
4 Oszillationen im System

Cu/O/Methanol

4.1 Einleitung

Sich selbstorganisierende, periodisch-spontane Phänomene sind bisher bei einer ganzen Reihe von heterogen-katalytischen Systemen beobachtet worden [62]. Derartige Systeme befinden sich in einem Zustand weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht und zeigen bei konstanten äußeren Parametern wie Temperatur, Druck und Fluß spontane Änderungen der Produkt-Zusammensetzungen und damit der katalytischen Aktivität. Die Theorie der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik wurde Ende der vierziger Jahre von Prigogine [63] begründet. Die Oszillations-Mechanismen bekannter Systeme sind vielfältig und häufig noch nicht aufgeklärt [62]. Die Grundfragen bei der qualitativen Mechanismus-Aufklärung sind: Bedingungen und Initiierung spontaner Systemveränderungen sowie die Übertragung dieser Veränderungen auf das Gesamtsystem (globale Kopplungsmechanismen). Die Oszillationen werden durch die gegenläufige Entwicklung von mindestens zwei Parametern im Reaktionssystem, die miteinander gekoppelt sind, verursacht.

Die quasi periodischen Prozesse können langsam und kontinuierlich verlaufen oder sie münden ab einem gewissen Grad der Zustandsänderungen in einer abrupten Veränderung des Systems.

Die ersten Untersuchungen oszillierender chemischer Systeme befaßten sich mit der Belousov-Zhabotinskii-Flüssig-Phase-Reaktion [64]. Die ersten Oszillations-Reaktionen in der heterogenen Katalyse wurden Ende der sechziger Jahre untersucht [65, 66, 67, 68].

Um unkontrollierte Instabilitäten chemischer Prozesse und damit verbundene Gefahren für chemische Produktionsanlagen zu vermeiden, kommt der Erforschung oszillierender Systeme in der industriell angewendeten heterogenen Katalyse eine große Bedeutung zu. Andererseits kennt man auch Systeme, bei denen gerade durch nichtstationäre Prozeßführung die Ausbeuten erhöht werden konnten. So kann im System $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{Cr}_2\text{O}_5$ durch periodische Änderung des Druckes die Ausbeute von SO_3 um 25 % erhöht werden [70]. Oszillierende biochemische Reaktionen sind ein wesentlicher Bestandteil der Steuerungsmechanismen in Organismen. Zum Beispiel kommt die Erregung der Herztätigkeit durch oszillierende Reaktionen zustande. Bei der Glykolyse, bei der aus Glukose ATP erzeugt wird, oszillieren unter bestimmten Bedingungen alle Stoffwechselprodukte mit der gleichen Frequenz, aber mit unterschiedlicher Phase [69].

Die Untersuchung oszillierender Reaktionen unter Beteiligung heterogener Katalysatoren

kann auch zur Aufklärung katalytischer Prozesse bzw. der Funktionsweise der Katalysatoren beitragen. Das wird auch in dieser Arbeit gezeigt.

Es wurden bereits eine Reihe selbst oszillierender Systeme untersucht, die Kupfer als Katalysator enthielten (Verbrennung von Stadtgas, Kupfer geträgert [71]; Oxidation von C_3H_6 , CuO [72], Hydrogenierung von $PhNO_2$, Kupfer geträgert [73]; Oxidation von CO, CuO geträgert [74]; selektive Oxidation von Propen zu Acrolein, CuO/Cu₂O [75]). Von H. Werner et al. (Fritz-Haber-Institut der MPG/Berlin) [26] wurden erstmals Gasphasen- und Temperatur-Oszillationen bei der Überleitung von Methanol/Sauerstoff-Gemischen über polykristalline Kupferpulver in einem Rohrreaktor beobachtet, die mit einem thermochemischen Mechanismusmodell interpretiert wurden.

In diesem Kapitel werden Untersuchungen von katalytischen Oszillationen unterschiedlicher Charakteristik, im System Kupfer/Methanol/Sauerstoff, dargestellt. Die Experimente wurden mit Kupferproben (planare polykristallinen Kupferfolien und ein ehemaliger Cu(111)-Einkristall) die sich in einem Flußreaktor unter Methanol-Sauerstoff-Helium-Flüssen befanden, durchgeführt.

Oszillationen setzten nach einer speziellen Vorbehandlung der Kupferproben in einem bestimmten Bereich der Temperatur und der Partialdrücke der reagierenden Gase ein. Die Vorbehandlung besteht darin, daß die Kupferproben abwechselnd Sauerstoff und Methanol oder Sauerstoff-Methanol-Gemischen bei hohen Temperaturen ausgesetzt werden (s. Abschnitt 4.4.1).

Ein Charakteristikum der Oszillationen bei bestimmten Parametern und ursprünglicher Anlaß für die Untersuchungen waren die (vom Autor) während der in situ-Raman-Charakterisierung von Kupferkatalysatoren in Methanol-Sauerstoff-Helium-Gemischen entdeckten sichtbaren und mit Ramanaufnahmen detektierten Oszillationen einer polykristallinen Kupferprobe zwischen dem metallischen und einem oxidierten Zustand des Katalysators.

Die Oszillationen wurden mit verschiedenen in situ- und ex situ-Methoden untersucht und insgesamt vier Mechanismus-Modelle für jeweils unterschiedliche thermische sowie auf dem Volumensauerstoffgehalt beruhenden Oszillationsarten abgeleitet.

Es wurden mehrere Hinweise für eine teilweise Determinierung der katalytischen Eigenschaften durch den Zustand des Katalysatorvolumens gefunden.

4.2 Experimenteller Aufbau

4.2.1 Reaktor

4.2.1.1 Reaktoraufbau

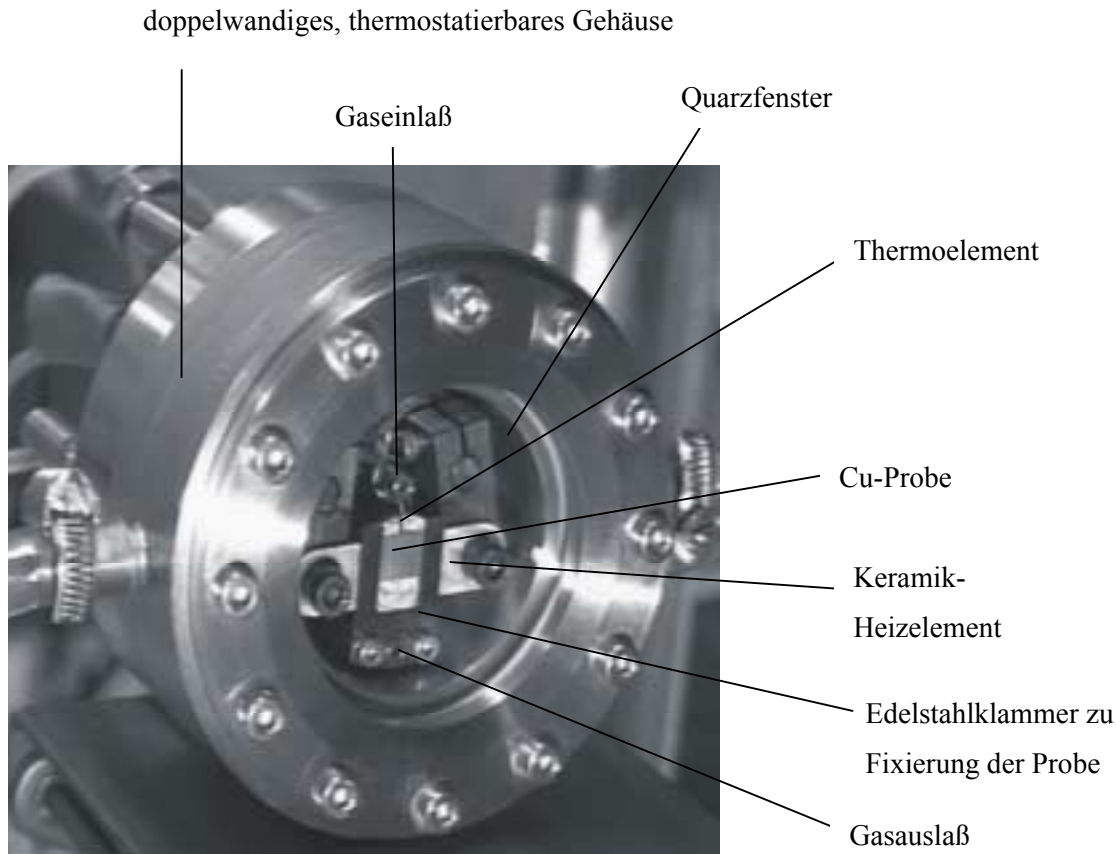


Abbildung 4.2.1: Reaktor

(Bau und Entwurf B. Pettinger und R. Putzke,
Fritz-Haber-Institut)

Der Reaktor besteht, außer den Keramikisolierungen der elektrischen Durchführungen und dem Heizelement, aus Edelstahl. Sein Gehäuse ist doppelwandig ausgeführt und wurde mit Wasser temperiert (70°C), um Kondensation von Methanol und Wasser an den Wänden zu verhindern. Für die Raman-Messungen gewährleistet die Temperierung eine konstante Größe des Reaktors und damit eine konstante Fokussierung des Raman-Lasers auf der Probenoberfläche.

Die Probe wird mit einer Edelstahlklammer auf das elektrische Widerstandsheizelement gedrückt. Es besteht aus einer Keramikscheibe mit einem mäanderförmig aufgedruckten Graphitfaden. Die Oberfläche des Heizelementes ist mit einer Bornitrid-Schutzschicht überzogen. Zusätzlich sind die elektrischen Kontakte mit Titanitrid beschichtet. Die Proben be-

deckten (im Unterschied zu Abbildung 4.2.1) das Heizelement zwischen den Armen der Edelstahlklammer vollständig und dichteten es unterhalb der Probe weitgehend ab (erkennbar an den kaum oxidierten Unterseiten der Proben bei oxidierter Oberseite). Die polykristallinen Cu-Proben hatten eine einheitliche Fläche von 67 mm^2 .

Unmittelbar unter der Probe ist ein Thermoelement (Ni-Cr/Ni) in das Heizelement eingelassen.

Dicht neben dem Heizelement münden zwei Edelstahlrohre in die Zelle, durch die die Gase zu bzw. abgeführt werden.

Der Reaktor hat ein freies, innere Volumen von 18 ml.

4.2.1.2 Reaktorcharakterisierung

Zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens und der mittleren Verweilzeit t_m zugeführter Gase im Reaktor wurde in einen Helium-Strom (32 ml/min) ein sehr kurzer O_2 -Impuls aufgegeben und am Reaktorausgang die zeitliche Entwicklung des Sauerstoff-Volumenanteils mit dem Massenspektrometer gemessen (Abb. 4.2.1.2 a).

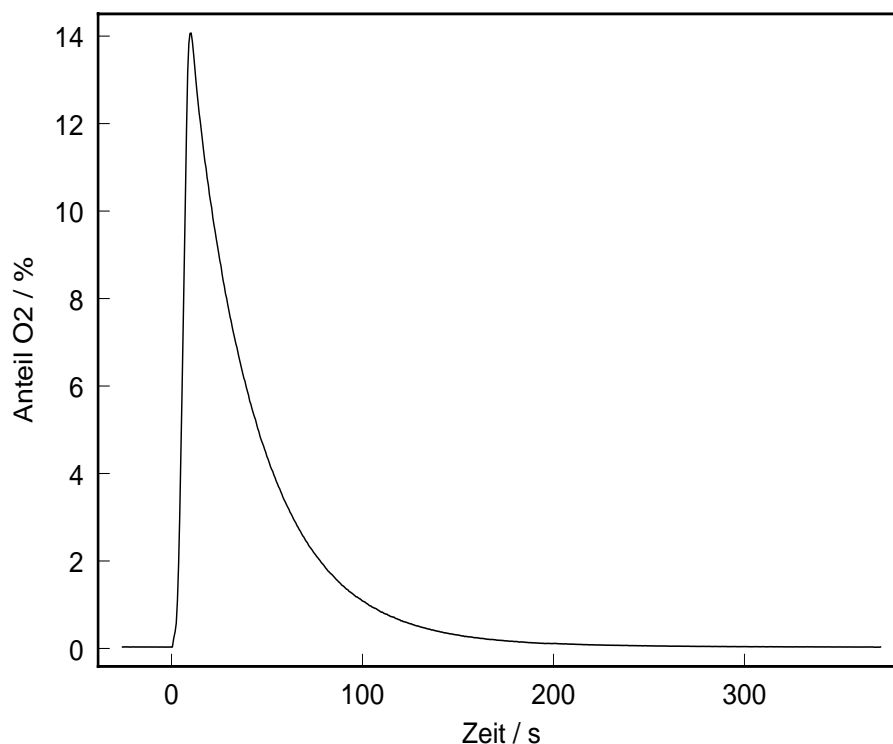


Abbildung 4.2.1.2 a: Sauerstoffanteil im He-Gasstrom nach Aufgabe des Sauerstoffimpulses

Bestimmung der Verweilzeitverteilung $E(t)$ und der mittleren Verweilzeit:

Die Verweilzeitverteilung $E(t)$ ist der Quotient aus dem Sauerstoff-Volumenanteil $c(t)$ zum Zeitpunkt t und der Gesamtkonzentration des aufgegebenen Sauerstoffimpulses, der aus dem Integral des gesamten Sauerstoffimpulses $c(t)$ über der Zeit vom Erscheinen bis zum Abklin-

gen das Sauerstoffimpulses am Reaktorausgang berechnet wird (Abb. 4.2.1.2 b).

Formel zur Berechnung der Verweilzeitverteilung $E(t)$ (c - O₂-Volumenanteil im He-Strom):

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt}$$

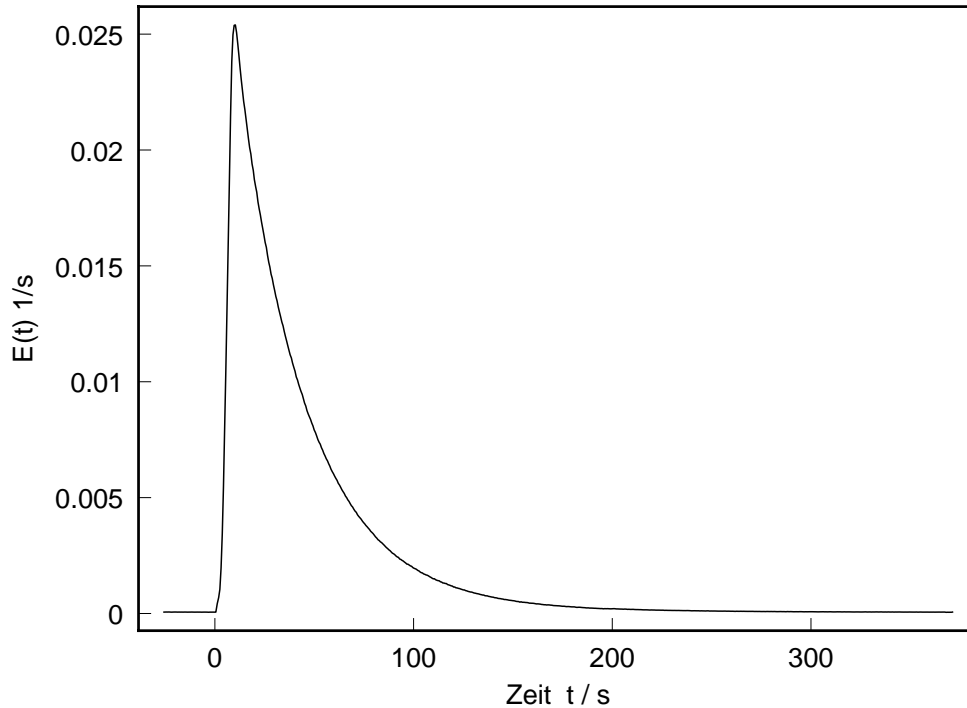


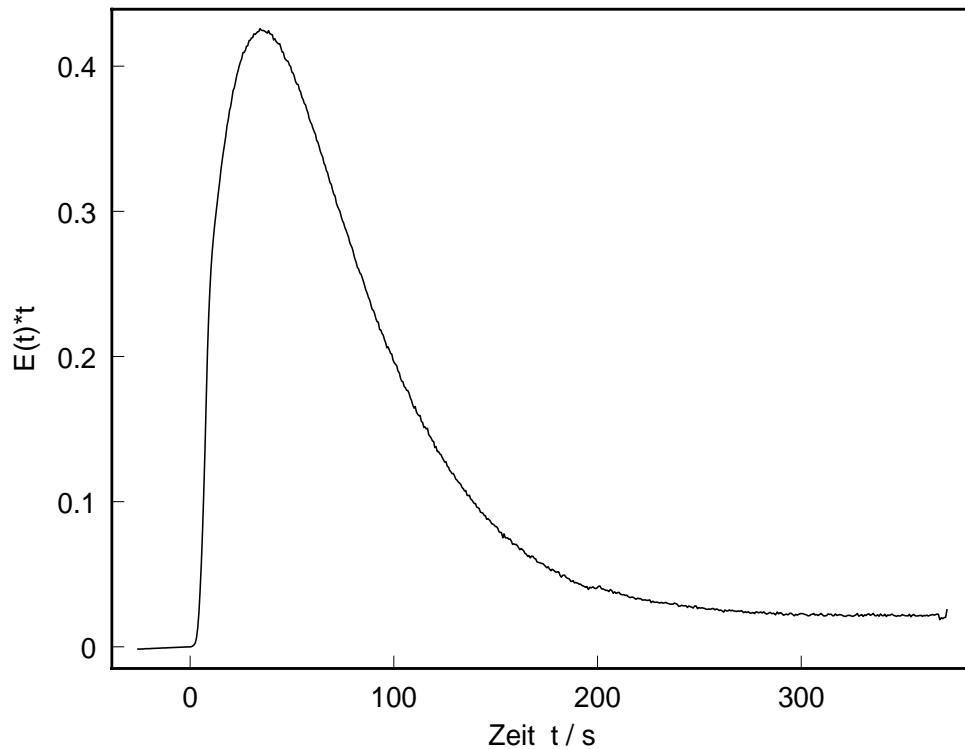
Abbildung 4.2.1.2 b: Verweilzeitverteilung $E(t)$

Die mittlere Verweilzeit wird nach folgender Formel berechnet:

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t) dt$$

Den Verlauf von $t \cdot E(t)$ zeigt Abb. 4.2.1.2 c.

Für einem Fluß von 32 ml/min (ohne O₂-Volumen, entspricht etwa dem Gesamtfluß bei den meisten der in diesem Kapitel beschriebenen Experimenten) wurde eine mittlere Verweilzeit von $t_m = 45$ s ermittelt.

Abbildung 4.2.1.2 c: $t \cdot E(t)$

Nach $t = 100$ s hat 91 % des bei $t = 0$ in den Reaktor gelangten Gasvolumens den Reaktor wieder verlassen. Daraus folgt, daß Oszillationen mit einer Periode von $t > \sim 100$ s nicht mit einer kumulativen Anreicherung einer Gasphasenspezies im Reaktorvolumen (die ab einer bestimmten Konzentration zu einer qualitativen Änderung des Systems führt) erklärt werden können.

Das Verweilzeitverhalten entspricht weitgehend dem Verhalten eines idealen Rührkesselreaktors, da fast vollständige Rückvermischung stattfindet.

Die geringfügige Abweichung vom idealen Charakter eines Rührkessels ergibt sich aus dem relativ kleinen Totvolumen des Reaktors (Teile des Reaktorvolumens - kleine Hohlräume in denen der Gasaustausch verhältnismäßig langsam vonstatten geht) und zeigt sich an der Zeit bis zum Erreichen des Konzentrationsmaximums (9 s) und der Charakteristik des Konzentrationsabfalls. Bei einem idealen Rührkesselreaktor wird die Maximalkonzentration nach der Pulsaufgabe bei $t = 0$ s erreicht. Die Konzentration fällt anschließend logarithmisch ab. Bei diesem Reaktor fällt die Konzentration bis $t = 165$ s logarithmisch ab, danach verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Konzentrationsverminderung.

4.2.2 Gasversorgung

Die Gase Helium (6.0), Sauerstoff (5.0), Wasserstoff (5.0), Kohlenmonoxid (3.7), Kohlendioxid (4.5) und Argon (5.0) wurden mit kalibrierten (Blasenzähler) Massendurchflußreglern dosiert. Methanol (Merck, „Methanol für die Spektroskopie“, 99,9 %) und Wasser wurden mit einem Heliumstrom, der durch einen Sättiger (bei Raumtemperatur, Wasserbad in einem Thermosgefäß) geleitet wurde, zugeführt. Die Leitungen der bei Raumtemperatur kondensierbaren Gase (Methanol und Wasser) wurden geheizt.

4.2.3 Messung der Gaskomponenten-Volumenanteile im Abgasstrom

4.2.3.1 Aufbau des Online-Massenspektrometers

Die Apparatur zur Online-Messung der Volumenanteile im Abgasstrom wurde im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und aufgebaut. Sie ermöglicht die Messung von Massenspektren von Gasen mit einem Druck bis zu etwa 1 bar.

Sie besteht aus einem kalibrierten Quadrupol-Massenspektrometer (BALZERS QMS 200 M1), einem differentiell gepumpten und geheizten Rezipienten (Fa. MKS) und einer Kapillare (Fa. RESTEK, mit SILICOSTEEL® imprägniert, geheizt, 2m lang, Innendurchmesser 0,25 mm) zum Abpumpen der Gase aus dem Abgasstrom. Der Rezipient wurde mit einer Turbomolekulardragpumpe (Fa. EDWARDS EXT 70 H) gepumpt. Die Dragstufe der Turbomolekulardragpumpe gewährleistet auch für sehr leichte Gase (H_2 , He) ein gutes Kompressionsverhältnis, so daß auch diese Gase relativ schnell abgepumpt werden. Das ist für die Genauigkeit der Kalibrierung des MS und der Zeitauflösung der MS-Messung wichtig. Als Vorpumpe für die Turbomolekulardragpumpe und die erste Stufe des differentiellen Pumpsystems wurde eine ölfrei arbeitende Scrollpumpe (Fa. EDWARDS ESDP 12) verwendet. Durch dieses System wird der Druck vom Eingang der Kapillare bis zum Rezipienten im Verhältnis $1 : 5 \cdot 10^{-9}$ reduziert.

Die Ansprechzeit des Massenspektrometers nach Aufgabe eines Impulses am Eingang der Kapillare war ca. 2 s, die Datenverarbeitung (mit Konzentrationsberechnung) dauerte minimal ca. 1,2 s, so daß insgesamt eine Ansprechzeit von ca. 3,2 s erreicht wurde. Zur Datenerfassung und -auswertung wurde das mit dem Massenspektrometer mitgelieferte Softwarepaket BALZERS QUADSTAR 422 verwendet sowie die Software zur Spektrenauswertung SciPlot [59].

4.2.3.2 Kalibrierung des Massenspektrometers

Für die Bestimmung der Volumenanteile der Gaskomponenten im Abgasstrom wurde davon ausgegangen, daß folgende gasförmige Produkte im System vorkommen können: $^{16}\text{O}_2$, CO_2 , CO , H_2O , H_2 , Methanol, Formaldehyd (FA). Für diese Komponenten wurde das Massenspektrometer (Balzers Prisma 200 M1) kalibriert.

Für die Kalibrierung des Massenspektrometers über eine Matrix der Fragmentierungsanteile aller gasförmigen Komponenten im System werden Gasgemische mit bekannten Volumenanteilen der zu kalibrierenden Gasen benötigt. Für die Kalibrierung der Gase $^{16}\text{O}_2$, CO_2 , CO , H_2 wurden mit den Massenflußreglern jeweils Zweikomponentengemische mit Helium oder Argon hergestellt.

Das Formaldehyd wurde kalibriert, indem durch eine kleine, geheizte Edelstahlkammer, in der sich Paraformaldehyd befand, Argon ($m/e = 40$) bei atmosphärischem Druck geleitet wurde. Die Edelstahlkammer wurde auf $\sim 80^\circ\text{C}$ geheizt, um das Paraformaldehyd zu gasförmigem Formaldehyd zu zersetzen. Der Anteil des Formaldehyds im Gasstrom wurde anschließend über die Differenz des Ionenstroms $m/e = 40$ mit und ohne Formaldehydbelastung bestimmt. Zur Bestimmung des Ionenstrom $m/e = 40$ ohne Formaldehydbelastung wurde die Edelstahlkammer durch einen Bypass überbrückt. Die Eignung dieser Methode wurde durch die Zugabe von bekannten Sauerstoffanteilen zu einem Argonstrom überprüft.

Für Methanol und Wasser wurde jeweils die Sättigungskonzentration bei der jeweiligen Temperatur mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen-Gleichung⁵ berechnet (ideales Verhalten angenommen, z. B. 12,9 % Methanol bei 20°C und 16,7 % Methanol bei 25°C in einem Methanol gesättigten He-Strom).

Die Kalibrierung wurde mit Mehrkomponenten-Gemischen überprüft. Der Fehler für eine Komponente wird auf $\pm 10\%$ geschätzt.

⁵ $p = p^* \exp\{(-\Delta H_{\text{verd,m}}/R) (1/T - 1/T^*)\}$;

$p^*(\text{H}_2\text{O}) = 2,3388 \text{ bar}$ bei $T^* = 293 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{verd,m}}(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 43,99 \text{ kJ/mol}$ [78]

$p^*(\text{Methanol}) = 16,9 \text{ kPa}$ bei $T^* = 298 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{verd,m}}(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 37,43 \text{ kJ/mol}$ [78]

4.3 Umsatz- und Selektivitätsmessungen

Der Umsatz von Methanol und die Selektivität der Kohlenstoffprodukte wurde mit Methanol-Sauerstoff-Helium-Gemischen über einer polykristallinen Kupfer-Folien gemessen. Die Fläche der Folie war gleich der der in den anderen (Oszillationsexperimenten) verwendeten Cu-Proben (67 mm^2). Zur Variation des Umsatzes wurde entweder die Temperatur oder das Sauerstoff-Methanol-Verhältnis variiert. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten. Zur Bestimmung des Blindumsatzes wurde statt der Cu-Folie eine Edelstahlplatte auf vier Lagen Aluminium-Folie in den Reaktor eingebaut. Sie war notwendig zur Abdichtung der Oberfläche des Heizelementes zur Gasphase, da das Keramik-Heizelement durch Verkupferung eine relativ hohe Aktivität aufwies. Die Kupferprobe selbst dichtete ihrerseits das Heizelement weitgehend zur Gasphase hin ab, was daran zu erkennen war, daß die nach den Experimenten ausgebauten Proben an der Unterseite kaum oxidiert waren (bei oxidierte Oberseite).

Bei einem Methanol : Sauerstoff-Verhältnis von 2 : 1 wurde bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Methanol-Blindumsatz von 9 % und bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ von 17 % bestimmt. Dabei ist aber anzunehmen, daß auch Edelstahl katalytisch wirkt. Auch spricht die starke Temperaturabhängigkeit dafür, daß der gemessene Umsatz hauptsächlich durch die Edelstahlprobe verursacht wird und der tatsächliche Blindumsatz niedriger ist. Ein Umsatz an den Reaktorwänden kann weitgehend ausgeschlossen werden, da der Reaktormantel auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert wurde.

4.3.1 Variation der Temperatur

Eine frische, polykristalline Cu-Probe wurde mit Methanol und Wasser in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend abwechselnd oxidiert und reduziert (O_2 , $T = 400\text{ °C}$; H_2 , $T = 460\text{ °C}$). Bei einem konstanten Methanol/Sauerstoff-Verhältnis (3,2 : 1) wurde danach schrittweise-zyklisch die Probentemperatur verändert. Eine Temperatur wurde jeweils 5 min gehalten. Die Probe war während des gesamten Versuches oxidiert. Es wurden keine Oszillationen beobachtet.

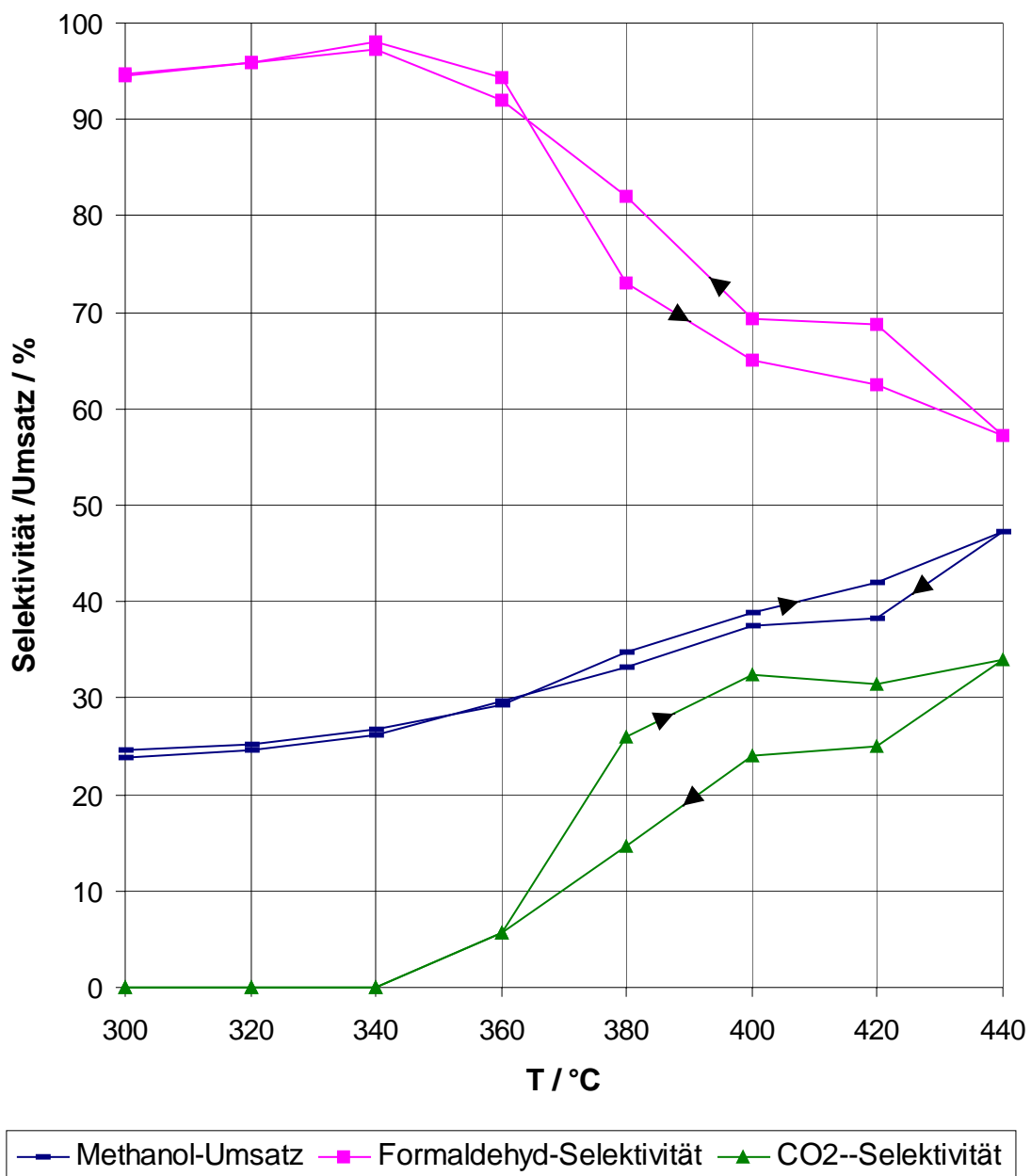


Abbildung 4.3.1 a: Umsatz von Methanol und Selektivität von Formaldehyd und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur (Methanol : $O_2 = 3,2 : 1$)

Der Umsatz und die Selektivität der Kohlenstoffprodukte (Abb. 4.3.1 a, b) wiesen eine Hysterese auf, die besonders oberhalb von 360 °C ausgeprägt war. Ab ca. 350 °C setzte auch die Bildung von CO₂ ein, während Formaldehyd schon bei mindestens 280 °C gebildet wurde. Die Hysterese ist ein Hinweis auf ein Bistabilitätsgebiet des Katalysators, in welchem das System prinzipiell oszillieren kann. So wurden die in diesem Kapitel beschriebenen *Oszillationen* auch etwa in dem *Temperaturbereich* beobachtet in dem die Hysterese auftritt.

Eine Hysterese von Methanolumsatz und Formaldehydselektivität ist auch bei der Variation der Temperatur mit Silberkatalysatoren in Methanol-Sauerstoff-Gemischen beobachtet worden [120]. Das mag als Hinweis für eine ähnliche Funktionsweise des Cu- und des Ag-Katalysators gewertet werden und könnte bedeuten, daß auch mit Silberkatalysatoren katalytische Oszillationen auftreten können.

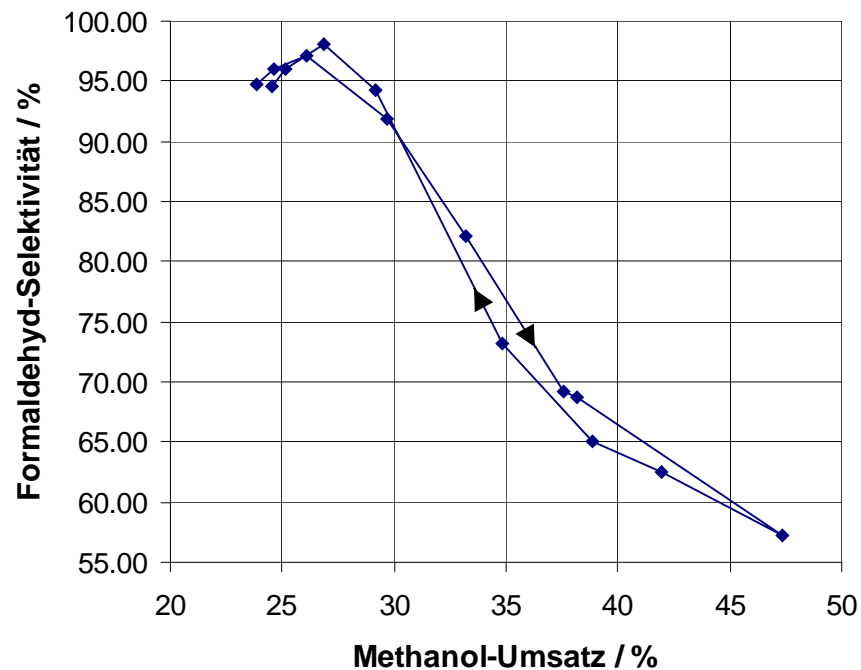


Abbildung 4.3.1 b: Selektivität von Formaldehyd in Abhängigkeit vom Methanolumsatz (Methanol:O₂ = 3,2 :1) (gleiches Experiment wie in Abb. 4.3.1 a)

Die Hysterese kann auch als eine *katalytische Aktivierung* der Probe durch eine Hochtemperaturbehandlung mit Methanol/Sauerstoffgemischen verstanden werden. Durch diese Aktivierung bei hohen Temperaturen erhöht sich die Formaldehydselektivität der Probe. Diese Aktivierung bleibt auch bei niedrigeren Temperaturen erhalten. Hier gibt es eine Parallele zu der für das Auftreten der Oszillationsphänomen notwendigen Hochtemperaturvorbehandlung. Die Oszillationen traten (nach wenigen Minuten Behandlungszeit) nach einer entsprechenden Vorbehandlung (bei etwas höheren Temperaturen ~460°C) auf (Abschnitt 4.4.1).

4.3.2 Variation des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses

Bei konstanter Proben temperatur ($T = 410 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis stufenweise variiert und zyklisch erhöht und gesenkt. Ab dem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis 8,0 traten Oszillationen in der Gasphase auf. Die Probe schien visuell, abgesehen von einem schmalen oxidierten Randstreifen, immer metallisch zu sein.

Die Selektivitäten für die Kohlenstoffprodukte und der Methanolumsatz hängen sehr stark vom Methanol-Sauerstoff-Verhältnis ab (Abb. 4.3.2). Mit zunehmendem Methanolanteil sinkt der Umsatz des Methanols ab, während die Selektivität und auch die absolute Produktion von Formaldehyd steigt. Die absolute CO_2 -Produktion und die CO_2 -Selektivität nehmen mit steigendem Methanolanteil ab. Wie bei der Temperaturvariation tritt eine Hysterese auf. Die beobachteten Oszillationen der Gasphase traten auch gerade in dem Gebiet auf (ab $\text{Methanol}/\text{O}_2 > 8,0$) in welchem die Hysterese besonders ausgeprägt ist.

