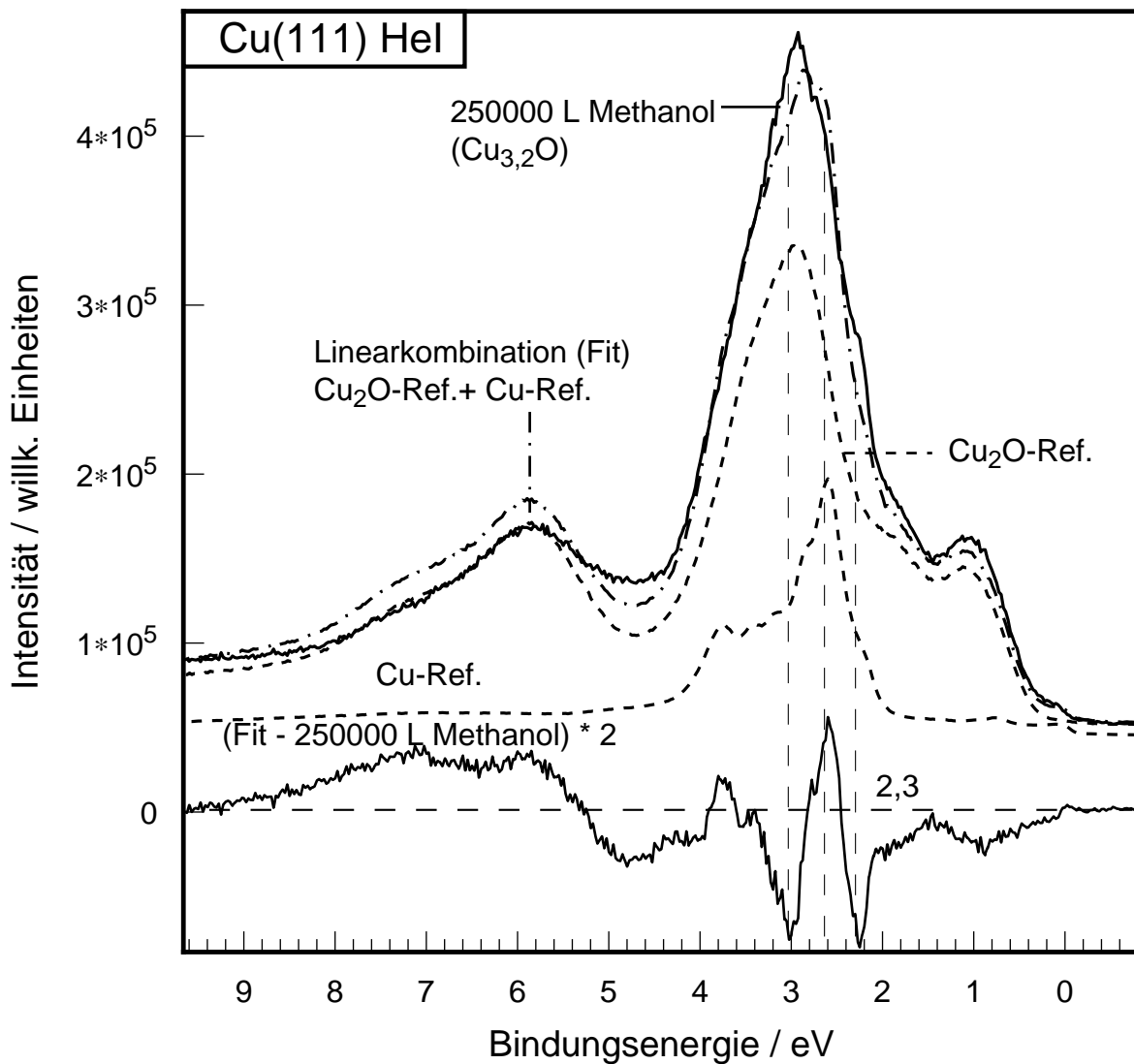


Abbildung 2.1.3 b: Anpassung des Hel-Spektrums nach der Behandlung der Probe mit 250000 L Methanol mit einer Linearkombination aus einem Cu und einem Cu₂O-Spektrum (alle Spektren auf gleiche Anregungsintensität normiert).

2.1.4 UPS-Differenzspektren

Die Differenzspektren wurden durch Subtraktion der Spektren der vorhergehenden Behandlung von den Spektren der aktuellen Behandlung (die zuvor auf gleiche Anregungsintensität normiert wurden) berechnet (Abb. 2.1.4 a).

Die Banden in den He I-UPS-Differenzspektren können durch Vergleich mit den Referenzspektren von Cu₂O und Cu metallischen Merkmalen, Cu₂O-, CuO-Merkmalen und allgemein oxidischen Merkmalen bzw. O 2p-Emissionen zugeordnet werden.

Nach der zweiten Methanol-Behandlung (+10000 L, insgesamt 15000 L Methanol) nehmen die Emissionen (wahrscheinlich durch O 2p-Orbitale dominiert) bei ca. 4,2 eV ab und bei 6,0

eV zu, da CuO zu Cu₂O reduziert wird. Die Bande bei etwa 3,0 eV, die im Kupferoxid durch eine Hybridisierung von Cu 3d-Orbitalen mit O 2p-Orbitalen (mit starker Dominanz des Cu 3d-Anteils) gebildet wird, nimmt durch die Bildung von Cu₂O und Cu-Metall zu. Außerdem steigt die Emission an der Fermi-Kante an, was auf eine Zunahme metallischer Volumeneigenschaften bzw. der metallischen Cu-Phase hindeutet.

Nach der folgenden Behandlung (+35000 L, insgesamt 50000 L Methanol) nehmen weiterhin

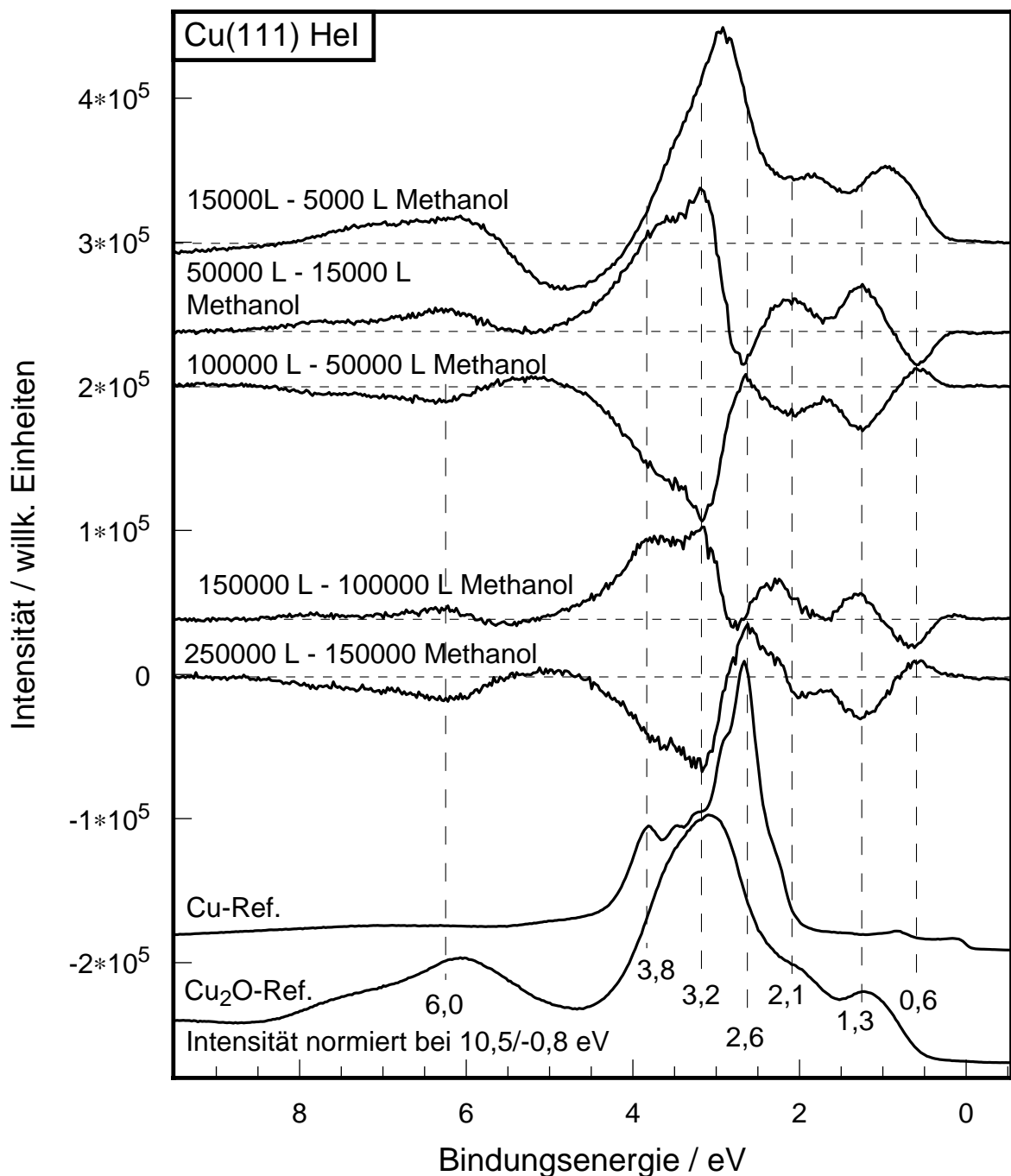


Abbildung 2.1.4 a: He I-Differenzspektren der schrittweisen Behandlung mit Methanol bei 573 K, Differenzspektren: Spektrum nach minus Spektrum vor der jeweiligen Behandlung, die Angabe der Methanoldosis ist die gesamte Dosis ab Beginn der Methanolbehandlung

oxidische Merkmale zu, die aber nicht mehr eindeutig dem Cu_2O zugeordnet werden können. So hat sich die größte Differenzbande bei 3,2 eV entwickelt, die eine ausgeprägte Schulter bei 3,8 eV hat. Die entsprechende Cu_2O -Linie liegt bei 3,0 eV, die Schulter existiert nicht im Cu_2O -Referenzspektrum. Weitere Cu_2O -ähnliche Linien entstanden bei 1,3 eV und 2,1 eV. Sie könnten Cu_2O zugeordnet werden. Jedoch wäre die Entsprechung im Cu_2O -Referenzspektrum für die Linie bei 2,1 eV nur eine relativ schwach ausgebildete Schulter bei 2,1 eV. Die Schulter bei 3,8 eV stimmt mit einer Bande im Cu-Referenzspektrum überein. Diese metallischem Kupfer zuzuordnen, spricht aber die Abnahme der Emission an der Fermi-Kante sowie an der Position der größten Metallbanden (2,7 eV) entgegen, so daß insgesamt eine Zunahme oxidähnlicher Merkmale und eine geringe Abnahme metallischer Merkmale festzustellen ist.

Nach der folgenden Behandlung (+50000 L, insgesamt 100000 L Methanol) kehrt sich die Entwicklung gegenüber der vorhergehenden Behandlungen um. Nun nehmen alle oxidähnlichen Merkmale ab und die metallischen nehmen, allerdings geringfügig, zu. Die negativen Differenzbanden liegen dabei genau an der Energieposition, an der bei der vorherigen Behandlung die positiven Differenzbanden lagen. Offenbar wurden die Spezies, die zuvor gebildet wurden, nun wieder abgebaut.

Bei den beiden darauf folgenden Methanolbehandlungen ergeben sich qualitativ weitgehend die gleichen Differenzspektren wie bei den beiden vorangegangenen Behandlungen. Trotz ständig *reduzierender* Bedingungen werden die mit den HeI-Spektren erfaßten Oberflächenschichten nicht bei jedem Methanolbehandlungsschritt reduziert, sondern auch *oxidiert*. Außerdem kehrt sich die Tendenz Reduktion/Oxidation mehrfach um.