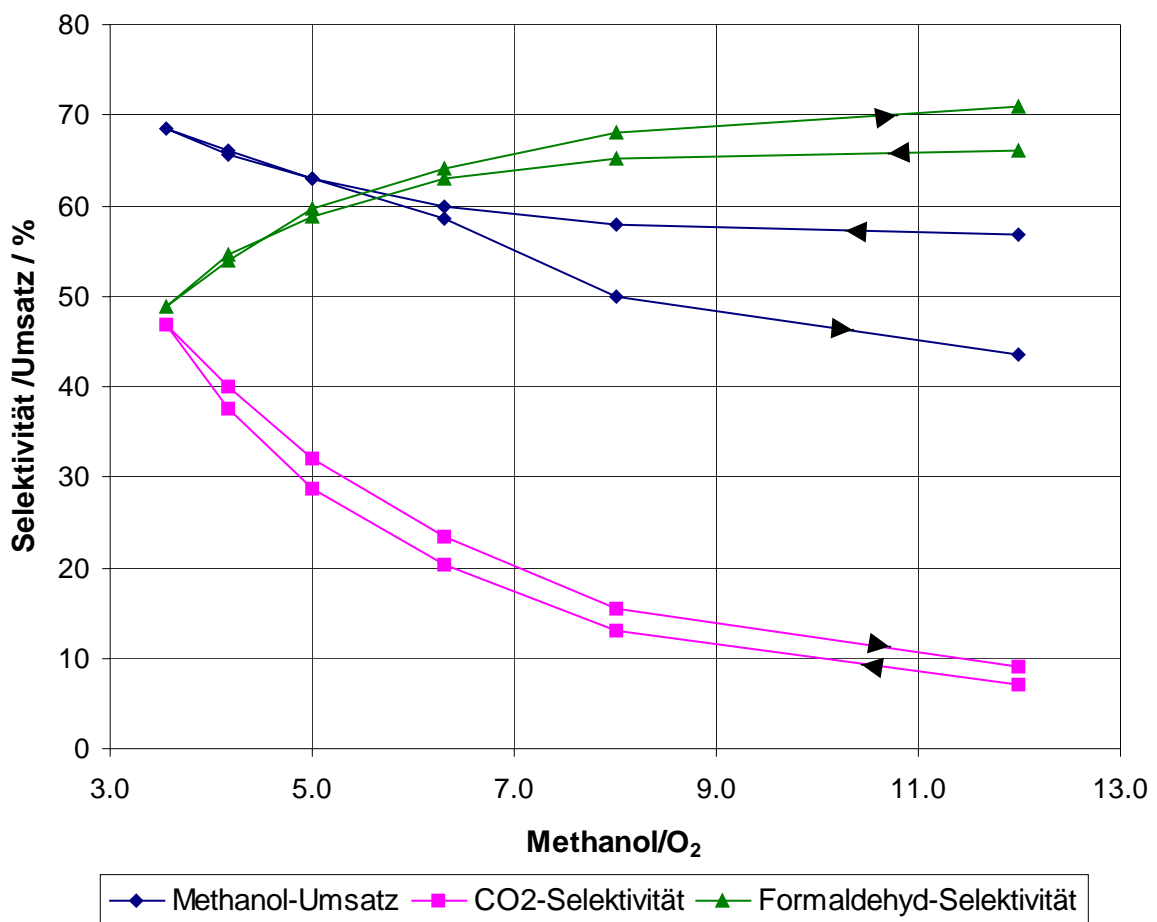


Abbildung 4.3.2: Umsatz von Methanol und Selektivität von Formaldehyd und CO_2 in Abhängigkeit vom Methanol-Sauerstoff-Verhältnis ($T = 410 \text{ }^\circ\text{C}$) über einer polykristallinen Cu-Probe (ab $\text{Methanol}/\text{O}_2 = 3,6$ waren ca. 10 % der Probenoberfläche sichtbar oxidiert)

4.4 Allgemeine Beschreibung der Oszillationsphänomene

Im System Kupfer/Methanol/Sauerstoff, in dem Kupfer als Partialoxidationskatalysator diente, wurden mit planaren polykristallinen Kupferfolien und einem ehemaligen Cu(111)-Einkristall Oszillationen beobachtet. Es wurden immer Partialdruck-Oszillationen beobachtet (mit kalibriertem MS). Visuell und mit Ramanspektrometrie zeigten die Katalysatoren je nach Einstellung der Parameter ein unterschiedliches Verhalten: Gasphasenoszillationen fanden bei permanent reduzierten und permanent oxidierten Proben (s. Abschnitt 4.7) sowie während ausgeprägter, sichtbarer, oszillatorischer Übergänge zwischen einem reduzierten und einem oxidierten Zustand der Kupferproben (in einer Periode) statt. Charakteristisch ist dabei die frontale Reduktion der gesamten Probenoberfläche. Die Dauer des reduzierten Zustandes hängt von der Vorbehandlung der Proben ab (s. Abschnitt 4.4.1).

Die Oszillationen treten in einem Parameterraum auf, der durch die Temperatur ($T = 380\text{ °C} - 500\text{ °C}$), den Sauerstoff- und Methanolanteil im Eduktgasstrom und die Flußgeschwindigkeit der Gase bestimmt wird. In diesem relativ großen Parameterraum treten sie aber nicht spontan bei allen Temperaturen auf. Der Katalysator muß zunächst durch eine Methanol-Sauerstoff-Vorbehandlung aktiviert werden (s. Abschnitt 4.4.1).

Die Charakteristika der Oszillationen (Frequenz, Amplituden, Temperatur und Oxidationsgrad der Probe, zeitliche Entwicklung einzelner Gaskomponenten) hängen von der Temperatur, dem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis, dem Gesamtfluß, dem Anteil und der Art inerte Gase und der Struktur der Probe (Kristallitgrößen, Sauerstoffgehalt und wahrscheinlich Morphologie) ab.

Es wurden Oszillationen mit sehr kurzen Perioden (Periode $< 1\text{ min}$) und mit mehreren Minuten langen Perioden beobachtet. Diese beiden Oszillationstypen traten z. T. gleichzeitig auf. Teilweise wurden die Oszillationen von großen Temperaturschwankungen begleitet.

Die Oszillationen können auf oszillatorische Schwankungen der katalytischen Aktivität der Kupferkatalysatoren zurückgeführt werden, die durch Änderungen der Temperatur oder chemische Veränderungen des Katalysators verursacht werden. Charakteristisch ist der sprunghafte Umsatzanstieg nach der Reduktion der Probe. Nach der anschließenden Reoxidation der Probe sinkt der Umsatz immer kontinuierlich bis zur nächsten Reduktion der Probenoberfläche ab. Die Reduktion der Probe kann nicht auf eine Änderung des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses zurückgeführt werden (vgl. z. B. Abschnitt 4.4.3), zumindest aber z. T. auf eine Erhöhung der Proben temperatur (vgl. Abschnitt 4.6.3/4.6.2).

4.4.1 Vorbehandlung/Aktivierung

Die Oszillationen wurden nur nach einer Aktivierung der Kupferproben beobachtet. Diese bestand darin, daß die Kupferproben abwechselnd mit Sauerstoff und Methanol oder Sauerstoff-Methanol-Gemischen bei hohen Temperaturen vorbehandelt wurden. Die Mindestdauer der Vorbehandlung hing von den Partialdrücken und der Probentemperatur ab. Bei atmosphärischen Drücken ist bei ca. 460 °C eine Behandlung mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen (3,5:1) von ca. 5 min notwendig, während bei 400 °C mehrere Stunden erforderlich sind.

Eine derartig aktivierte Probe oszillierte, bei Einstellung geeigneter Gasflüsse, auch bei Temperaturen unterhalb der Aktivierungstemperatur und auch wenn sie zwischenzeitlich mehrere Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das ist ein Hinweis, daß die Oszillationen durch den Zustand der Probe determiniert sind.

Bei einer Vorbehandlung mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen bei relativ niedrigen Temperaturen (bis ca. 430 °C) wurden mit polykristallinen Proben reduzierte Phasen bis zu 30 s beobachtet. Werden die Probe dagegen bei höheren Temperaturen vorbehandelt, werden die reduzierten Phasen wesentlich kürzer (bei 470 °C ca. 1 s).

Die Aktivierung bleibt auch nach Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur (in Methanol/O₂-Gemischen) über mehrere Tage erhalten. Wenn eine Probe bei höheren Temperaturen aktiviert wurde, sind die reduzierten Phasen auch, bei Einstellung eines für die Oszillationen geeigneten Methanol-Sauerstoff-Gemisches, bei relativ niedrigen Temperaturen (z. B. 410°C) sehr kurz ($t < 3s$).

Lange reduzierte Phasen wurden auch bei Oszillationen mit einer ehemaligen Einkristall-Probe in Methanol-Sauerstoff-Gemischen bei relativ hohen Temperaturen (470°C) beobachtet (Abschnitt 4.9).

4.4.2 Video-MS-Kopplung

Gleichzeitig mit den zeitaufgelösten Messungen der Volumenanteile der Gaskomponenten am Reaktorausgang wurden Video-Aufnahmen von der Probenoberfläche aufgenommen. Mit der normalen Video-Zeitauflösung (25 Bilder/s) können relativ schnelle Vorgänge registriert werden, die mit bloßem Auge nicht sichtbar sind.

Die in den folgenden Abbildungen (4.4.2 a - d) präsentierten Experimente sind mit zwei unterschiedlichen polykristallinen Proben durchgeführt worden. Trotz sehr ähnlicher Parameter sind die Periodenzeiten und das Erscheinungsbild der Proben sehr verschieden. In Experiment 1 (Abb. 4.4.2 a, b) ist die Oxidschicht zeitlich fast monochrom. Scheinbar schimmert metallisches Kupfer durch den Oxidfilm durch. Im Experiment 2 (Abb. 4.4.2 c, d) bildeten sich dagegen mehrfarbige Oxidschichten. Die Farben können durch Interferenzeffekte des sichtbaren Lichtes an unterschiedlich dicken Oxidfilmen entstehen.

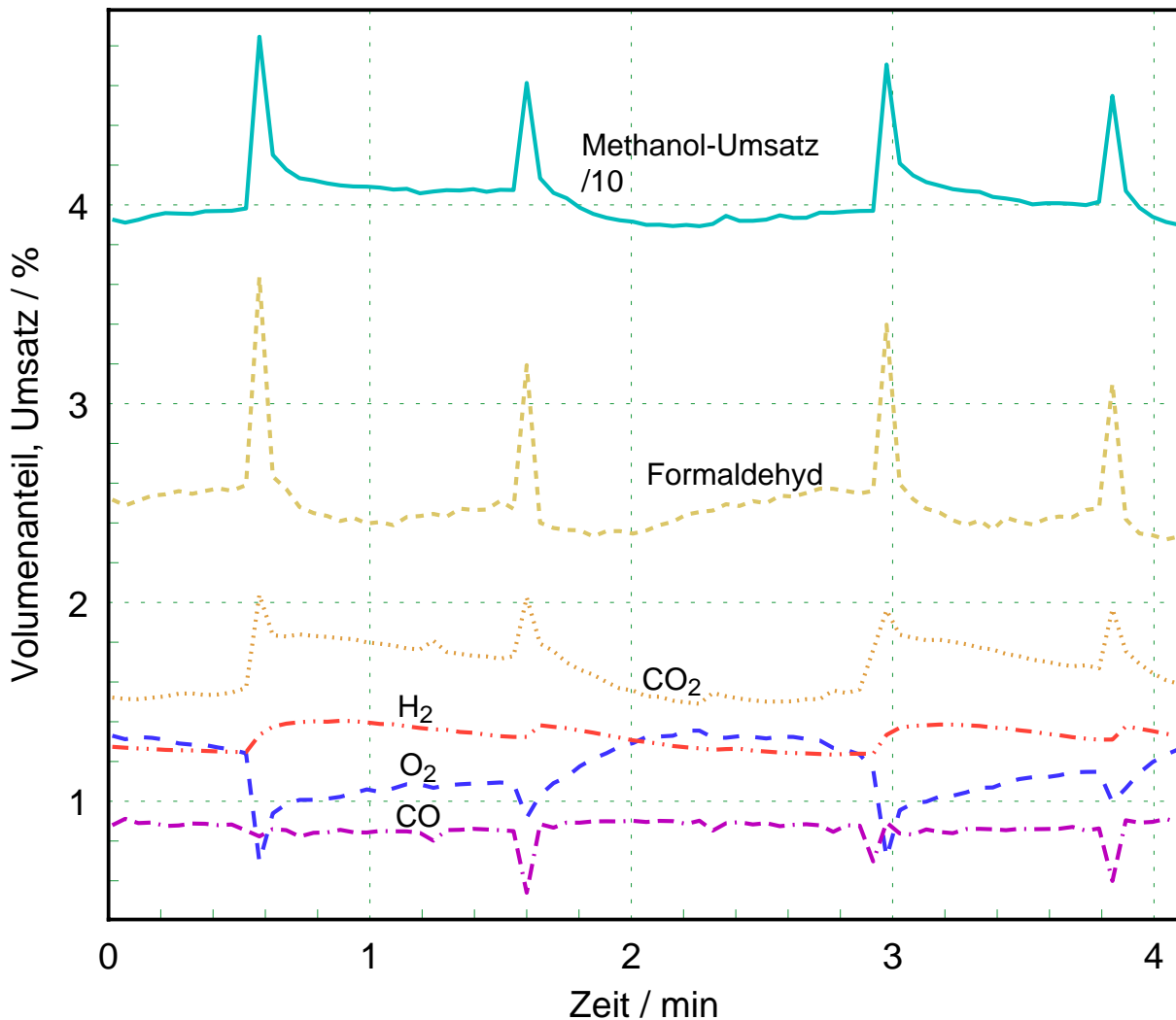


Abbildung 4.4.2 a: (Experiment 1) Gasphasenkonzentrationen (Massenspektren) aufgenommen während der Oszillationen einer polykristallinen Cu-Probe ($T = 420\text{ °C}$, Methanol : $O_2 = 2,3 : 1$; Flüsse: O_2 : 2,0 ml/min, Methanol: 4,5 ml/min, He: 28,6 ml/min), Periodendauer: $\sim 1,1$ min (parallele Videoaufnahmen s. Abb. 4.4.2 b)

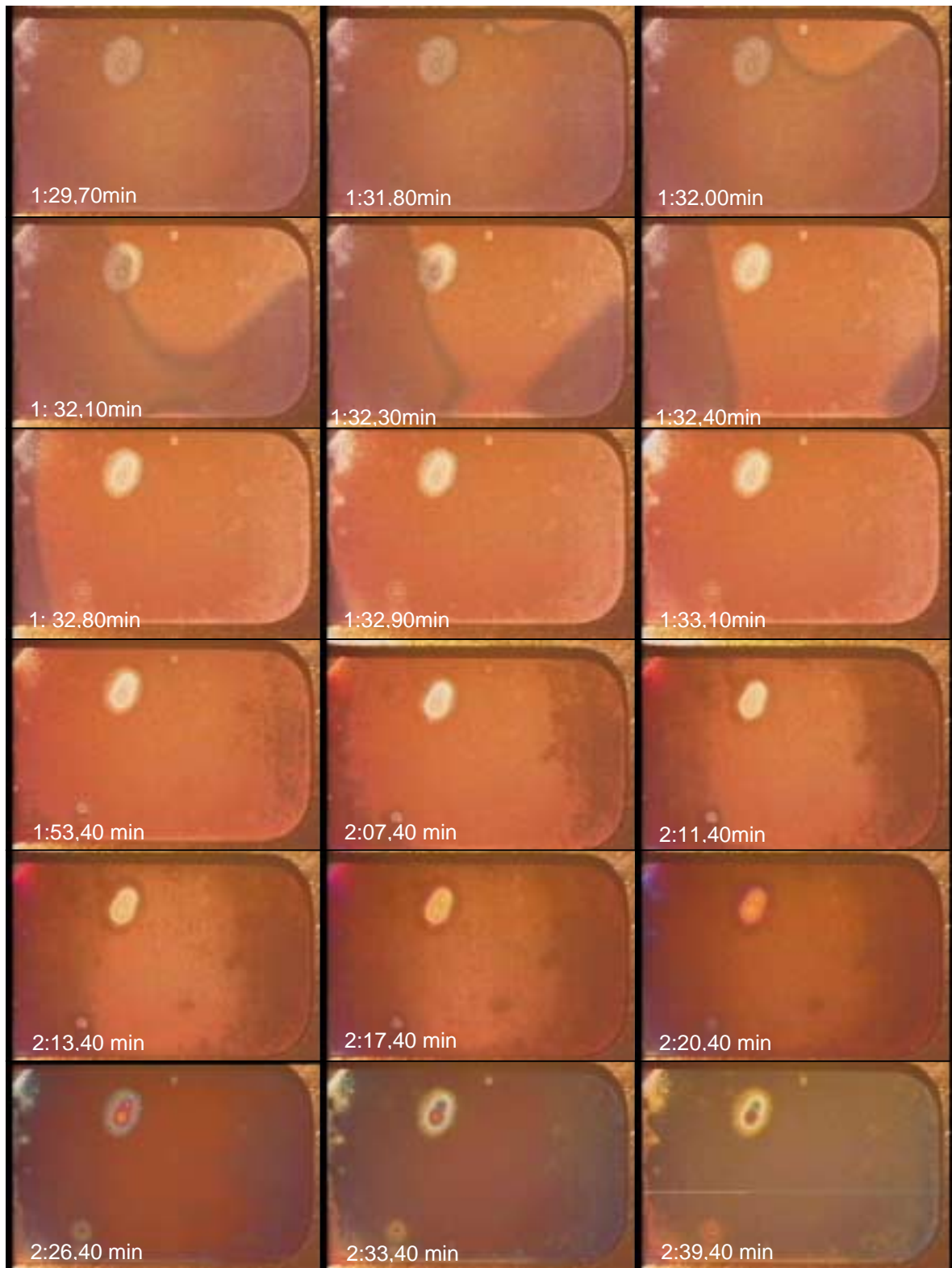


Abbildung 4.4.2 b: Videoaufnahmen von einer oszillierenden polykristallinen Cu-Probe (Experiment 1, angegebene Zeiten entsprechen den Zeiten der Massenspektren in Abb. 4.4.2 a) „kurze Perioden“ (Periodendauer: $\sim 1,1$ min) ($T = 420$ °C, Methanol : $O_2 = 2,3 : 1$; Flüsse: O_2 : 2,0 ml/min, Methanol: 4,5 ml/min, He: 28,6 ml/min)

Bei 1:29,70 min ist die Probe vollständig oxidiert, ab 1:31,80 min bis 1:32,90 min findet die **frontale**, flächige Reduktion statt, ab 1:43,40 min die Reoxidation (helle Bereiche: Metall, dunkle Bereiche: Oxid, Fleck erscheint trotz Oxidation z. T. hell).

(Die Interferenzen ergeben sich aus Phasendifferenzen der Wellen des auf der Probe reflektierten sichtbaren Lichtes. Die Phasendifferenzen entstehen durch Gangunterschiede des an den Grenzflächen Luft-Oxid und Metall-Oxid reflektierten sichtbaren Lichtes. Bei senkrechtem Lichteinfall erfolgt Auslöschung bei $2dn = (m + \frac{1}{2}) \lambda$, $m = 1,2,3\dots$ - und Verstärkung bei $2d = m \lambda$, $m = 1,2,3$, $n =$ Brechzahl Oxid, d -Schichtdicke Oxid. Von den ausgelöschten Anteilen des weißen Lichtes werden die Komplementärfarben sichtbar, die mit den verstärkten Lichtanteilen und mit den Farben des Oxides oder Metalls eine Mischfarbe bilden.)

Nach Untersuchungen von U. R. Evans et. al. [76] und F. H. Constable [77], die mit unterschiedlichen Methoden (coulometrisch, optisch) die Schichtdicken von Cu_2O untersuchten, ergeben sich für die verschiedenen Farben folgende Oxidfilmdicken (in nm):

Farbe	dunkelbraun	rotbraun	purpur	violett	blau	graugrün	gelborange	rot
	37	41	46	48	52	80	94	117 124 (Evans)
	38	42	45	48	50	88	98	120 126 (Constable)

Entsprechend dieser Reihung werden die in Abb. 4.4.2 c gezeigten Oxid-Schichten nach der Reduktion/Reoxidation zunehmend dicker. Nachdem die Probe stellenweise rot ist (Abb. 4.4.2 c, 3:14,02 min) verschwinden die Spektralfarben. Nun ist wahrscheinlich nur noch die reine Oxidfarbe zu sehen, weil durch die großen Oxidschichtdicke die Lichtabsorption so groß geworden ist, so daß das Licht nicht mehr an der Metal-Oxid-Grenzfläche reflektiert werden kann und es so nicht mehr zur Interferenz kommt.

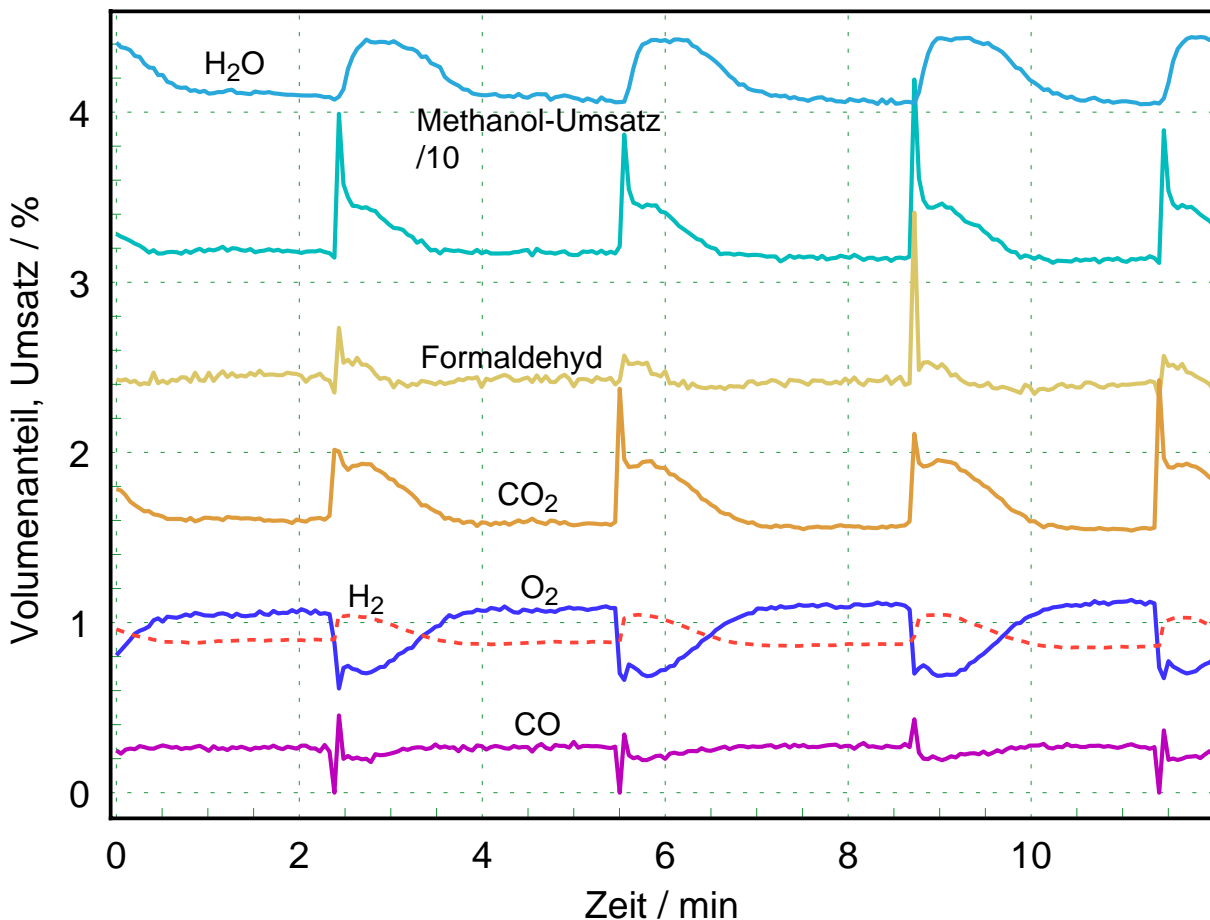


Abbildung 4.4.2 c: Experiment 2: „lange Perioden“, $T = 410 \text{ }^\circ\text{C}$ (O_2 : 1,9 ml/min, Methanol: 4,7 ml/min, He: 28,6 ml/min, Methanol : $\text{O}_2 = 2,5 : 1$) (Video-Aufnahmen der Probe s. Abb. 4.4.2. c)

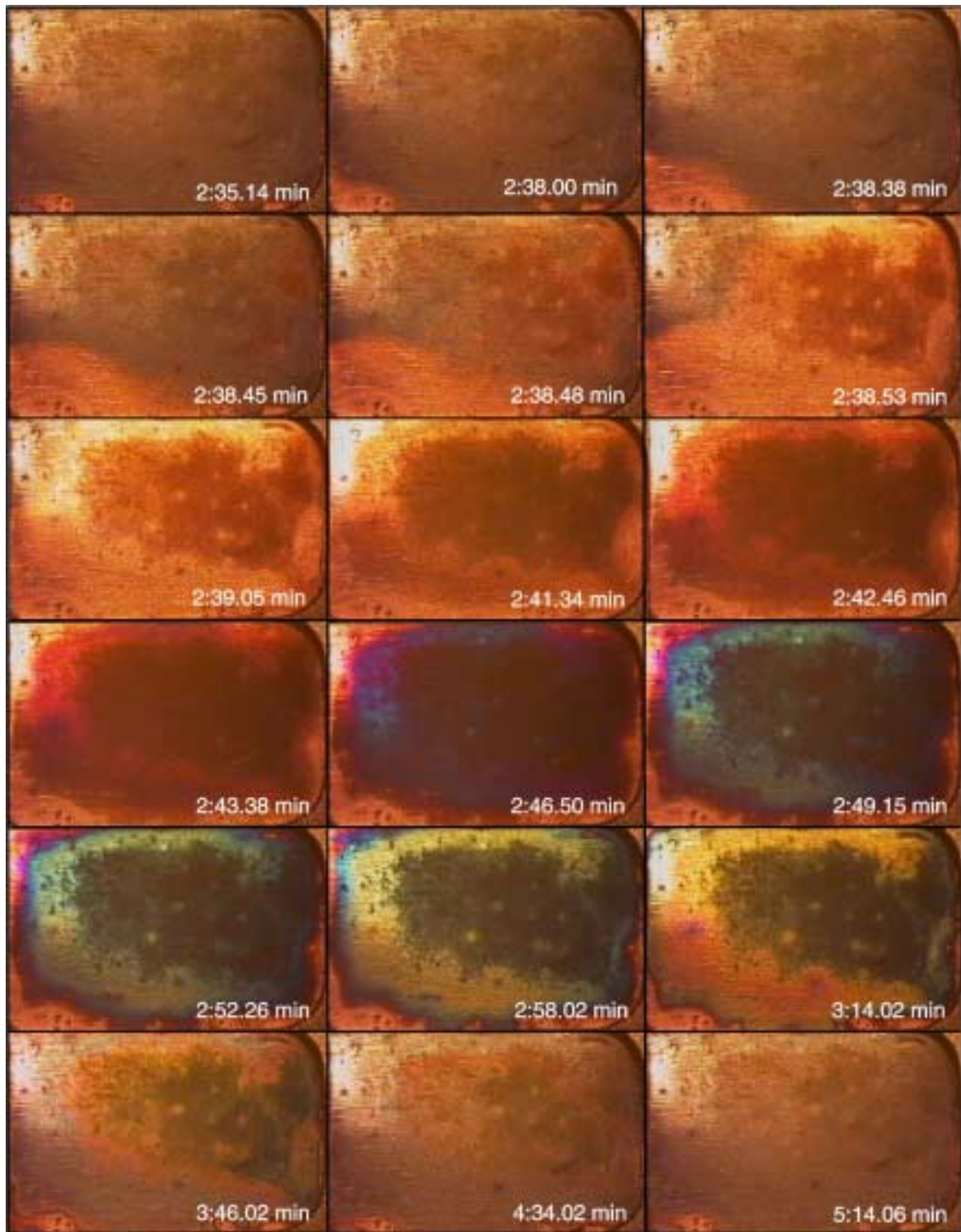


Abbildung 4.4.2 d: (Experiment 2) Videoaufnahmen einer polykristalline Cu-Folie, aufgenommen während der katalytischen Oszillationen (Massenspektren s. Abb. 4.4.2 d) „lange Perioden“ ($T = 410\text{ °C}$, O_2 : 1,9 ml/min, Methanol: 4,7 ml/min, Methanol : $\text{O}_2 = 2,5 : 1$)

Die frontale Reduktion beginnt etwa bei 3:38.00 min (links unten). Von 2:38.53 min bis 2:39.05 min ist die Probenoberfläche weitgehend bis zum Metall reduziert - ab 2:58.02 min nur noch links unten (helle Bereiche), anschließend ist sie nur noch am Rand reduziert. Die ebenfalls hellen Bereiche in der Probenmitte sind Oxid (z. B. bei 2:58.02 min).

Die Farbe rot entspricht etwa 300 Monolagen Cu_2O (Gitterkonstante $a = 0,425 \text{ nm}$ [78]). Der Oxidfilm wird vor der vollständigen Proben-Reduktion offenbar nicht dünner, da vor der Reduktion keine Spektralfarben mehr zu sehen sind. bzw. er wird zumindest nicht so dünn, daß wieder Spektralfarben entstehen können.

Das Auftreten mehrerer Spektralfarben in einer Reihung nach der Reoxidation, die für eine wachsende Schichtdicke spricht, läßt einen Referenzeffekt sehr wahrscheinlich erscheinen. Außerdem wäre dementsprechend an der Stelle, wo zuerst neues Oxid gebildet wird (Mitte-rechts, Abb. 4.4.2 c) die Dicke der Oxidschicht am größten und am Rand am kleinsten, was naheliegend ist. Die Farbänderungen könnten z. T. auch als Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche gedeutet werden. Eine gelbe Schicht kann aus einer Mischung von Cu_2O und CuOH gebildet werden [79]. Mischungen aus Cu_2O und Cu sehen schmutzig-gelb aus [80]. Dicke Cu_2O -Schichten und Pulver sind rot. Abgeschiedenes Kupferhydroxid ist hellblau [110].

4.4.3 Zeitliche Verläufe von Gaskomponenten-Volumenanteilen

Anhand der zeitlichen Verläufe der Volumenanteile der einzelnen Gaskomponenten (Experiment 2, Abschnitt 4.4.2, Abb. 4.4.2 c, d; $T = 410 \text{ }^\circ\text{C}$, O_2 : 1,9 ml/min, Methanol: 4,7 ml/min, He: 28,6 ml/min, Methanol : $\text{O}_2 = 2,5 : 1$) wird analysiert auf welche Produkte hauptsächlich die Änderungen des Methanol- und Sauerstoffumsatzes im Verlauf einer Oszillationsperiode verteilt waren.

Dazu wurden die Umsätze von Methanol und Sauerstoff als Änderung der Methanol- und Sauerstoff-Gasphasenanteile im Reaktor berechnet. Zusammen mit den Volumenanteilen der Produkte wurden sie bei $t = 5,3 \text{ min}$ auf Null gesetzt (Minimum des Umsatzes) und anschließend zusammen mit den Produkten auf eine Prozentskala normiert, in der der maximale Methanolumsatz auf 100 % gesetzt ist (Abb. 4.4.3 a). Der maximale, absolute Methanolumsatz in der untersuchten Oszillationsperiode war etwa 38 % (vgl. Abb. 4.4.2 d).

Die Änderung des Sauerstoffumsatzes in der Periode verläuft zeitlich annähernd gleich mit den Änderungen des Methanolumsatzes und der CO_2 -Produktion. Die Änderung der Formaldehydproduktion ist wesentlich geringer als die Änderung der CO_2 -Produktion und hat damit an der Umsatzänderung des Methanols nur einen geringen Anteil. Die Oszillationen sind damit vor allen Dingen eine Oszillation der *Totaloxidationsaktivität*. Das zeigt auch der Vergleich der absoluten Änderungen der CO_2 - und der Formaldehydproduktion. Während sich die CO_2 -Produktion im Mittel um ca. 25 % ändert, schwankt die Formaldehydproduktion durchschnittlich nur um 5 %. Eine stärkere Schwankung der Totaloxidation würde man auch nach einem experimentellen Befund von Knop-Gericke et al. [16] erwarten, nachdem die Sauerstoffspezies, die die Totaloxidation katalysieren, durch diese Reaktion verbraucht werden

(und für eine konstante Katalysatoraktivität ständig nachgebildet werden müssen) wohingegen eine Cu-Suboxidspezies, die mit der Partialoxidation zu Formaldehyd korreliert ist, relativ stabil ist.

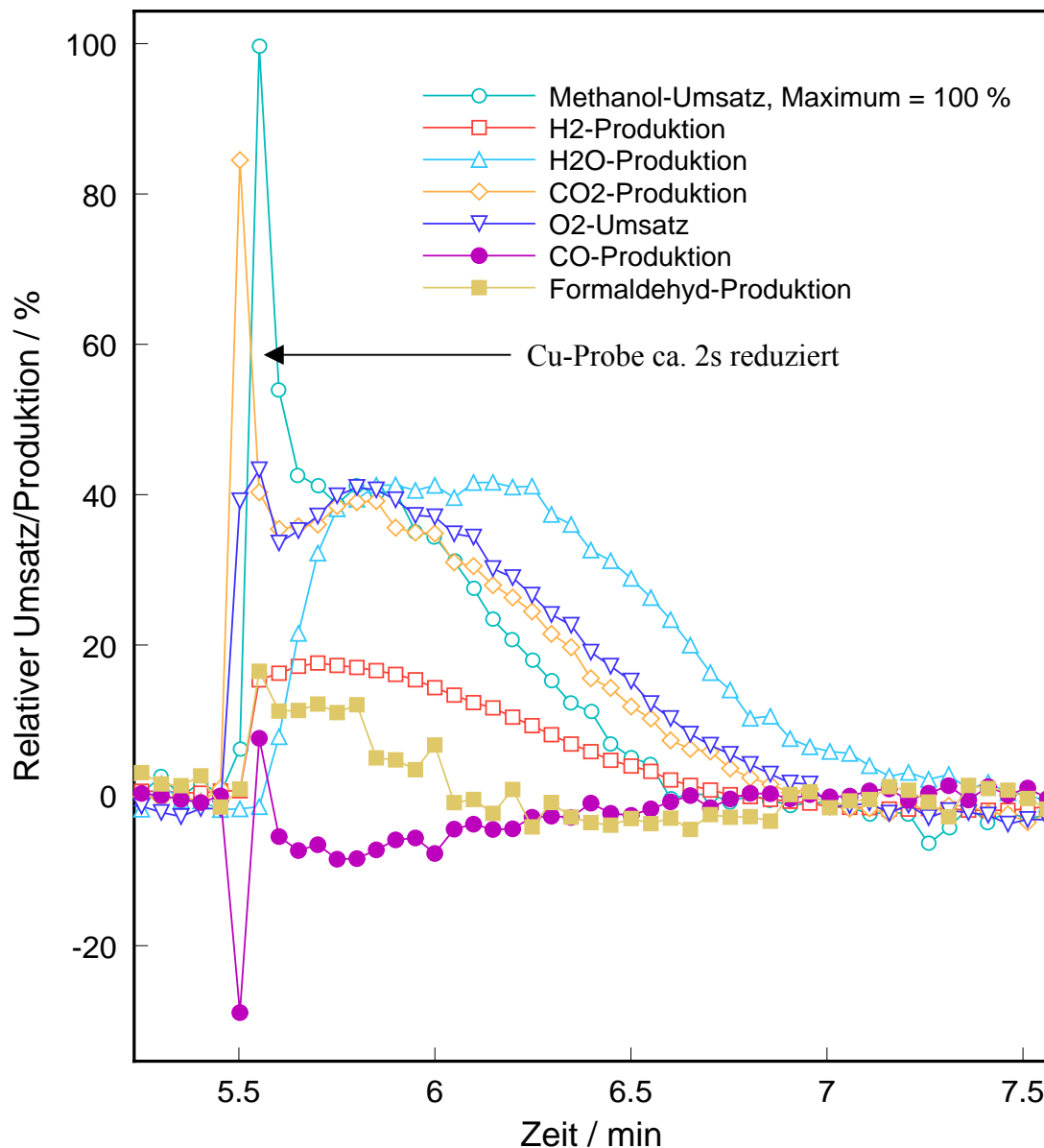


Abbildung 4.4.3 a: (gleiches Experiment wie in Abb. 4.4.2 c/d)

Vergleich der Umsatz- und Produktänderungen in einer Periode. Die maximale Umsatzänderung von Methanol in einer Periode wurde gleich 100 % gesetzt und dazu die Änderungen des Sauerstoff-Umsatzes und der Produkte aufgetragen. Als Nullpunkt wurden die Volumenanteile kurz vor der Probenreduktion bei 5,3 min gewählt.