Anpassung der Differenz HeI 250000 L – 150000 L Methanol mit Linearkombinationen von Cu, CuO und Cu_2O

Da, wie oben geschildert, keine eindeutige Zuordnung der oxidähnlichen Differenzbanden zu Cu_2O möglich ist, wurde versucht die Differenz der HeI-Spektren 250000 L – 150000 L Methanol mit verschiedenen Linearkombinationen aus Cu, Cu_2O und CuO nachzubilden (Abb. 2.1.4 b). Die Anpassung gelingt mit der Kombination aus Cu, Cu_2O und CuO (A) wesentlich besser als nur mit Cu und Cu_2O (B).

CuO kann in diesem Stadium der Methanolbehandlung nach den Cu 2p- und den O 1s-Spektren ausgeschlossen werden. Es ist außerdem unter den Bedingungen der Methanolbehandlung besonders instabil [26]. Das CuO-Spektrum ist vergleichsweise grob strukturiert und hat damit eine geringe Signifikanz. In der Anpassung stand es damit für eine *unbekannte Verbindung*, die durch Reduktion des Cu_2O oder aus Volumensauerstoff entstanden ist.

Die Aussage der Anpassung ist, daß Cu_2O reduziert und Cu sowie eine weitere unbekannt Cu-O-Verbindung erzeugt wurde. Das Spektrum der unbekannt Verbindung ähnelt CuO

und kann damit wie dieses als eine Verbindung mit einer ausgeprägten Kupfer-Sauerstoffbindung interpretiert werden. Da es durch die Reduktion von Cu_2O eine Stöchiometrie $\text{Cu}_{x>2}\text{O}$ hat muß es ein *Suboxid* sein. Diese Verbindung wird nur zeitweilig gebildet und ist unter den Reaktionsbedingungen sehr instabil (s. auch folgende Diskussion).

Eine Verschiebung der Bindungsenergie von Cu_2O durch einen „rigid-band-shift“ der Cu_2O -Phase kann die Ursache für die fehlende Übereinstimmung der Cu_2O -ähnlichen Banden bei den HeI-Differenzspektren (Abb. 2.1.4 a) sein, da in der Anpassung (Abb. 2.1.4 b) das Cu_2O -Referenzspektrum um BE 0,26 eV verschoben wurde.

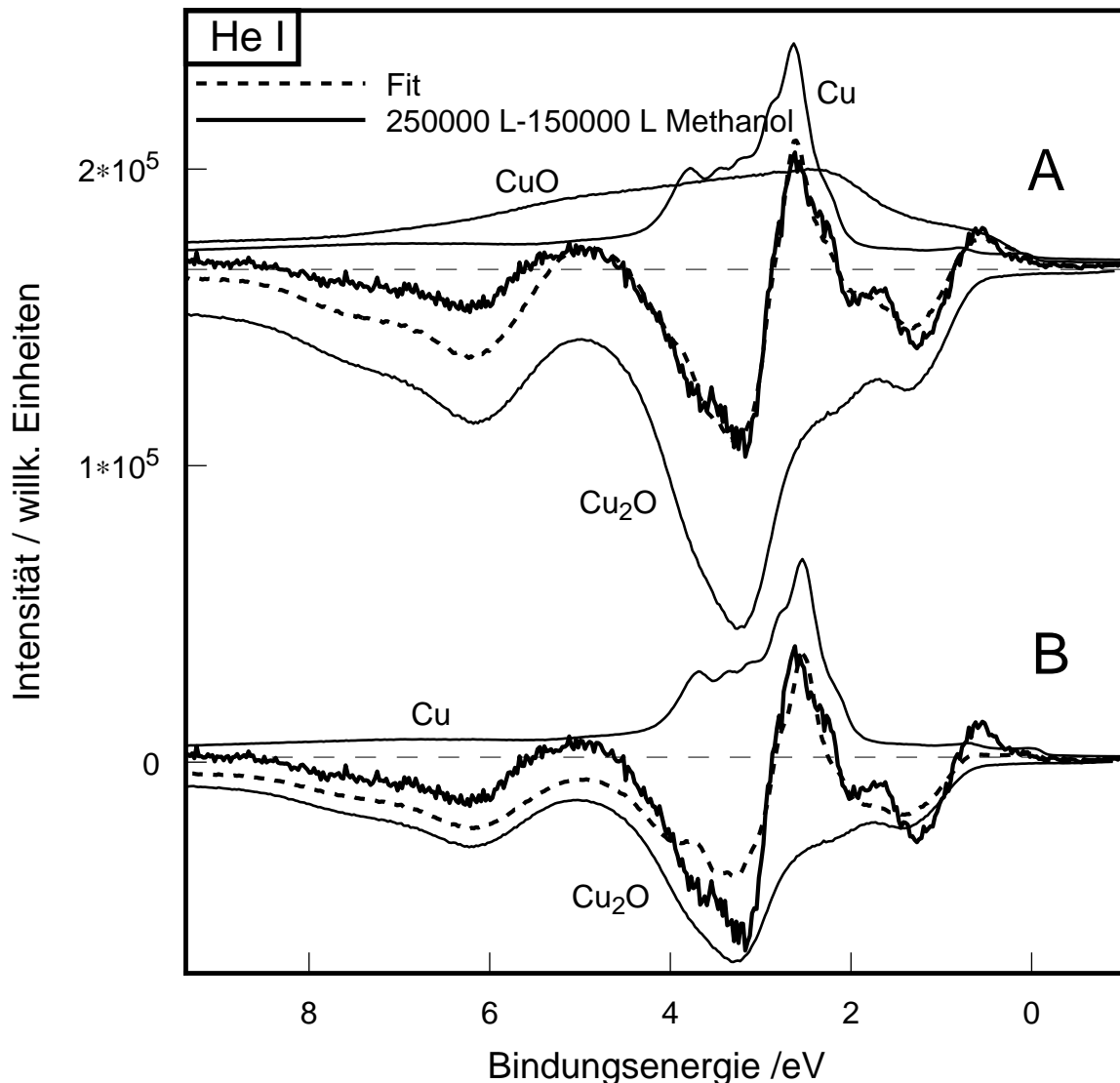


Abbildung 2.1.4 b: Anpassung der Differenz der HeI-Spektren 250000 L - 150000 L Methanol mit einer Linearkombinationen aus $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ (A) und $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ (B). In A ist BE von Cu_2O um +0,26 eV verschoben.

CuO kann unter den Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden und steht für eine unbekannte, stark hybridisierte Cu-O-Verbindung. Die Anpassung nur mit $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ (B) repräsentiert nicht das Differenzspektrum.

Diskussion der HeI-Differenzspektren-oszillatorisches Verhalten (Abb. 2.1.4 a)

Zunächst erscheint das Verhalten der Probe paradox, da bei reduzierenden Bedingungen teilweise die Probe oxidiert wurde. Ein Normierungsfehler kann ausgeschlossen werden, weil die gleichfalls aufgenommenen und vollkommen unabhängig ausgewerteten HeII-Spektren das gleiche Bild ergeben.

Das Verhalten der Probe kann als oszillatorisch bezeichnet werden. Insofern stellt das Experiment ein Schlüsselexperiment dar, da es zeigt, daß die Oszillationen durch die Wechselwirkung von Sauerstoff, der aus dem *Katalysatorvolumen* stammt, mit Methanol (aus der Gasphase) entstehen können.

Fraglich ist, ob dieses Verhalten bei niedrigen Drücken auf Systeme bei atmosphärischem Druck übertragbar ist. Immerhin wurden mit der bei diesem Experiment untersuchten Probe bei späteren Versuchen unter atmosphärischem Druck Oszillationen beobachtet (Methanol/Sauerstoff-Helium-Gemisch, $T = 460\text{ °C}$, s. Abschnitt 4.9).

Die Probenoberfläche kann dabei nur durch Volumensauerstoff oxidiert worden sein, da sie nach der Voroxidation und anschließendem Abpumpen des Sauerstoffes bis zum UHV-Basisdruck ausschließlich mit reinem Methanol behandelt wurde. (Evtl. im Methanol gelöster Sauerstoff wurde durch mehrfaches Ausfrieren in flüssigem Stickstoff und Abpumpen im Vakuum entfernt.)

Bei anderen Experimenten wurde beobachtet, daß die Oberfläche von sauerstoffhaltigen Cu-Proben im UHV oder in reinem Helium (6.0) durch Tempern ($T \sim 350 - 450\text{ °C}$) oxidiert werden kann. Das bedeutet, daß auch bei diesen Experimenten der Sauerstoff für die Oxidation aus dem Probenvolumen stammte.

An der Probenoberfläche finden zwei konkurrierende Vorgänge statt: zum einen die Reduktion durch Methanol bzw. durch sekundäre Reaktionsprodukte (H_2 , CO und Formaldehyd) und zum anderen die Oxidation durch mobilen Sauerstoff aus dem Probenvolumen.

Bei konstanten Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion und die Oxidation, würde die Probe bei einem konstanten Sauerstofffluß aus dem Probenvolumen und konstantem Methanoldruck entweder insgesamt oxidiert oder reduziert werden. Bestimmt wird dies durch das Verhältnis von Reduktions- zur Oxidationsgeschwindigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeiten hängen von den stattfindenden chemischen Reaktionen, d.h. auch vom gegenwärtigen Oxidationsgrad der Oberfläche sowie von den Konzentrationen der Reaktanden ab.

Die Oxidationsgeschwindigkeit ist also von der Sauerstoff-Reaktivität der Oberfläche und der Konzentration der Sauerstoffspezies an der Oberfläche abhängig. Die Reaktivität hängt vom Oxidationsgrad, den Orientierungen der Kristallite, den Kristallitgrößen und den Kohlenstoffadsorbaten ab. Letzteres kann vernachlässigt werden, da sich durch die gesamte Methanolbehandlung der Kohlenstoffanteil auf der Oberfläche nur geringfügig von 2,4 % auf 3,0 %

erhöhte. Die Konzentration der Sauerstoffspezies hängt von der Menge des an die Oberfläche transportierten Volumensauerstoffes und dem Sauerstoffverbrauch durch die Reaktion mit Methanol ab. Der Fluß des an die Oberfläche transportierten Sauerstoffes ist wiederum von der Diffusionsgeschwindigkeit und unmittelbar von der Sauerstoffkonzentration im oberflächennahen Volumen abhängig. Da es nach experimentellen Erfahrungen sehr lange dauert (mehrere Stunden Behandlung mit H₂ bei hohen Temperaturen), eine voroxidierte Cu-Probe nahezu vollständig zu reduzieren, ist für die Betrachtung des Gesamtsauerstoffes in der Probe wahrscheinlich nicht entscheidend (zumal er abnehmen sollte und es so eigentlich nicht zu einer Reoxidation der Oberfläche bei längerer Methanolbehandlung kommen dürfte).

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes kann durch Bildung größerer Kristallite abnehmen (z. B. durch Sinterung).

Nach realkatalytischen Untersuchungen an Kupferkatalysatoren scheint auch die Totaloxidation durch eine oxidähnliche Spezies katalysiert zu werden. Gleichzeitig wird diese Spezies aber durch Methanol oder Folgeprodukte verbraucht [16]. Diese Beobachtungen könnte aber auch als fortwährende Reduktion gedeutet werden:



Durch den Gasphasensauerstoff aus dem Methanol-Sauerstoff-Eduktgemisch wird die Probe ständig reoxidiert.

Trotzdem ist zumindest auf dem Weg der Oxidehydrogenierung die Reduktion der Katalysatoroberfläche durch Methanol und damit der Verbrauch des Oberflächensauerstoffes ein katalysierter Prozeß. Dadurch hängt der Verbrauch von Oberflächensauerstoff durch Methanol (Reduktion) auch von der katalytischen Aktivität der Oberfläche ab. Diese wird wahrscheinlich gerade durch die Menge der *aktiven Sauerstoffspezies* an der Oberfläche bestimmt (z. B. Suboxide [16]). Insofern ist denkbar, daß durch die von aktiven Sauerstoff-Spezies katalysierten Methanol-Umsetzungen so schnell Sauerstoff an der Oberfläche und dem Subsurface-Bereich verbraucht wird, daß dieser Verbrauch durch den Sauerstoff aus tieferen Volumenschichten nicht schnell genug ausgeglichen werden kann, wodurch im oberflächennahen Volumen ein *Sauerstoffdefizit* entsteht. Da dann nicht mehr genug Sauerstoff an die Oberfläche diffundiert, wird die Probenoberfläche und damit auch die katalytisch aktiven Sauerstoffphase zunächst inaktiv. Das Sauerstoffreservoir im oberflächennahen Volumen und die katalytisch aktive Sauerstoffphase könnte sich anschließend regenerieren, weil die Methanolumsetzung infolge der Deaktivierung der Oberfläche zeitweilig nachläßt. So könnte auf diese Weise das oszillatorische Verhalten entstehen.

In einer weiteren Variante führt die Modifikation der katalytischen Eigenschaften der Oberfläche durch die Methanol-Behandlung zur Änderung der Geschwindigkeit mit der Methanol mit dem Sauerstoff an der Oberfläche reagiert. Führt die Behandlung zu einer Deaktivierung bzw. Verlangsamung der Reduktion kann der aus dem Volumen zur Verfügung stehende

Sauerstoff, da er nur noch langsam mit Methanol reagiert, die Oberfläche oxidieren bzw. die katalytisch aktive Sauerstoffphase regenerieren. Diese Hypothese ist einer der Bestandteile des in dieser Arbeit vorgeschlagenen Typ III-Oszillationsmechanismusmodells (Abschnitt 4.10.3).

2.1.5 Cu-Auger-Differenzspektren

Die Cu-Auger-Differenzspektren (Abb. 2.1.5) erlauben eine relativ klare Identifizierung der Kupferoxide und von metallischem Kupfer, da in Abhängigkeit vom Oxidationszustand des

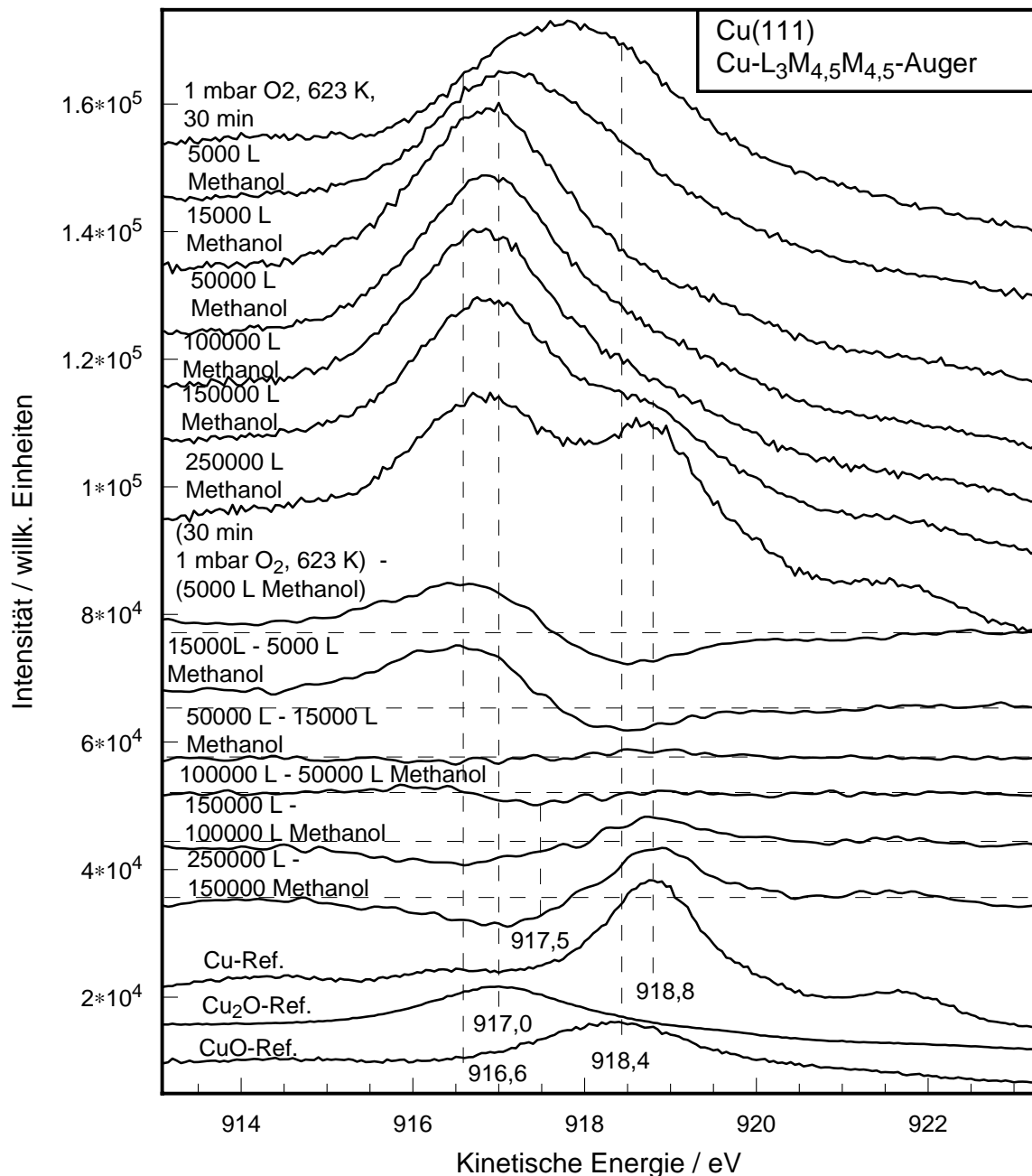


Abbildung 2.1.5: Cu-Auger-Spektren und Cu-Auger-Differenzspektren (jeweils Spektrum nach – Spektrum vor der jeweiligen Behandlung) der Behandlung der voroxidierten Probe mit Methanol (T = 573 K)

Kupfers spezifische Linien im Bereich von 918 eV (und 937 eV) gebildet werden.

Die ersten beiden Methanolbehandlungen (bis 15000 L Methanol) nach der Voroxidation bewirkten die Reduktion von CuO (negative Differenzlinien bei 918,5 eV) sowie die Bildung einer Spezies mit ähnlichen Linienpositionen wie Cu₂O (positive Differenzbanden bei 916,6 eV (Cu₂O: 917,0 eV) und 936,8 eV (Cu₂O: 937 eV)).

Die Verschiebung resultiert entweder aus einem Differenzeffekt bei der Subtraktion der Spektren, insofern der abnehmende CuO-Linie (918,4 eV) relativ nah beim Cu₂O-Linie (917,0 eV) liegt oder es wird zunächst ein *Cu-O-Übergangszustand* als Vorstufe zum Cu₂O gebildet. Bei einem Differenzeffekt müßte auch die CuO-Linie gegenüber der CuO-Referenz verschoben sein, was aber nicht der Fall ist.

In dieser ersten Phase (bis 150000 L Methanol) wird vergleichsweise wenig Methanol für die Reduktion benötigt (vgl. Entwicklung der Stöchiometrie Tab. 2.1.2 und Abb. 2.1.2 a). Die weiteren Methanolbehandlungen- bis insgesamt 100000 L - erzeugen dagegen relativ geringe Veränderungen. Während der Behandlung mit +35000 L Methanol (insgesamt 50000 L) setzt wahrscheinlich die Bildung von metallischem Kupfer ein (kleine pos. Bande bei 918,9 eV). Die weitere Behandlung bis insgesamt 100000 L Methanol erzeugt keine weitere eindeutige Veränderung.

Die kleine negative Linie bei ~917,5 eV kann keiner bekannten Referenzsubstanz zugeordnet werden. Deshalb stammt auch diese Linie wahrscheinlich von einem unbekanntem Cu-O-Übergangszustand.

Bei den letzten Behandlungen (bis insgesamt 250000 L Methanol) nehmen eindeutig die Cu₂O ähnlichen Merkmale ab und die des metallischen Cu zu, während bei der vorletzten Behandlung (insgesamt 150000 L Methanol) eine Abnahme bei 916,6 eV erfolgt [121]. Das ist wiederum die gleiche Energieposition wie die der am Anfang der Methanol-Behandlung gebildeten Linie. Das spricht auch dafür, daß es sich auch am Anfang der Behandlung um eine tatsächliche Linienposition handelt und nicht um einen Differenzeffekt.

Insgesamt bestätigt die Entwicklung der Cu-Auger-Spektren den Verlauf der Stöchiometrie in Abhängigkeit von der Methanoldosis (2.1.2 a). Dagegen ergeben die UPS-Spektren nur z. T. das gleiche Bild. Ursache für die Unterschiede sind wahrscheinlich die größere Oberflächenempfindlichkeit der UPS-Spektren, d. h. an der unmittelbaren Probenoberfläche finden andere Vorgänge statt als im Volumen.

2.1.6 UPS- und Cu-Auger-Differenzspektren nach He-Sputtern (ISS)

Trotz der verhältnismäßig hohe Oberflächenempfindlichkeit von XPS und UPS stammt ein nicht zu vernachlässigender Teil der Photoelektronen aus dem Probenvolumen (Ausdringtiefe $^3 \lambda$ für He I: $\lambda \sim 8,5$ ML, O 1s (Mg K α): $\lambda \sim 11,3$ ML, Cu 2p (Mg K α): $\lambda \sim 7,4$ ML, Cu-Auger: $\lambda \sim 12,8$ ML).

Um die Oberflächenempfindlichkeit zu erhöhen wurde nach der letzten Methanolbehandlung (insgesamt 250000 L) die Probe mit He-Ionen (1400 s, 1kV, 3 mA) gesputtert, um die obersten Oberflächenschichten (ca. 3 Monolagen) zu entfernen. Anschließend wurden wieder UPS- und Cu-Auger-Spektren aufgenommen. Aus den vor und nach dem Sputtern aufgenommenen Spektren wurden Differenzspektren berechnet. Diese Differenzspektren zeigen annähernd den Zustand der obersten drei Monolagen der Probe nach der Methanolbehandlung.