Da die Änderung der Wasserstoffproduktion in der Größenordnung der Änderung der Formaldehydproduktion liegt, sind die *Oszillationen* der *Formaldehydproduktion* hauptsächlich eine *Oszillation* der *Dehydrogenierung von Methanol*.

Die Formaldehydbildung ist die dominierende Wasserstoffquelle. Es muß aber noch eine

weitere Wasserstoffquelle geben, da die Wasserstoffproduktion nach dem Umsatzmaximum deutlich langsamer abnimmt als die Formaldehydproduktion. Denkbar ist z. B. die Bildung von Formiat oder von CO_2 (ohne gleichzeitige Wasserbildung) oder ein stärkerer Zerfall von Formaldehyd zu CO und Wasserstoff. (Dann müßte aber auch der Verbrauch von CO zunehmen, da der CO -Anteil insgesamt abnimmt.)

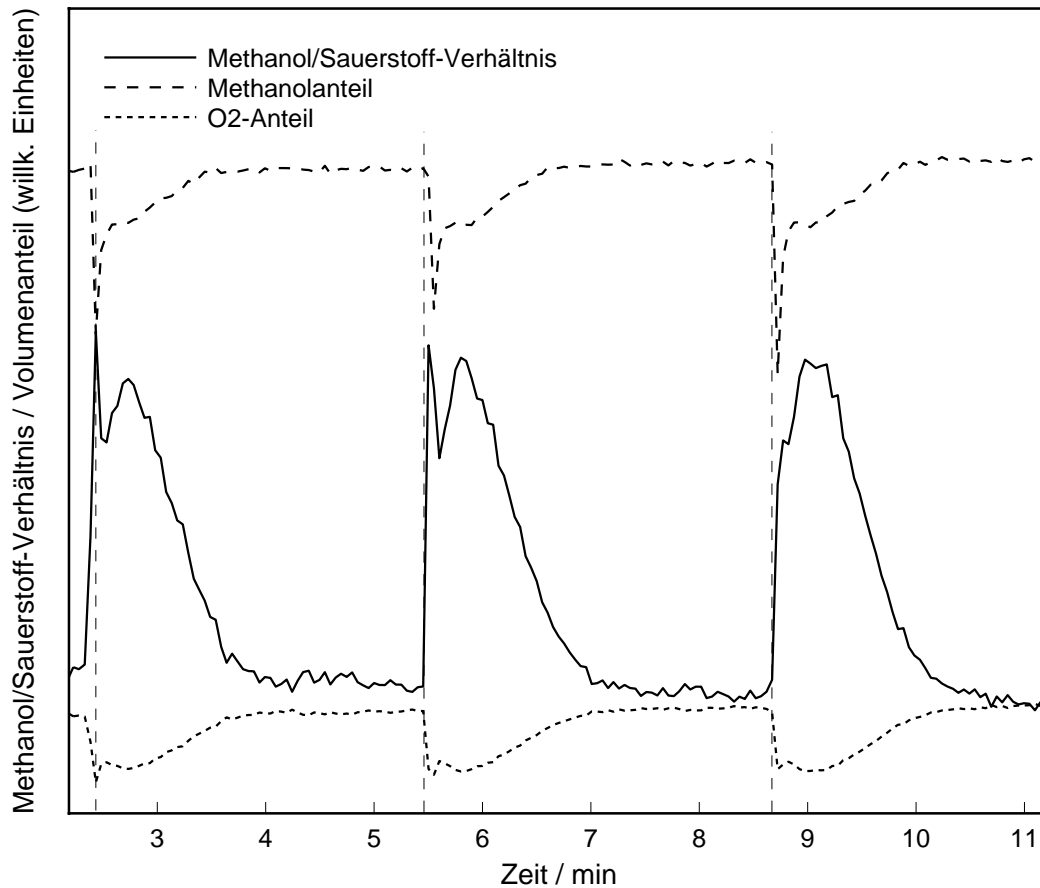


Abbildung 4.4.3 b: (gleiches Experiment wie in Abb. 4.4.2 c/d)

Methanol/Sauerstoff-Verhältnis. Zur Orientierung ist die relative Entwicklung der Gasphasenvolumenanteile von Methanol und Sauerstoff angegeben. Vor bzw. während der drastischen Änderungen des Methanol- und Sauerstoffvolumenanteils wird die Probe vollständig reduziert.

Das Verhalten des Wasserstoffanteils in der Gasphase unterscheidet sich deutlich von alle anderen Komponenten. Der Wasserstoffanteil steigt zwar während der Probenreduktion an, aber nicht so stark wie der CO_2 - und H_2O -Anteil. Nach dem Anstieg und einem Plateau fällt er wieder kontinuierlich ab (bis zur nächsten Probenreduktion). Die Reoxidation der Probe wirkt sich nicht unmittelbar auf den Verlauf des Wasserstoffanteils aus. Die Verläufe der Volumenanteile aller anderen Produktkomponenten zeigen dagegen nach der Reoxidation ein ausgeprägtes lokales Minimum. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten des Wasserstoffes könnte einerseits in der relativ schlechten Pumpleistung für Wasserstoff im Rezipienten des Massenspektrometers zu suchen sein oder darin, daß metallisches Kupfer und Cu_2O keine direkte Auswirkungen auf die Wasserstoffproduktion bzw. die Dehydrogenierung von

Methanol haben, sondern andere Spezies, z. B. Cu-Suboxide [16]. Für ersteres spricht der langsamere Abfall von H₂ im Vergleich zu Formaldehyd, für letzteres, daß auch Formaldehyd (als das Parallelprodukt bei der Dehydrogenierung) meistens bei reduzierter Probe auch keinen so drastischen Anstieg wie CO₂ und H₂O zeigt.

Kurz vor dem Methanolumsatzmaximum steigt der CO₂-Anteil auf Kosten des CO-Anteils auf sein absolutes Maximum (t = 5,5 min). Der Umsatzanstieg von Methanol beginnt gleichfalls zu diesem Zeitpunkt, wohingegen der Beginn des Formaldehyd-Anstieges (gleichzeitig Formaldehyd-Maximum) genau an der Position des Umsatzmaximums von Methanol liegt. Der drastische Umsatzanstieg von Methanol bei ~5,5 min ist auf die Reduktion der Cu-Probe zurückzuführen, da das Kupfer im reduzierten Zustand⁶ katalytisch wesentlich aktiver ist als im oxidierten Zustand (vgl. auch Umsatzmessungen an polykristallinen Kupferfolien in Abschnitt 4.3). Da die Probe sofort nach der Reduktion reoxidiert, fällt der Umsatz sofort nach dem drastischen Anstieg wieder ab, allerdings zunächst auf ein höheres Niveau als vor der visuell sichtbaren Probenreduktion.

Der Cu-Katalysator ist demnach, trotz Reoxidation, noch aktiver als im gleichfalls oxidierten Zustand vor der Reduktion.

Erwartungsgemäß ist die Änderung des Wasseranteils deutlich größer als der CO₂-Anteil. Das ergibt sich aus der Stöchiometrie der Totaloxidation von Methanol:



Danach müßte die Änderung des Wasseranteils sogar mindestens doppelt so groß sein wie die Änderung der CO₂-Produktion. Daß das nicht so ist, hängt evtl. mit der Kalibrierung des Massenspektrometers zusammen, die für Wasser relativ schwierig ist.

In Abb. 4.4.3 b ist die zeitliche Entwicklung des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses dargestellt. Vor der Probenreduktion (vor der drastischen Änderung des O₂- und Methanolanteils) ist kein signifikanter Anstieg der Methanol-Sauerstoff-Verhältnisse festzustellen, durch den evtl. die Reduktion der Probe bewirkt werden könnte. Ein solcher Anstieg findet immer erst während bzw. nach der Probenreduktion statt. Das ist auch für die globale Kopplung der Oszillationen über die Gasphase relevant (s. Abschnitt 4.5), da wahrscheinlich die lokale Zunahme des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses infolge des Umsatzanstieges nach der zunächst lokalen Probenreduktion, zur Reduktion der gesamten Probenoberfläche führt.

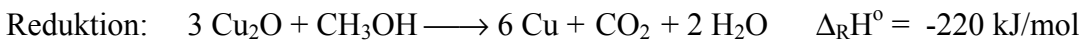
Das relativ breite Sauerstoffmaximum liegt an der Position der maximalen CO₂-Produktion und des maximalen Methanolumsatzes. Das Sauerstoff-Umsatzmaximum erreicht aber nicht den gleichen Wert wie das CO₂-Maximum. Eine zunächst denkbare Ursache für den abweichenden Verlauf an dieser Stelle könnte sein, daß Kupferoxid, welches an dieser Position vollständig reduziert wird, als Sauerstofflieferant für die CO₂-Bildung dient. Dies kann aber

⁶ Inwieweit die Oberfläche der Cu-Folie tatsächlich vollständig reduziert ist, kann durch eine visuell Beobachtung bzw. mit den hier gemessenen Raman-Spektren nicht festgestellt werden.

nach folgender Berechnung praktisch ausgeschlossen werden:

O₂-Verbrauch durch Bildung einer Cu₂O-Schicht

Eine einfache Modellrechnung zeigt, daß der Gas- und Energieumsatz durch Bildung oder Abbau einer Kupferoxidschicht so klein ist, daß er für die *Bilanz* der *Gasvolumenanteile* und der Energiebilanz in Bezug auf die Oszillationen im Reaktor vernachlässigt werden kann. Dies gilt aber nur für einen einmaligen, diskontinuierlichen Auf- oder Abbau der Oxidschicht, z. B. bei der kurzzeitigen, periodischen Reduktion/Reoxidation der Probe. Nach folgenden chemischen Gleichung findet bei der Reduktion und der Oxidation aber ein bedeutender Energieumsatz statt:



Dieser spielt dann eine Rolle, wenn diese Vorgänge während der Methanolumsetzung ständig und gleichzeitig (in Konkurrenz zueinander) an der Kupferoberfläche ablaufen.

Die Rechnung wurde für die Bildung einer Cu₂O-Schicht durchgeführt. Es wurde die bei den Experimenten übliche Probenfläche von 67 mm² (vgl. Abschnitt 4.2.1.1) und eine maximale Schichtdicke von 130 nm zugrunde gelegt. Die Schichtdicke wurde aus den visuellen Beobachtungen der Anlauffarben (vgl. 4.4.2) abgeschätzt.

Aus dem Volumen der Schicht von $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ und der Dichte von Cu₂O $\rho = 6,0 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich eine Masse von $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ g}$. Das entspricht $n = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol Cu}_2\text{O}$.

Für die Umsetzung $2 \text{ Cu} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$, $\Delta_{\text{R}}H^\circ = -169 \text{ kJ/mol}$ werden (bei einem molaren Gasvolumen von 22,4 l/mol) *0,004 ml O₂* benötigt. Bei einem Fluß von 1,9 ml/min und einer Zeit für den Aufbau der Oxidschicht von ca. 1 min (vgl. Abb. 4.4.2 c) würden 0,2 % des Sauerstoffes der Gasphase für die Oxidbildung benötigt.

4.5 Globale Kopplung

4.5.1 Probenteilung

Eine zuvor oszillierende Probe wurde im oxidierten Zustand abgekühlt und halbiert. Anschließend wurden beide Teilproben wieder nebeneinander im Abstand von 1,5 mm in den Reaktor eingebaut und die vorherigen Parameter eingestellt ($T = 440 \text{ °C}$ - geregelte Temperatur, Flüsse: Methanol: 4,5 ml/min, O_2 : 1,3 ml/min, He: 28,6ml/min, Methanol : $O_2 = 3,5 : 1$, Massenspektren Abb. 4.5.1 a).

Nach Erreichen der eingestellten Temperatur ($T = 440 \text{ °C}$) oszillierten beide Probeteile synchron, d.h. beide Teilproben wurden gleichzeitig reduziert und oxidiert. Die Oszillationsfrequenz war gleich der Frequenz der ungeteilten Probe.

Im folgenden Versuch wurde die eine Teilprobe gegen eine frische Cu-Folie (gleiche Größe, mit Ethanol/Wasser im Ultraschallbad gespült) ausgetauscht (Abstand der beiden Proben ca. 1 mm).

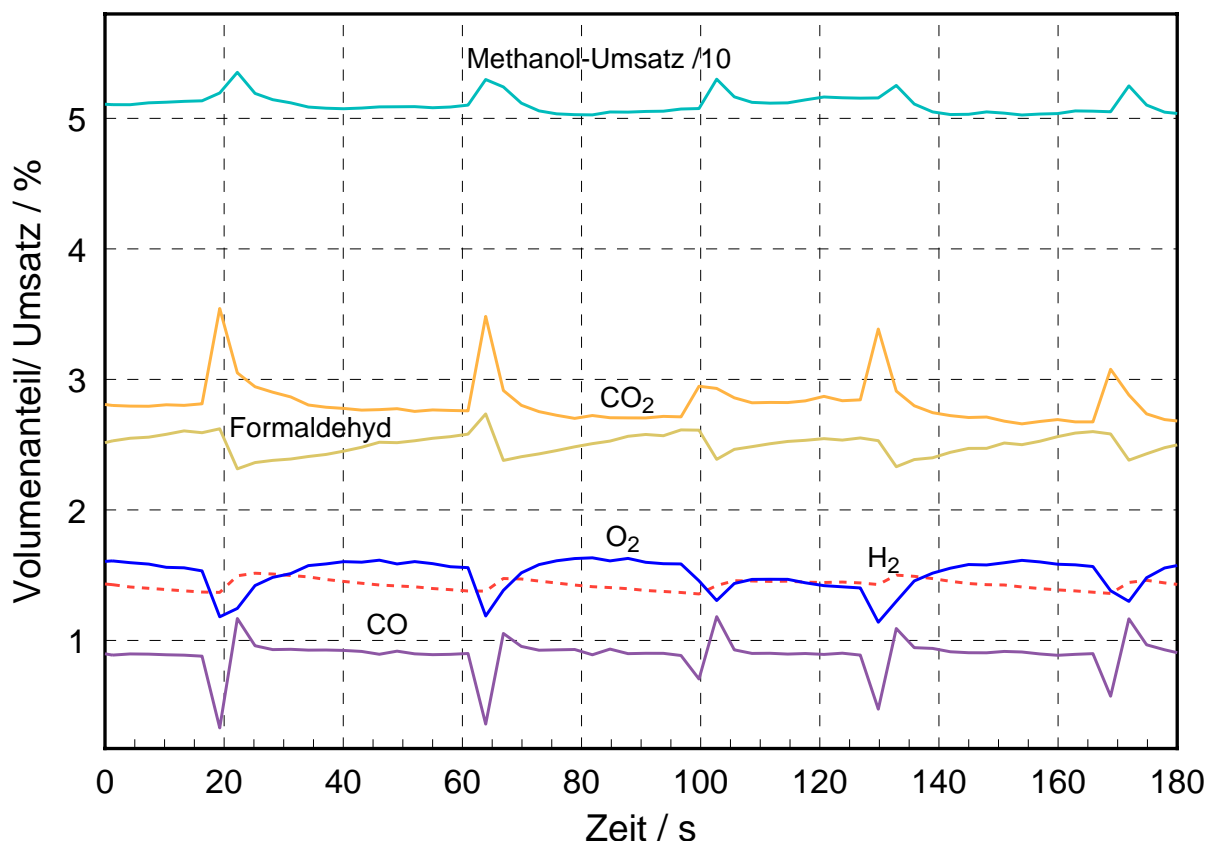


Abbildung 4.5.1 a: Volumenanteile und Methanolumsatz über der geteilten Cu(poly)-Probe (synchron zu Videoaufnahmen in Abb. 4.5.1 a)

($T = 460 \text{ °C}$, Flüsse: Methanol: 4,2 ml/min, O_2 : 1,5 ml/min, He: 28,6ml/min, Methanol : $O_2 = 2,8 : 1$)

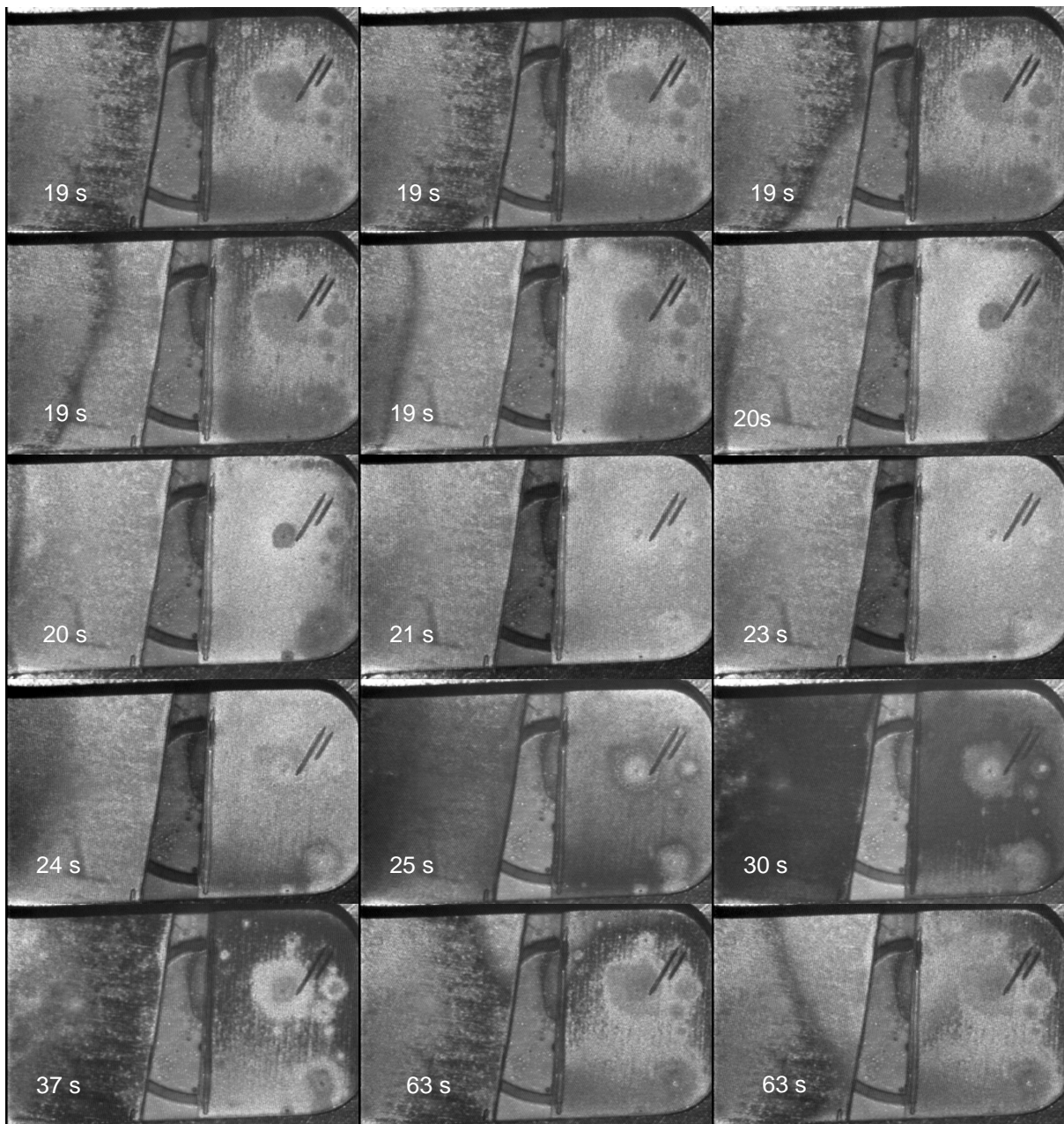


Abbildung 4.5.1 b: Videoaufnahmen (sichtbarer Spektralbereich) der Kopplung von zwei Proben (Cu-Folie) über die Gasphase ($T = 460^{\circ}\text{C}$, Methanol: 4,2 ml/min, O_2 : 1,5 ml/min, He: 28,6ml/min, Methanol : $\text{O}_2 = 2,8 : 1$), (Massenspektren s. Abb. 4.5.1 a).

Die Reduktion wird wahrscheinlich durch die linke Probe initiiert. Beginn der Reduktion: Bild 2 und 3 (von li. oben nach re. unten), zu diesem Zeitpunkt ist die rechte Probe noch vollständig oxidiert (oxidierte Probe: dunkle Flächen, reduzierte Probe: helle Flächen, zwischen den beiden Proben: Heizelement; die Flecken bei $t = 37$ s und 63 s sind auch Oxid).

Die beiden Einritzungen (rechte Probe, rechts oben) haben keinen merklichen Einfluß auf die Reduktion oder Oxidation der Probe.

Nach Erreichen der eingestellten Temperatur ($T = 460^{\circ}\text{C}$; Flüsse: Methanol: 4,2 ml/min, O_2 : 1,5 ml/min, He: 28,6ml/min, Methanol : $\text{O}_2 = 2,8 : 1$) oszillierte die alte Teilprobe sofort, während die neue Teilprobe zunächst langsam oxidiert wurde. Nach ca. 5 min oszillierten die beiden Teilproben synchron. Die Reduktion der alte Teilprobe begann immer vor der neuen Teilprobe, deren Reduktion mit einer geringen Zeitverzögerung (ca. 200 ms) dem Reduktionsstart der alten Teilprobe folgte (s. Videoaufnahmen der beiden Proben in Abb. 4.5.1 b). Die Oxidation der beiden Teilproben war dagegen deutlich schlechter synchronisiert (Zeitdifferenz 0,5 bis 2 s).

Nach einer Abstandserweiterung auf ca. 2 mm oszillierten die beiden Teilproben weiterhin synchron, mit der gleichen Musterbildung wie im vorangegangenen Versuch.

Diskussion

Dieser Versuch zeigt, daß eine Kopplung der Oszillationen über die *Gasphase* erfolgt. Die Kopplung der visuell sichtbaren, vollständigen Reduktion der Probenoberfläche ist eindeutiger als die Oxidation. Das Kopplungselement ist sehr wahrscheinlich der *Sauerstoffanteil* (bzw. das O_2 /Methanol-Verhältnis) unmittelbar über der Probe, da die im nachfolgenden Abschnitt dargestellten Versuche demonstrieren, daß schon geringfügige Verkleinerungen des Sauerstoffanteils im Eduktgasstrom fast immer zu einer sofortigen Reduktion der Probe führen.

Der Sauerstoffanteil bzw. das Sauerstoff/Methanol-Verhältnis werden durch den starken Umsatzanstieg nach der Probenreduktion kleiner. Daraus ergibt sich die Frage, ob auch bei einer nicht sichtbar reduzierten Probe, während der Oszillationen, eine Kopplung über die Gasphase oder über eine Oberflächendiffusion der Probe erfolgt.

Beim Reduktionsvorgang muß es noch eine weitere Kopplung über die Probenoberfläche geben, da die Reduktion ausschließlich frontal über die Oberfläche läuft. Diese Art der Kopplung ist aber wahrscheinlich nicht dominierend. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Front einen Reduktions- bzw. Kupfermetallkeim darstellt, an dem die nachfolgende Reduktion des Oxidfilms bevorzugt abläuft.

4.5.2 Kurzzeitige Veränderungen des Edukt-Sauerstoff-Methanol-Verhältnisses

Um die Reaktionen des oszillierenden Systems auf geringe Veränderungen des Sauerstoffanteils in der Gasphase bzw. des Sauerstoffpartialdruckes zu untersuchen, wurde der Sauerstoffgehalt im Eduktgasstrom mit dem Sauerstoff-Massenflußregler mehrfach kurzzeitig verändert.

Das System oszillierte bei folgenden Parametern (Oszillationen der Gasphase und des Oxidationszustandes der Probenoberfläche): $T = 470^{\circ}\text{C}$ (geregelter Temperatur), Flüsse: Methanol: 5,2 ml/min, O_2 : 2,9 ml/min, O_2 : Methanol = 0,56 (Grundwert), He: 28,6 ml/min. Die mit dem Massenflußregler eingestellten nominellen Flußänderungen sind in Abb. 4.5.2 a angegeben. Gegenüber dem Sauerstoff-Grundwert von 2,9 ml/min wurde der Sauerstoffgehalt im Eduktgasstrom um -7 % (auf einen Fluß von 2,7 ml/min) und -15 % (auf 2,5 ml/min O_2) kurzzeitig (1-2 s) gesenkt.

Die Änderungen auf einen O_2 -Fluß von 2,7 ml/min waren so klein, daß sie mit dem Massenspektrometer kaum registriert werden konnten. Durch die Rückvermischung im Reaktor

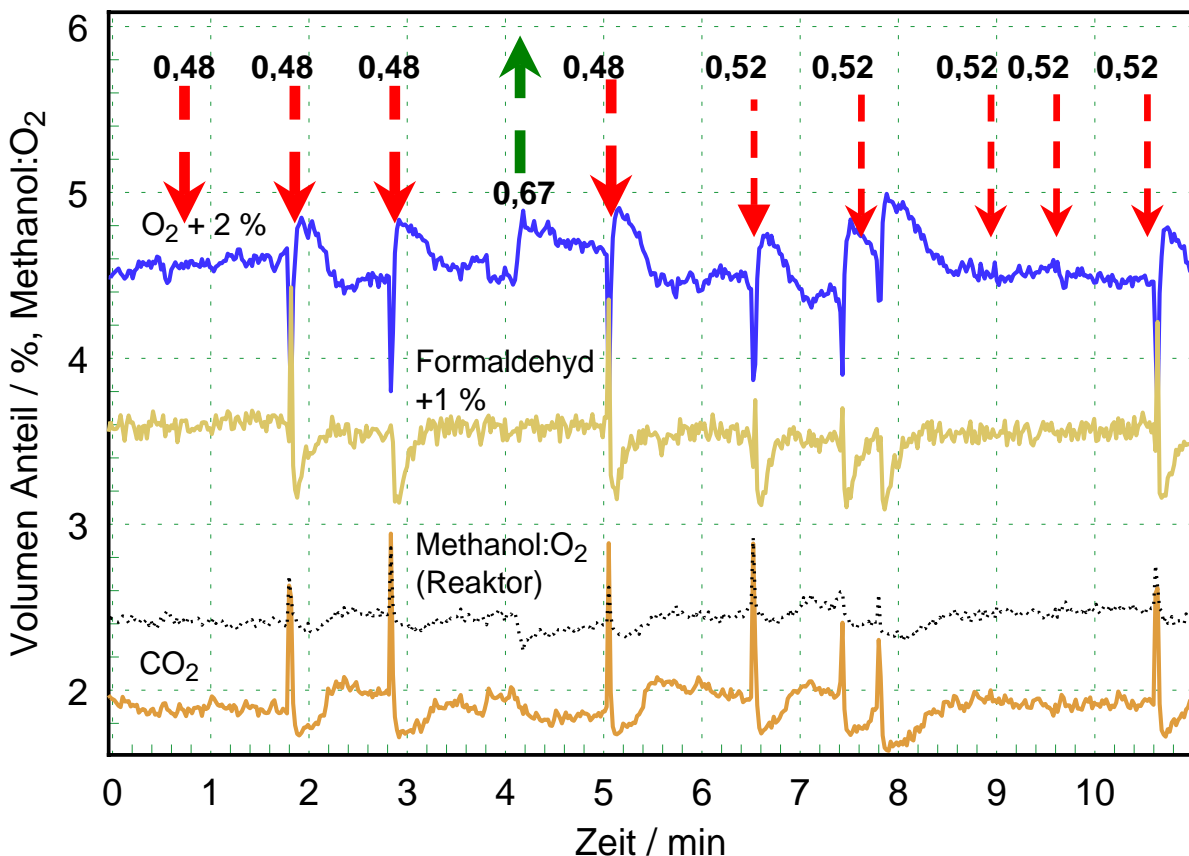


Abbildung 4.5.2 a: Massenspektren: Im Eduktgasstrom eingestellte kurzzeitige Veränderungen (1-2 s) des Sauerstoff-Methanol-Verhältnisses (jeweils an den mit Pfeilen markierten Positionen, fett gedruckte Zahlen an den Pfeilen: Sauerstoff-Methanol-Verhältnis),

Sauerstoff-Methanol-Verhältnis/Grundwert: 0,56 : 1, $T = 470^{\circ}\text{C}$

stellte sich wenige Sekunden nach Einstellung des Ausgangsflusses wieder das alte Sauerstoffniveau ein.

Eine Senkung des Sauerstoffgehaltes hatte in den meisten Fällen fast immer eine sofortige Reduktion der gesamten Probenoberfläche zur Folge. Bei sehr geringen zeitlichen Abständen zwischen den Absenkungen des Sauerstoffflusses erfolgte dagegen *keine* sichtbare Reduktion der Probe.

Kurzzeitigen Erhöhungen des Sauerstoffgehaltes führten in keinem Fall zu einer qualitativen Änderungen des oszillatorischen Verhaltens des Systems.

Diskussion

Die effektiven Veränderungen des Sauerstoffgehaltes unmittelbar an der Probe sind wegen der Rückvermischung im Reaktor wahrscheinlich geringer als die eingestellten, nominellen Veränderungen des Sauerstoffflusses. Sie hängen außer vom am Massenflußregler eingestellten Wert auch von der Zeit der eingestellten Abweichung ab. Sie werden auf der Probe aber größer ausfallen, als die Konzentrationsänderungen, die im Abgasstrom des Reaktors gemessen werden. Durch die Rückvermischung stellt sich zwar ein Konzentrationsgefälle zwischen dem Gaseinlaß und -auslaß ein. Die Probe liegt aber unmittelbar neben dem Gaseinlaß.

Des Systems reagierte sehr empfindliche auf relativ kleine Veränderungen des Sauerstoffgehaltes in der Gasphase. Daraus folgt zum einen, daß dadurch der Reduktionsschritt im Oszillationsverlauf ausgelöst werden kann, zum anderen, daß die globale Kopplung wahrscheinlich durch eine Veränderung der Sauerstoffkonzentration über dem Katalysator erfolgt (s. Abschnitt 4.5.1).

Dieses Ergebnis bietet einen Erklärungsansatz für die Probenreduktion. Es sagt aber noch nichts über Ursache und Wirkung der Veränderungen des Sauerstoffvolumenanteils aus. Da nicht bekannt ist, ob während der Oszillationen kurz vor der Reduktion zuerst der Sauerstoffgehalt in der Gasphase sinkt (1) (durch Übergang zu einem anderen Reaktionsweg des Methanols: Totaloxidation oder Oxidehydrogenierung) oder zuerst die Probe reduziert wird und anschließend die erhöhte Katalysatoraktivität der metallischen Probe zu einer Sauerstoffverminderung (durch den Umsatzanstieg von Methanol und Sauerstoff) führt (2).

Es könnten auch beide Schritte stattfinden. Schritt 2 findet immer dann statt, wenn die Probe reduziert wird. Die Wahrscheinlichkeit der globalen Kopplung über den Sauerstoffvolumenanteil ist sehr hoch, da die Verringerung des Sauerstoffgehaltes infolge der Probenreduktion immer viel größer ist als die in diesem Versuch erzwungenen Senkungen der Sauerstoffkonzentration.

Bei konstanter Probentemperatur erscheint folgendes Modell für die globale Kopplung zutreffend:

1. lokale, spontane Reduktion des Oxides

-
2. Umsatzanstieg von Methanol und Sauerstoff
 3. lokale Verringerung des Sauerstoffgehaltes über der Probe
 4. Reduktion der Oberfläche in der Umgebung und letztlich der gesamten Probe.

Bemerkenswert ist, daß eine kurzzeitige Senkung des Sauerstoffflusses auf 2,5 ml/min zwar in fast jedem Fall zur Reduktion führte (gleiches Experiment) bei einem konstanten Strom von 2,5 ml/min O₂ das System aber keineswegs dauerhaft reduziert blieb, sondern oszillierte. Das ist ein Hinweis darauf, daß Veränderungen der *katalytischen Aktivität der Probe* Teil des Oszillationsmechanismus sein müssen. So war bei allen Experimenten zu beobachten, daß nach der Reduktion die Probenoberfläche sehr schnell reoxidierte (meistens etwa innerhalb einer Sekunde).

Diese schnelle Reoxidation ist wahrscheinlich durch die hohe Reaktivität der Probe bedingt und läßt sich folgendermaßen erklären: Reste von Oxid sind auch nach dem Reduktionsschritt noch vorhanden, diese dienen als Oxidationskeime für die Reoxidation, es gibt viele Fehlstellen, neue Oxidationskeime werden sehr schnell aus Volumensauerstoff gebildet bzw. die Oberfläche wird durch Volumensauerstoff (zu Cu₂O) oxidiert. Letzteres zeigten Versuche mit polykristallinen Cu-Folien in denen Cu₂O mit Wasserstoff bis zum metallischen Zustand der Oberfläche reduziert wurde. Beim darauffolgenden Überleiten von reinem Helium (T~450° C) wurde die Oberfläche zu Cu₂O reoxidiert.

Ähnliches wurde auch in UHV-Experimenten beobachtet (s. Abschnitt 2.2). Ebenfalls wurde die kurzzeitige Reoxidation einer Cu-Folie während der Reduktion mit reinem Wasserstoff beobachtet.

4.5.3 Temperaturänderung des Katalysators

Denkbar ist auch eine Kopplung über die Proben temperatur (vgl. auch Abschnitt 4.6): Nach dem Beginn der lokalen Probenreduktion steigt an der zuerst reduzierten Stelle durch die starke Zunahme der (exothermen) Totaloxidation die Proben temperatur an. Dadurch kommt es zur Reduktion des Oxides in deren unmittelbarer Nachbarschaft, wodurch sich letztlich eine Reduktionsfront ausbildet.

4.6 Einfluß der Proben­temperatur auf die Oszillationen und thermisches Verhalten der Probe

Die Proben­temperatur wurde mit einem sehr schnell ansprechenden Thermoelement (Durchmesser 0,2 mm) zwischen Heizelement und Probe gemessen und bei späteren Versuchen parallel zu den Massenspektren mit der Elektronik des Massenspektrometers ausgelesen. Außerdem wurden die relativen, orts aufgelösten Änderungen der Oberflächentemperatur mit einer Infrarotkamera gemessen.

Zu beachten ist, daß die Temperaturmessung unter der Probe die eigentlich wichtige Temperatur der Oberfläche nur indirekt wiedergibt. Andererseits ist die Temperaturmessung wahrscheinlich schneller als die Messung der Massenspektren, für die eine Ansprechzeit von ca. 3 s gilt. Wenn die Zeitverzögerung der Temperaturmessung ca. 1 s beträgt folgen die Massenspektren der Temperatur mit 2 s Verzögerung. Daraus folgt, daß die globalen Temperaturmaxima immer nach der Reduktion auftreten.

Bei den Experimenten wurde entweder die Temperatur der Probe konstant gehalten oder die Heizleistung.

Der Einfluß der von außen herbeigeführten Temperaturänderungen wurde auf verschiedenartige Weise untersucht: stufenweise oder kurzzeitige Senkung bzw. Erhöhung der Proben­temperatur. Dazu wurde entweder die Heizleistung oder die Temperatureinstellung des Reglers geändert oder die Probe (kurzzeitig) mit einer Halogenlampe bestrahlt.

4.6.1 Abhängigkeit der Periodenzeiten von den Proben­temperatur

Die Periodenzeiten wurden im Temperaturbereich 663 K – 688 K bei konstanten Flüssen (Methanol: 5,9 ml/min, O₂: 1,1 ml/min, He: 35 ml/min) gemessen (zeitlicher Abstand zwischen den reduzierten Zuständen der Probe, s. Tab. 5.4.2 a).

T/ °C	T / K	1/T / 1/K	Periode / s	ln Periode
390	663	0.001508	510	6.23
400	673	0.001486	205	5.32
410	683	0.001464	85	4.44
415	688	0.001453	60	4.09

Tabelle: 4.6.1 a: Abhängigkeit der Periodenzeiten von der Proben­temperatur

Der natürliche Logarithmus der Periodenzeiten wurde gegen die reziproke Temperatur aufgetragen (s. Abb. 4.6.1). Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

Folglich zeigen die Periodenzeiten der Oszillationen ein Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur, das auch typisch ist für die Geschwindigkeitskonstanten der meisten chemischen

Reaktionen. Für dieses Verhalten gilt die Arrheniussche Gleichung⁷. Ebenfalls hängt auch die Diffusionsgeschwindigkeit (Diffusionskoeffizient) nach einer der Arrheniusgleichung analogen Beziehung von der Temperatur ab.

Geht man davon aus, daß der Prozess, der die Oszillationen steuert, umgekehrt proportional zur Periodenzeit ist, muß dessen Geschwindigkeitskonstante oder Diffusionskoeffizient entsprechend der Arrheniusschen Gleichung von der Temperatur abhängen.

Der Oszillationsmechanismus wird deshalb entweder durch eine einfache chemische Reaktionen oder einen Diffusionsprozeß bestimmt bzw. eine diffusionskontrollierte Reaktion. Im dargestellten Temperaturbereich hat keine Mechanismus-Änderung stattgefunden.

Außerdem beweist das Experiment, daß die Oszillationen nicht durch eine Änderung der äußerer Parameter des Experimentes hervorgerufen worden sein können.

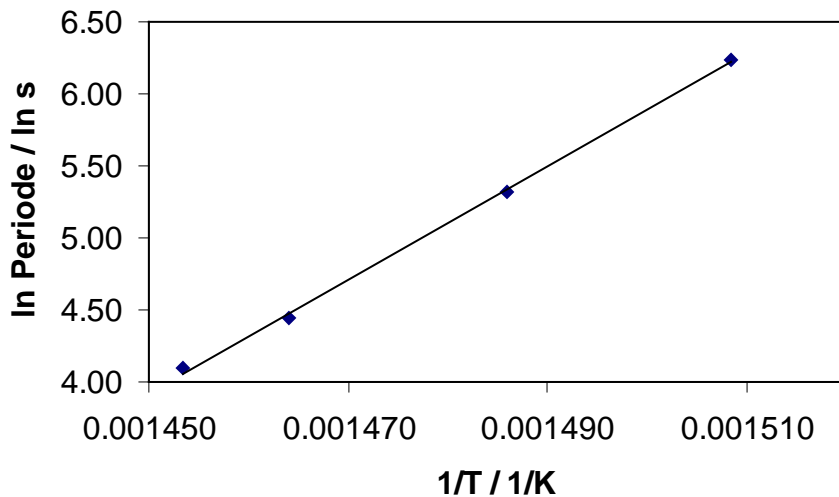


Abbildung 4.6.1: Auftragung des natürlichen Logarithmus der Periodenzeiten gegen 1/T

⁷ Arrheniussche-Gleichung: $\ln k = \ln A - E_A/RT$ (k – Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, A - präexponentieller Faktor, E_A – Aktivierungsenergie).

4.6.2 Kurzzeitige Bestrahlung der Probe

In unterschiedlichen Oszillationsphasen wurde die Proben kurzzeitig (2-5 s) mit einer Halogenlampe (100 W, Gold bedampfter Reflektor) bestrahlt. Die Bestrahlung führte unmittelbar zu einer Erwärmung der Oberfläche, wohingegen der Probenträger nur wenig mit aufgeheizt wurde. Dadurch kühlte die Probe nach dem Abschalten der Lampe sehr schnell wieder ab (ca. 8 s bis zum Erreichen der Temperatur vor der Bestrahlung).

Mit diesen Experimenten sollte untersucht werden, ob die vollständige Reduktion der Cu-Probe durch ein Temperaturmaximum der Probenoberfläche ausgelöst werden kann.

Es wurden Versuche mit zwei Proben (Cu-Folie) bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen der Probe, sowohl mit geregelter Proben temperatur als auch mit konstanter Heizleistung, durchgeführt. Bei konstanter Heizleistung erfolgt eine signifikante Temperaturerhöhung (~5 K) der gesamten Probe (Messung mit dem Thermoelement unter der Probe), während bei geregelter Temperatur die gemessene Proben temperatur höchstens kurzzeitig um 1 K anstieg. Bei fast allen Versuchen ist es gelungen, die Reduktion durch die Bestrahlung auszulösen. Es

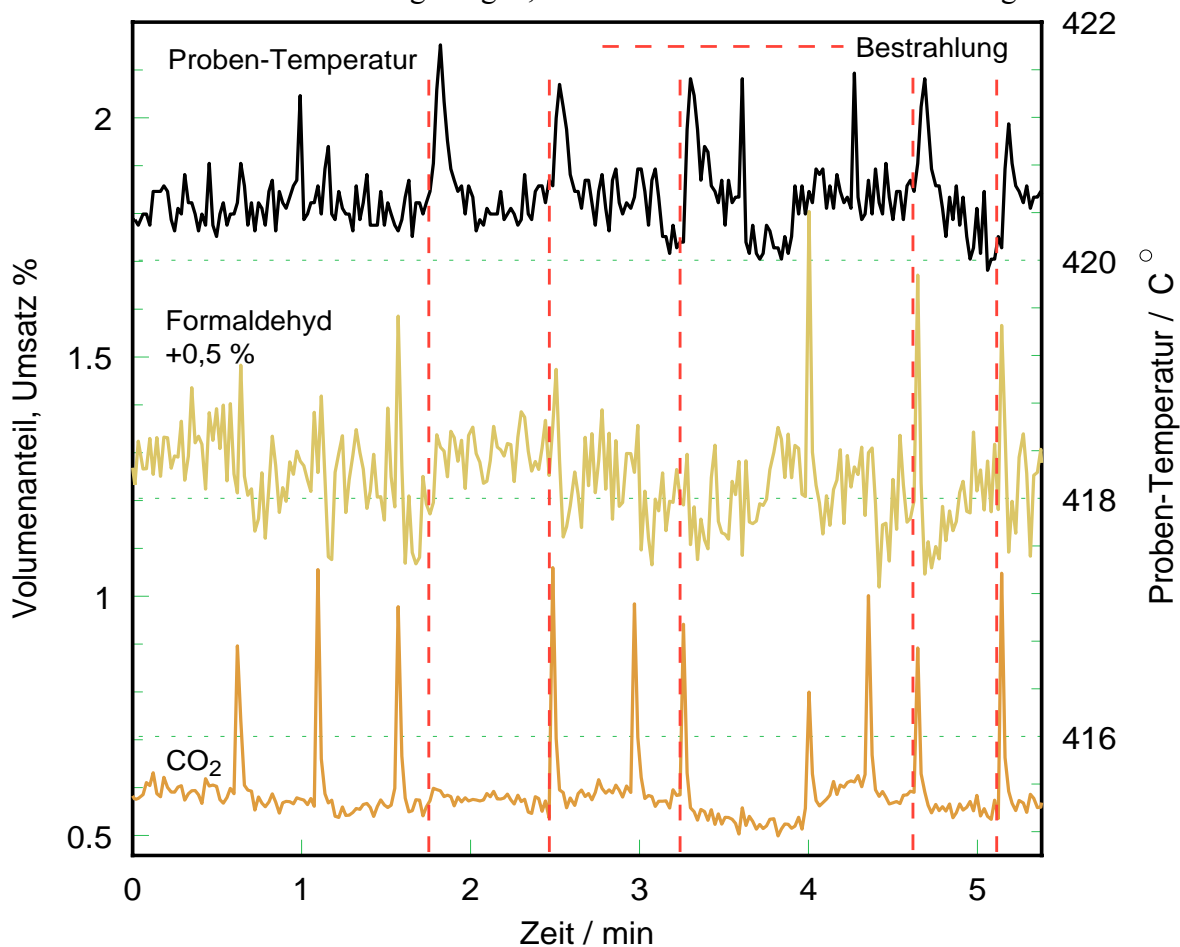


Abbildung 4.6.2: kurzzeitige Bestrahlung (2-3 s) der Probe (geregelter Proben temperatur: 420°C, O₂: 1,25 ml/min, Methanol: 5,2 ml/min und He: 28,6 ml/min), kurzzeitige Probenreduktion jeweils beim Maximum des CO₂-Anteils

ist davon auszugehen, daß die Oberfläche während der Bestrahlung eine deutlich höhere Temperatur als das Probenvolumen bzw. das Thermoelement unter der Probe hat.

Bei dem hier gezeigten Experiment (Abb. 4.6.2) wurde die Probentemperatur auf $T = 420\text{ °C}$ (geregelt) eingestellt. Die Eduktgasflüsse waren: O_2 : 1,25 ml/min, Methanol: 5,2 ml/min und He: 28,6 ml/min (Methanol : $\text{O}_2 = 4,2 : 1$). Das System oszillierte selbständig (Oszillationen der Gaskomponenten und des Oxidzustandes der Probe). Die Probe wurde zwischen den selbstinduzierten Probenreduktionen jeweils ca. 2-3 s bestrahlt.

Die Bestrahlung führte immer zu einer meßbaren Temperaturerhöhung der Probe und löste, außer bei einem Versuch, sofort die Reduktion der Probe aus.

Die Umsätze bzw. die Produktverteilungen nach den selbstinduzierten und den durch Bestrahlung ausgelösten Reduktionen der Probe unterscheiden sich qualitativ nicht voneinander. Diese beträchtlichen Umsatzänderungen sind somit eine *Folge* und nicht die Ursache der Oberflächenreduktion. Die selbstinduzierten Reduktionsschritte wurden aber nicht von eindeutigen Änderungen der Probentemperatur begleitet. Allerdings läßt sich von der unter der Probe gemessenen Temperatur nicht eindeutig die Temperatur der Oberfläche ableiten. Der höhere exotherme Energieumsatz, der durch die höhere katalytische Aktivität der Probe nach Oberflächenreduktion entsteht, muß aber geringer sein als die Energie die durch die Bestrahlung zugeführt wird, da im Zusammenhang mit den selbstinduzierten Reduktionen keine so großen Temperaturmaxima auftreten wie ohne Bestrahlung. Trotzdem zeigen diese Versuche, daß die Auslösung der Reduktion durch eine Temperaturerhöhung der Probenoberfläche möglich ist. Solche Temperaturspitzen wurden auch mit IR-Kamera-Aufnahmen der Probe bei einigen Experimenten beobachtet (s. Abschnitt 4.6.3).

Das Ausbleiben der Probenreduktion nach der Bestrahlung bei $t \sim 1,8$ min ist insofern bemerkenswert, als gerade bei diesem Versuch die Temperaturerhöhung der Probe am größten war. Im Unterschied zu den anderen Bestrahlungen ist die Zeit nach einem (vom System selbstinduzierten) Reduktionsschritt kürzer. Es wurde bei den anderen Bestrahlungsversuchen beobachtet, daß die Auslösung der Reduktion nicht beliebig oft hintereinander in kurzen Abständen (wesentlich kürzer als Periodendauer) möglich ist. Da keine wesentlichen Unterschiede zu den Gaskonzentrationen der anderen Versuchen erkennbar sind, muß die Ursache im Zustand der Probe gesucht werden.

4.6.3 Infrarotkameraaufnahmen von der Probenoberfläche

Mit einer Infrarotkamera vom Typ Amber Radiance 1 (Detektor: Indium-Antimon, Objektiv: Silizium-Germanium, Spektrale Bandbreite: $\lambda = 3 \dots 5 \mu\text{m}$) wurden Videoaufnahmen während der katalytischen Oszillationen polykristalliner Kupfer-Proben gemacht. Gleichzeitig wurden Massenspektren aufgenommen. Die Beobachtung der Probe wurde zunächst durch den großen IR-Strahlungsuntergrund, der von der heißen Quarzglasfrontscheibe des Reaktors stammt, erschwert. Das Problem konnte durch ein Filter (Glas-Petrischale) behoben werden.

Da sich die Emissivitäten des metallischen und des oxidischen Zustandes stark unterscheiden, ist es kaum möglich mit der Infrarotkamera Temperaturunterschiede zwischen dem reduzierten und dem oxidierten Zustand der Probe zu erfassen. Beim Wechsel zum metallischen Zustand wird deshalb prinzipiell eine starke Abkühlung angezeigt, die aber im wesentlichen durch die geringere Emissivität des Kupfermetalls verursacht wird. Da der visuell beobachtete reduzierte, metallische Zustand wahrscheinlich auch noch Oxidreste enthielt, beschränkt sich die Auswertung der IR-Aufnahmen auf die Phasen, in denen die Probenoberfläche eindeutig oxidiert war. Es wurden zwei Experimente mit der gleichen Probe, aber unterschiedlichen Parametern durchgeführt:

Experiment 1: T = 435 °C, Flüsse: Methanol: 5,3 ml/min, O₂: 1,5 ml/min, He: 28,6 ml/min, Methanol : O₂ = 3,5 : 1

Experiment 2: T = 460°C, Flüsse: Methanol: 5,3 ml/min, O₂ = 1,9 ml/min, He: 28,6 ml/min, Methanol : O₂ = 2,8 : 1

Diskussion

In beiden Experimenten oszillierte das System ausschließlich mit hohen Frequenzen und kleinen Amplituden in den Massenspektren (Abb. 4.6.3 a/c). Es waren jeweils deutliche Temperaturänderungen der Probe (Abb. 4.6.3 b/d) zu beobachten. Die Korrelation dieser Änderungen mit den Massenspektren und die Charakteristik der Massenspektren sind in beiden Experimenten unterschiedlich. Die oxidische Oberfläche der untersuchten Proben hat örtlich keine einheitliche Temperatur. Die Ursache könnte eine ungleichmäßige Auflage der Probe auf dem Heizelement sein. Nach den visuellen Beobachtungen wurden in beiden Experimenten die Proben periodisch kurzzeitig vollständig reduziert (im den MS jeweils am drastischen Umsatzanstieg zu erkennen).

Diskussion/Experiment 1:

Kurz nach der Reoxidation hat die Probe die scheinbar höchste Oberflächentemperatur (Abb. 4.6.3 b, $t = 26,05$ s). Dies ist aber wahrscheinlich nicht das Temperaturmaximum, da dieses bei der größten Totaloxidationsaktivität zu erwarten ist (s. CO_2 -Anteil in den Massenspektren Abb. 4.6.3 a). (Die Totaloxidation von Methanol ist die Reaktion mit der größten Exothermie im Reaktionssystem und hat auch einen großen Anteil an der Umsetzung von Methanol, vgl. Abschnitt 1.4). Die größte Totaloxidationsaktivität wird erreicht, wenn die Probe reduziert ist (z. B. 22,49 s, 22,53 s und 43,97 s, Abb. 4.6.3 b) (CO_2 -Maximum, Abb. 4.6.3 a). Da die Emissivität der metallischen Cu-Phase relativ gering ist, scheint die Probe nach der Reduktion (z. B. 22,49 s, Abb. 4.6.3 b) relativ kalt zu sein, obwohl sie gerade zu diesem Zeitpunkt wahrscheinlich die höchste Oberflächentemperatur hat.

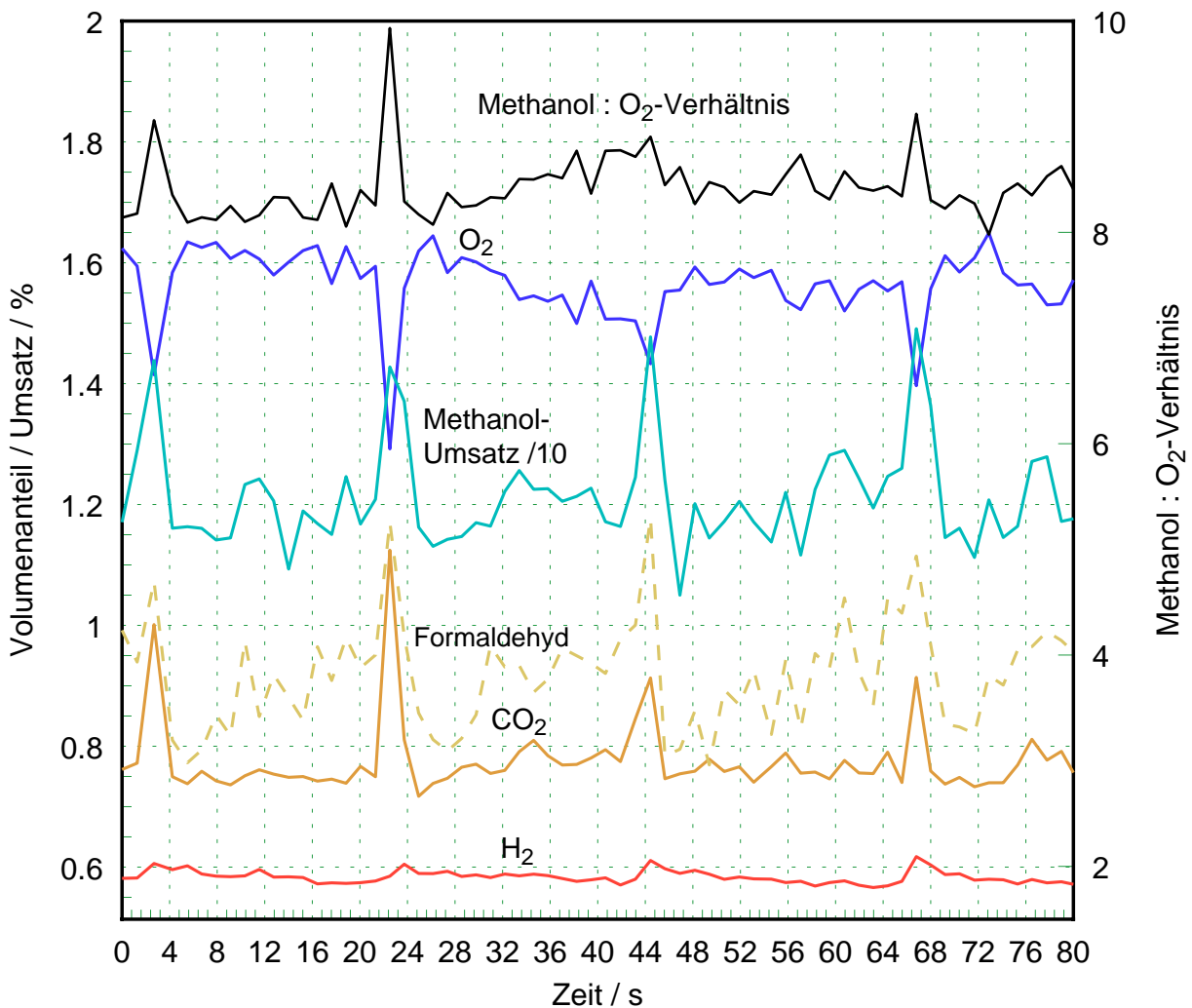


Abbildung 4.6.3 a: Gaskomponentenvolumenanteile über einer oszillierenden, polykristallinen Cu-Probe (parallele Infrarotvideoaufnahmen s. Abb. 4.6.3 b) (Experiment 1)

($T = 435$ °C, Methanol : $\text{O}_2 = 3,5 : 1$; Methanol: 5,3 ml/min, O_2 : 1,5 ml/min, He: 28,6 ml/min)

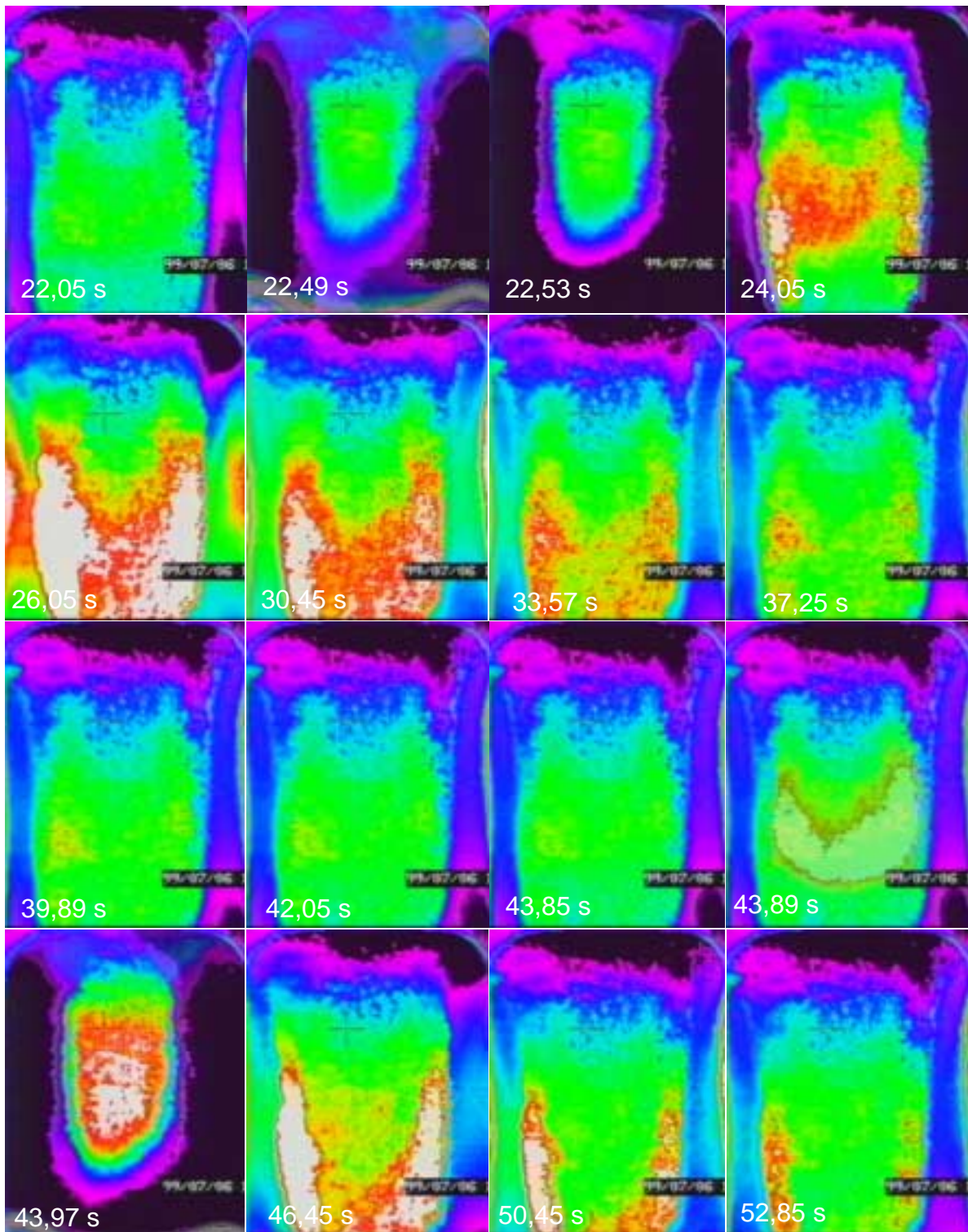


Abbildung 4.6.3 b: Infrarotvideoaufnahmen (Volumenanteile der Gaskomponenten am Reaktorausgang s. Abb. 4.6.3 a) von einer oszillierenden polykristallinen Cu-Probe, (Experiment 1) ($T = 435$ °C, Methanol : $O_2 = 3,5 : 1$; Methanol: 5,3 ml/min, O_2 : 1,5 ml/min, He: 28,6 ml/min), die Farben zeigen die relativen Temperaturunterschiede auf der Probenoberfläche (von niedriger zu hoher Temperatur: schwarz, violett, blau, grün, gelb, rot, weiß), schwarze Flächen: reduzierte Teile der Probenoberfläche. Das Bild 43,97 s ist genau ein Video-Frame (1/25 s) nach dem Bild 43,89 s aufgenommen worden. Der reduzierte Zustand in den Bildern 24,49 s/22,53 s und 43,97 s besteht etwa 1 s.

Daß sie tatsächlich im reduzierte Zustand heißer als im oxidierten Zustand ist, zeigt sich daran, daß teilweise Stellen, die im oxidierten Zustand am kältesten waren (z. B. bei $t = 22,05$ s /oben, Abb. 4.6.3 b) im reduzierten Zustand heißer erscheinen ($t = 22,49$ s).

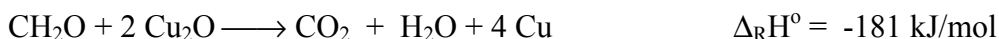
Demnach erscheint die Probe in den Infrarotaufnahmen nach der Reoxidation am heißesten, da die Emissivität des Kupferoxides relativ hoch und die Probe wegen der hohen Aktivität im reduzierten Zustand noch sehr aufgeheizt ist.

Bis etwa zur Mitte der Perioden (zwischen zwei reduzierten Phasen, z. B. etwa bis $37,25$ s, Abb. 4.6.3 a/b) kühlt die Probe nach der Reoxidation ab. Bis zur nächsten Reduktion bleibt die Proben temperatur dann verhältnismäßig niedrig. Unmittelbar vor der Reduktion steigt die Proben temperatur jedoch an ($43,89$ s, Abb. 4.6.3 b). Das könnte die sekundäre Ursache für die Probenreduktion sein - also z. B. Folge eines sehr schnellen Anstieges der Totaloxidationsaktivität.

Im Unterschied zu Experiment 2 findet kein langfristiger, kontinuierlicher Temperaturanstieg statt, der in der Reduktion der Probe mündet. Diese Beobachtung aus den Infrarotaufnahmen wird auch durch den Verlauf der CO_2 -Konzentration bestätigt, die sich zwischen den reduzierten Phasen kaum ändert.

Besonders hierin unterscheidet sich Experiment 1 von Experiment 2. Im Unterschied zu Experiment 2 steigt der CO_2 -Gehalt in der Gasphase und damit die Totaloxidationsaktivität in der Regel nicht bis zur Reduktion der Probe an. Signifikant ist dagegen der kontinuierliche Anstieg des Volumenanteils von Formaldehyd (Abb. 4.6.3 a) nach der Reoxidation bis zur Reduktion der Probe. Ein signifikanter Anstieg des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses oder des Wasserstoffes ist dagegen nicht festzustellen.

Da Formaldehyd reduzierend wirkt, könnte dessen Konzentrationsanstieg auch die Ursache für die Reduktion der Probe sein.



Die Experimente in Abschnitt 4.6.4.2 und in diesem Abschnitt wurden mit der gleichen Probe und auch mit ähnlichen Parametern durchgeführt (Methanol : $\text{O}_2 = 3,8 : 1$ / Abschnitt 4.6.4.2, $T = 421$ °C; Methanol : $\text{O}_2 = 3,5 : 1$, $T = 435$ °C/Experiment 1, dieser Abschnitt). Bezüglich der Massenspektren, dem Temperaturverlauf und den Periodenzeiten gibt es viele Gemeinsamkeiten, wie die niedrigen Umsätze, sowie zwischen den Probenreduktionen ein relativ konstanter Verlauf der Temperatur und des CO_2 sowie ein Anstieg des Formaldehyds. Deshalb kann angenommen werden, daß in den beiden Experimenten das System nach dem gleichen Mechanismus oszillierte.

Diskussion/Experiment 2

Kurz nach der Reduktion (z. B. $t = 11,52$ s, Abb. 4.6.3 d) ist die angezeigte Temperatur am niedrigsten, wobei die katalytische Aktivität (Totaloxidation) aber am höchsten ist (Abb. 4.6.3

c). Wahrscheinlich ist die Temperatur aber tatsächlich höher. Sie erscheint aber wegen der geringeren Emissivität von Cu-Metall niedriger als die Temperatur im oxidischen Zustand. Nach der Reoxidation steigt die Temperatur bis zur Reduktion an (Temperaturdifferenz ca. 25 K).

Das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis (Abb. 4.6.3 c) steigt vor der Reduktion jeweils nicht an. Es erhöht sich erst, wenn die Probe reduziert ist. Ihre Reduktion kann deshalb nicht infolge einer Zunahme des Methanolanteils erfolgt sein.

Kurz nach der Reoxidation kommt es zu einer partiellen Aufheizung der Probenoberfläche (z. B. 13,20 s, Abb. 4.6.3 d), die unmittelbar vor der Reduktion ihr Maximum erreicht. Experimente, bei denen die Probe mit einer Halogenlampe bestrahlt wurde (Abschnitt 4.6.2), zeigen, daß durch eine Temperaturerhöhung der Probe deren Reduktion ausgelöst werden kann. Es ist deshalb denkbar, daß auch bei diesem Experiment die Probenreduktion durch eine Temperaturerhöhung bewirkt wurde. Die Dauer des Temperaturanstieges entspricht ungefähr der Zeit des CO₂-Anstieges vom Minimum der CO₂-Konzentration bis zur Reduktion der Probe (z. B. bei t = 16,04 s, Abb. 4.6.3 c/d).

Formaldehyd steigt wie in Experiment 1 kontinuierlich bis zur Probenreduktion an, so daß hier die Zunahme der Formaldehydkonzentration eine Ursache für die Reduktion der Probe sein könnte.

Meistens ist die Änderungen des Formaldehyd-Volumenanteils größer als die des CO₂-Volumenanteils. Teilweise ist aber auch die Änderung des CO₂ größer als die des Formaldehyds.

Insgesamt unterscheiden sich die beiden Experimente deutlich voneinander, so daß grundsätzlich angenommen werden muß, daß den Oszillationen in den beiden Experimenten zwei verschiedene Mechanismen zugrunde liegen.

Für die Deutung der Oszillationen in Experiment 2 wird das thermische Typ II-Mechanismusmodell vorgeschlagen (Abschnitt 4.10.2). Das ist ein Mechanismus, der im wesentlichen auf der Reduktion der Probenoberfläche durch einen Wärmestau und nachfolgender Relaxation der Probenoberfläche/Umsatz durch katalytische Deaktivierung infolge der Reoxidation der Probe beruht.

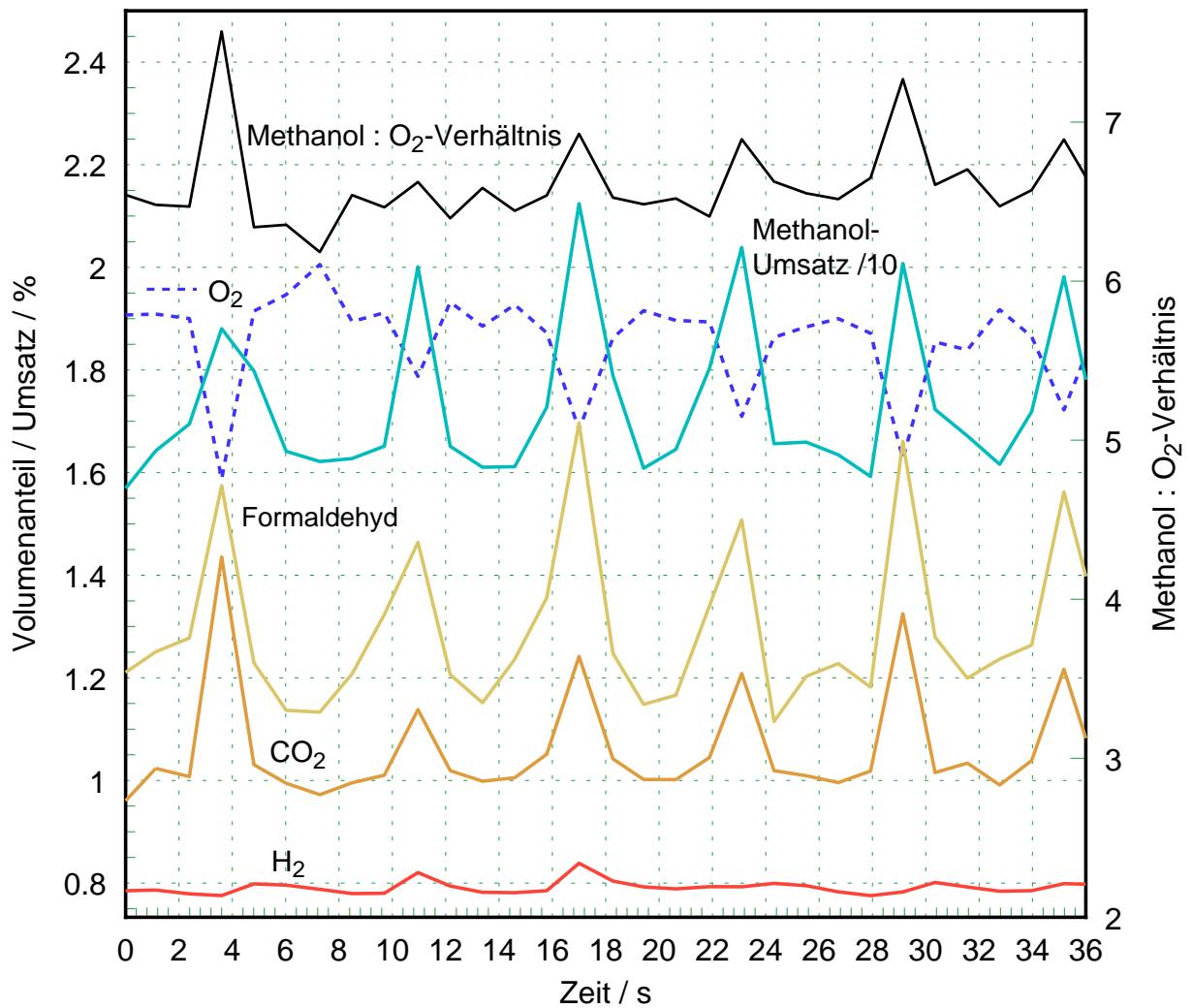


Abbildung 4.6.3 c: Gasphasenkonzentrationen, gemessen parallel zu Infrarotvideoaufnahmen (Abb. 4.6.3 d) (Experiment 2) ($T = 460^{\circ}\text{C}$, Methanol : O₂ = 2,8 : 1; Methanol: 5,3 ml/min, O₂:1,9 ml/min, He: 28,6 ml/min)

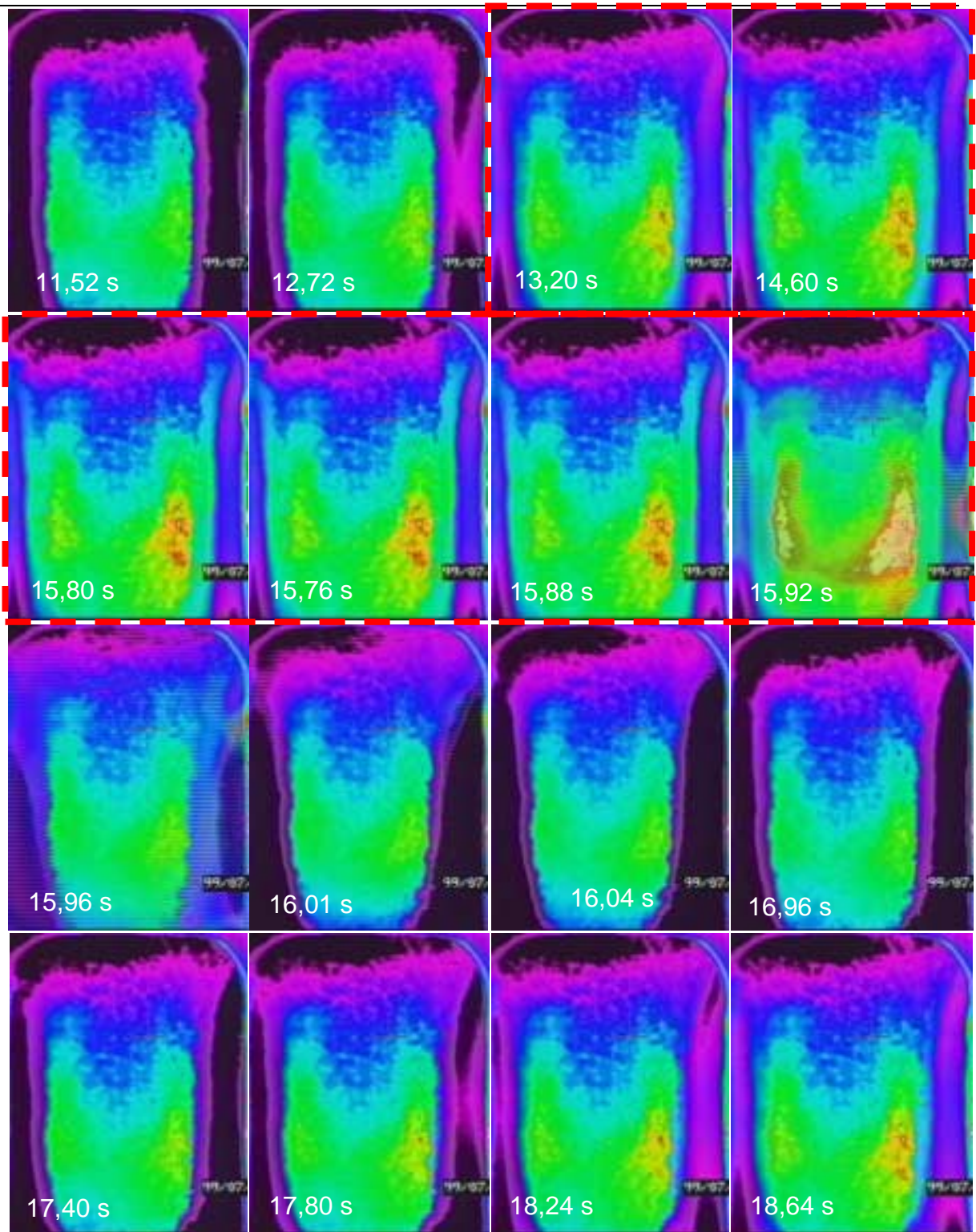


Abbildung 4.6.3 d: Infrarotvideoaufnahmen (Volumenanteile der Gaskomponenten am Reaktorausgang s. Abb. 4.6.3 c) einer oszillierenden polykristallinen Cu-Probe, (Experiment 2) ($T \sim 460 \text{ }^\circ\text{C}$, Methanol : $\text{O}_2 = 2,8 : 1$; Methanol: 5,3 ml/min, O_2 : 1,9 ml/min, He: 28,6 ml/min). Die Farben zeigen die relative Temperaturen auf der Probenoberfläche (von niedriger zu hoher Temperatur: schwarz, violett, blau, grün, gelb, rot, weiß), schwarze Flächen: reduzierte Teile der Probenoberfläche.