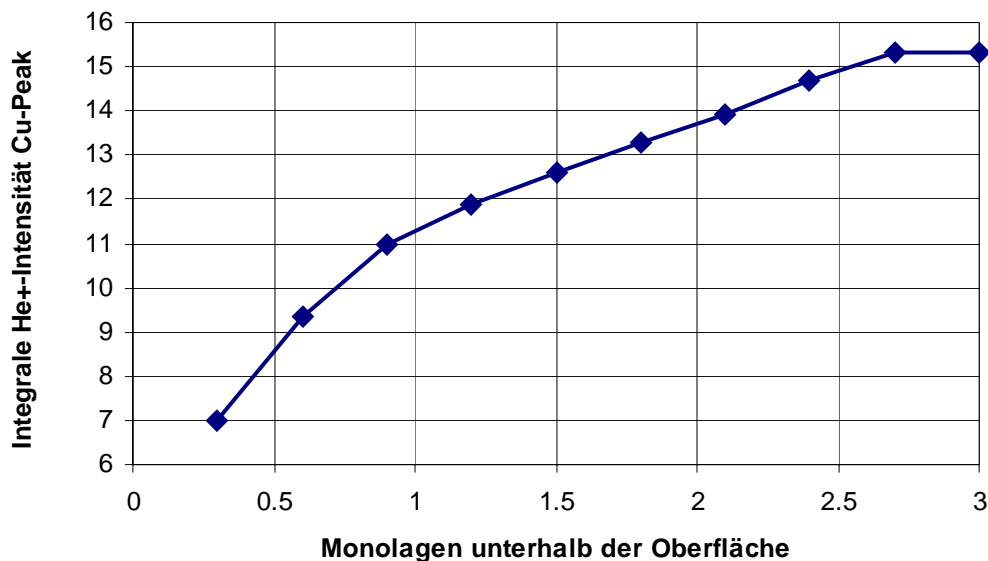


Abb. 2.1.6 a: Integrale Intensität des He-ISS-Cu-Peaks bezogen auf die durch He-Sputtern (ISS) entfernte Oberfläche in Monolagen Cu₂O (nach der Behandlung mit 250000 L Methanol)

$^3 \lambda$ (ML) = $2170E_{\text{kin}}^{-2} + 0,55 (aE_{\text{kin}})^{0,5}$ (gültig für Oxide) Probentiefe in ML aus der ca. 63 % aller emittierten Photoelektronen stammen

Die Differenzspektren wurden folgendermaßen berechnet: zuerst wurden die Spektren auf gleiche Anregungsintensität normiert. Die nach dem Sputtern erhaltenen Spektren wurden mit einem von der kinetischen Energie der Photoelektronen und der Schichtdicke abhängigen Faktor $F(E_{kin})^4$ multipliziert. Dieser Faktor entspricht dem Anteil der Photoelektronen, die von unterhalb der obersten drei Monolagen der Probe stammen. Nun wurden die so erhaltenen Spektren von den Spektren, die unmittelbar nach der Methanolbehandlung aufgenommen wurden, abgezogen.

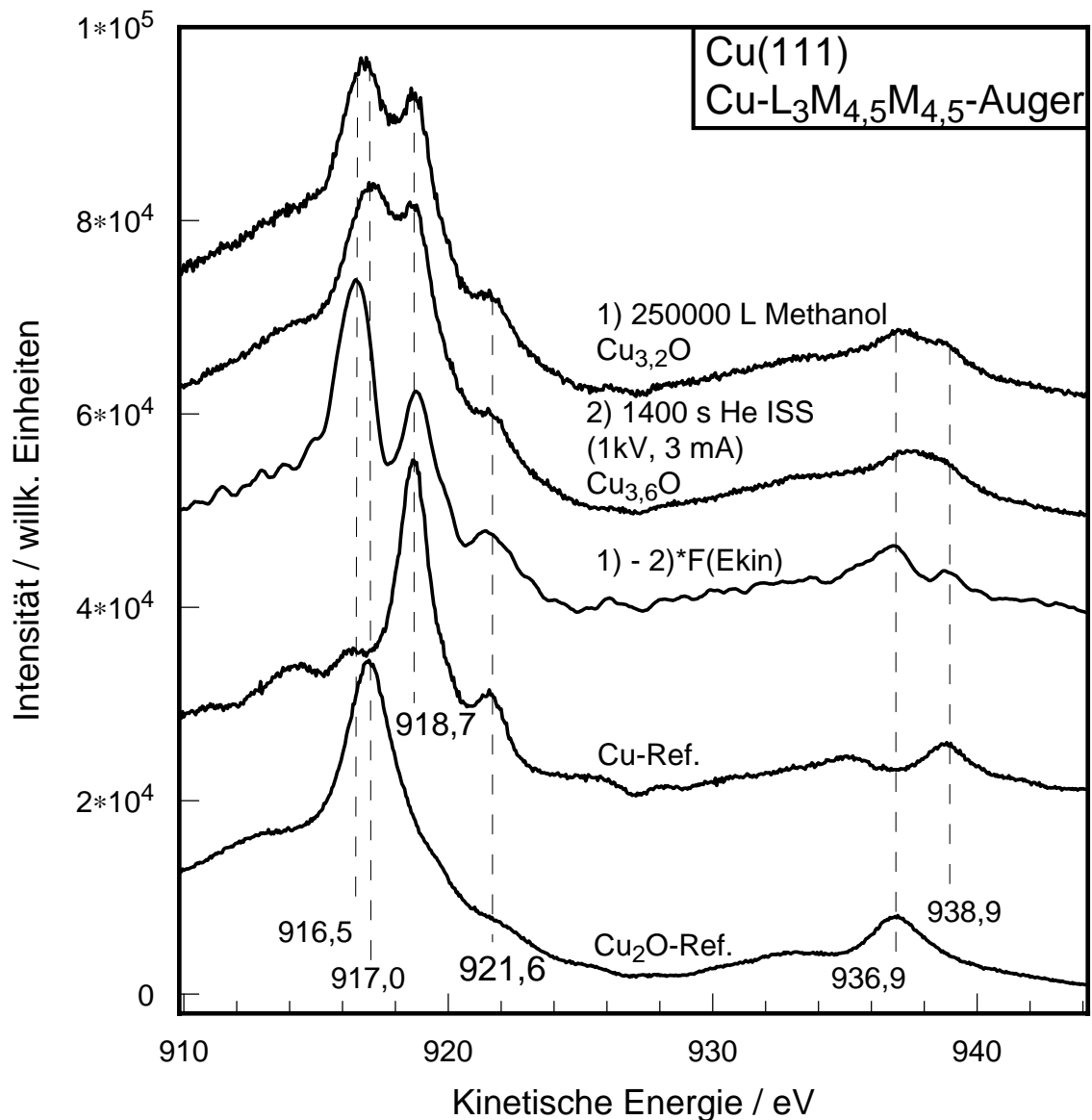


Abbildung 2.1.6 b: Cu-Auger-Spektren nach der Methanolbehandlung und der Entfernung von ca. 3 Monolagen der Probe durch He⁺-Sputtern sowie eine Differenz dieser beiden Spektren, die das Spektrum der obersten drei Monolagen der Probe nach der Methanolbehandlung darstellt

⁴ $F(E_{kin}) = e^{-ML/(2170 \cdot E_{kin}^{-2} + 0,55 \cdot (a \cdot E_{kin})^{0,5})}$, ML = abgeschätzte Anzahl der abgesputterten Monolagen, a = 0,341 nm ($a^3 = M \text{ Cu}_2\text{O} / (\rho \text{ Cu}_2\text{O} \text{ NA})$) [60]

Für die Differenzbildung wurde davon ausgegangen, daß die mit dem Faktor multiplizierten Spektren nach dem Sputtern jeweils dem Volumenanteil der Spektren, die unmittelbar nach der Methanolbehandlung aufgenommen wurden, entsprechen. Durch die Differenzbildung wurde dieser Anteil abgezogen. Mögliche Fehler dieses Verfahrens resultieren aus unterschiedlichen Sputterraten für O und Cu und daraus, daß die Formel für die Bestimmung der Anteile von Photoelektronen aus bestimmten Schichten nur allgemein für Oxide gilt.

Das Cu-Auger-Differenzspektrum (Abb. 2.1.6 b) zeigt gegenüber den Originalspektren eine wesentlich intensivere Cu_2O -Bande bei 916,5 eV. Das bedeutet, daß die Oberfläche der Probe deutlich oxidreicher als das Volumen ist. Damit bestätigt sich auch die Stöchiometrieberech-

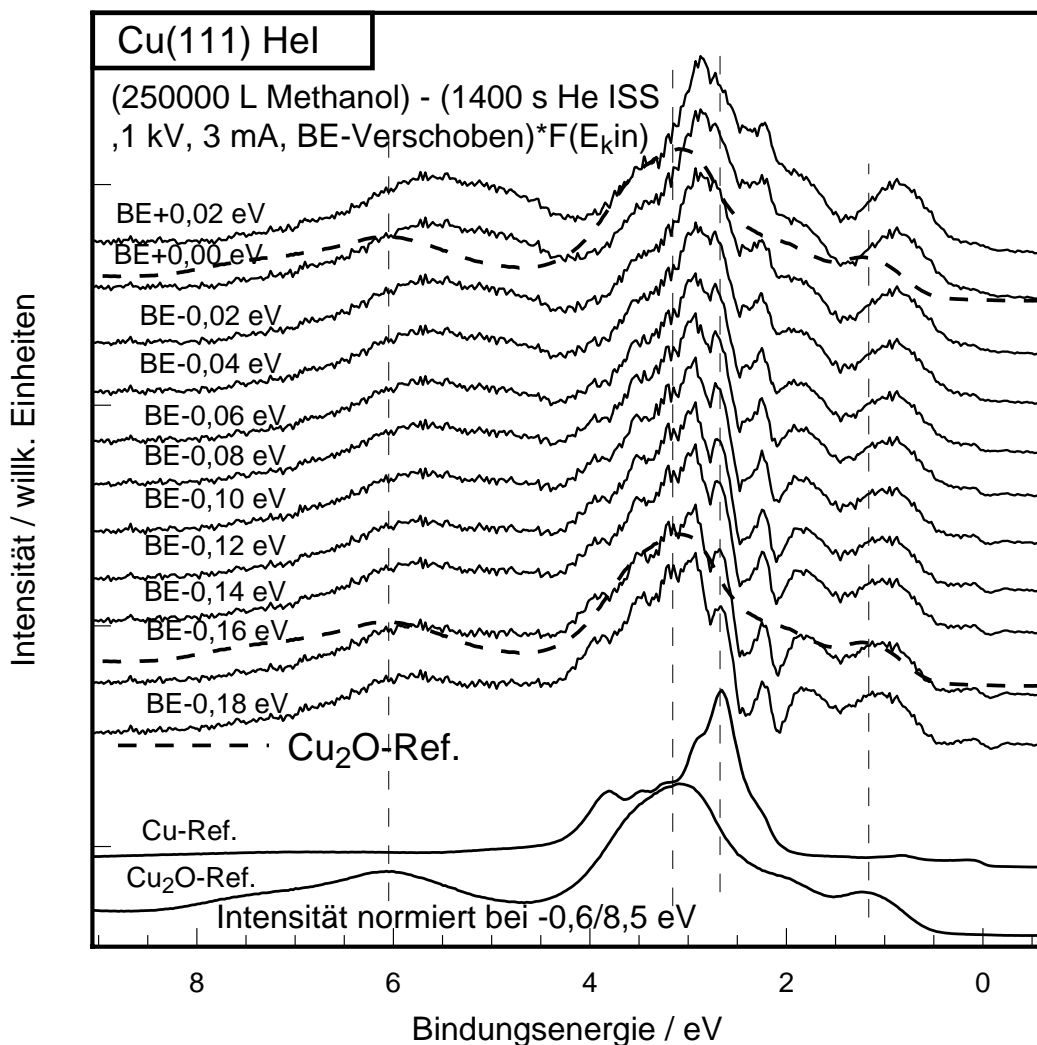


Abb. 2.1.6 c: Differenzen aus den Hel-Spektren nach der Methanolbehandlung (250000 L) – (1400 s He+-Sputtern (1kv, 3mA)* $F(E_{kin})$)⁴. Das Spektrum nach dem Sputtern ist auf der Bindungsenergieachse in kleinen Schritten verschoben worden um die Veränderung der Differenz zu kontrollieren. Bei BE -0,16 eV stimmen die Spektren der Subtraktion am besten überein. Die Differenz ähnelt sehr stark Cu_2O . Differenz mit Cu_2O s. Abb. 2.1.6 d.

nung, die nach dem Sputtern einen größeren Cu-Anteil ($\text{Cu}_{3,6}\text{O}$) als vor dem Sputtern ($\text{Cu}_{3,2}\text{O}$) ergab. Die Intensität der während dem He-Sputtern am Kupfer gestreuten He^+ -Ionen (Abb. 2.1.6 a) verdoppelt sich annähernd vom Beginn bis zum Ende des Sputterns. Daraus folgt, daß der Sauerstoffanteil an der Oberfläche wesentlich höher ist als im etwa drei Monolagen darunter liegenden Volumen.