4.6.4 Oszillationen bei konstanter Heizleistung

In einer Versuchsreihe wurde, bei unregelmäßiger Temperatur, die Heizleistung in zwei geringfügig unterschiedlichen Stufen so eingestellt, daß im Versuch 1 (Abb. 4.6.4.1 a/b) die Probe eine mittlere Temperatur von ca. $T = 416 \text{ }^\circ\text{C}$ und im Versuch 2 (Abb. 5.5.1 c) eine mittlere Temperatur von ca. $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ hatte. Folgende Eduktgasflüsse wurden gewählt: Methanol: 5,2 ml/min, O_2 : 1,35 ml/min, He: 28,6 ml/min (Methanol : $\text{O}_2 = 3,8 : 1$).

Sowohl der Oxidationszustand der Probenoberfläche wie auch die Abgaskonzentrationen oszillierten.

4.6.4.1 Versuch 1 - niedrigere, konstante Heizleistung

Die kurzzeitigen Probereduktionen in Versuch 1 (erkennbar jeweils an den Minima des Sauerstoffs, Abb. 4.6.4.1 a, b) fanden immer bei einer relativ hohen Temperatur statt, sowohl einerseits im Temperaturbereich $T \sim 417 - 418 \text{ }^\circ\text{C}$ (bei 8; 14 und 20,5 min), als auch außerdem nach einem weiteren Temperaturanstieg, etwas unterhalb der größten lokalen Maxima bei $T \sim 418 - 419 \text{ }^\circ\text{C}$ (4; 15, 21,5 min). Nach diesen Reduktionen stieg die Temperatur dann noch etwas weiter bis auf die größten lokalen Maxima ($T \sim 420 - 421 \text{ }^\circ\text{C}$) an.

Anschließend sank die Probertemperatur jeweils wieder bis etwa in die Mitte der Perioden auf ein lokales Minimum ($T \sim 414 - 416,0 \text{ }^\circ\text{C}$) ab. Neben relativ lange Perioden (ca. 4 – 6 min), in denen sich die Temperatur stark verändert, gab es kurze Perioden (ca. 1 min), die bei relativ hohen und verhältnismäßig konstanten Probertemperaturen auftraten.

Diskussion

Die Probertemperatur wird durch die konstante Energie der Heizung, die Konvektion der Gase (hauptsächlich Helium) sowie die chemischen Reaktionen auf der Proben- (Katalysator-) oberfläche bestimmt.

Die Probertemperatur und der CO_2 -Volumenanteil (Totaloxidation) sind relativ gut miteinander korreliert (Abb. 4.6.4.1 b), da die exotherme Totaloxidation von Methanol den größten Anteil am gesamten Energieumsatz im Reaktionssystem hat. Deshalb spiegeln die Temperaturänderungen der Probenoberfläche hauptsächlich die Änderungen der Totaloxidation wieder (vgl. Abschnitt 1.4-Methanolreaktionen und Abschnitt 4.4.3-Bilanzierung der Oxidation der Probe von Cu zu Cu_2O). Es besteht aber eine Wechselwirkung zwischen der Probertemperatur und dem Umsatz bzw. der Totaloxidation. Mit zunehmender Temperatur steigt die Totaloxidation an (vgl. Abschnitt 4.3.1). Dieser Anstieg der Totaloxidation bewirkt wiederum einen Temperaturanstieg. Wird weniger Wärme von der Probe abgeleitet als durch die Methanolumsetzung entsteht, heizt sich durch diese Wechselwirkung, in einem sich selbst verstärkenden Prozeß, die Probe auf. Die *primäre Ursache* für den Temperaturanstieg kann damit ein anfänglicher Anstieg des Umsatzes oder der Temperatur sein. In diesem Versuch ging dem Anstieg des Umsatzes immer eine Erhöhung der Probertemperatur voraus (in den Phasen

vor der Probenreduktion). So war hier die *primäre Ursache* wahrscheinlich ein Temperaturanstieg.

Der Temperaturanstieg nach der Probenreduktion (Probentemperatur: $T \sim 417 - 418 \text{ }^\circ\text{C}$) ist auf die Zunahme der Totaloxidation von Methanol durch die reduzierte und dadurch katalytisch aktivere Probe zurückzuführen.

Die kurzzeitige Reduktion der Probe wird wahrscheinlich durch die hohe Temperatur der Katalysatoroberfläche verursacht (vgl. Bestrahlung der Probe, Abschnitt 4.6.2). Durch die anschließende Reoxidation, die vermutlich bis zum CuO geht (vgl. Raman-Messungen Abschnitt 4.8.1), wird die Probe deaktiviert und abgekühlt. Das gebildete Oxid ist bei dem gegebenen Methanol-Sauerstoff-Verhältnis und der Temperatur nicht stabil und wird teilweise sofort wieder reduziert. Dieser Vorgang der Reduktion und Reoxidation findet seinen Ausdruck besonders im Verlauf der Formaldehydselektivität (Abbildung 4.6.4.1 a). Diese steigt

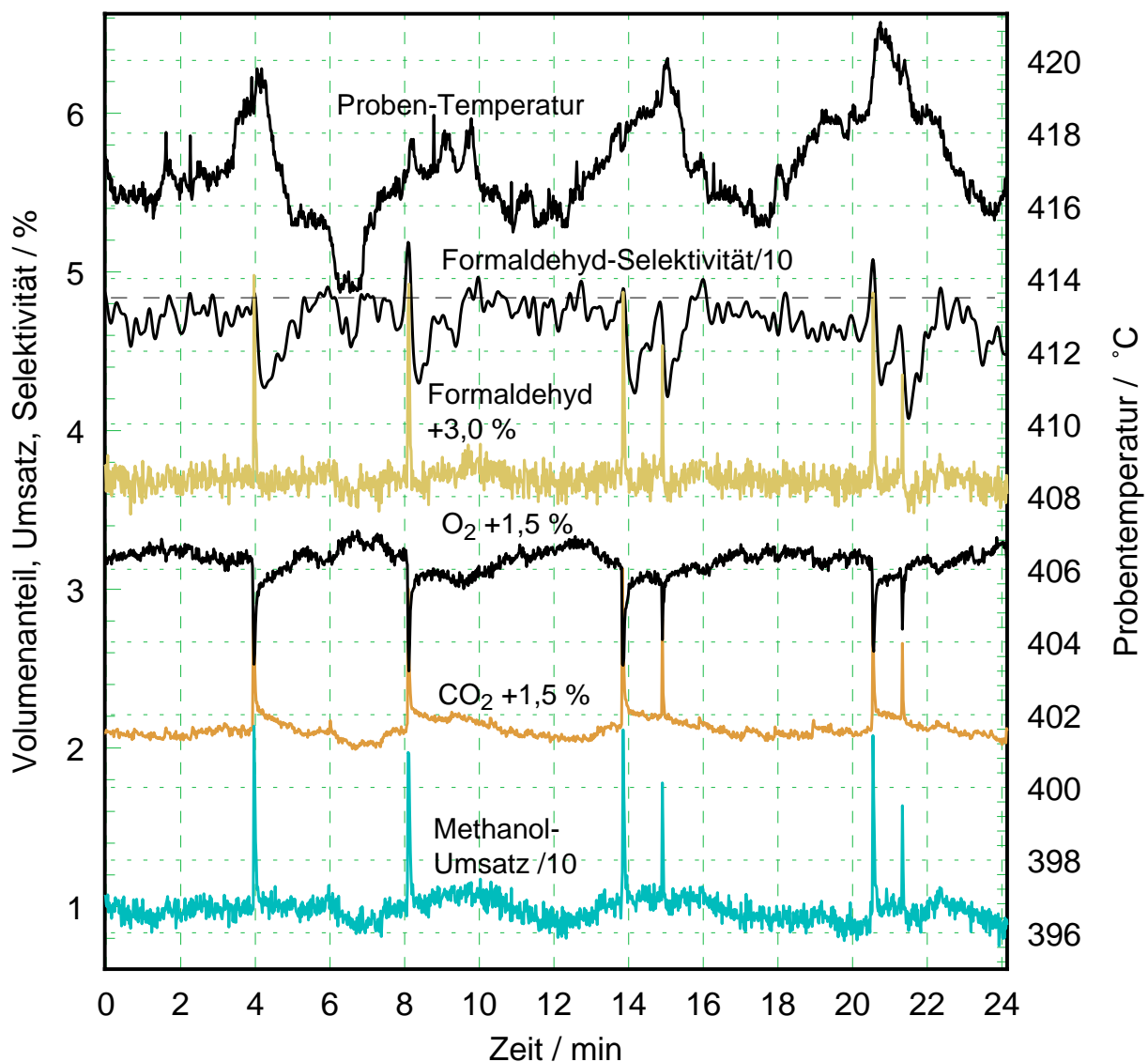


Abbildung 4.6.4.1 a: Versuch1, Oszillationen bei konstanter Heizleistung (niedrigere Heizleistung als in Versuch 2), Methanol: 5,2 ml/min, O₂: 1,35 ml/min, He: 28,6 ml/min (Methanol : O₂ = 3,8 : 1)

durch die Probenreduktion zunächst stark an. Kurz danach fällt sie durch die Reoxidation auf ihr globales Minimum. Durch die darauf folgende Teilreduktion steigt sie etwas langsamer wieder auf ein mittleres Niveau an (gestrichelte Linie, Abb. 4.6.4.1 a).

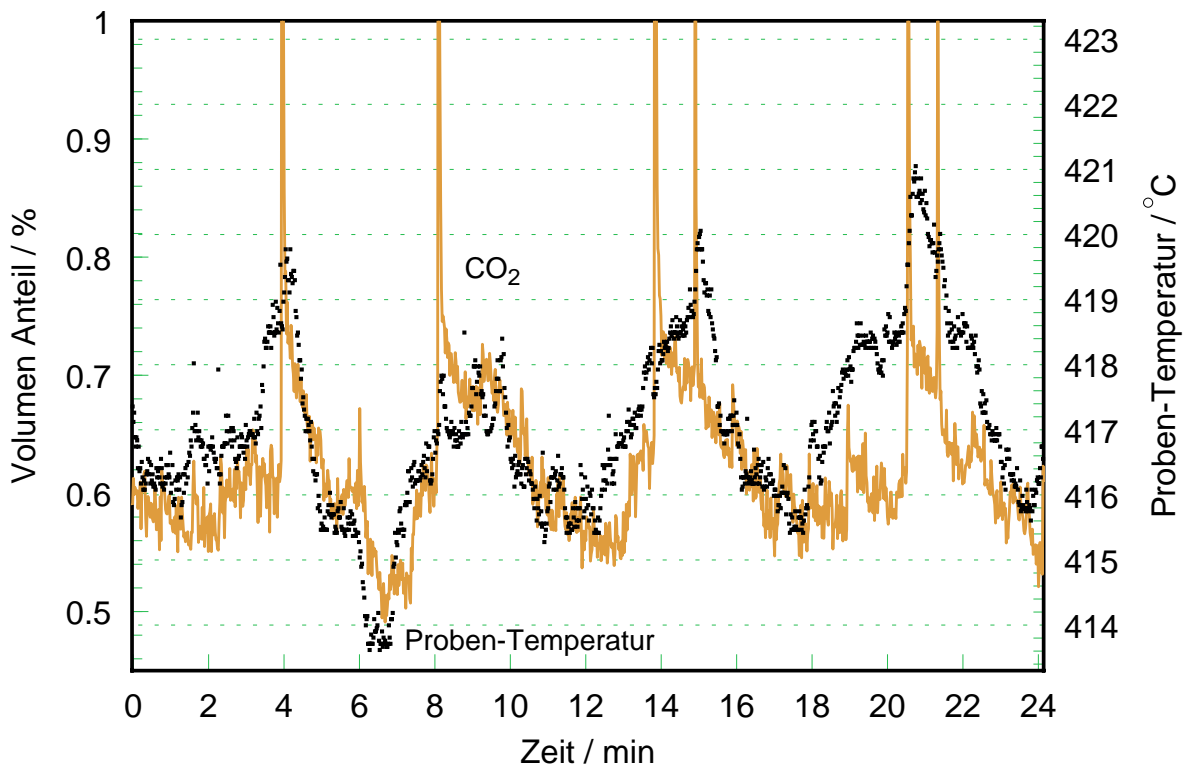


Abbildung 4.6.4.1 b: Versuch 1, Korrelation der Proben-Temperatur mit der CO_2 -Produktion, Methanol: 5,2 ml/min, O_2 : 1,35 ml/min, He: 28,6 ml/min (Methanol : O_2 = 3,8 : 1)

Zwischen dem Verlauf von Umsatz und der Proben-Temperatur sowie den Änderungen der Formaldehydselektivität besteht an einigen Stellen eine deutliche *Phasenverschiebung*. Z. B. wird das Minimum der Temperatur und des Umsatzes erst bei ca. 18 min erreicht (Abb. 4.6.4.1 a). Das ist ca. 2 min nachdem die Formaldehydselektivität wieder auf ein mittleres Niveau (bei ca. 16 min) gestiegen ist. Das bedeutet, daß die großen Änderungen der Formaldehydselektivität und ein kleiner Teil der Umsatzänderungen sehr wahrscheinlich auf den (sekundären) Vorgang der Reduktion/Reoxidation der Probe zurückzuführen sind, während den großen Umsatz- und Temperaturoszillationen ein anderer Mechanismus zugrunde liegt.

Den in diesem Experiment beobachteten Vorgängen liegen demnach wahrscheinlich zwei Oszillations-Mechanismen zugrunde: Für die Oszillationen, deren primärer Bestandteile die Reduktion der Probe und die großen Schwankungen der Formaldehydselektivität sind, wird der Typ IV-Mechanismus (Abschnitt 4.10.4) vorgeschlagen. In Versuch 2 treten diese Oszillationen ausschließlich auf. Für die durch große Umsatz- und Temperaturschwankungen gekennzeichneten Oszillationen trifft entweder der Typ I oder der Typ III-Mechanismus (Abschnitt 4.10.1/4.10.3) zu.

Im Fall des Typ III-Mechanismus würde das Sauerstoffreservoir im Probenvolumen seine

minimale Sauerstoffbeladung bei den globalen CO₂-Minima haben. Die Temperatur wäre deshalb dort wegen der geringen Totaloxidationsaktivität minimal. Die Temperaturschwankungen würden nicht als Element des Mechanismus betrachtet.

4.6.4.2 Versuch 2 - höhere, konstante Heizleistung

In direkter Fortsetzung von Versuch 1 (Abschnitt 4.6.4.1) wurde die Heizleistung geringfügig erhöht. Die sonstigen Parameter waren die gleichen wie bei Versuch 1 (Flüsse: Methanol: 5,2 ml/min, O₂: 1,35 ml/min, He: 28,6 ml/min; Methanol : O₂ = 3,8 : 1). Die Durchschnittstemperatur war dementsprechend etwas höher und betrug ca. 420 °C (Abb. 4.6.4.2), was etwa der Maximaltemperatur in Versuch 1 entsprach.

Die absoluten Temperaturänderungen waren jedoch viel geringer als bei Versuch 1 (maximale Temperaturdifferenz Versuch 1: $\Delta T = 7,5$ K, Versuch 2: $\Delta T = 1,4$ K). Die Reduktion fand im Gegensatz zu Versuch 1 nicht bei einem Temperaturmaximum statt. Eine geringe Temperaturerhöhung wurde immer erst kurz nach der Probenreduktion beobachtet. Diese Erhöhung wurde wahrscheinlich durch den Umsatzanstieg, verursacht durch den Aktivitätsanstieg nach der Reduktion der Probe, hervorgerufen. Sie ($\Delta T = 0,5 - 1$ K) war etwas geringer als in Versuch 1 ($\Delta T = 1,5 - 2,5$ K).

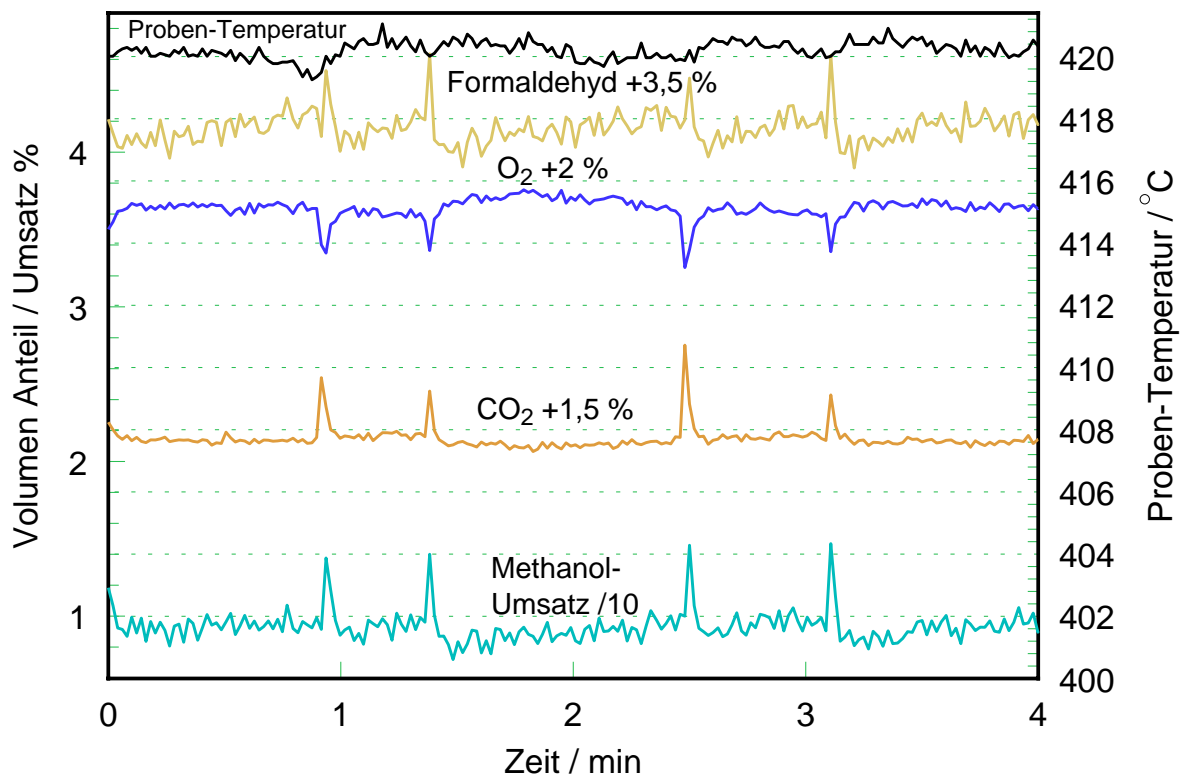


Abbildung 4.6.4.2: Versuch 2, Oszillationen bei konstanter Heizleistung (etwas höhere Heizleistung als in Versuch 1) Methanol: 5,2 ml/min, O₂: 1,35 ml/min, He: 28,6 ml/min (Methanol : O₂ = 3,8 : 1)

Die Periodenlängen war ca. fünf mal kürzer als die der „langen Perioden“ in Versuch 1 und entsprachen ungefähr der Dauer der „kurzen Perioden“ im Versuch 1. Da sich die Durch-

schnittstemperaturen bei beiden Versuchen nur geringfügig voneinander unterschieden, sind die Umsätze etwa gleich.

Diskussion

Da in Versuch 2 Oszillationen auftreten, ohne daß sich die Proben­temperatur wesentlich änderte und in Versuch 1 dagegen Oszillationen, die von großen Temperaturänderungen begleitet wurden, wird zunächst davon ausgegangen, daß die Oszillationen von zwei verschiedenen Mechanismen hervorgerufen wurden. Da weiterhin die mittlere Proben­temperatur in Versuch 2 der Maximaltemperatur in Versuch 1 entspricht und in beiden Versuchen bei dieser Temperatur Oszillationen mit gleicher Charakteristik auftreten (Versuch 1 bei $T \sim 418 - 419^\circ\text{C}$ bei 4; 15, 21,5 min, Abb. 4.6.4.1 a) wird angenommen, daß diese Oszillationen nach *einem* gemeinsamen Mechanismus ablaufen. Dieser Mechanismus ist entweder der Typ II oder der Typ IV-Mechanismus (Abschnitt 4.10.2/4.10.4). In Versuch 2 oszilliert das System ausschließlich nach dem Typ II oder Typ IV-Mechanismus.

Der Mechanismus-Typ I in Versuch 1 wird durch das im Vergleich zu Versuch 2 relativ geringe Verhältnis der Heizleistung zum Energieumsatz der Reaktion ermöglicht. Dadurch kann die Probe beim Absinken des Umsatzes viel stärker abkühlen als in Versuch 2. In Versuch 2 tritt dieser Mechanismus nicht auf, da hier die Heizleistung im Verhältnis zur erzeugten Reaktionswärme so hoch ist, daß die Proben­temperatur bei oxidierter bzw. verhältnismäßig inaktiver Probe nur relativ langsam absinkt. Deshalb kann in der Regel die Probe erneut reduziert werden, noch bevor die Temperatur in das Gebiet fällt, in dem die Oxidationsgeschwindigkeit die Reduktionsgeschwindigkeit übertrifft (vgl. Abb. 4.10.1). In Versuch 1 treten Oszillationen nach dem Typ II oder Typ IV-Mechanismus auf, wenn die Probe eine relativ hohe Temperatur erreicht hat. Diese Oszillationen modulieren in Versuch 1 die Oszillationen, die nach dem Typ I-Mechanismus ablaufen.

4.6.5 Austausch von Helium durch Argon

Während der Oszillationen ($T = 415^\circ\text{C}$) wurde zunächst zu einem Sauerstoff-Methanol-Helium-Strom (O_2 : 2,3 ml/min, Methanol: 5,4 ml/min, He: 28,6ml/min) 24 ml/min zusätzliches Helium beigemischt. Anschließend wurde genau dieser zusätzliche Heliumfluß durch einen gleich großen Argon-Fluß ersetzt, so daß der gesamte Volumenstrom (60,3 ml/min) und das Sauerstoff/Methanol-Verhältnis unverändert blieben.

Die Zugabe von Argon führt zu einer ausgeprägten Änderung des oszillatorischen Verhalten. Die Oszillationsfrequenz wurde wesentlich größer, das System verhielt sich chaotischer (Abb. 4.6.5).

Neben Oszillationen mit relativ großer Amplitude und langer Periodenzeit, die ungefähr denen des Systems ohne Argon entsprechen, ist in den Massenspektren eine Modulation mit

einer höheren Frequenz und kleineren Amplitude zu beobachten. Diese Modulation ähnelt sehr stark den Oszillationen, die in dem Experiment ohne Argon-Zugabe auftraten (Periodenzeit, Amplituden, Charakteristika der Verläufe von Formaldehyd und CO₂).

Die durchschnittlichen Methanol-Umsätze nehmen zu, was auf die erhöhte Oberflächentemperatur zurückgeführt werden kann.

Diskussion

Die Temperatur an der Probenoberfläche wird neben der Heizleistung hauptsächlich durch die chemische Umsetzung des Methanols (insbesondere durch die Totaloxidation) und die Wärmeabfuhr (Konvektion) durch die Gasphase bestimmt. Ein großer Teil der Wärme wird durch das Trägergas Helium von der Probe abgeführt. Wird ein Teil des Heliums im Eduktgasstrom durch einen gleichen Volumenstrom Argon ausgetauscht, kann durch den Gasstrom weniger Wärmeenergie pro Zeit von der Probenoberfläche abgeführt werden, da Argon eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit als Helium besitzt (bei $T = 600 \text{ K}$: $\lambda(\text{He}) = 252,4 \text{ mW/K m}$, $\lambda(\text{Ar}) = 30,6 \text{ mW/K m}$ [92]).

Da die Temperatur der Probe geregelt wurde (Messung mit einem Thermoelement unterhalb der Probe), wirkte sich die geringere Wärmeabfuhr auf die Temperatur an der Probenoberfläche stärker aus als auf die Temperatur im Probenvolumen. D.h. bei einer relativ wenig veränderten Temperatur des Probenvolumens wird die Temperatur der Probenoberfläche durch die Zugabe von Argon wesentlich höher sein als mit einer Eduktgasmischung die nur Helium (neben den Reaktanden) enthält. Die Massenspektren nach der Argon-Zugabe können als Überlagerung von zwei Oszillationstypen gedeutet werden: Der eine Typ ist durch relativ große Amplituden und lange Perioden charakterisiert (1). Der andere Typ durch relativ kurze Perioden und kleine Amplituden (2). Im Experiment mit Argon treten beide Typen gleichzeitig auf, während im Experiment ohne Argon nur der Oszillationstyp mit den relativ langen Perioden auftritt.

Das Auftreten des Oszillationstyps mit den langen Perioden (1) in beiden Experimenten kann damit erklärt werden, daß die Bedingungen für dessen Auftreten durch die Argon-Zugabe kaum verändert wurden. Dafür in Frage kommt, wie oben dargelegt, nur der Zustand des Probenvolumens. Da dessen Temperatur und dessen Speichervermögen für Sauerstoffspezies durch die Argonzugabe wahrscheinlich nur wenig verändert wurde, können die Oszillationen mit den langen Perioden (1) mit dem Mechanismus Typ III erklärt werden. Dieses Oszillations-Mechanismusmodell beruht auf Aktivitätsänderungen des Katalysators infolge eines sich periodisch verändernden Gehaltes von gelöstem Subsurface- bzw. Volumensauerstoff im Cu-Katalysator (s. Abschnitt 4.10.3). Im Experiment ohne Argon oszilliert das System wahrscheinlich ausschließlich nach dem Typ III-Mechanismus.

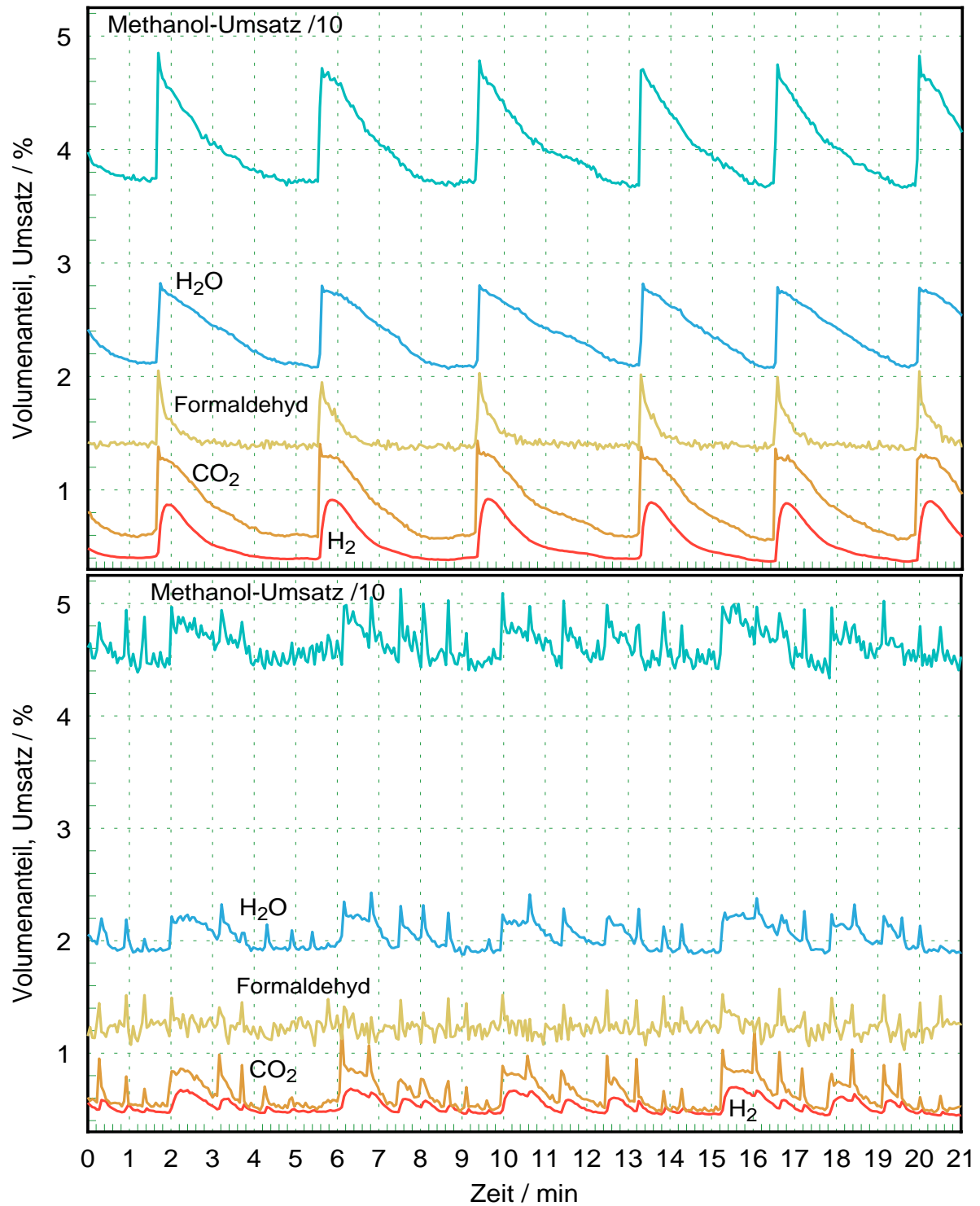


Abbildung 4.6.5: Abgaskonzentrationen bei $T = 415^{\circ}\text{C}$ und einem Methanol : Sauerstoff-Verhältnis von 2,4 : 1, Gesamtfluß: 60,1 ml/min

Abb. oben: O₂/Methanol/He-Gemisch (O₂: 2,3 ml/min, Methanol: 5,4 ml/min, He: 52,6ml/min)

Abb. unten: O₂/Methanol/He/Ar-Gemisch (O₂: 2,3 ml/min, Methanol: 5,4 ml/min, He: 28,6ml/min, Ar: 24 ml/min, 40% Ar)

Die Oszillationen mit den kurzen Perioden können mit dem Typ II-Mechanismus gedeutet werden (s. Abschnitt 4.10.2). Dieser Mechanismus tritt bei einer relativ hohen Oberflächentemperatur auf bzw. bei einer geringen Wärmeableitung von der Probenoberfläche im Verhältnis zum Umsatz (s. auch Infrarotaufnahmen von der Probenoberfläche in Abschnitt 4.6.3).

4.7 Einfluß des Edukt-Sauerstoffgehaltes auf die Oszillationen

4.7.1 Stufenweise Erhöhung des Sauerstoff-Methanol-Verhältnisses

Bei konstanter Probentemperatur ($T = 450^\circ\text{C}$, geregelt) wurde stufenweise das Sauerstoff/Methanol-Verhältnis erhöht ($\text{O}_2 : \text{Methanol} = 0,62$ bis $0,95$ bzw. $\text{Methanol} : \text{O}_2 = 1,8$ bis $1,2$).

Der sichtbare Oxidzustand der polykristallinen Kupferprobe (Folie) oszillierte bis zu einem Sauerstoff/Methanol-Verhältnis von $0,79$. Danach war die Probe permanent oxidiert.

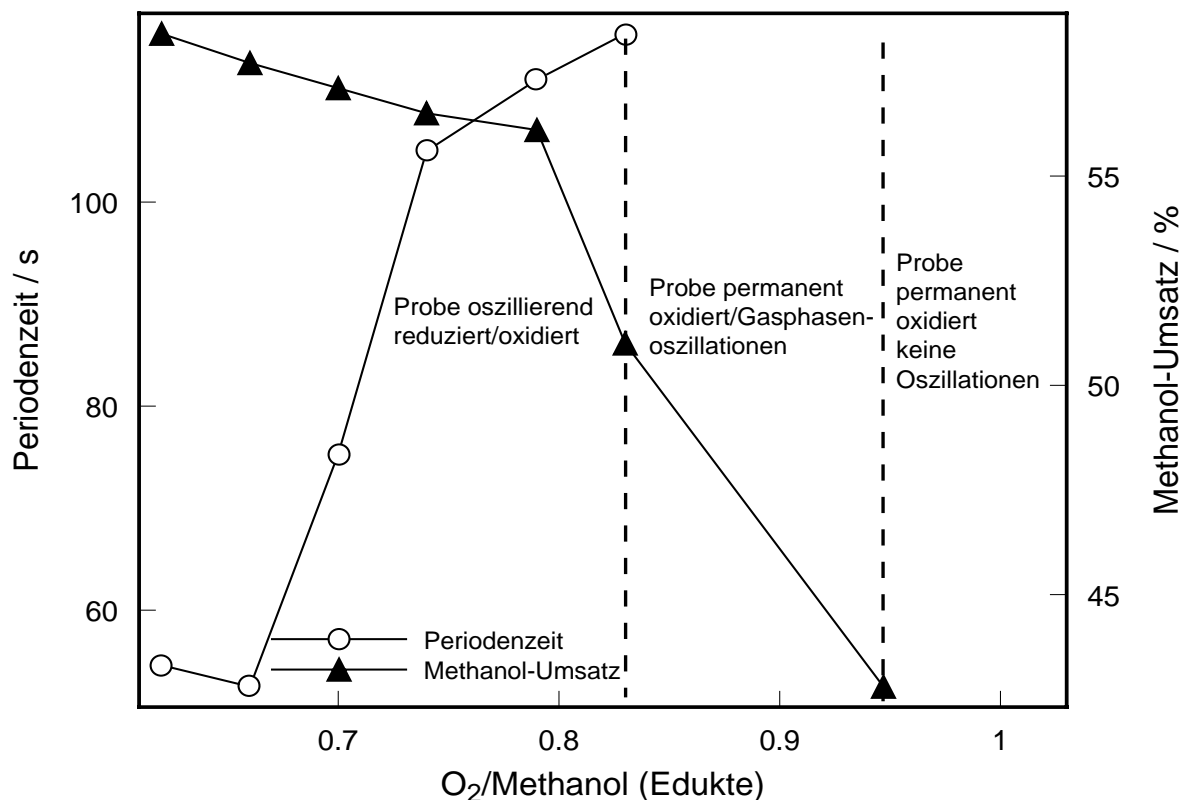


Abbildung 4.7.1 a: Abhängigkeit der Periodenzeiten vom Sauerstoff/Methanol-Verhältnis (Probentemperatur $T = 450^\circ\text{C}$)

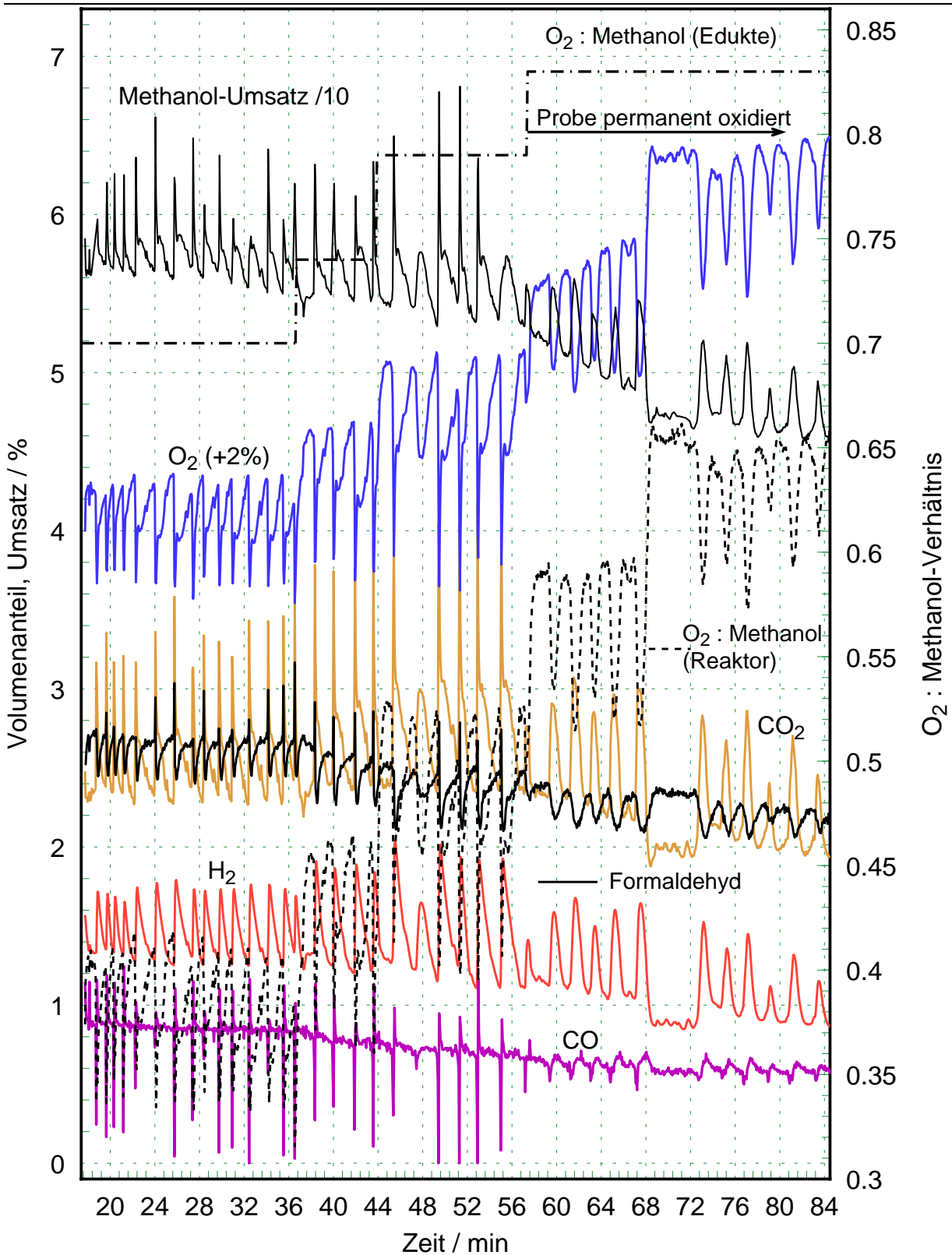


Abb. 4.7.1 b: Volumenanteile der Gaskomponenten und Umsatz sowie das Sauerstoff : Methanol-Verhältnis im Eduktgasstrom ($T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$). Das Sauerstoff/Methanol-Verhältnis im Eduktgasstrom wurde stufenweise erhöht. Bis zu einem Sauerstoff : Methanol-Verhältnis von 0,79 wurde die polykristalline Cu-Probe oszillierend reduziert und oxidiert. Ab einem Sauerstoff : Methanol-Verhältnis von 0,83 war sie permanent oxidiert.

Die katalytischen Oszillationen (Gasphasenoszillationen) blieben bis zu einem Sauerstoff/Methanol-Verhältnis von 0,83 erhalten (s. Abschnitt 4.7.2), ab einem Sauerstoff/Methanol-Verhältnis von 0,95 waren sie nicht mehr signifikant nachzuweisen.

Mit steigendem Sauerstoffanteil im Eduktgasstrom (s. Abb. 4.7.1 a, b - ab O_2 : Methanol = 0,70) nahmen die Periodenzeiten und die Konzentrationsamplituden der Gasphasenspezies zu. (Der in der Tendenz abweichende Wert beim Sauerstoff/Methanol-Verhältnis 0,62:1 könnte hier auf einem unterschiedlichen Mechanismus beruhen.)

Ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Periodenzeit und Sauerstoffanteil besteht nicht.

Der Anstieg der Periodenzeiten wird geringer mit zunehmendem Sauerstoffanteil in der Gasphase. Das System ist wahrscheinlich von einem bestimmten Sauerstoff-Methanol-Verhältnis an mit Sauerstoff gesättigt.

Durch die Zunahme des Sauerstoffanteils im Eduktstrom nahmen die Umsätze von Methanol deutlich ab. Mit steigendem Sauerstoffanteil wurden die Änderungen der absoluten Umsätze immer kleiner. Wohingegen sich die Amplituden der Gasphasenspezies und des Methanolumsatzes noch sehr deutlich vergrößerten. Da sich die Umsätze wenig änderten, führte die Erhöhung des Sauerstoffanteils im Eduktstrom zu einer fast gleichen Erhöhung des Sauerstoffanteils in der Reaktorgasphase. (Deshalb ist die Änderung der Oszillationsfrequenzen und -amplituden nicht auf die Änderung der Methanol-Umsätze, des Methanolanteils in der Reaktorgasphase oder eines der Produkte zurückzuführen, sondern auf die tatsächliche Zunahme des *Sauerstoffgehaltes* in der *Reaktorgasphase*.) Nach Erhöhung des O_2 : Methanol-Verhältnisses auf 0,95 und dem Übergang zu einer permanent oxidierten Probe kommt es zu einer *überproportional starken Abnahme* des Methanolumsatzes. Der Umsatz liegt dann nicht mehr in der Tendenz der Umsätze bei niedrigeren O_2 : Methanol-Verhältnissen (bezogen auf das Edukt O_2 : Methanol-Verhältnis).

4.7.2 Erhöhung des Sauerstoffgehaltes - Übergang von einer oszillierend oxidierten/reduzierten zu einer permanent oxidierten Probe

Bei einer konstanten Proben temperatur ($T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$) und einem konstanten Helium/Methanolfluß (28,6 ml/min/ 4,7 ml/min) wurde der Sauerstoffgehalt in der Eduktgasmischung geringfügig von 3,7 ml/min (Phase I) auf 3,9 ml/min (Phase II) erhöht (Sauerstoff : Methanol-Verhältnis = 0,79 (Phase I), 0,83 (Phase II); gleiches Experiment wie in Abschnitt 4.7.1.

Anschließend wurde die Probe nicht mehr periodisch reduziert und oxidiert (Phase I), sondern war permanent oxidiert (Phase II) (Massenspektren Abb. 4.7.2 a, Videoaufnahmen Abb. 4.7.2 b, ab 57:14 min).

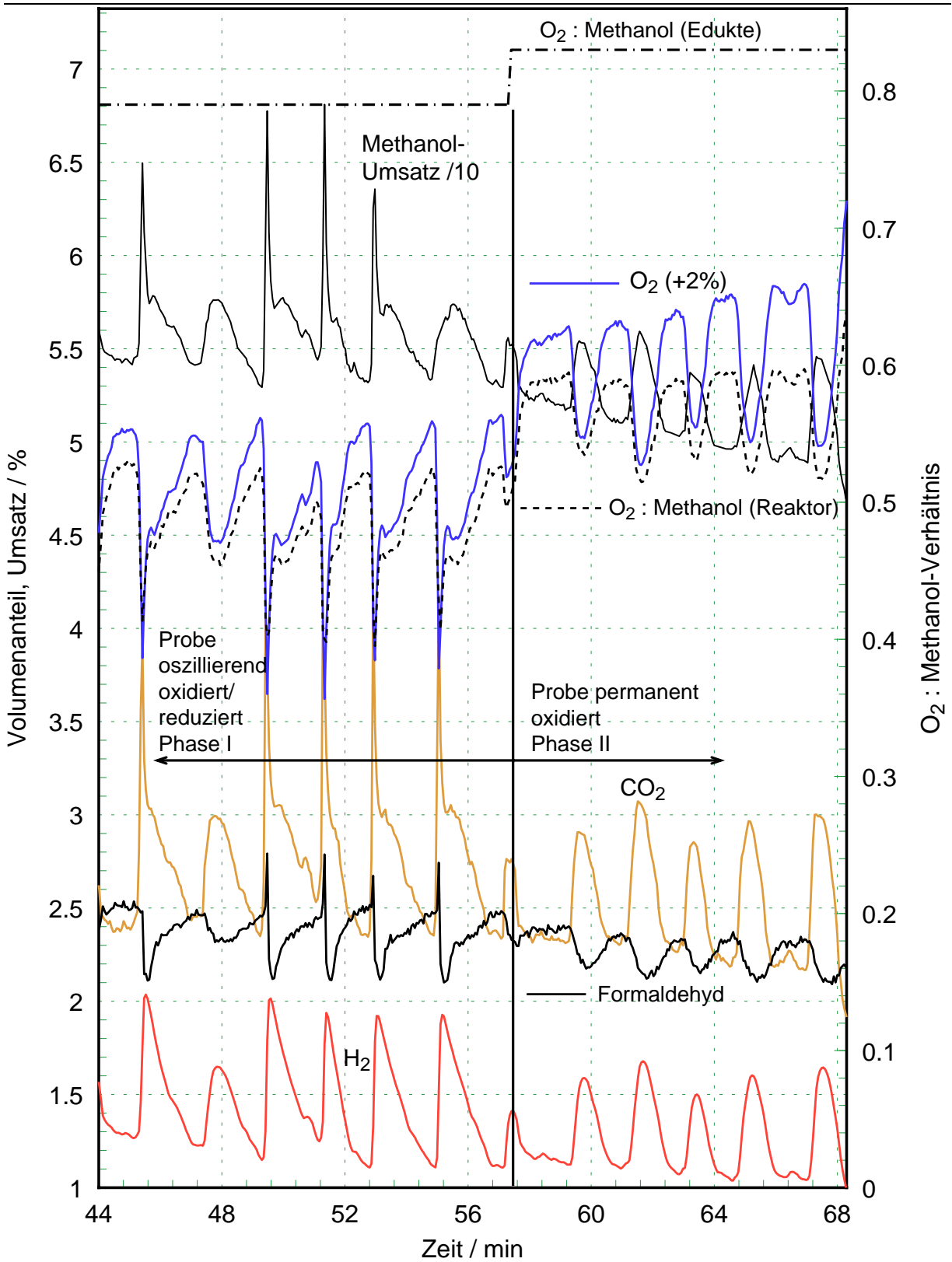


Abbildung 4.7.2 a: Erhöhung des Sauerstoffanteils im Eduktgasstrom von (O₂ : Methanol) = 0,79 (Phase I) auf 0,83 (Phase II) (von Methanol : O₂ = 1,3 auf 1,2 (T = 450 °C))



Abbildung 4.7.2 b: Videoaufnahmen (sichtbarer Spektralbereich) einer katalytisch oszillierenden polykristallinen Cu-Folie (die Zeiten entsprechen dem Massenspektrum in Abb. 4.7.2 a). Die Bilder von 54:51,76 min bis 55:16,80 min zeigen die Probe in der Zeit kurz vor bis kurz nach einer Probenreduktion in Phase I (O_2 : Methanol = 0,79).

Bei 73:01,79 min und 76:51,35 min ist die Probe in Phase II permanent oxidiert (O_2 : Methanol = 0,83).

Nachfolgend werden die Charakteristika der Oszillationen hauptsächlich anhand der Massenspektren analysiert und der Nachweis geführt, daß die Oszillationen in Phase I und II qualitativ in den wichtigsten Merkmalen übereinstimmen. Basierend auf dieser Analyse wird am Ende des Abschnittes die einheitliche Zuordnung der in Phase I und II beobachteten Oszillationen zu einem auf dem Sauerstoffgehalt des Katalysators beruhenden Mechanismusmodell (Typ III, Abschnitt 4.10.3) begründet.

In beiden Phasen oszilliert der Methanolumsatz, die Produkte und die Selektivitäten von CO₂ und Formaldehyd.

Periodendauer:

Die Perioden sind in Phase II geringfügig kürzer als in Phase I. Die Veränderung hat die Größenordnung, die bei einer entsprechenden Verringerung des Sauerstoffanteils auch bei einer Probe mit weiterhin sichtbar oszillierendem Oxidationsgrad zu erwarten wäre (s. Abb. 4.7.1 a).

Umsätze:

Die durchschnittlichen Umsätze von Methanol und Sauerstoff sind in Phase II etwas geringer als in Phase I (Tab. 4.7.2). In Phase II fallen die durchschnittlichen Umsätze kontinuierlich, während sie in Phase I nahezu konstant bleiben (Abb. 4.7.2 c).

Meßzeit / min	Eduktflüsse / ml/min		Integraler Umsatz		Integrale Selektivität (bezogen auf den Methanolumsatz)	
	Methanol	Sauerstoff	Methanol	Sauerstoff	Formaldehyd	Kohlendioxid
P. I 49:38 - 55:16	4,7	3,7	60.6%	72.8%	27.9%	33.0%
P. II 59:5 - 65:30	4,7	3,9	57.1%	66.8%	28.1%	31.8%

Tabelle 4.7.2: Durchschnittliche Umsätze/Produktion bei sich periodisch ändernder Oxidbedeckung (Phase I) und permanent oxidierte Probe (Phase II) O₂: Methanol = 0,79 (I), 0,83 (II), (T = 450 °C)

Selektivitäten:

Die Selektivität für die Bildung von Formaldehyd ist bei permanent oxidierte Probe etwas größer als bei einer oszillierenden Oxidbedeckung (Abb. 4.7.2 c). Das ist darauf zurückzuführen, daß sich bei reduzierter Probe (in Phase I) die Selektivitäten jeweils kurzzeitig stark zugunsten von CO₂ verändern. Die Selektivitäten von Formaldehyd und CO₂ verhalten sich in beiden Phasen invers zueinander (Abb. 4.7.2 c). Sie sind in beiden Phasen in weitgehend gleich-

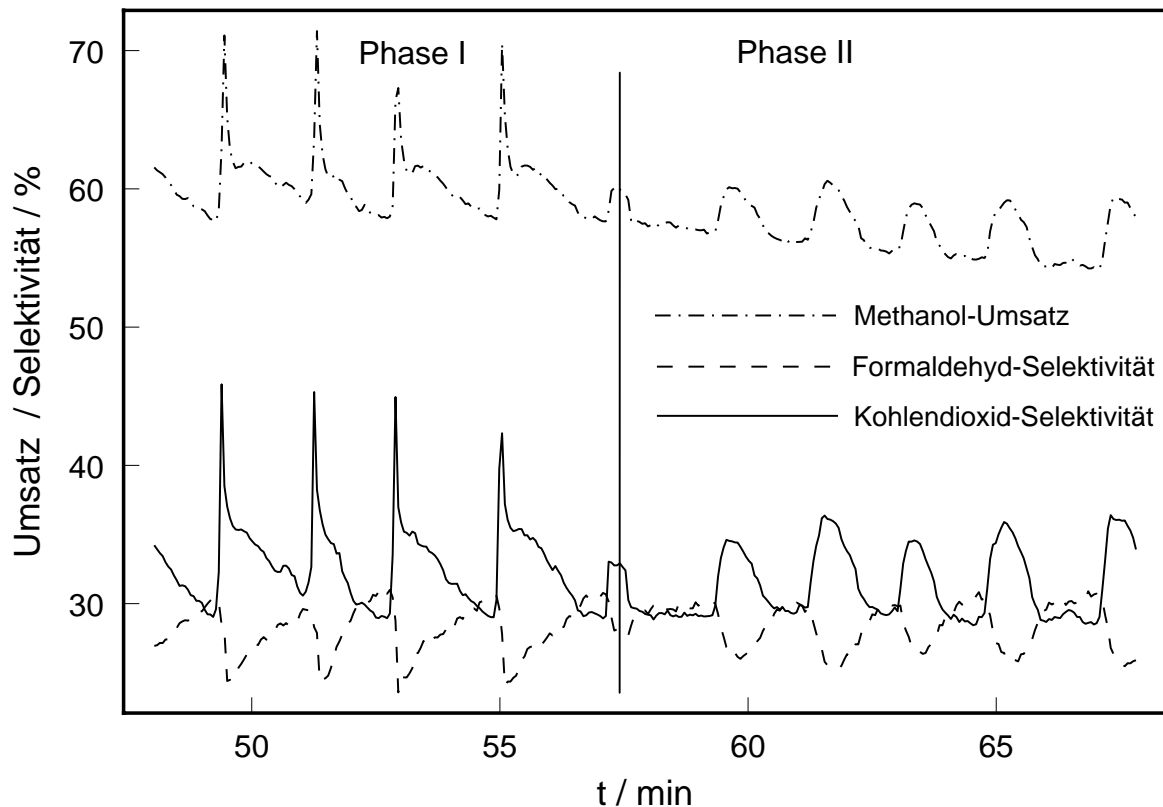


Abbildung 4.7.2 c: Umsatz und Selektivität bei oszillierender Oxidbedeckung und permanent oxidiertes Probe (Selektivität ist auf den Umsatz von Methanol bezogen)

cher Weise an die zeitliche Entwicklung des Umsatzes gebunden. Die CO_2 -Selektivität ist positiv an den Umsatz gekoppelt und zeigt das gleiche Muster wie die Umsatzentwicklung, während die Formaldehydselektivität weitgehend den umgekehrten Verlauf zeigt. Die Maxima des Formaldehyds und des Methanolumsatzes in Phase I folgen meistens mit einer Verzögerung den Maxima des CO_2 -Volumenanteils und der CO_2 -Selektivität. Das ist auf eine große Selektivitätsänderung zuungunsten von CO zurückzuführen. In Phase II ist eine solche Phasenverschiebung nicht zu beobachten. Der Formaldehydanteil ändert sich bei diesen phasenverschobenen CO_2 -Maxima nicht. Die Partialoxidationsaktivität ist also in einem solchen Moment unbeeinflusst. Da der CO_2 -Anteil und die CO_2 -Selektivität maximal sind, wird wahrscheinlich mehr CO zu CO_2 oxidiert. Bei den Oszillationen mit einem ehemaligen Cu-Einkristall (Abschnitt 4.9), wo relativ lange reduzierte Phasen (bis ~60 s) auftraten, wurde ein sehr ausgeprägtes, kurzzeitiges Minimum des CO-Anteils nur unmittelbar während der Probenreduktion beobachtet. Deshalb hängt die große Selektivitätsänderung zuungunsten von CO hier wahrscheinlich auch ursächlich mit dem Prozeß der Probenreduktion zusammen.

Amplituden:

Die Amplituden der Volumenanteile aller Komponenten sind in Phase II kleiner als in Phase I.

O_2 : Methanol-Verhältnis im Reaktor

In beiden Phasen oszilliert das am Reaktorausgang gemessene Sauerstoff : Methanol-Verhältnis. Sein qualitativer Verlauf ist in beiden Phasen in gleicher Weise an die Volumenanteile der Gaskomponenten bzw. den Methanolumsatz gekoppelt. In Phase I ist jeweils kurz vor der *Probenreduktion* das Sauerstoff-Methanol-Verhältnis *maximal*. Ein relativ hoher Methanolanteil kann also nicht der Grund für die Reduktion der Probe sein.

Analyse der Linienformen:

In einer Periode steigen in beiden Phasen der Methanolumsatz, der CO_2 -Volumenanteil und die CO_2 -Selektivität zunächst relativ schnell an und fallen anschließend langsam ab. Die Linienformen des Abfalls von Methanolumsatz und CO_2 -Volumenanteil/-selektivität sind in beiden Phasen sehr ähnlich (Abb. 4.7.2 d/e/f). In Phase I sind die Anstiege aber noch deutlich steiler als in Phase II und erreichen kurzzeitig ein viel höheres Niveau als in Phase II. Das ist auf die kurzzeitige, vollständige Reduktion der Probe in Phase I und den damit verbundenen sprunghaften Anstieg der katalytischen Aktivität zurückzuführen. Die Übergänge zwischen den Minima und -Maxima verlaufen in Phase II wesentlich kontinuierlicher als in Phase I, da sich der Oxidationsgrad der Probe nur wenig verändert.

Nach der Reoxidation fällt in Phase I der CO_2 -Volumenanteil bezogen auf das Minimum vor dem Umsatzanstieg (Abb. 4.7.2 d) auf ein ähnliches Niveau wie in Phase II. Das bedeutet, daß

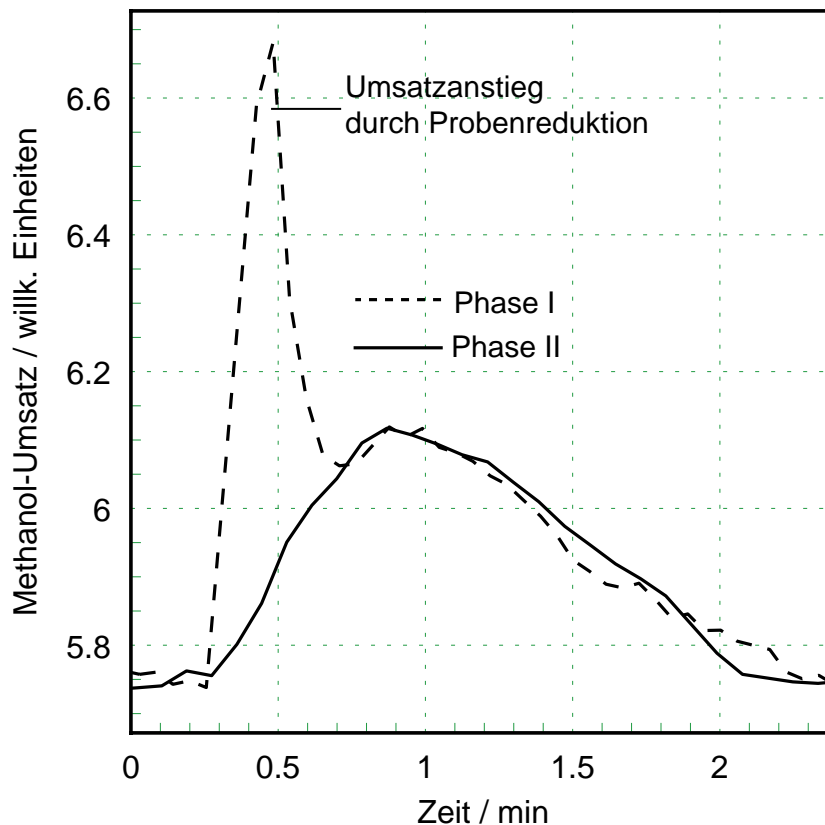


Abbildung 4.7.2 d: Umsatzverlauf von zwei Perioden aus Phase I und II übereinander geschoben

an dieser Stelle die Probe in beiden Phasen eine ähnliche katalytische Aktivität aufweist. Abgesehen von dem sehr kurzen, weitgehend metallischen Zustand der Probe in Phase I ähneln sich die Linienformen des Methanolumsatzes, der Volumenanteile und der Selektivitäten in beiden Phasen sehr stark (Abb. 4.7.2 c-f).

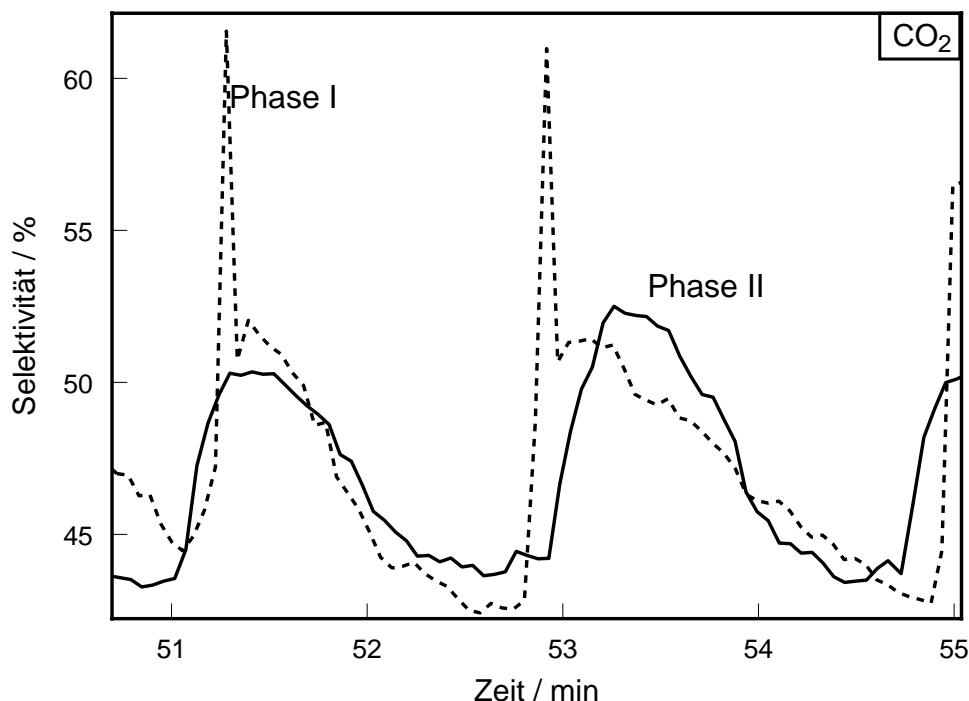


Abbildung 4.7.2 e: CO₂-Selektivitäten aus Phase I und II auf der Zeit-Achse übereinander geschoben

Diskussion:

Der Grund für die kontinuierlich fallenden durchschnittlichen Umsätze in Phase II ist eine Deaktivierung des Katalysators. Die Ursache könnten Adsorbate sein, die die Oberfläche blockieren (vergiften). Denkbar ist auch eine zunehmende Dicke der Oxidschicht, welche die Bildung einer aktiven Oberflächenphase, z. B. aus Sauerstoffspezies aus dem Katalysatorvolumen zunehmend erschwert. In Phase I wird dagegen im Zuge der Probenreduktionen/reoxidationen die katalytisch aktive Phase periodisch regeneriert. Da sich die Selektivitäten für die Totaloxidation (CO₂-Bildung) und die Formaldehydproduktion im zeitlichen Mittel in Phase II gegenüber Phase I wenig veränderten, ist davon auszugehen, daß die Deaktivierung gleichmäßig die aktiven Zentren für die Totaloxidation und die Formaldehydbildung betrifft. Adsorbate wurden durch ESCA-Messungen (Abschnitt 4.8.2) nachgewiesen. Knop und Hävecker et al. [16, 113] fanden mit XAS-Messungen eine Deaktivierung für den Methanolumsatz durch Ausbildung von Cu₂O.

Während der Oszillationen verändert sich die Oberfläche *nicht* nur zwischen *zwei Zuständen* (z. B. Cu-Metall und Cu₂O). Das ergibt daraus, daß sich nach der Reoxidation in Phase I nicht sofort die gleichen Volumenanteile wie vor der Reduktion einstellen. Der CO₂- und der Form-

aldehyd-Volumenanteil fallen unmittelbar nach der Reoxidation deutlich ab (Abb. 4.7.2 f). Der Formaldehyd-Volumenanteil steigt kurz danach zunächst wieder sehr schnell und wenig später etwas langsamer bis zur folgenden Probenreduktion an. Wohingegen der CO_2 -Volumenanteil ab der Reoxidation kontinuierlich bis zur folgenden Probenreduktion fällt.

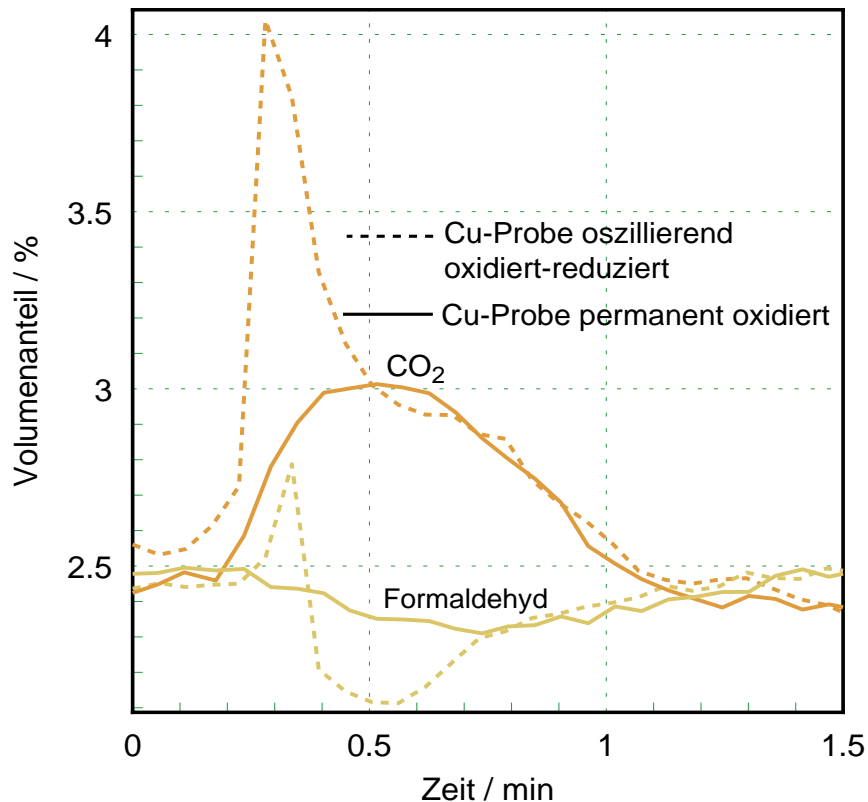


Abbildung 4.7.2 f: Der Verlauf der CO_2 - und Formaldehyd-Anteile von zwei Perioden aus Phase I und II wurde übereinandergeschoben. (Die Stellung von CO_2 zu Formaldehyd in den jeweiligen Phasen ist nicht verändert worden.)

Das ausgeprägte Formaldehydminimum in Phase I kann auf einen katalytisch relativ inaktiven Zustand der Probe zurückgeführt werden, der hauptsächlich durch eine bei der Reoxidation der Probe gegenüber den Gleichgewichtsbedingungen überschießende Oxidation der Probe (evtl. bis zum CuO , vgl. Ramanmessungen Abschnitt 4.8.1.1) gebildet wird. Ein katalytisch aktiverer Zustand wird kurz danach aus dem Oxid gebildet, wahrscheinlich durch teilweise Reduktion, z. B. durch Methanol. Oder es wird zusätzlich eine katalytisch aktive Kupfer-suboxidphase, z. B. aus Volumensauerstoff [16] erzeugt. Diese katalytisch aktivere Phase scheint in Phase I und II identisch zu sein (gleiche Umsätze, Volumenanteile, Selektivitäten).

Insgesamt werden in Phase I die Änderungen, die während der Reduktion der Probe auftreten, nach der Reoxidation sehr schnell wieder zurück gebildet. Die Umsätze, Volumenanteile und Selektivitäten erreichen dann ein Niveau das dem in Phase II fast gleichkommt.

Läßt man die sich abrupt ändernden Umsatzanteile durch Reduktion und Reoxidation außer acht, gleichen sich die Linienformen von Selektivität, Umsatz und Volumenanteilen in Phase I und II weitgehend. Die Oszillationsfrequenzen in Phase I und II unterscheiden sich nicht

signifikant voneinander. Die Amplituden sind, außer während der Reduktion/Reoxidation der Probe, vergleichbar. Die durchschnittlichen Umsätze sind in beiden Phasen fast gleich.

Die Merkmale der Oszillationen zeigen in beiden Phasen sowohl in fast allen qualitativen wie auch in den quantitativen Merkmalen eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Die Abweichungen können als ein in seinen Auswirkungen isoliertes Phänomen der Probenreduktion/-reoxidation erklärt werden. Deshalb oszilliert das System in beiden Phasen wahrscheinlich nach dem *gleichen Mechanismus*.

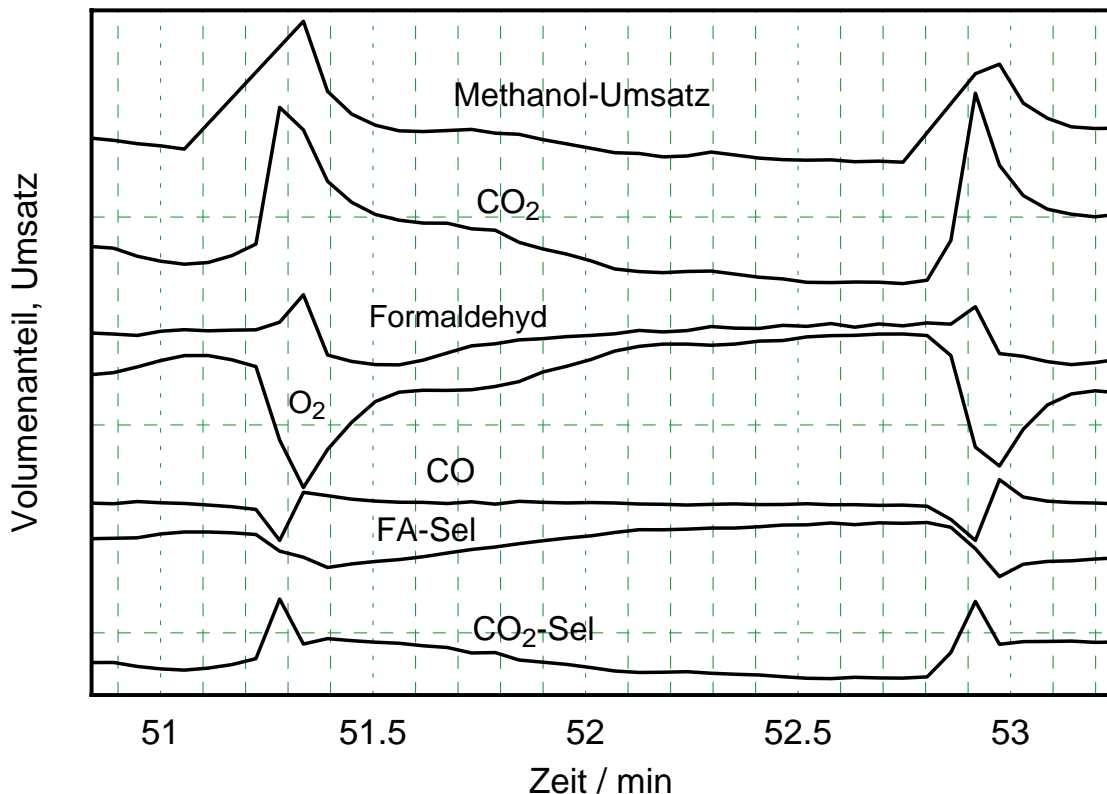


Abbildung 4.7.2 g: Zeitliches Auftreten der Maxima der Volumenanteile, des Methanolumsatzes und der Selektivitäten in einer Periode in Phase I (die einzelnen Kurven sind auf der Ordinate willkürlich gegeneinander verschoben worden)

Nach dieser These kann die sichtbare, frontale Probenreduktion nur ein sekundäres Element im Oszillationsmechanismus sein. Sie könnte auf die Verminderung des Gehaltes von gelöstem Sauerstoff im Probenvolumen zurückgeführt werden oder auf einen Temperaturanstieg der Probe (vgl. Abschnitt 4.6.2).

Weiterhin spricht für diese These auch das einmalige Auftreten einer Oszillationsperiode in Phase I ohne eine sichtbare Probenreduktion. Die Änderungen des Umsatzes und der Volumenanteile der Gasphase liegen dort zeitlich genau im Rhythmus der vorherigen und der danach folgenden Perioden ohne dass das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis der Edukte geändert wurde. Die Linienform des Methanolumsatzes entspricht bis auf den Zeitabschnitt, in dem bei den anderen Perioden die Probe reduziert/reoxidiert wird den Linienformen der anderen

Perioden in Phase I (Abb. 4.7.2 h).

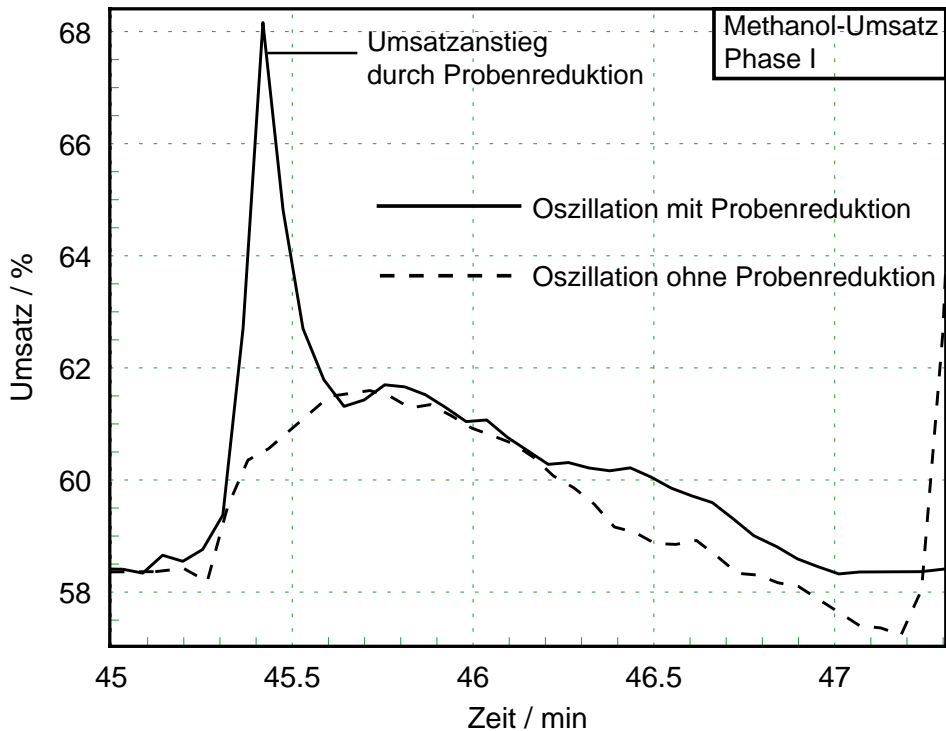


Abbildung 4.7.2 h: Methanolumsatz von zwei Oszillationsperioden aus Phase I entlang der Zeitachse übereinander geschoben, bei einer Periode wurde die Probe nicht reduziert

Nachfolgend wird begründet, wieso bei gleichen Oszillationsmechanismen die sich - visuell beobachtet - sehr unterschiedlich verhaltenden Oberflächen in Phase I und II nicht die entscheidenden Triebkräfte für die Oszillationen darstellen:

Ein Oszillationsprozeß, der durch Veränderungen der Katalysatoroberfläche gesteuert wird, muß durch die sichtbare Probenreduktion abgebrochen werden, da die Oberfläche (im weitesten Sinn) durch die Reduktion vollständig entfernt wird. Die katalytisch aktive Oberfläche wird durch die frontale Reduktion und die nachfolgende Reoxidation vollständig erneuert. Das bedeutet, daß für den nach der Reoxidation folgenden Oberflächenprozeß, dessen Zeitkonstante die Periodendauer bestimmt, der Zustand vor der Probenreduktion nicht relevant ist. Nach der Reoxidation muß ein oberflächengesteuerter Oszillationsprozeß neu beginnen. Das würde bedeuten, daß die vollständige Reduktion/Reoxidation der Probe bei einem rein oberflächengesteuerten Prozeß zu einer *Verlängerung der Periodendauer* im Vergleich zu einem bei annähernd gleichen Parametern nach dem gleichem Oszillationsmechanismus, aber ohne periodische Oxidation/Reduktion, oszillierenden System führen müßte. Bei den hier beobachteten Oszillationen in Phase I beanspruchte der Vorgang der vollständigen Reduktion/Reoxidation mindestens 5 s (Abb. 4.7.2 b). Die Periodenlängen (112 s Phase I und 116 s Phase II) liegen aber genau in der Tendenz der vorhergehenden und nachfolgenden Periodenzeiten (Abb. 4.7.1 a).