Die Linie bei 916,5 eV ist gegenüber der Cu_2O -Referenz-Linie zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben. Diese Verschiebung ist die gleiche, die auch im Verlauf der Methanolbehandlung (Abb. 2.1.5) und beim Tempern der sauerstoffhaltigen Probe im Vakuum beobachtet wurde (s. Abschnitt 2.2). Die Bande bei 936,9 eV stimmt dagegen gut mit der Cu_2O -Referenz überein.

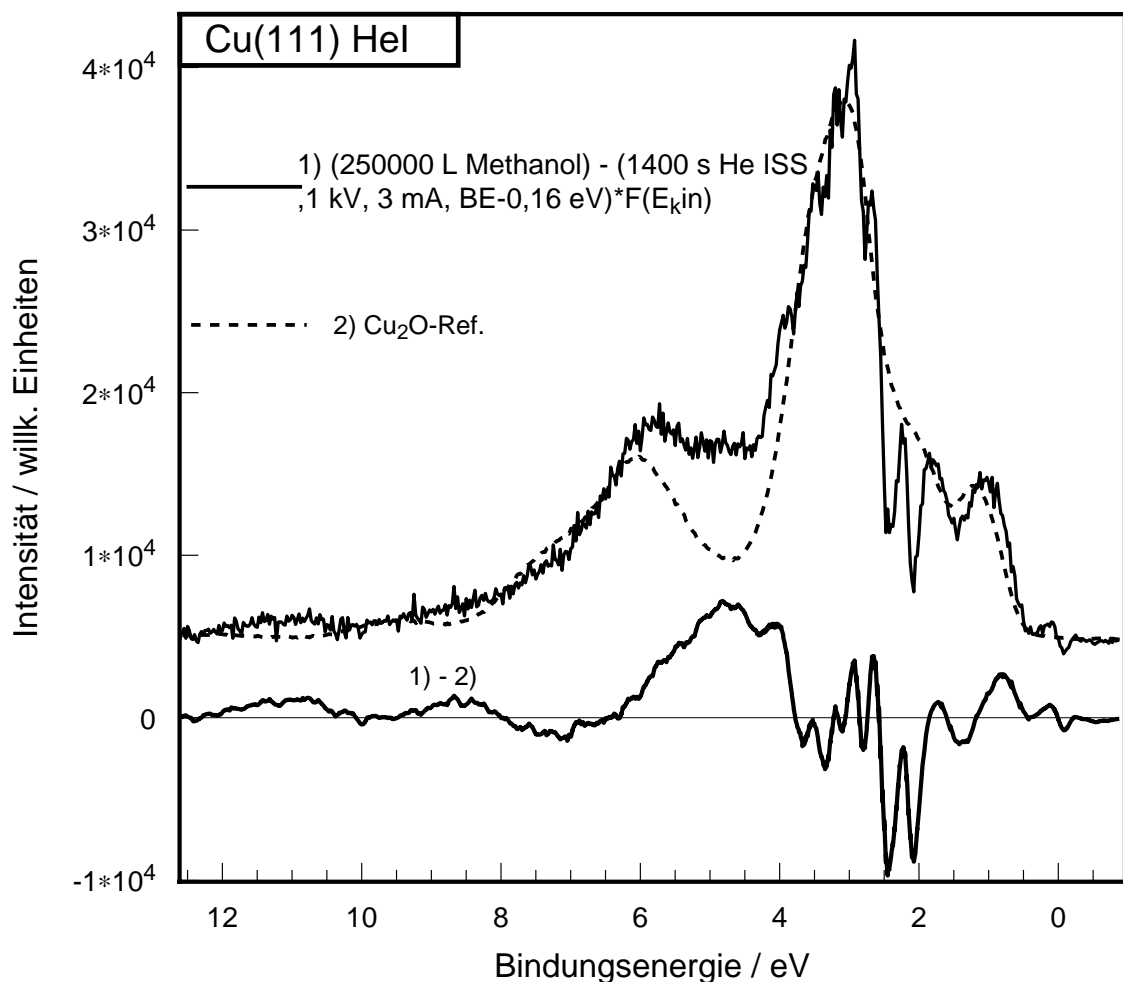


Abbildung 2.1.6 d: HeI-Spektren-Differenz: HeI-Spektrum nach der Methanolbehandlung (250000 L) – HeI-Spektrum (1400 s He^+ -Sputtern (1kv, 3mA) $\cdot F(E_{\text{kin}})$, **BE-Verschiebung -0,16 eV**). Von dem Differenzspektrum (1) wurde Cu_2O abgezogen, welches dem Differenzspektrum (1) nach der Normierung auf die Cu 3d-Bande bei 3 eV stark ähnelt. Der resultierende Rest kann einem Sauerstoffadsorbat mit einer geringen Cu 3d-Wechselwirkung zugeschrieben werden.

Aus den HeI-Spektren ergibt sich nach der Methanolbehandlung eine größere Austrittsarbeit als nach dem Sputtern. Das wird durch den höheren Sauerstoffanteil in der Oberfläche verursacht.

Um herauszufinden ob die HeI-Differenzspektren durch einen „rigid-band-shift“ (Verschiebung des gesamten Spektrums um einen bestimmten Betrag der Bindungsenergie) verursacht werden, wurde das mit dem Faktor $F(E_{kin})$ multiplizierte HeI-Spektrum, das nach dem Sputtern aufgenommen wurde um mehrerer kleine Beträge auf der Achse der Bindungsenergie (BE) verschoben. Von dem nach der Methanolbehandlung aufgenommenen HeI-Spektrum wurden anschließend die so verschobenen Spektren abgezogen (Abb. 2.1.6 c). Ein „rigid-band-shift“ kann z. B. durch eine Änderung der Austrittsarbeit verursacht sein.

Bei einer Verschiebung um $-0,16$ eV (BE) stimmen die HeI-Spektren, die vor und nach dem Sputtern aufgenommen wurden, am besten überein. Bei dieser Verschiebung ist am ehesten ein Verschwinden der Differenz zu erwarten. Bei allen BE-Verschiebungen resultiert aber ein ausgeprägtes Differenzspektrum. Die Differenzen können also nicht allein durch einen homogenen „rigid-band-shift“ verursacht sein. Jedoch hat gerade bei der BE-Verschiebung um $-0,16$ eV das Differenzspektrum eine große Ähnlichkeit mit dem HeI-Spektrum der Cu_2O -Referenz (Abb. 2.1.6 c), während die Differenz, mit dem nicht BE-verschoben Spektrum, dem Cu_2O ziemlich unähnlich ist. Daraus läßt sich die Vermutung ableiten, daß durch einen „rigid-band-shift“ die Spektren der Differenz, oder zumindest der Cu_2O -Anteil, gegeneinander verschoben wurden und die Oberfläche nach der Methanolbehandlung somit hauptsächlich aus Cu_2O besteht.

Unter dieser Annahme wurde von dem HeI-Differenzspektrum, das mit dem um $-0,16$ eV verschobenen HeI-Spektrum nach dem Sputtern berechnet wurde, nach Normierung auf die vom Cu 3d dominierten Bande (3 eV), die Cu_2O -Referenz abgezogen (Abb. 2.1.6 d). Die Differenz zeigt vor allem eine große Bande um 5 eV. Eine solche Bande ist typisch für adsorbierte Sauerstoff-Spezies. Dies könnten atomare Sauerstoff- oder OH-Spezies sein. Außerdem existieren relativ große Differenzlinien im Bereich des Kupfer 3d-Bandes, die durch ein Adsorbat induziert sein könnten.

Nach dieser Auswertung besteht nach der Behandlung mit 250000 L Methanol die unmittelbar Probenoberfläche aus Cu_2O auf dem Sauerstoff-Spezies adsorbiert sind. Mindestens der Cu_2O -Anteil des nach der Methanolbehandlung aufgenommenen HeI-Spektrums ist wahrscheinlich durch einen „rigid-band-shift“ gegenüber dem Spektrum nach dem Sputtern um $-0,16$ eV verschoben. Diese Verschiebung wird wahrscheinlich durch die höhere Austrittsarbeit der Probe nach der Methanolbehandlung bewirkt. Die wiederum durch den höheren Sauerstoffgehalt der Probenoberfläche, besonders durch adsorbierte Sauerstoffspezies entsteht. Eine zusätzliche Cu-O-Phase kann nicht ausgeschlossen werden.

Eine andere Interpretation ergibt sich aus dem Differenzspektrum, das aus dem HeI-Spektrum

nach der Methanolbehandlung und dem mit $F(E_{\text{kin}})$ gewichteten HeI-Spektrum nach dem Sputtern ohne Verschiebung auf der BE-Skala berechnet wurde (kein „rigid-band-shift“). Es ähnelt auf den ersten Blick in seiner Gestalt grob Cu_2O (Abb. 2.1.6 e). Tatsächlich gibt es aber große Unterschiede. Die dem Cu_2O entsprechende O 2p (bindend)-Bande um 6 eV ist gegenüber dem Cu_2O zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die größte Bande im Bereich der Cu 3d-Emission liegt bei 2,9 eV und damit zwischen der Cu_2O -Bande bei 3,1 eV und der Cu-Metallbande bei 2,7 eV. Eine ähnliche Bande, die im Cu_2O bei 1,2 eV liegt, existiert in dem Differenzspektrum bei 0,9 eV. Insgesamt sind alle Merkmale des Differenzspektrums, die in ihrer Form und Lage entfernt dem Cu_2O -Referenz entsprechen, gegenüber den entsprechenden Banden der Cu_2O -Referenz um $\sim -0,5$ eV verschoben. Hier gibt es einen Zusammenhang mit dem Cu-Auger-Differenzspektrums (Abb. 2.1.5 a), wo gegenüber den Cu_2O -Banden annähernd die gleiche Verschiebung vorkommt. Diese könnte nach dem Auger-Prozess im He I und Cu-Auger-Spektrum die gleiche Ursache haben. An der Fermi-Kante (nahe 0 eV) ist die Emission besonders groß, was auf metallische Eigenschaften hindeutet. Das Differenzspektrum repräsentiert kein Phasengemisch aus Cu_2O und Cu. Das ergab sich