Rückkopplungen kumulierter Veränderungen der Gasphase im Reaktor auf den Katalysator

sind wahrscheinlich. Diese kann aber für den Mechanismus der hier diskutierten Oszillationen nicht entscheidend sein: Die Perioden sind viel länger als der Zeitraum, der zum vollständigen Austausch der Reaktorgase notwendig ist (ca. 45 s, s. Abschnitt 4.2.1.2). Die sehr ausgeprägten Gasphasen-Änderungen durch die Probenreduktion in Phase I haben keine grundsätzlichen Auswirkungen auf das Oszillationsverhalten im Vergleich zu Phase II. Außerdem ist z. B. das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis vor der Probenreduktion minimal (Abbildung 4.7.2 a), so daß eine Reduktion einzig aufgrund der Zusammensetzung der Gasphase im Reaktor ausgeschlossen werden kann. Denkbar wäre allenfalls eine Reduktion durch Formaldehyd (maximaler Volumenanteil vor der Probenreduktion).

Da die Probenoberfläche konsequenterweise nicht als die treibende Kraft der Oszillationen angesehen werden kann, wird angenommen, daß diese Oszillationen durch Veränderungen im *Katalysatorvolumen* bestimmt werden. Maßgeblich ist wahrscheinlich der Gehalt von Volumensauerstoff und sein Transport an die Katalysatoroberfläche. Die Katalysatoroberfläche stellt in diesem Sinn mit ihren katalytischen Eigenschaften und der sichtbaren Probenreduktion einen Indikator dar. Ein Modell für einen Oszillationsmechanismus (Typ III), der auf dem Sauerstoffgehalt des Katalysatorvolumens beruht, wird in Abschnitt 4.10.3. vorgestellt und diskutiert.

Daß die katalytischen Eigenschaften bzw. der Zustand der Oberfläche eines Kupferkatalysators (neben der Gasphase) wahrscheinlich entscheidend durch den Zustand des Katalysatorvolumens bestimmt wird, zeigen UPS-Messungen (s. Abschnitt 2.2) und EXAFS-Experimente (s. Kap. 3). Die Bildung einer katalytisch aktiven, Sauerstoff determinierten Oberfläche aus Volumensauerstoff wurde auch an dem zu Cu strukturell und chemisch ähnlichem Ag gefunden [2, 43].

Ein weiteres Argument für eine Steuerung der Oszillationen durch einen langsamen Katalysator-Bulk-Prozess und gegen einen Oberflächenprozeß ist die Periodendauer der Oszillationen. Sie ist länger (2 - 2,5 min) als die Zeit, die zur Modifikation der unmittelbar katalytisch wirksamen Katalysatoroberfläche notwendig wäre. Eine solche Modifikation, wie z. B. die Oxidation oder die Reduktion (vgl. Abb. 4.4.2 c) oder die Bildung einer Adsorbat-Monolage geschieht in wenigen Sekunden.

4.8 Charakterisierung der Katalysatoroberfläche

4.8.1 Raman-Spektrometrie

Die Raman-Spektren wurden zeitaufgelöst und z. T. parallel mit Massenspektren mit einem Spektrometer der Firma Dilor (LABRAM II) aufgenommen. Zur Anregung wurde der eingebaute Helium-Neon-Laser ($\lambda = 632,8$ nm, Leistung: 25 mW-ohne Filter) verwendet. Mit einem Mikroskop (Olympus BX 40, Objektiv: Olympus Long Distance MD Plan 50) wurde die Laserstrahlung auf die Probe fokussiert und gleichzeitig die Raman-Streuung erfaßt (back-scattering geometry). Als Detektor diente eine eingebaute CCD-Kamera. Davor geschaltet waren eine konfokale Blende und ein Notch-Filter.

Die Datenerfassung und Steuerung des Spektrometers erfolgte mit einem PC und der mitgelieferten Software Dilor Labspec.

Die Spektren wurden mit einer Zeitauflösung von 5 s aufgenommen. Wird die Aufnahmezeit noch weiter verkürzt, ist die Spektrenqualität nicht befriedigend, andererseits können dadurch sehr kurzzeitige Probenzustände, wie in der Regel der reduzierte Zustand, nicht erfaßt werden.

Auswertung der Raman-Spektren

Die Interpretation der Raman-Spektren ist schwierig, da mit dem vorhandenen Helium-Neon-Laser ($\lambda = 632,8$ nm) keine Banden von Kupfer(II)-oxid gesehen werden können [89] und Kupfer ohnehin kein Raman-Spektrum liefert. Raman-Spektren von CuO können mit den beiden Linien ($\lambda = 488$ nm und 514,5 nm) eines Argon-Lasers erhalten werden [81, 87, 88, 89, 90], der sich auch zur Anregung von Cu₂O-Raman-Spektren eignet [82] (aber nicht zur Verfügung stand). Mit dem Helium-Neon-Laser wird an Cu und CuO nur eine Fluoreszenz angeregt. Die Fluoreszenz-Spektren von CuO und Cu unterscheiden sich geringfügig (Abb. 4.8.1), eignen sich aber kaum zur Unterscheidung von CuO und Cu. Bei konstanter Fokussierung des Lasers und gleichen Proben ist die Intensität der CuO-Fluoreszenz weniger intensiv als die von Cu. Die Intensität oberhalb von 400 cm⁻¹ zeigt bei CuO einen annähernd waagerechten Verlauf, während sie bei Cu etwas abfällt. Die Formen des Abfalls bis 400 cm⁻¹ unterscheiden sich ebenfalls geringfügig. Liegt Cu und CuO in Reinform vor, sind sie anhand der Fluoreszenzverläufe, zumindest innerhalb eines Experimentes, unterscheidbar. Sehr schwierig wird die Interpretation aber, wenn Mischungen von Cu, Cu₂O und evtl. CuO wie in den hier beschriebenen Experimenten vorliegen. Es kann nur mit Sicherheit Cu₂O erkannt werden [83, 84, 85, 86], da es einige spezifische Banden zeigt. Wenn die Probe visuell metallisch aussieht, kann auch von einem Metallanteil ausgegangen werden. Ob aber ein Spektrum, welches offensichtlich aus einer Mischung eines Cu₂O-Spektrums und einer weiteren unbekanntem Fluoreszenz besteht und nicht metallisch aussieht, von Cu oder CuO oder beiden Phasen stammt, kann aus den Raman-Spektren nicht abgeleitet werden.

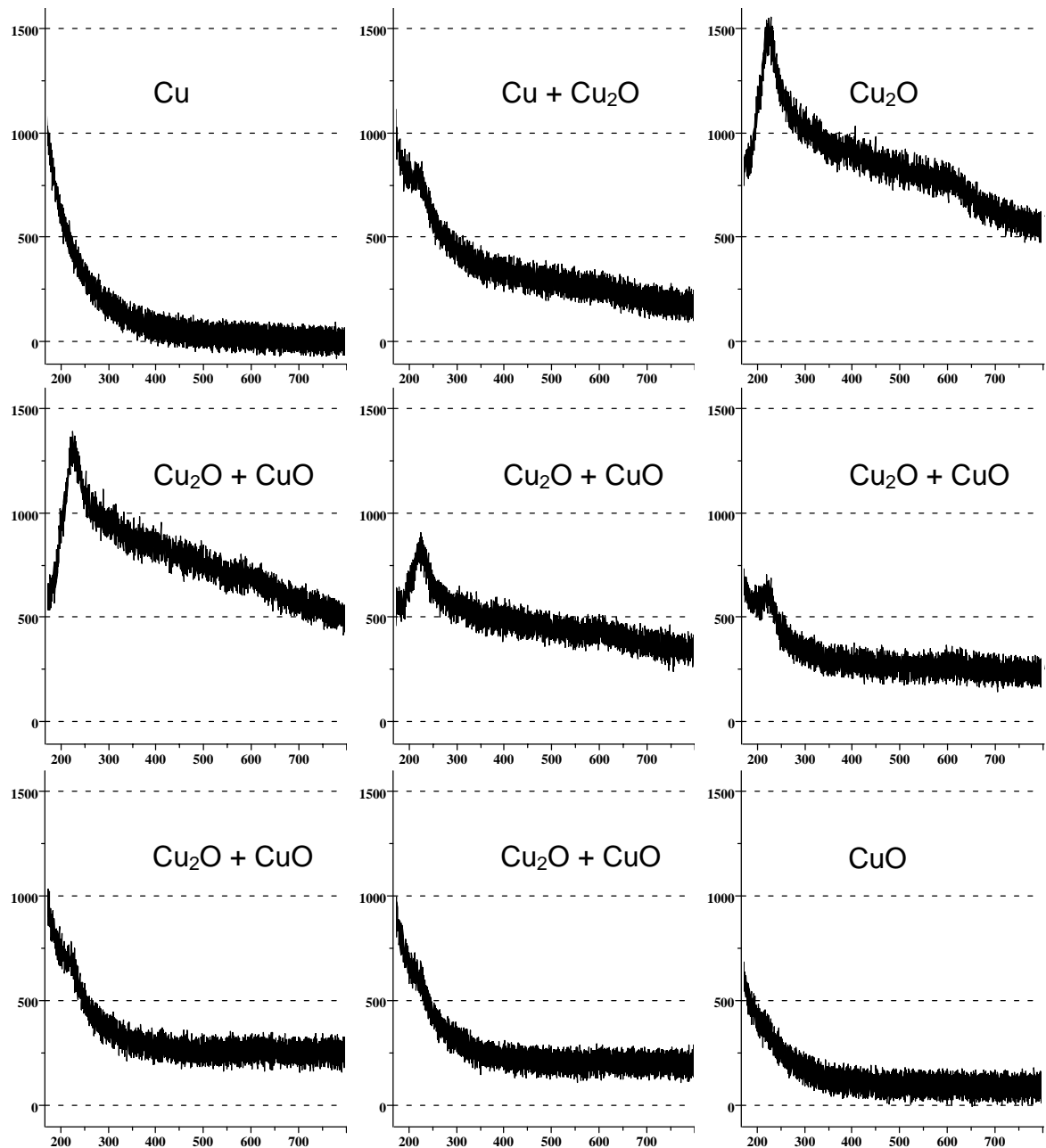


Abbildung 4.8.1: Raman-Spektren (Abzisse: cm^{-1} , Ordinate: Intensität) aufgenommen während der Oxidation einer Cu-Folie von Cu zu Cu_2O und CuO , $T = 465^\circ\text{C}$, Flüsse: O_2 : 1,4 ml/min, He: 18,9 ml/min

4.8.1.1 In situ-Raman/MS-Experiment

Während der Oszillationen einer polykristallinen Kupfer-Probe ($T = 465^\circ\text{C}$, Flüsse: Methanol: 5,0 ml/min, O_2 : 3,3 ml/min, He: 28,6 ml/min) wurden gleichzeitig Massen- und Raman-Spektren aufgenommen. Die Zeitauflösung für die Raman-Spektren betrug 5 s, die der Massenspektren ca. 1,1 s.

Nach den visuellen Beobachtungen wurden die Probe kurzzeitig bis zum Metall reduziert (jeweils vor den großen Umsatzänderungen, Abb. 4.8.1.1 a/b, $t = 1,2$ und $4,4$ min). Da die

Zeitdauer dieses reduzierten Zustandes nur $t \sim 1,5$ s betrug, war es nicht möglich ihn mit den Raman-Aufnahmen zu erfassen. Bei einer noch kürzeren Aufnahmezeit (als 5 s) wäre Cu_2O nicht mehr signifikant nachweisbar gewesen.

Trotzdem lassen sich eine Reihe von Aussagen mit Hilfe der Raman-Spektren machen: Die Probenoberfläche enthält (wahrscheinlich außer nach der visuell beobachteten Reduktion) fast immer Cu_2O (außer bei 1,5 min und 4,6 min, Abb. 4.8.1.1 b). Das zeigen sowohl die mit einer Akquisitionszeit von 5 s aufgenommenen Raman-Spektren (Abb. 4.8.1.1 b) wie auch das mit einer Akquisitionszeit von 100 s aufgenommene Raman-Spektrum (Abb. 4.8.1.1 c). Neben Cu_2O existiert noch Cu oder CuO.

Nur kurze Zeit ($\Delta t \sim 5$ s) nach dem reduzierten Zustand ist die Probenoberfläche mit reinem Cu_2O bedeckt (s. Abb. 4.8.1.1 b, $t = 4,4$ min). Es entstand wahrscheinlich durch die Reoxidation der kurzzeitig metallischen Probe. Das reine Cu_2O ist aber nur ein Übergangszustand.

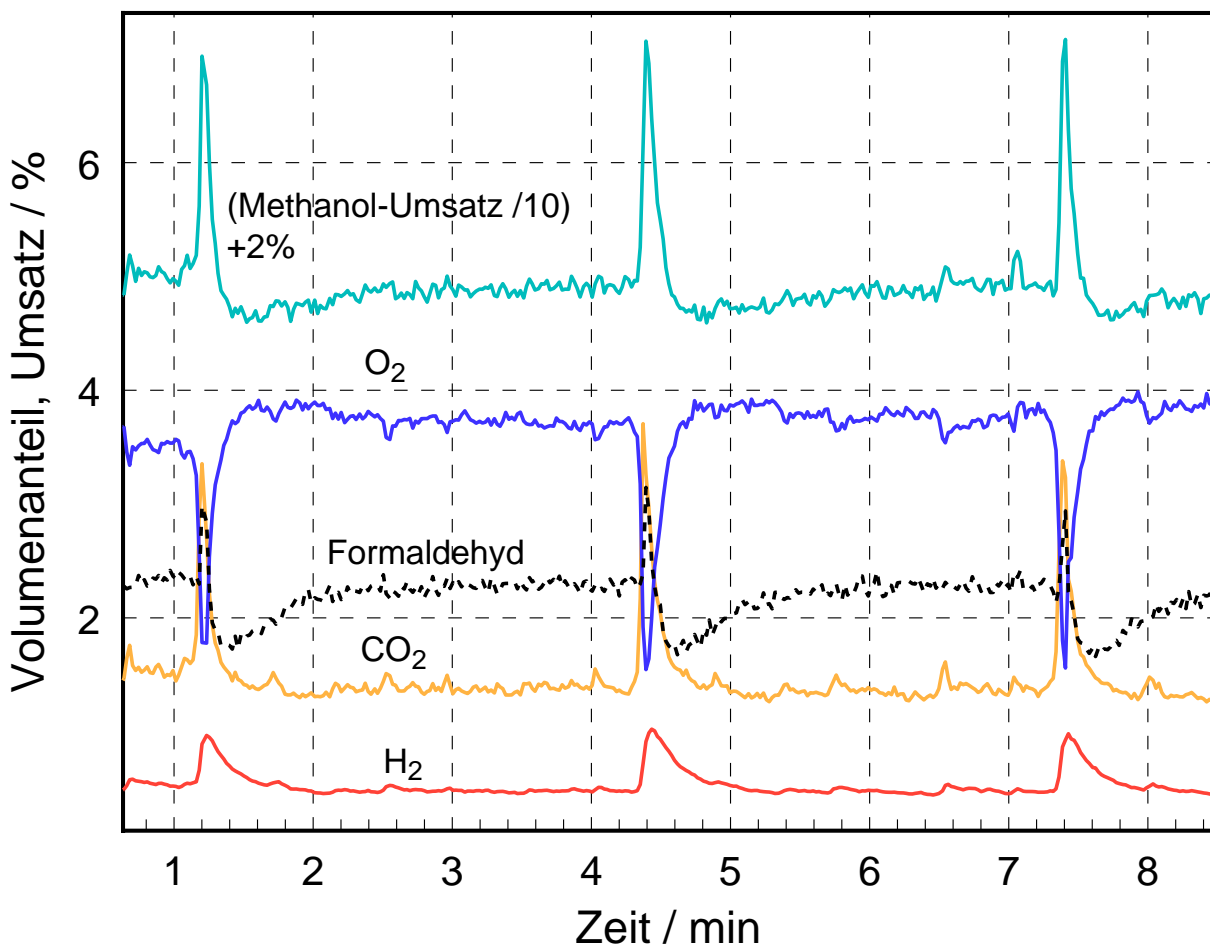


Abbildung 4.8.1.1 a: Massenspektren parallel aufgenommen mit Raman-Spektren (s. Abb.: 4.8.1.1 b) während der katalytischen Oszillationen einer polykristallinen Cu-Probe, $T = 465$ °C, Eduktgasflüsse: Methanol: 5,0 ml/min, O_2 : 3,3 ml/min, He: 28,6 ml/min (Methanol : $\text{O}_2 = 1,5 : 1$)

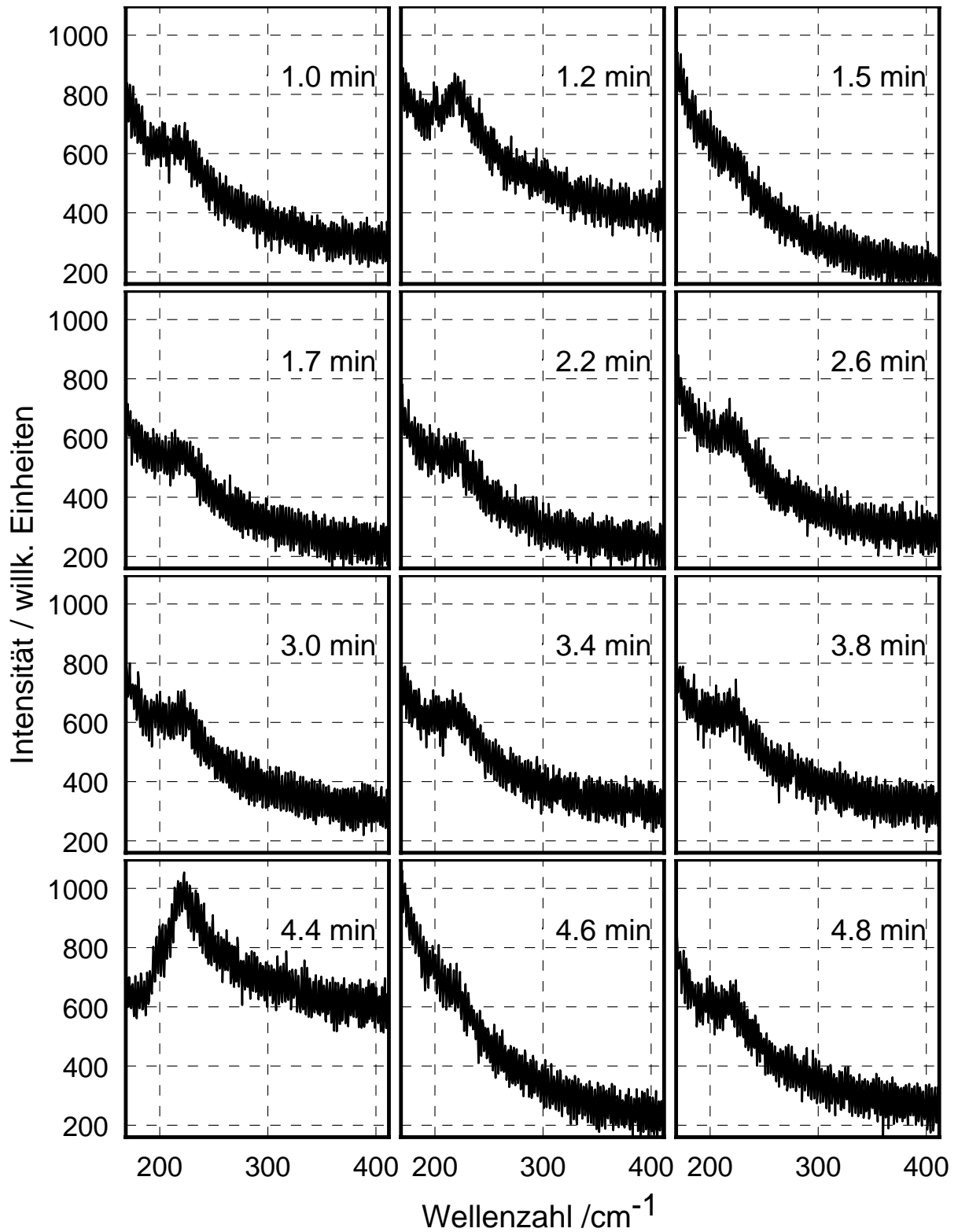


Abbildung 4.8.1.1 b: Raman-Spektren von einer oszillierenden polykristallinen Cu-Probe, $T = 465$ °C, Eduktgasflüsse: Methanol: 5,0 ml/min, O_2 : 3,3, ml/min, He: 28,6 ml/min (Methanol : $O_2 = 1,5 : 1$), die Zeiten korrespondieren mit den Zeiten in den Massenspektren (Abb.: 4.8.1.1 a)

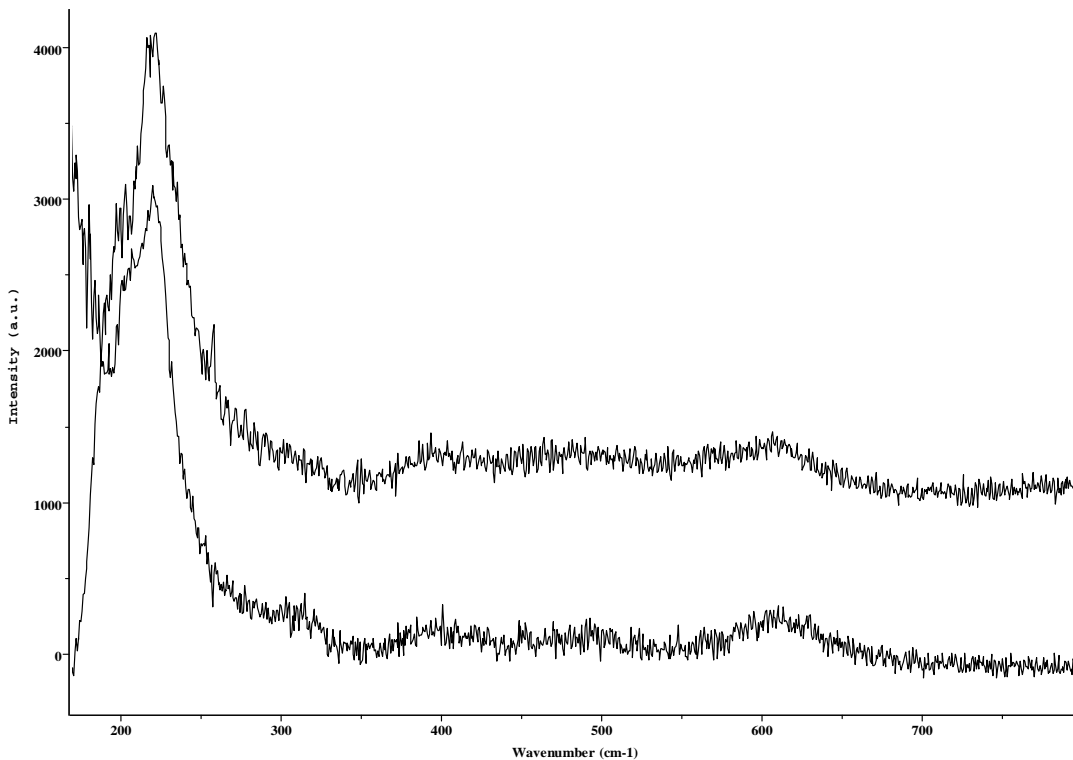


Abbildung 4.8.1.1 c: Raman-Spektrum aufgenommen von einer oszillierenden Cu-Probe mit einer Aquisitionszeit von 100 s (unten, gleiches Experiment wie in Abb. 4.8.1.1 a/c) und einer Cu_2O -Referenzprobe (oben, aufgenommen bei $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$)

Danach folgen jeweils Spektren, die sich eindeutig aus Cu_2O - und unbekanntem Fluoreszenz-Spektren zusammensetzen (Abb. 4.8.1.1 b/c). Die Fluoreszenz-Spektren sind an der steil ansteigenden Flanke unterhalb von ca. 190 cm^{-1} zu erkennen (vgl. auch Spektrengemische von Cu- Cu_2O und Cu_2O -CuO in Abb. 4.8.1). Die Fluoreszenz-Spektren können entweder von Cu oder CuO stammen. Wie im Abschnitt 4.8.1 erläutert, kann mit den hier gemessenen Raman-Spektren deshalb nicht eindeutig zwischen $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ und $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Gemischen unterschieden werden. Ein Cu- Cu_2O -Spektrengemisch könnte sich z. B. aus einer dünnen Oxidschicht und dem darunter liegenden Metall ergeben, aus einem oberflächlich zum Metall reduzierten Oxid oder aus einem homogenen Cu- Cu_2O -Phasengemisch.

Es sprechen einige Punkte dafür, daß die Oberfläche während der Oszillationen meistens aus CuO/ Cu_2O -Gemischen oder aus reinem CuO oder reinem Cu_2O bestanden: Das Raman-Spektrum bei $t = 1,5\text{ min}$ ist ein nahezu reines Fluoreszenzspektrum. Es könnte zwar prinzipiell vom Cu stammen, da es aber erst ca. 10 s nach dem Umsatzsprung gemessen wurde, d. h. lange nach der sichtbaren Probenreduktion, und außerdem visuell zu diesen Zeitpunkten während dieses Experimentes nie Metall beobachtet wurde, kann es kein reines Cu repräsentieren. Außerdem zeigt ein reines Cu-Fluoreszenzspektrum oberhalb von 500 cm^{-1} keine Intensität, während ein CuO-Raman-Spektrum dort noch etwas Intensität aufweist (vgl. Abb. 4.8.1). Wenn deshalb das Fluoreszenzspektrum nicht von Cu stammt, stammt es mit großer Wahrscheinlichkeit von CuO (oder von einem bislang unbekanntem Suboxid). (Das gleiche gilt für

das Raman-Spektrum bei 4,6 min.) Das CuO könnte durch ein „Überschießen“ (gegenüber den Gleichgewichtsbedingungen) der Oxidation während der Reoxidation gebildet worden sein. Da CuO unter den experimentellen Bedingungen instabil ist [26], wird es anschließend sehr schnell wieder reduziert.

Daß andererseits die Raman-Spektren, die nach dem Fluoreszenzspektrum bei 1,5 min folgen, eine homogene Cu/Cu₂O-Mischungen oder Cu bedeckt mit einer dünnen Cu₂O-Schicht zeigen, ist gleichfalls unwahrscheinlich. Das Raman-Spektrum, welches ungefähr den Zeitraum von 5s nach dem Umsatzsprung zeigt (also zwischen 1,2 und 1,5 min sowie zwischen 4,4 und 4,6 min, hier nicht abgebildet) zeigt jeweils statt einem reinen Fluoreszenzspektrum die Mischung eines Cu₂O-Spektrums mit einem Fluoreszenzspektrum. Die nachfolgenden Spektren (1,5 min > t > 4,4 min und t > 4,6 min, Abb. 4.8.1.1 b) sind Gemische aus Cu₂O-Spektren und einem unbekanntem Fluoreszenzspektrum. Falls bei t = 1,5 min und 4,6 min CuO vorlag, müßte die Probenoberfläche danach reduziert worden sein. Das wäre teilweise bis zum Metall möglich, so daß die nachfolgenden Raman-Spektren (t > 1,5 min/ t > 4,6 min) ein Cu-Cu₂O-Gemisch repräsentieren würden. Ebenso könnte die teilweise Reduktion aber auch nur bis zum Cu₂O gegangen sein, so daß CuO-Cu₂O-Gemische entstanden wären. Für Letzteres spricht, daß in den Raman-Experimenten in keiner derartigen Oszillations-Phase reine Cu₂O-Spektren beobachtet wurden, die als Übergangszustand während der Reduktion des CuO zum Cu vorkommen müßten⁸. Bei einer Reduktion bis zum Metall müßte die Reduktion des CuO unwahrscheinlich schnell ablaufen. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß die Oxidschicht bei t > 1,5 min sehr dünn geworden ist und durchscheinendes Metall das Spektrum dominiert. Dagegen sprechen aber die visuell beobachteten Verfärbungen der Probenoberfläche nach der Reoxidation, die nur mit einer zunehmenden Dicke der Oxidschichten zu erklären sind (vgl. Abschnitt 4.4.2).

Für die Existenz von CuO spricht weiterhin die, allerdings nur einmalige, Beobachtung eines sehr gut ausgeprägten Cu₂O-Spektrums, das genau vor der Probenreduktion zum Metall bzw. vor dem Umsatzsprung gemessen wurde. Das wäre der zu erwartende Übergangszustand bei der Reduktion eines CuO-Cu₂O-Gemisches zu Cu.

Gegen die CuO-Bildung sprechen dagegen ESCA-Aufnahmen (Abschnitt 4.8.2), die aber nicht von der gleichen Probe gemacht wurden und nur eine willkürlich ausgewählte Phase im Oszillationsablauf repräsentieren. Auch gegen die Existenz von CuO spricht, daß es in Methanol-Sauerstoff-Gemischen das am wenigsten stabile Kupferoxid ist [16].

⁸Die Probenoberfläche könnte sich auch zeitlich und örtlich inhomogen verändern. Da aber der vom Raman-Mikroskop erfasste Fleck sehr klein ist, sind innerhalb dieser Flecks Inhomogenitäten sehr unwahrscheinlich.

4.8.1.2 Ramanaufnahmen einer oszillierenden polykristallinen Probe mit langen reduzierten Phasen

Von einer polykristallinen Cu-Folie wurden während der visuell sichtbaren Oszillationen des Oxidationsgrades (vollständige, frontale Oxidation und Reduktion) zeitaufgelöst Ramanaufnahmen gemacht (Abb. 4.8.1.2). Die Spektren wurden mit einer Zeitauflösung von 16 s gemessen. Die Parameter waren: Methanol : O₂ = 5,4 : 1, Methanol: 5,9 ml/min, O₂: 1,1 ml/min, He: 33,6 ml/min ml/min, T = 400°C.

Reduziert war die Probe von 80 - 96 s, 128 - 144 s und von 384 - 416 s. Diese Spektren zeigen nur eine Fluoreszenz, da wegen der Abwesenheit von Kupferoxid keine Ramanschwingungen angeregt werden. Die anderen Spektren können eindeutig reinem Cu₂O zugeordnet werden.

Bemerkenswert waren die verhältnismäßig langen reduzierten Phasen von bis zu ca. 30 s Länge. Diese hängen von der Vorbehandlung ab. Die Vorbehandlungsschritte waren (jeweils bei p_{ges} = 1 bar): ca. 60 min T = 300-500 °C, O₂ : He = 1:10; 4h H₂, T = 450 °C, Methanol : O₂ = 1:1, He, T = 300 - 400°C; Methanol : O₂ = 1...5,4 : 1, He, T = 400 °C.

Es wird angenommen, daß die Morphologie der Probe der entscheidende Faktor ist, da auch mit einer ehemaligen Cu(111)-Probe, die aber nur mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen bis 470 °C behandelt wurde, ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde (Abschnitt 4.9). Die Gemeinsamkeit der beiden Proben ist wahrscheinlich der Aufbau aus relativ großen Kristalliten.

Bei späteren Versuchen wurde festgestellt, daß die Oszillationen mit frischen polykristallinen Cu-Folien sofort bei einer Behandlung mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen bei T > 460°C einsetzen und auch bei niedrigeren Temperaturen (bis 400 °C) mit sehr kurzen reduzierten Phasen der Probe (1-2 s) erhalten bleiben.

Die Behandlung der Probe bei diesem Experiment mit Methanol bzw. Methanol-Sauerstoffgemischen bis maximal 420 °C führte wahrscheinlich zu einer weniger tiefgreifenden Änderung der Morphologie als eine entsprechende Behandlung bei höheren Temperaturen.

Das Experiment zeigt, daß während den in der Regel nur visuell beobachteten reduzierten Phasen bei den anderen Experimenten, die in diesem Kapitel beschrieben werden, die Probe auch tatsächlich zum Metall reduziert worden sein konnte.

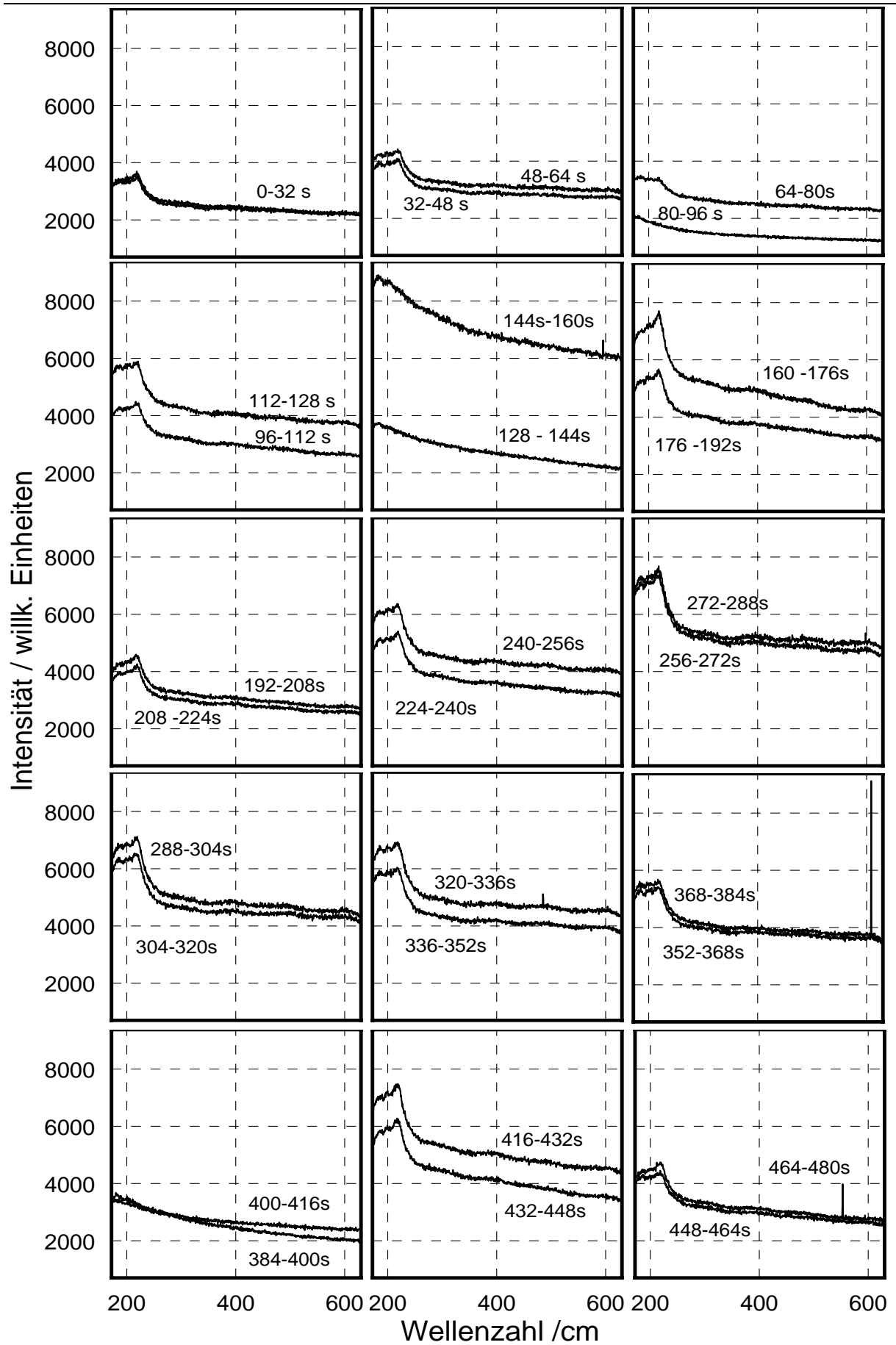


Abbildung 4.8.1.2: Ramanaufnahmen einer polykristallinen Cu-Folie während katalytischer Oszillationen (Methanol : O₂ = 5,4 : 1, Methanol: 5,9 ml/min, O₂: 1,1 ml/min, He: 33,6 ml/min, T = 400 °C)

4.8.2 ESCA-Aufnahmen von einer zuvor oszillierenden Probe

Eine oszillierende polykristalline Cu-Probe (Oszillationen des Oxidzustandes der Probe und katalytische Oszillationen bei $T = 430^{\circ}\text{C}$, O_2 : 1,3 ml/min, Methanol: 4,4 ml/min, He: 28,6 ml/min; Methanol : $\text{O}_2 = 3,4 : 1$) wurde im oxidierten Zustand in diesem Gemisch auf 70°C abgekühlt (in einer Oszillationsphase zwischen den starken Umsatzänderungen, Abb. 4.8.2 a-Gasphasenvolumenanteile). Anschließend wurden XPS- und UPS-Spektren aufgenommen.