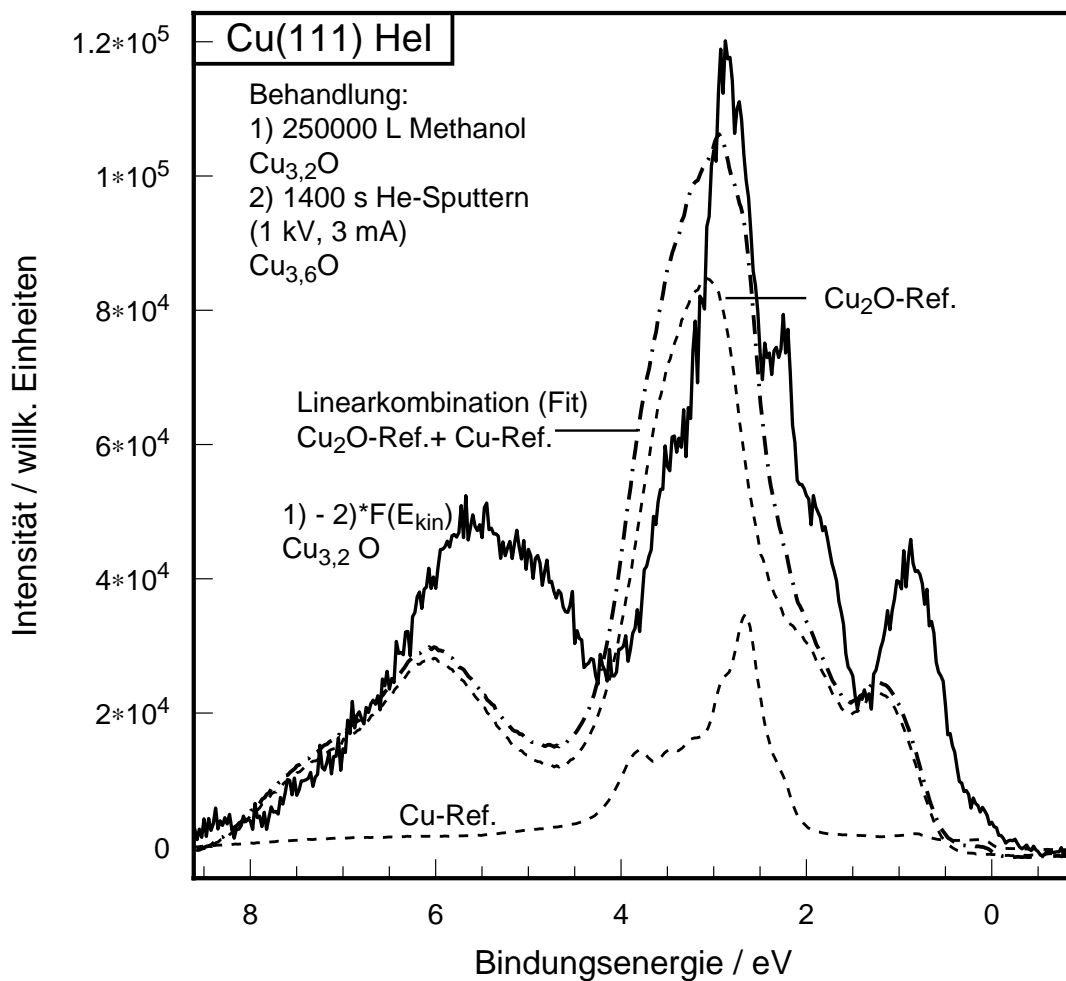


Abbildung 2.1.6 e: Anpassung des die obersten drei Monolagen der Probe nach der Methanolbehandlung (250000 L) repräsentierenden Differenzspektrums mit einer Linearkombination aus Cu und Cu_2O

aus dem mißlungenen Versuch, das Differenzspektrum mit einer Linearkombination aus einem Cu-Metall- und einem Cu₂O-Referenzspektrum anzupassen (Abb. 2.1.6 e). Das HeI-Differenzspektrum (ohne „rigid-band-shift“) das die obersten drei Monolagen nach der Methanolbehandlung (250000 L) repräsentiert, zeigt demnach einen Cu-O-Oberflächenzustand, der keinem bekannten Oxid entspricht.

2.2 Tempern der sauerstoffhaltigen Cu-Probe im Vakuum

Durch Helium-Sputtern (3,4 h, U = 1kV, I = 10 mA) wurden ca. 90 Monolagen von der Cu(111)-Probe nach der Methanolbehandlung abgetragen, so daß die durch die Methanolbehandlung modifizierte Oberfläche und das oberflächennahe Volumen entfernt wurden. Die nach wie vor sauerstoffhaltige Probe (Cu_{3,6}O) wurde stufenweise bei T = 573 K im Vakuum getempert (Cu_{3,0}O) und danach mit He-Ionen gesputtert (1400 s, U = 1kV, I = 3 mA). Während des Temperns wurde mit einem Massenspektrometer ein Anstieg des m/e = 32 Signals (=O₂) beobachtet. Dieser Anstieg bedeutet, daß die Probe Sauerstoff freisetzte. Durch das Tempern wurde die Probenoberfläche oxidiert (Cu_{3,0}O). Der Sauerstoff für diese Oxidation muß aus dem Volumen stammen, da das Tempern im Vakuum durchgeführt wurde.

Die Probenoberfläche bzw. das oberflächennahe Volumen besteht sowohl vor als auch nach dem Tempern überwiegend aus Cu₂O und aus metallischem Cu. Das ergibt sich aus dem Vorhandensein der spezifischen Cu₂O- und Cu-Banden im Cu-Auger-Spektrum (Abb. 2.2 a) sowie aus den Änderungen in den Cu-Auger- und He I-Spektren. Die Banden der Originalspektren liegen bei der gleichen Energie wie die Banden der Cu/Cu₂O-Referenzspektren (besonders signifikant für Cu₂O).

Das Cu-Auger-Differenzspektrum (Abb. 2.2 a) zeigt die Abnahme der für Kupfer-Metall spezifischen Banden und die Zunahme aller Cu₂O-ähnlichen Banden nach insgesamt 30 min Tempern bei 573 K. Es sind aber dabei die Energien der Differenzbanden mehr oder weniger signifikant gegenüber den Banden des Cu- und des Cu₂O-Referenzspektrums verschoben. Das Cu-Spektrum stimmt in einer Bande überein (914,4 eV). Die größte Cu-Bande (918,75 eV) ist nur um ca. 0,15 eV gegenüber der entsprechenden negativen Differenzbande verschoben. Die Abweichung ist also nicht signifikant, so daß diese beiden negativen Differenzbanden Cu-Metall zugeordnet werden können. Die positive Differenzbande bei 916,6 eV ist dagegen signifikant um 0,4 eV gegenüber der größten Bande im Cu₂O-Referenzspektrum verschoben.

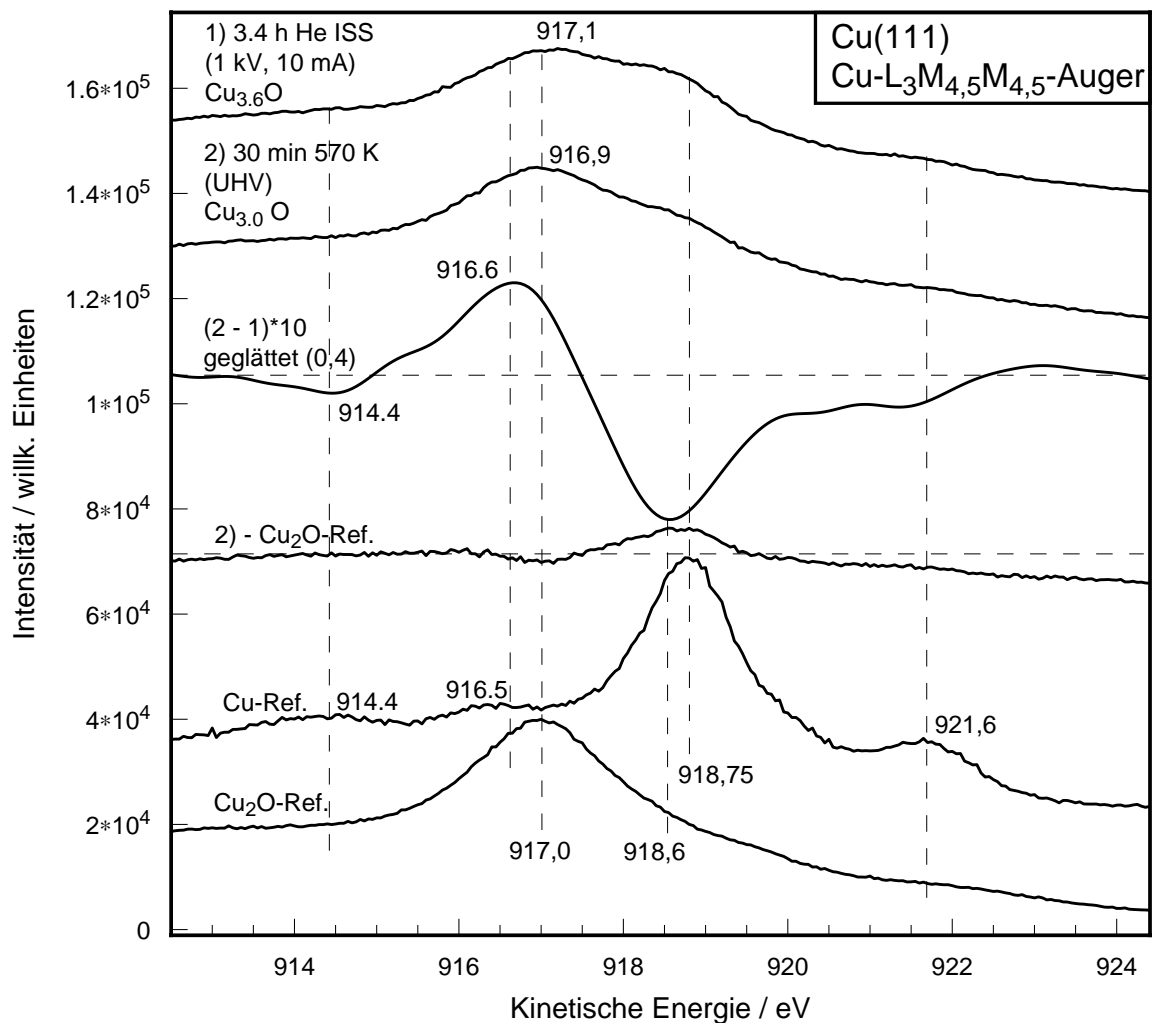


Abbildung 2.2 a: Cu-Auger-Differenzspektren, die die Veränderung der Probe durch das Tempern zeigen (Spektren nach – vor dem Tempern, oben) sowie die Unterschiede der Probenzusammensetzung gegenüber Cu_2O nach dem Tempern (Spektrum nach Tempern – Cu_2O -Referenz, unten)

Die HeI-UPS-Spektren (Abb. 2.2 b), die nach insgesamt 10, 15 und 30 min Tempern aufgenommen wurden, zeigen die Bildung eines Kupfer-Sauerstoff-Übergangszustandes vor der Bildung von Kupfer(I)-oxid aus Volumensauerstoff. Nach dem ersten Temperungsschritt (10 min) verkleinert sich zunächst die für metallisches Kupfer (Cu 3d) spezifische Bande bei 2,6 eV (s. Differenzspektrum in Abb. 2.2 b), während aber gleichzeitig keine neue Emission an der Position der Cu_2O -Cu 3d-Bande (3,1 eV) zu beobachten ist. Gleichzeitig nimmt an den für die O 2p-Hybridisierungszustände typischen Energiepositionen bei ~6 eV und ~1,1 eV die Emission zu. Das ist durch zusätzlichen Sauerstoff, der aus dem Volumen an die Oberfläche transportiert wurde, zu erklären. Zunächst aber bildet dieser Sauerstoff noch kein neues Kupfer(I)-oxid. Dieses entsteht erst im weiteren Verlauf der Temperung. Nach insgesamt 15 min und 30 min Tempern entsprechen die positiven Banden in den Differenzspektren weitgehend, außer oberhalb von ca. 4,5 eV, dem Cu_2O -Spektrum. Die Energieposition der größten Bande (3,0 eV) stimmt genau mit der entsprechenden Cu_2O -Bande überein.

Die Emission oberhalb von ca. 4,5 eV verändert sich bei diesen beiden letzten Heizschritten kaum. Einerseits kann das damit gedeutet werden, daß der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche konstant ist, da auch Sauerstoff von der Probe in die Gasphase freigesetzt wird und die Abgabe von Sauerstoff in die Gasphase sowie die Nachlieferung aus dem Volumen wahrscheinlich miteinander im Gleichgewicht stehen. Andererseits beeinflusst die Hybridisierung der O 2p-Orbitale mit den Cu 3d-Orbitalen zum Cu₂O-Hybridisierungszustand entweder die Emission oberhalb von ca. 4,5 eV nicht oder dieser Zustand ist im Cu₂O der gleiche wie in dem Cu-O-Übergangszustand, der sich nach 10 min Tempern ausbildete.

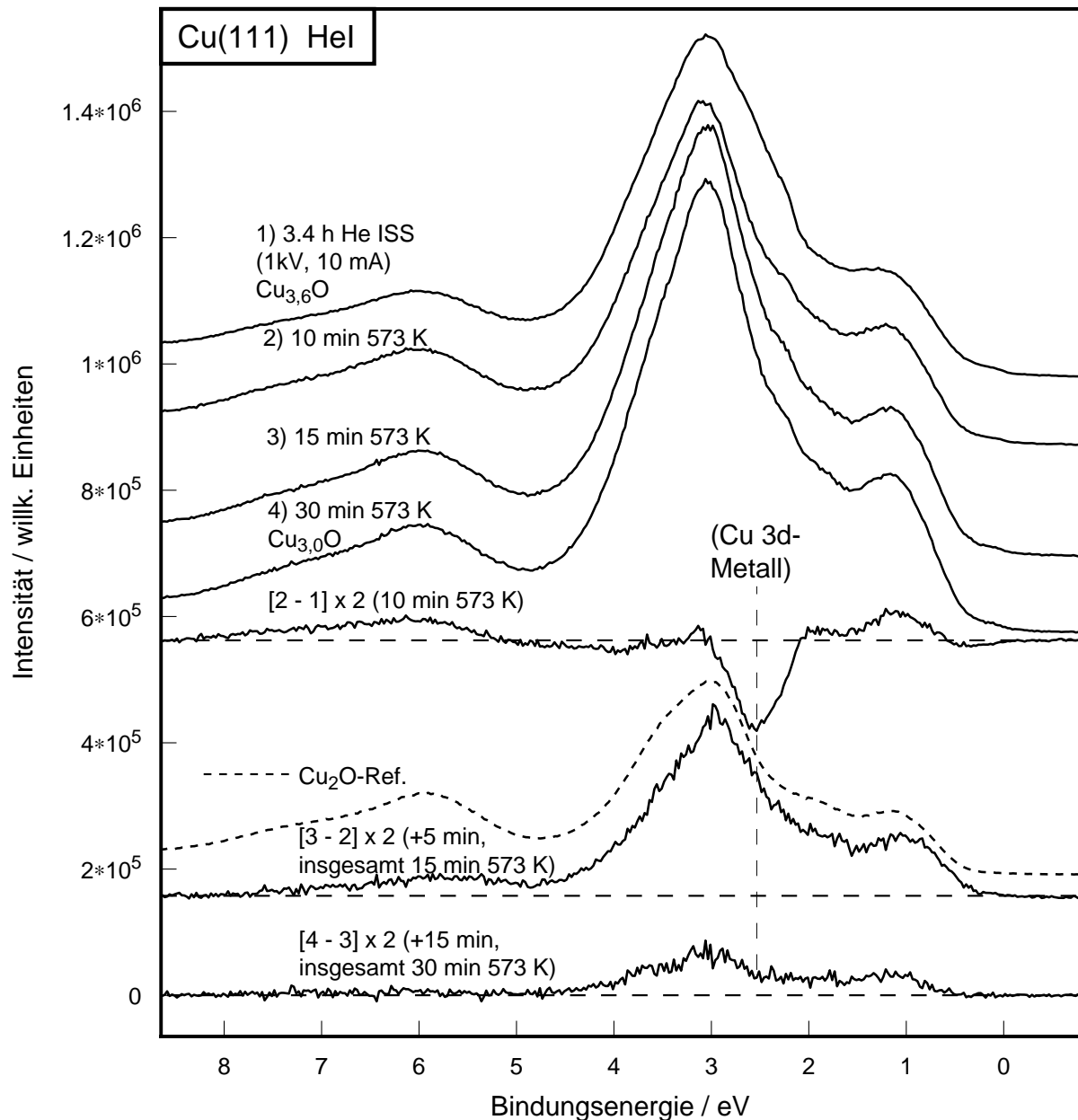


Abbildung 2.2 b: UPS-He I-Spektren (Anregung 21,2 eV) aufgenommen vor und nach 10, 15 und 30 min Tempern bei 573 K im Vakuum; Differenzspektren berechnet aus den Spektren nach minus den Spektren vor dem jeweiligen Temperungsschritt

Die Austrittsarbeit der Probe vergrößert sich durch das Tempern. Das ist an der Verschiebung der Sekundärelektronenabbruchkante zu niedrigeren Bindungsenergien im He I-Spektrum zu erkennen. Eine Zunahme der Austrittsarbeit ist mit einem steigenden Anteil von Sauerstoff in der Oberfläche zu erklären.

Die He I-Spektren nach insgesamt 10 min und 30 min Tempern wurden versuchsweise mit einer Linearkombination aus einem normierten HeI-Cu- und einem HeI-Cu₂O-Referenzspektrum angepasst (Abb. 2.2 c) (Software WinXAS [100]). Die Spektren lassen sich mit den beiden Referenzspektren nicht vollständig anpassen. Die Differenz der Anpassungen zum

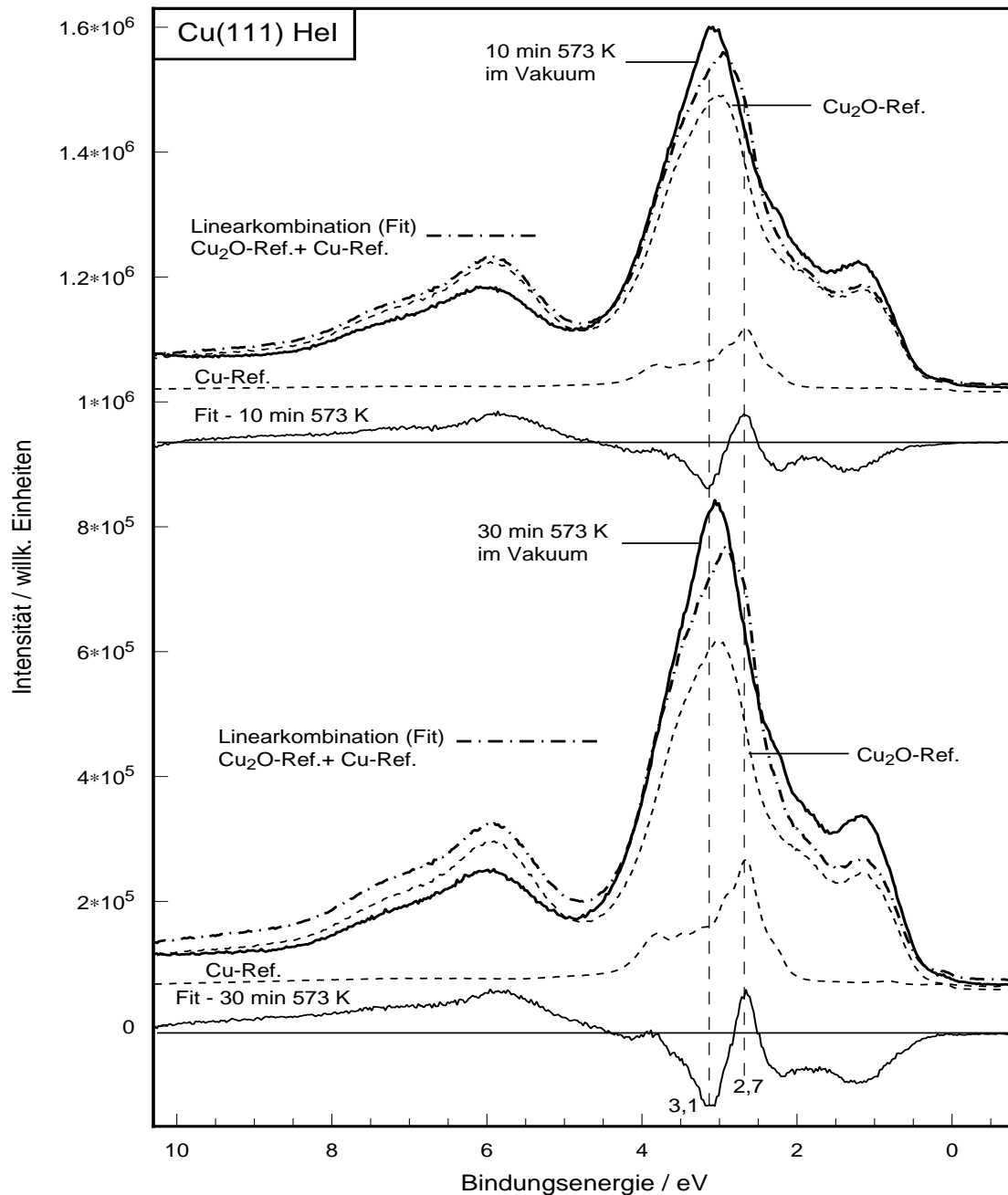


Abbildung 2.2 c: Anpassung der HeI-Spektren nach insgesamt 10 min und 30 min Tempern bei 573 K im Vakuum mit Linearkombinationen aus Cu- und Cu₂O-Referenzspektren (alle Spektren auf gleiche Anregungsintensität normiert)

gemessenen Spektrum ist ein Hinweis auf eine weitere Phase, die neben Cu_2O und Cu in der Probe enthalten ist. Aus den Anteilen der beiden Referenzspektren an dem angepassten Spektrum wurden deren ungefähre Anteile an den gemessenen HeI-Spektren berechnet. Danach hat Cu einen Anteil von ca. 7 % nach 10 min und ca. 12 % nach 30 min Tempern. Der Cu -Anteil ist also wesentlich niedriger, als er aus der Stöchiometrieberechnung (Abschnitt 2.1.2) zu erwarten ist (bei Cu_3O und einem Phasengemisch aus Cu und Cu_2O müßte Cu einen Anteil von 50 Mol-% haben). Als Erklärung kommt ein sehr hoher Sauerstoffanteil an der Oberfläche und die höhere Oberflächenempfindlichkeit der HeI-Spektren in Frage oder aber die Probe enthält tatsächlich nur einen sehr geringen Anteil einer metallischen Cu -Phase und statt dessen Cu , gebunden als ein Cu -Suboxid. In diesem Fall müßte das Suboxid aber auch einen sehr hohen Anteil an der Oberflächenphase haben.

Die Anpassungen der Differenzen der HeI-Spektren nach der Methanolbehandlung (250000 L, Abb. 2.1.3 a) und nach dem Tempern ähneln sich relativ stark. Die HeI-Originalspektren unterscheiden sich dagegen sehr deutlich voneinander (Abb. 2.2 d). Gemäß der Anpassung ist offenbar nach der Methanolbehandlung der Cu -Metallanteil höher als nach 30 min Tempern. Da sich aber die Stöchiometrien kaum unterscheiden ($\text{Cu}_{3,2}\text{O}$, 250000 L Methanol/ $\text{Cu}_{3,0}\text{O}$, 30

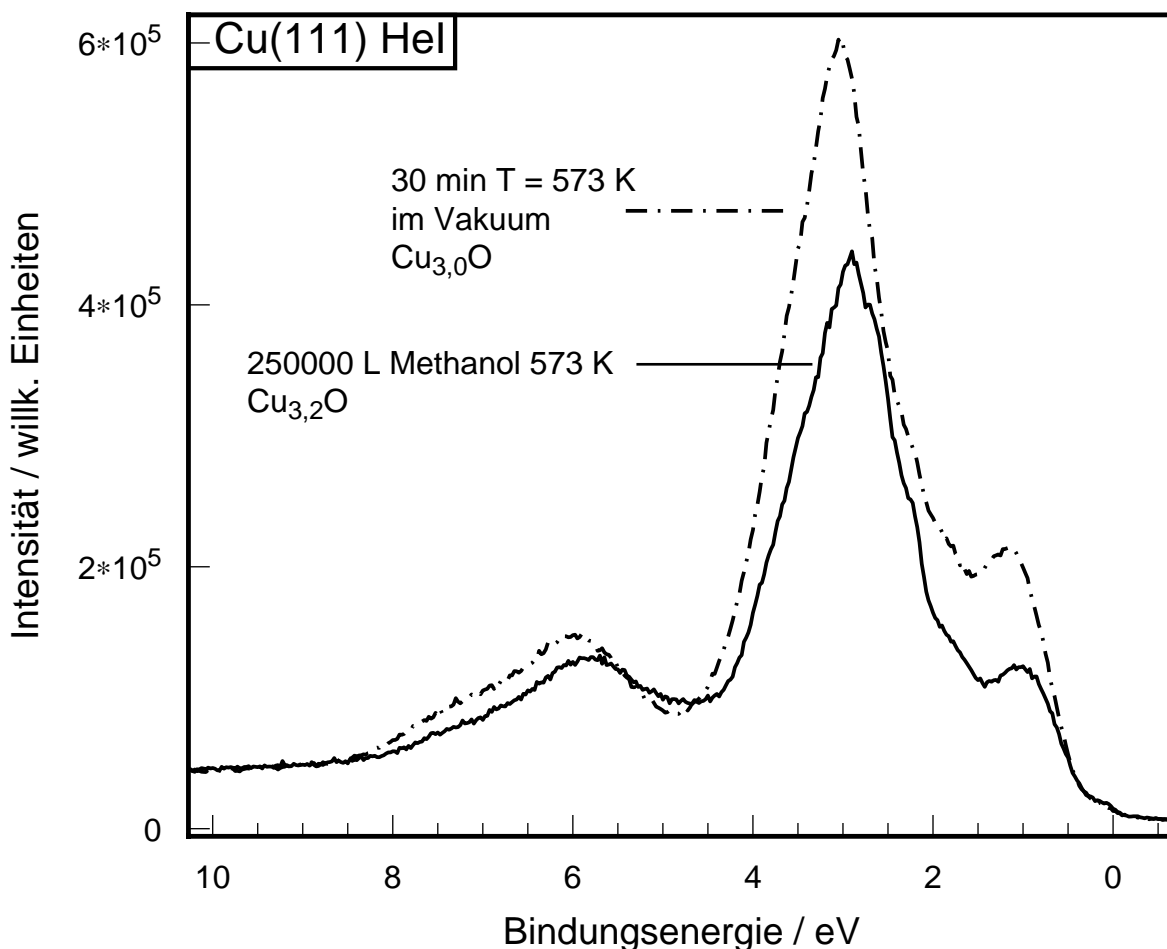


Abbildung 2.2 d UPS-HeI-Spektren (Anregung 21,2 eV) aufgenommen nach 30 min Tempern bei 573 K im Vakuum und nach Voroxidation/Methanolbehandlung (250000 L, 573 K), s. Abschnitt 2.1.3

min 570 K) muß nach der Methanolbehandlung im Probenvolumen ein höherer Sauerstoffanteil als an der Oberfläche vorhanden sein. Nach dem Tempern muß hingegen an der Oberfläche ein höherer Sauerstoffanteil vorhanden sein. Das führt zu der Annahme, daß eine neben der metallischen und der Cu_2O -Phase vorhandene weitere unbekannte Cu-O-Phase in beiden Experimenten die gleiche Zusammensetzung hat.

2.3 Zusammenfassung

Mit der Voroxidation und der nachfolgenden Methanolbehandlung einer Cu(111)-Probe wurde die Probe so präpariert, daß sie in einem Zustand ist, der wahrscheinlich dem unter realen katalytischen Bedingungen entspricht.

Sowohl die Methanolbehandlung als auch das Temperexperiment liefern Hinweise für die Bildung von Kupfersuboxiden.

Mit der Temperung der sauerstoffhaltigen Probe sollte ein Teil des Prozesses der Bildung der katalytisch aktiven Oberfläche aufgeklärt werden. Damit konnte nachgewiesen werden, daß im Kupfer-Volumen gespeicherter Sauerstoff bei hoher Temperatur an eine relativ sauerstoffarme Oberfläche segregieren kann und diese oxidiert. Die Oxidation verläuft über einen Übergangszustand, der sich vom metallischen Cu und bisher bekannten Kupferoxiden unterscheidet.

Insgesamt unterscheiden sich jedoch, trotz ähnlicher Stöchiometrien, die UPS-Spektren der getemperten und der Methanol behandelten Probe. (Abb. 2.2 d). Das liegt daran, daß die durch das Tempern ausgelösten Veränderungen der Oberfläche nur durch einen *Teilprozess* der Bildung der katalytisch aktiven Phase verursacht werden. Im realen katalytischen System wird außerdem gleichzeitig die Probe reduziert und sie reagiert mit Sauerstoff aus der Gasphase.

Die Veränderungen der Probenoberfläche durch das Tempern wurden anhand von UPS- und Auger-Spektren studiert. Dabei konnte die Oxidation der Probenoberfläche durch Volumensauerstoff zu Kupfersuboxiden, die elektronisch Cu_2O ähneln, nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden Hinweise für die Bildung eines bislang unbekanntes Cu-O-Übergangszustandes gefunden (s. Abschnitt 2.2). Dieser Übergangszustand ist entweder ein metastabiles Kupfersuboxid oder gelöster oder atomar adsorbierter Sauerstoff auf dem Kupfermetall- Cu_2O -Substrat. Denkbar ist, daß es sich bei dem Cu_2O -ähnlichen Zustand um Cu_2O mit eingelagertem zusätzlichen Sauerstoff oder Cu_2O mit Gitterbaufehlern handelt. Nach der Temperung dürften Gitterbaufehler aber nur noch eine untergeordnete Rolle spielen, da durch Segregation (von O der Cu) Gitterbaufehler verschwinden müßten. Allerdings könnten Fehlstellen und Gitterbaufehler auch durch Zersetzung der Oxidschicht (Freisetzung von Sauerstoff in die Gasphase) beim Tempern entstehen.

Im Verlauf der Methanolbehandlung der voroxidierten Probe entstand, aus Volumensauerstoff oder durch Reduktion von Cu_2O , eine Kupfer-Sauerstoff-Verbindung, die wahrscheinlich ein Kupfersuboxid ist (Abb. 2.1.4 b), da der Kupferanteil größer als im Cu_2O ist (vgl. Einleitung 1.2.2). Das UPS-HeI-Spektrum zeigt eine breite, verschmierte Struktur, die dem CuO ähnelt und von einer starken Wechselwirkung zwischen Kupfer- und Sauerstofforbitalen (O 2p mit Cu 3d oder Cu 4s) hervorgerufen wird. Diese unbekannte Kupfer-Sauerstoffverbindung wird nur zeitweilig gebildet und ist unter den Bedingungen der Methanolbehandlung bei hohen Temperaturen instabil. Die Bildung dieser unbekanntenen Kupfer-Sauerstoff-Verbindung unter Beteiligung von Volumensauerstoff ist wahrscheinlich der Grund für das oszillatorische Verhalten der Probe während der stufenweisen Methanolbehandlung. Durch welches es im Lauf der Methanolbehandlung zu einem Wechsel von Reduktion und Oxidation der mit UPS-erfassten Oberflächenschicht kam. Auf die Bildung einer unbekanntenen Kupfer-Sauerstoffphase als Übergangszustand vom Cu_2O zum Cu deutet auch die Verzögerung der Reduktion zwischen 15000 L und 100000 L Methanolexposition hin (Abb. 2.1.2 a). Eine solche im Vergleich zur CuO-Reduktion beobachtete Verzögerung bei der Cu_2O -Reduktion wurde auch schon von H. Werner et al. [26] an Cu-Pulvern beobachtet.

Die Struktur der Oberfläche und des Subsurfacebereiches nach der gesamten Methanolbehandlung (250000 L) wurde durch Differenzen von HeI und Cu-Auger-Spektren, die vor und nach dem He-Sputtern der ca. drei obersten Monolagen aufgenommen wurden, charakterisiert. Sie zeigen eindeutig, daß die unmittelbare Oberfläche sauerstoffreicher als das oberflächennahe Volumen ist (Abbildung 2.1.6 a/b). Die Zusammensetzung ist danach aber nicht zweifelsfrei festzustellen. Nach dem Cu-Auger-Differenzspektrum ist an der Oberfläche ein Cu_2O -ähnlicher Oxidzustand vorhanden, indem die für Cu_2O charakteristische Bande um -0,5 eV gegenüber der Cu_2O -Referenzbande bei 917,0 eV verschoben ist, sowie Cu-Metall (Abb. 2.1.6 b). Die UPS-HeI-Differenzspektren könnten durch einen „rigid-band-shift“ des Cu_2O beeinflusst sein, der durch Unterschiede der Austrittsarbeit der Spektren aus denen die Differenzspektren berechnet wurden, hervorgerufen wird. Es ergeben sich zwei Interpretationsmöglichkeiten:

1. (kein „rigid-band-shift“): Das UPS-HeI-Differenzspektrum, welches die ca. drei obersten Monolagen der Probe nach der Methanolbehandlung zeigt, unterscheidet sich wesentlich von Cu- Cu_2O -Phasengemischen (Anpassung mit Cu/ Cu_2O , Abb. 2.1.6 e). Das Differenzspektrum zeigt eine bislang unbekannte Kupfer-Sauerstoff-Oberflächenphase. Es enthält typische Banden, die wahrscheinlich (in Analogie zum Cu_2O) vom Cu 3d (um 3 eV) bzw. Cu 3d-Hybridisierungen dominiert werden, sowie Banden die typischerweise von Sauerstoff O 2p-Zuständen (BE ~1 eV und ~5-6 eV) stammen. An der Fermi-Kante ist die Intensität sehr groß. Deshalb muß diese Kupfer-Sauerstoff-Oberflächenphase auch metallische Eigenschaften haben (z. B. eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit).
2. (mit „rigid-band-shift“): Durch eine erhöhte Austrittsarbeit der Probe nach der Methanol-

behandlung (+0,3 eV) ist das HeI-Spektrum gegenüber dem Spektrum nach dem Sputtern der obersten drei Monolagen wahrscheinlich um -0,16 eV verschoben (beste Übereinstimmung der Spektren aus denen die Differenz berechnet wurde, genaue Bestimmung aus der Differenz der Austrittsarbeiten ist nicht möglich). Die Korrektur dieser Verschiebung führt zu einem deutlich veränderten Differenzspektrum. Er ähnelt sehr stark Cu_2O , enthält aber im Bereich um BE 5 eV zusätzlich starke Emissionen, die einem Sauerstoffadsorbat (z. B. atomarer Sauerstoff, OH-Spezies) zugeordnet werden können (Abb. 2.1.6 d). Die sonstigen Unterschiede zum Cu_2O , besonders im Bereich der vom Cu 3d dominierten Banden (BE 2-3 eV), lassen auch eine weitere Cu-O-Phase möglich erscheinen.

Nach einer ähnlichen Methanolbehandlung eines voroxidierten Cu(111)-Einkristalls fand auch T. Neisius [57] mit Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Sauerstoff K-Kante einen Cu-O-Zustand, der ebenfalls dem Cu_2O ähnelte.

Nach der gesamten Methanolbehandlung (250000 L) hat die mit XPS erfassten Oberflächenschicht der Probe eine Stöchiometrie von $\text{Cu}_{3,2}\text{O}$. Sie hat wahrscheinlich eine Schichtstruktur mit einer sauerstoffreichen Oberflächenschicht, die eine Cu_2O -ähnliche Phase mit teilweise metallischen Eigenschaften oder einer zusätzlichen Cu-Metallphase und adsorbierte Sauerstoffspezies enthält. Diese oberste Schicht ist ein bis drei Monolagen dick. Darunter folgt ein Cu_2O -Cu-Phasengemisch mit langsam abnehmendem Sauerstoffgehalt. Zuunterst folgt wahrscheinlich eine metallische Cu-Phase mit gelöstem Sauerstoff, die in ein reines Kupfersubstrat übergeht.

Die Cu_2O -ähnliche Phase könnte auch Inseln auf einem $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -Substrat ausbilden, die direkt an der Oberfläche oder im Subsurfacebereich lokalisiert sind.