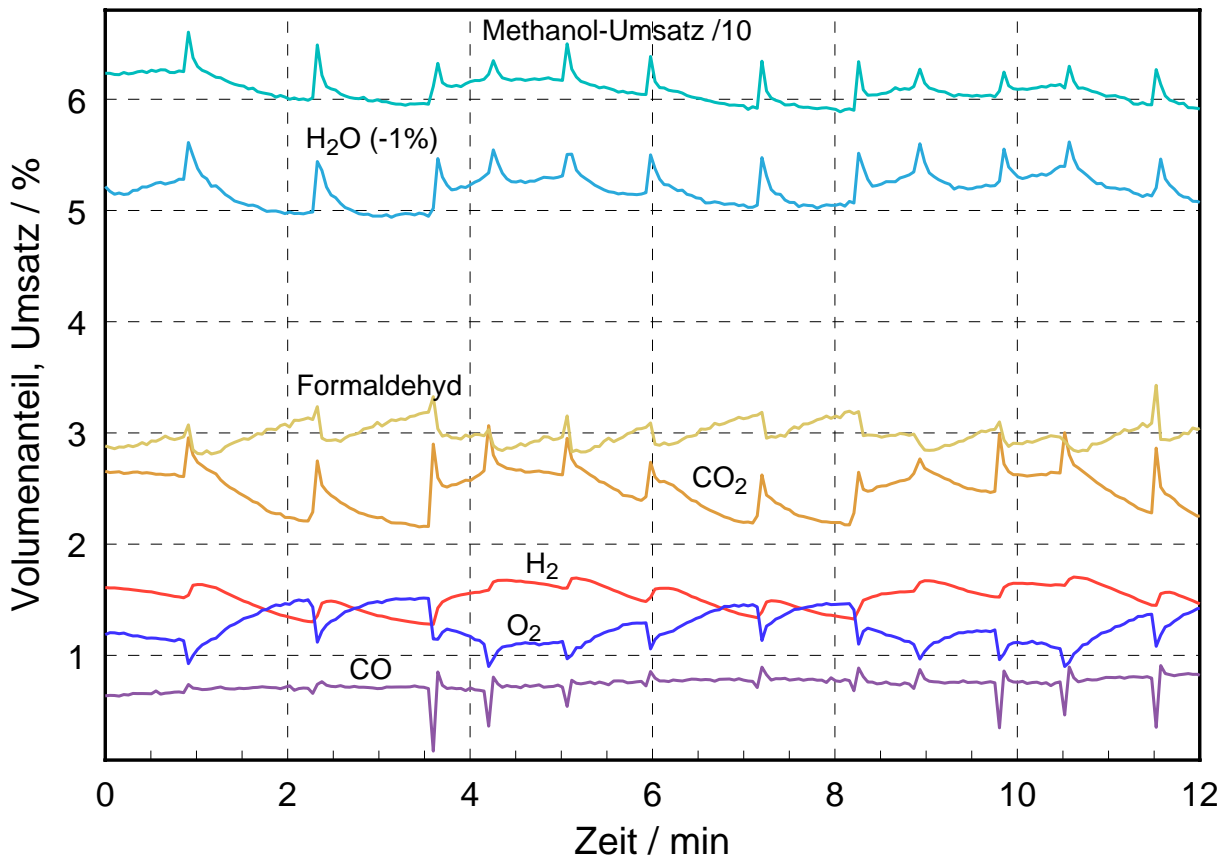


Abbildung 4.8.2 a: Volumenanteile (Massenspektren) der Gaskomponenten am Reaktorausgang über einer polykristallinen Cu-Folie ($T = 430^{\circ}\text{C}$, O_2 : 1,3 ml/min, Methanol: 4,4 ml/min, He: 28,6 ml/min; Methanol : $\text{O}_2 = 3,4 : 1$). Anschließend Aufnahme der ESCA-Spektren von der Cu-Folie im oxidierten Zustand, d. h. von einer Phase außerhalb der starken Umsatzänderungen.

Elementkonzentrationen

Die mit XPS erfasste Probenoberfläche enthielt folgende Elemente (Anteile in Mol-%): Cu (49,3 %), O (38,4 %), C (10,0 %), P (1,8 %).

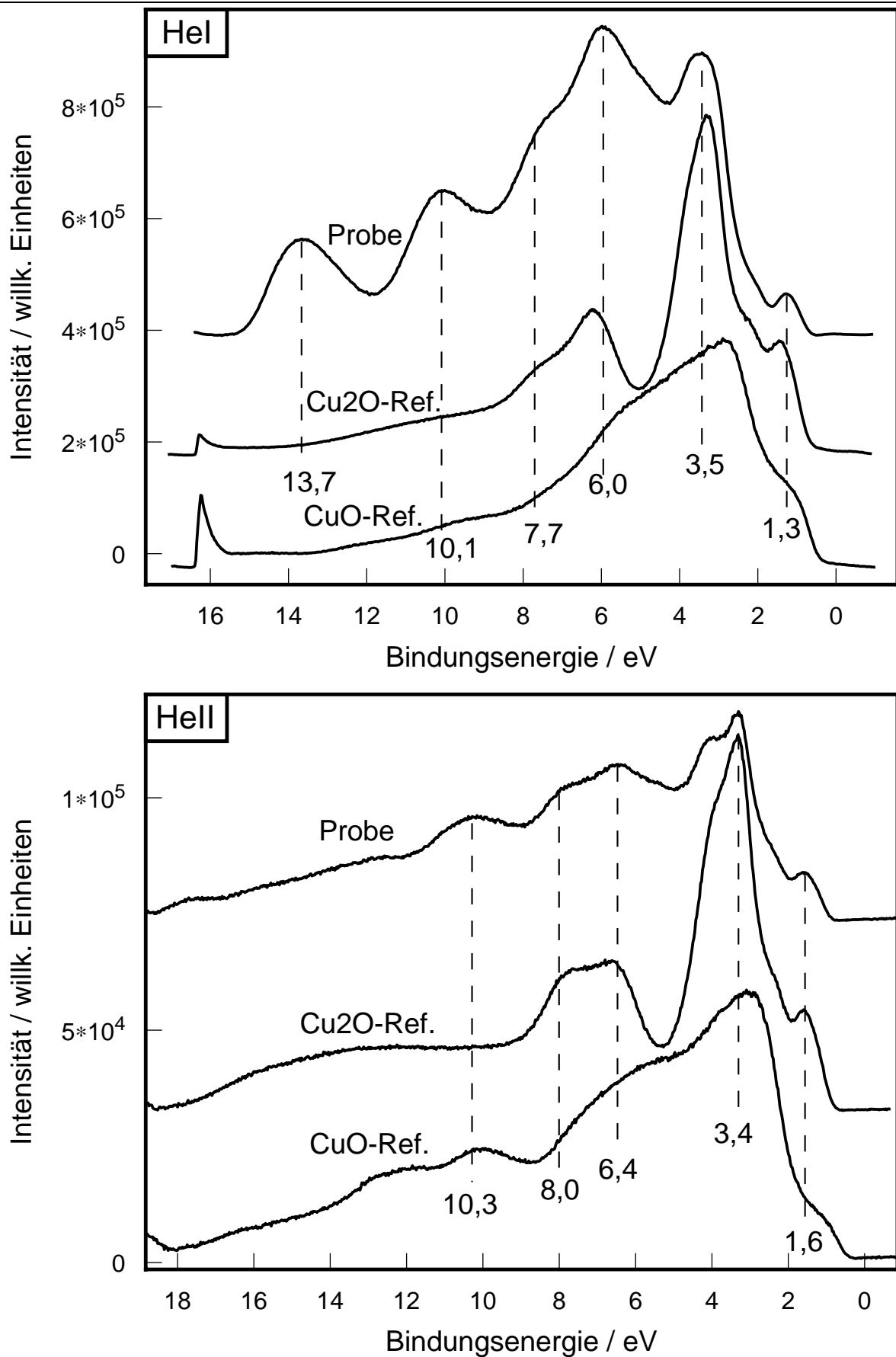


Abbildung 4.8.2 b: UPS-Aufnahmen (HeI, $h\nu = 21,2$ eV; HeII, $h\nu = 40,8$ eV) einer zuvor oszillierenden Probe (polykristalline Cu-Folie) im oxidischen Zustand (Sekundärelektronen teilweise mit Bezierfunktion abgezogen)

UPS-Spektren:

Alle Linien der Cu_2O -Referenz-Spektren erscheinen in den UPS-Spektren (Abb. 4.8.2 b). Vor allem das HeI-Spektrum unterscheidet sich aber besonders im Bereich der Sekundärelektronen relativ stark vom Cu_2O -Referenzspektrum. Die Ursache dafür sind eine gegenüber der Aufnahme des Cu_2O -Referenz-Spektrums veränderte Einstellung der Austrittsarbeit des Analysators und (wahrscheinlich) relativ unspezifische Emissionen von Kohlenstoffadsorbaten. Die Linie bei $\sim 10,3$ eV im He II-Spektrum könnte vom CuO stammen. Da das CuO-UPS-Spektrum relativ breite unspezifische Banden hat, läßt sich aber anhand der UPS-Spektren nicht entscheiden, ob die Probenoberfläche CuO enthält. Die Linien bei $\sim 10,3$ eV und bei $13,7$ eV (He I-Spektrum) lassen sich aber auch sehr gut adsorbierten Formiat-Spezies zuordnen [93, 95].

Für das Vorhandensein von Adsorbaten spricht auch die Abschwächung der Cu 3d-Linie ($\sim 3,3$ eV) gegenüber der O 1s Linie ($1,3$ eV) im HeI-Spektrum (verglichen mit dem Cu_2O -Referenzspektrum). Adsorbate von sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen erscheinen typischerweise bei Bindungsenergien $> 4,5$ eV [91].

XPS-Spektren:

Das Maximum der O 1s-Bande liegt bei $530,3$ eV (Abb. 4.8.2 c). Das entspricht der Energieposition der O 1s-Linie von Cu_2O [96]. Andererseits ist das O 1s-Spektrum asymmetrisch zu

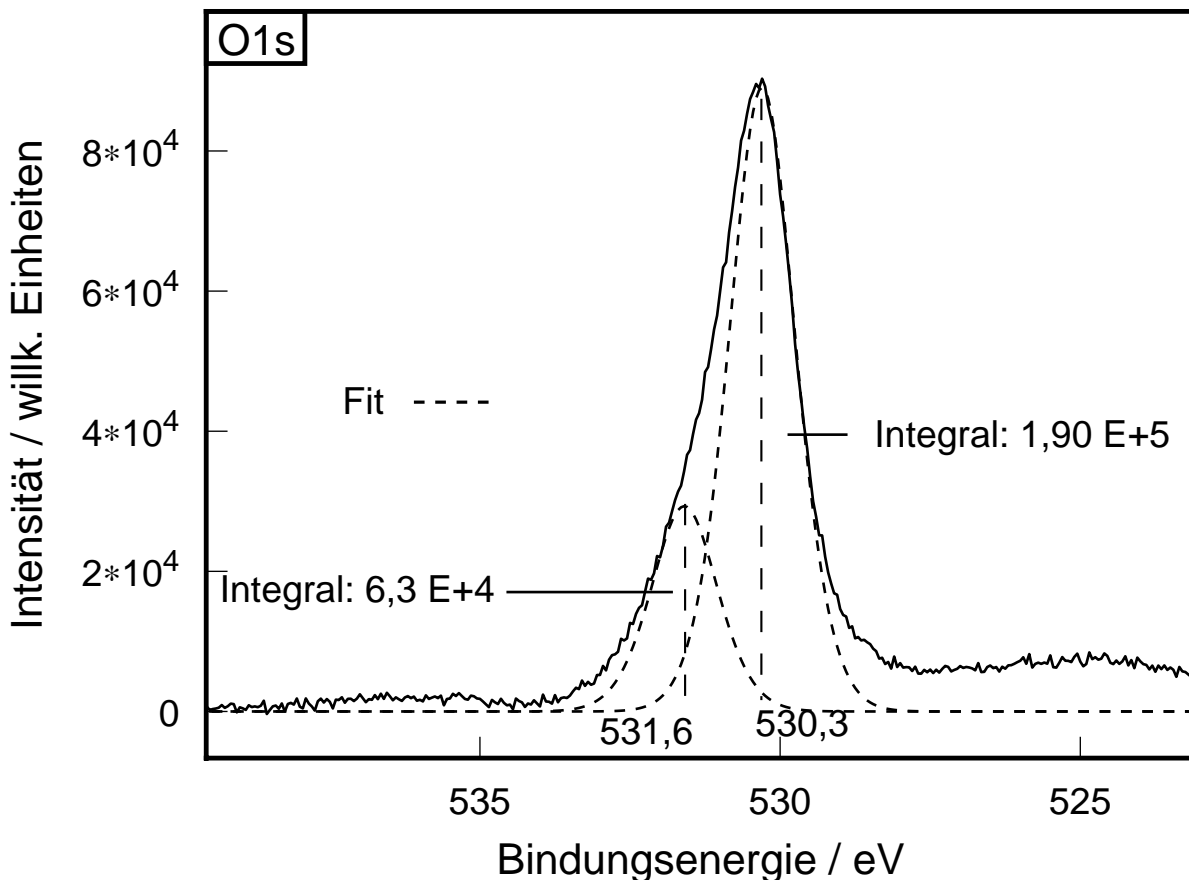


Abbildung 4.8.2 c: O 1s-Spektrum einer zuvor oszillierenden Probe (polykristalline Cu-Folie) im oxidierten Zustand

höheren Bindungsenergien verbreitert. Es kann also angenommen werden, daß sich die gemessene Linie aus zwei O 1s-Banden zusammensetzt: der Cu₂O-Linie und einer weiteren Linie, die wahrscheinlich zu einem Adsorbat gehört. Tatsächlich läßt sich die O 1s-Bande bei 530,3 eV mit zwei Linien bei 530,3 eV (O 1s-1) und 531,6 eV (O 1s-2) anpassen. Das Verhältnis der Integrale der Cu 2p 3/2-Linie und der O 1s-1-Linie ist Cu : O = 1,7 : 1. D.h. nicht ganz das Cu/O-Verhältnis von Cu₂O. (Die Abweichung könnte aus der ungenauen Bestimmung des Sauerstoffanteils, der vom Kupferoxid stammt, durch die Anpassung in Abb. 4.8.2 c verursacht sein.)

Die andere O 1s-Teilbande (O 1s-2) gehört wahrscheinlich zu einem Kohlenstoffadsorbat oder zu Phosphat, da auch eine geringe Phosphorverunreinigung registriert wurde. Das Verhältnis der P 2p-Bande und der O 1s-Bande bei 531,6 eV ist O/P = 4,5, also etwa das Verhältnis im Phosphat-Ion (PO₄³⁻). Die P 2p-Bande hat ihren Schwerpunkt bei BE = 133,0 eV. Die Bindungsenergie von P 2p in Phosphaten liegt etwa zwischen 132,5 eV und 133,2 eV.

Die O 1s-Bande bei 531,6 eV könnte aber auch, zumindest zum Teil, von Carbonaten stammen (z. B. CuCO₃ BE O 1s 531,5 eV). Dafür würde auch die C 1s-Bande bei 288,2 eV sprechen, da die C 1s-Banden der Carbonate etwa in diesem Bereich liegen (z. B. Ag₂CO₃ C 1s BE 288,4 eV). Nach dem C 1s-Spektrum (Abb. 4.8.2 d) ist aber die Zuordnung zur Formiat-Spezies (Bande bei 288,2 eV) am wahrscheinlichsten, da analog zu Carbonat die O 1s-Bande

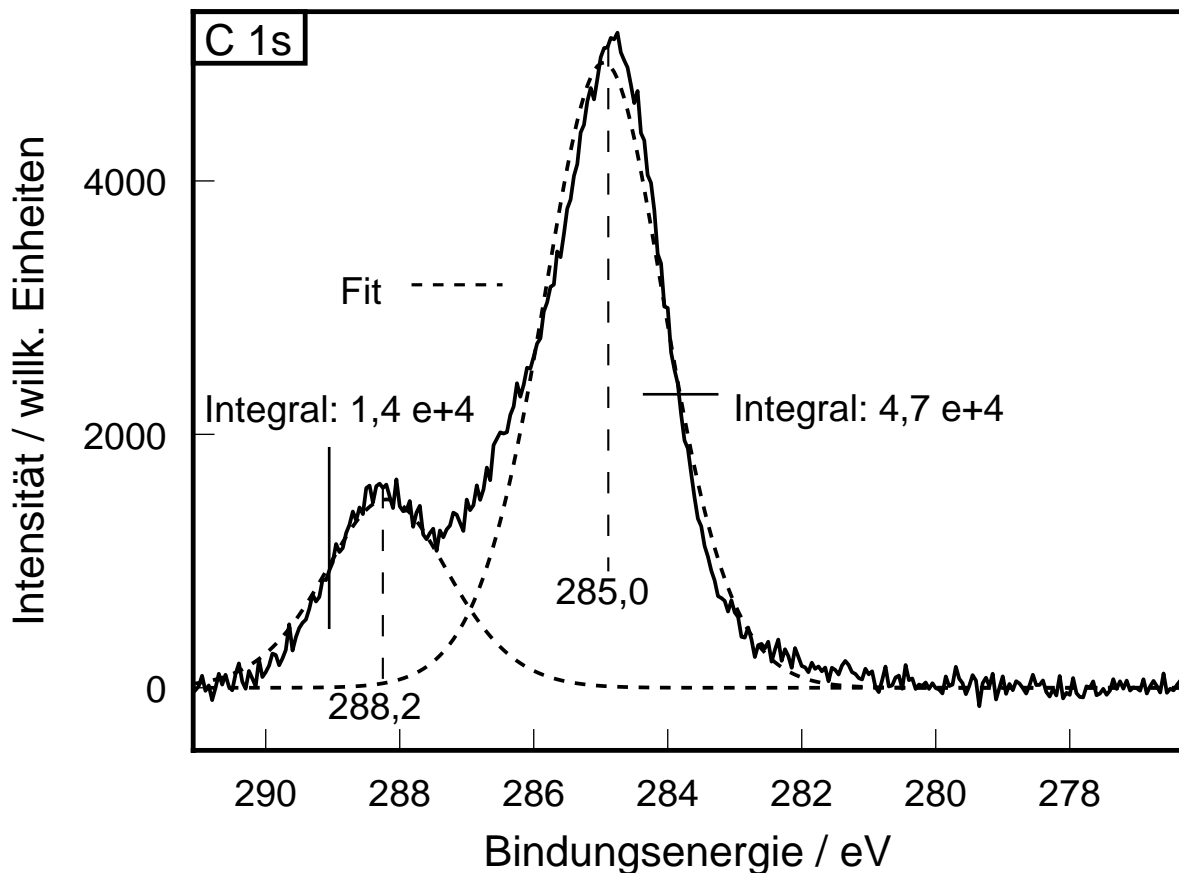


Abbildung 4.8.2 d: C 1s-Spektrum einer zuvor oszillierenden Probe (polykristalline Cu-Folie) im oxidierten Zustand

des Formiat bei 531,5 eV zu finden ist [42]. Insgesamt enthält die Probenoberfläche 10,0 % Kohlenstoff und 1,8 % Phosphor.

Die Banden bei 285,0 eV und 288,2 eV sind Kohlenstoff C 1s-Banden (Abb. 4.8.2 d). Die Bande bei 285,0 eV könnte von adsorbierten Methoxy-Spezies stammen (nach A. F. Carley et al. bei 285 eV [42]). Die Bande bei 285 eV kann auch z. T. von Ruß stammen, da dessen Bindungsenergie bei 584,4 eV liegt.

Einer aliphatischen Verbindung, die zwei Sauerstoffe oder einen doppelt gebundenen Sauerstoff enthält, kann die Bande bei 288,2 eV zugeordnet werden. Am naheliegendsten ist die Annahme, die auch durch die UPS-Spektren und die O 1s-Bande bei 531,6 eV gestützt wird, daß sie von einem Formiat-Adsorbat stammt. Die Formiat-C 1s-Bande liegt etwa bei 287,5 eV [42].

Das Cu 2p-Spektrum (Abb. 4.8.2 e) entspricht weitgehend dem Cu₂O-Referenzspektrum. Im Unterschied zu diesem, sind die beiden Cu 2p-Banden jeweils zu höheren Bindungsenergien asymmetrisch verbreitert. Dies könnte auf einen CuO-Anteil hindeuten. Dem entgegen stehen aber die vollkommen fehlenden, für CuO typischen, Cu 2p-Satelitten-Strukturen (um 942/962 eV).

Die ESCA-Messungen bestätigen die in situ-Raman-Messungen, mit denen gleichfalls Cu₂O auf der Probenoberfläche nachgewiesen wurde. Das in den Raman-Spektren fragliche CuO

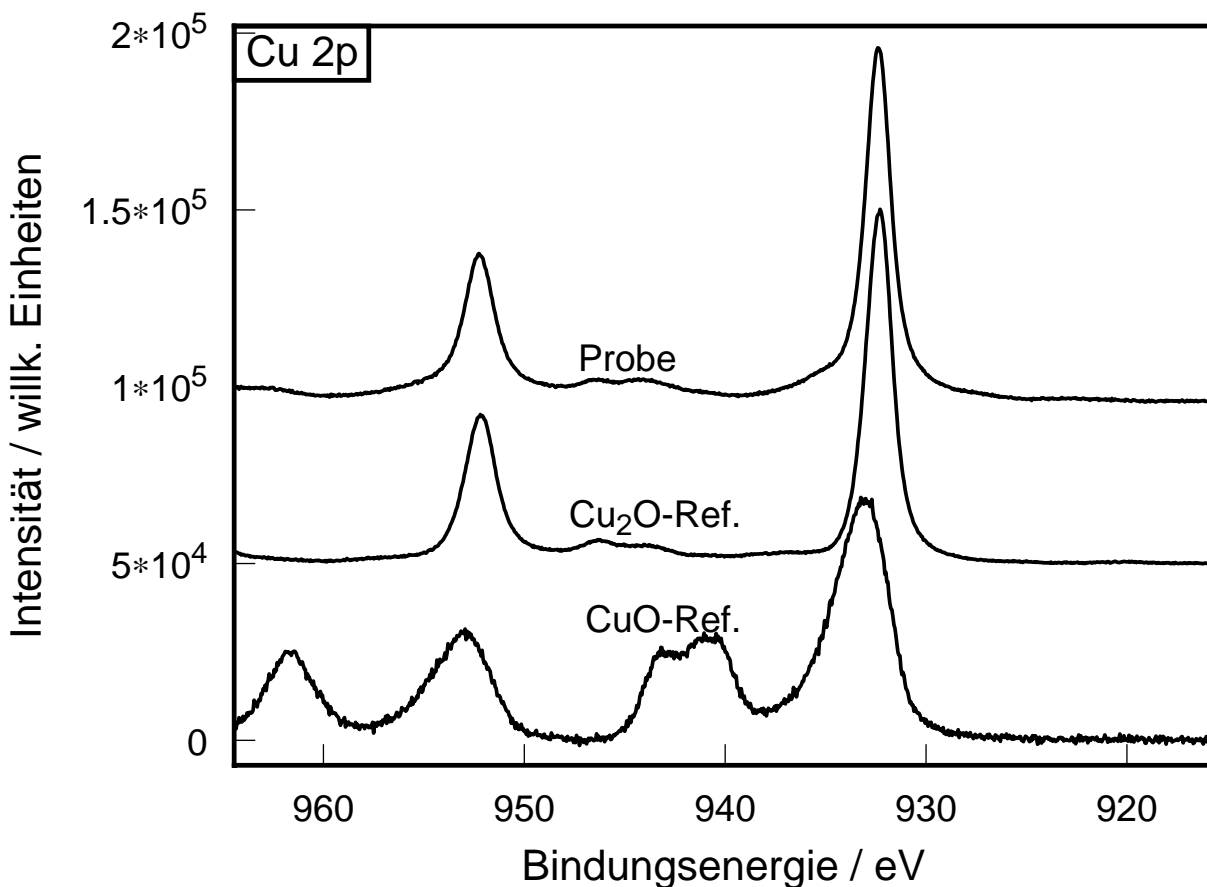


Abbildung 4.8.2 e: Cu 2p-Spektrum einer zuvor oszillierenden Probe (polykristalline Cu-Folie) im oxidierten Zustand

kann dagegen zumindest bei der untersuchten Probe weitgehend ausgeschlossen werden. Die P-Verunreinigung und die Kohlenstoffadsorbate könnten auch beim Herunterfahren der Temperatur im Methanol-Sauerstoff-Gemisch oder bei der Übertragung der Probe in die ESCA-Apparatur auf die Probe gekommen sein. In den Raman-Experimenten wurden keine Kohlenstoffadsorbate registriert.

4.8.3 Oszillatorisches Verhalten einer voroxidierten Cu(111)-Probe während der stufenweisen Methanol-Reduktion

Nach jedem Behandlungsschritt während der stufenweisen Methanolbehandlung einer voroxidierten Cu(111)-Probe mit niedrigen Methanol-Drücken ($1 \cdot 10^{-4}$ – $10 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei $T = 573$ K wurden von der Probe UPS und XPS-Aufnahmen gemacht. Hierbei wurde ein oszillatorisches Verhalten des Zustandes der Probe, insbesondere durch die UPS-Aufnahmen, festgestellt.

Diese Experimente werden ausführlich in Kap. 2 beschrieben und in Abschnitt 2.1.4 diskutiert.

Mit der gleichen Probe wurden auch Experimente bei atmosphärischen Drücken in Methanol-Sauerstoff-Flüssen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

4.9 Oszillationen eines ehemaligen Cu(111)-Einkristalls

Ein vorbehandelter (Sauerstoff und Methanol, $p < 1$ mbar, $T_{\max} 350$ °C) Cu(111)-Einkristall wurde im reduzierten Zustand bei $T = 470$ °C in ein Methanol/Sauerstoff/Helium-Gemisch mit sukzessiv zunehmendem Sauerstoffgehalt gebracht. Ab einem Methanol/Sauerstoff-Verhältnis = 1,7 (Methanol: 5 ml/min, O₂: 2,9 ml/min, He: 28,6 ml/min) oszillierte das System, wobei die Schwankungen der katalytischen Aktivität (Abb. 4.9 a) von periodischen, visuell sichtbaren Oxidationen und Reduktionen der gesamten Probenoberfläche begleitet wurden. Die Periodenzeiten wurden mit zunehmender Behandlungsdauer länger (maximal 8 min). Die Probe war schon durch die Vorbehandlung kein Einkristall mehr, sondern polykristallin. Das zeigt eine SEM-Aufnahme, die nach der Vorbehandlung aufgenommen wurde (Abb. 4.9 b). Im Lauf des Experimentes wurde die Oberfläche offenbar rauher bzw. grobkörniger, da sie nach (mehrständiger) Behandlung in dem Methanol-Sauerstoff-Gemisch wesentlich matter als am Anfang der Behandlung aussah.

Diskussion:

Trotz der polykristallinen Oberfläche unterschied sich das oszillatorische Verhalten sehr stark von dem oszillatorischen Verhalten polykristalliner Proben (Cu-Folien) unter ähnlichen Bedingungen (vgl. z. B. Abschnitt 4.7.1). Im Vergleich zu den polykristallinen Cu-Proben, wo die reduzierten Phasen nach einer ähnlichen Behandlung immer sehr kurz waren ($<3\text{s}$), waren sie bei der ehemaligen Cu(111)-Probe wesentlich länger (bis zu 150 s). Solche langen reduzierten Phasen wurden auch bei einigen oszillierenden polykristallinen Proben beobachtet, wenn die Temperatur während der Behandlung mit dem Methanol/Sauerstoff/Helium-Gemisch nicht höher als ca. 430 °C war.

Die Ursache für die langen reduzierten Phasen ist wahrscheinlich in den Kristallitgrößen zu suchen. Bei dem ehemaligen Einkristall sowie bei den bei niedrigen Temperaturen behandelten polykristallinen Folien waren die Kristallite wahrscheinlich größer als in den bei höheren Temperaturen mit Methanol/Sauerstoff-Gemischen behandelten polykristallinen Proben. Kupferproben mit großen Kristalliten sind weniger reaktiv gegenüber Sauerstoff. Im Verhältnis

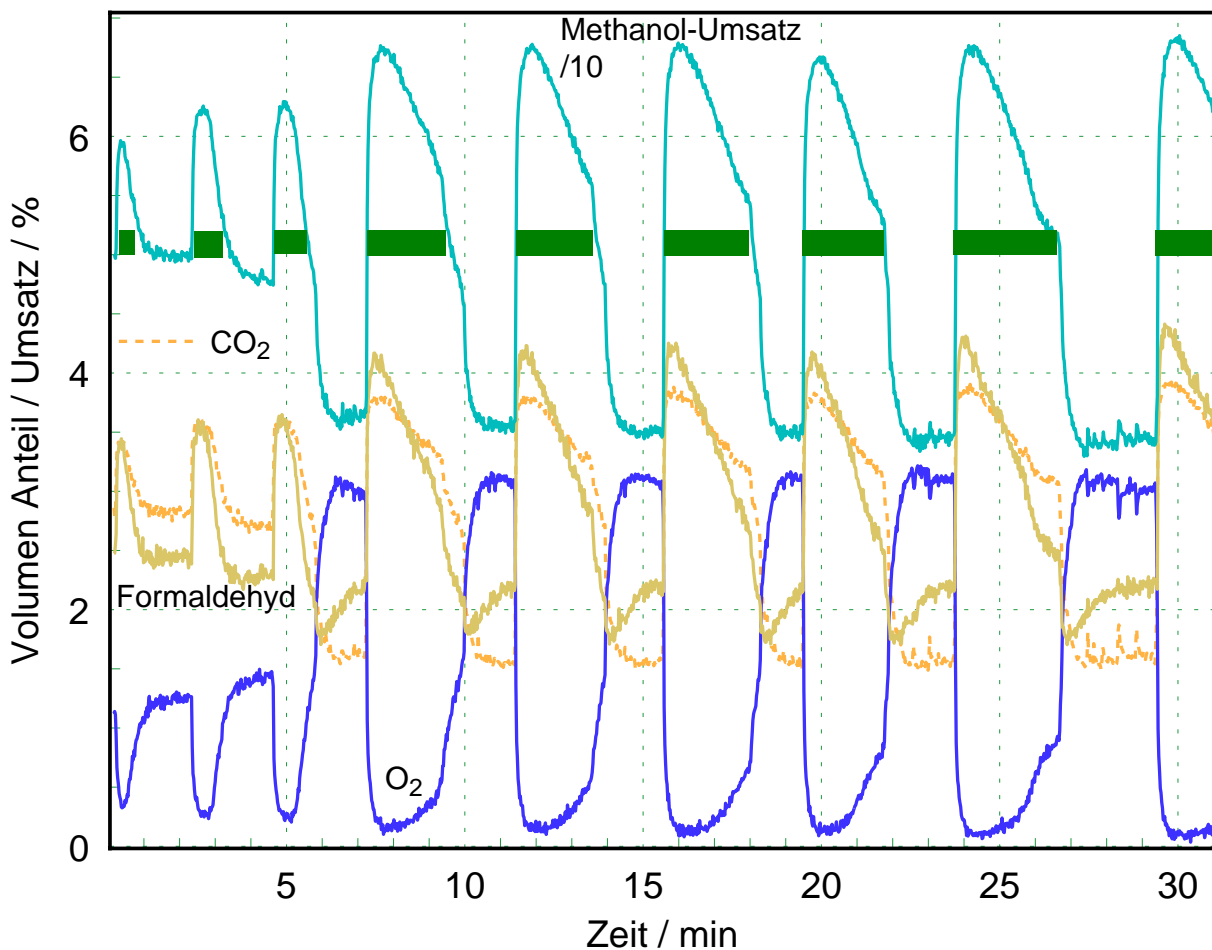


Abbildung 4.9 a: Gasphasen-Oszillationen über einem ehemaligen Cu(111)-Einkristall ($T = 470\text{ °C}$, Methanol: $5,0\text{ ml/min}$, O_2 : $2,9\text{ ml/min}$, He: $28,6\text{ ml/min}$; Methanol : $\text{O}_2 = 1,7 : 1$)

Probe vollständig reduziert: █

zum Volumen ist weniger Oberfläche, die mit Gasphasensauerstoff reagieren kann, vorhanden als bei Proben mit kleinen Kristalliten. Außerdem führen große Kristallite zu einem spezifisch geringeren Sauerstoff-Speichervermögens des Kupfervolumens, weil das Korngrenzenvolumen geringer ist. Dadurch verringert sich die Oxidationswahrscheinlichkeit, da weniger Oxidationskeime gebildet werden oder deren Bildung länger dauert.

Daß sich die Größe der Kristallite im Volumen durch die Behandlung mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen ändert, zeigen EXAFS-Experimente mit polykristallinen Cu-Proben (s. Abschnitt 3.2.2).

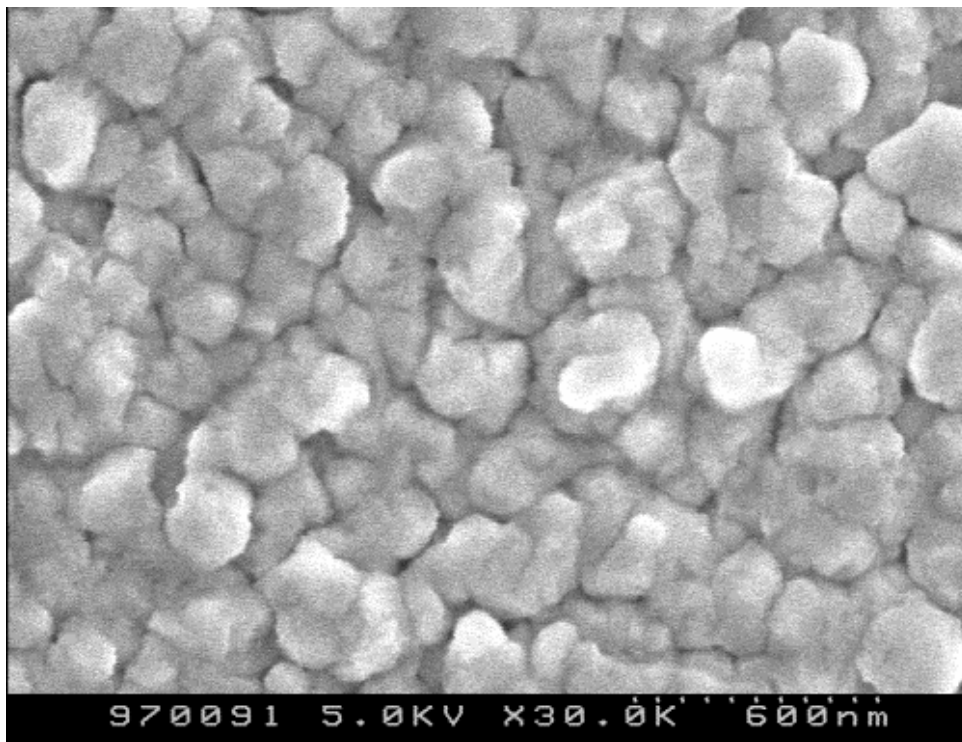


Abbildung 4.9 b: SEM-Aufnahme von der ehemaligen Cu(111)-Probe vor der Behandlung mit dem Methanol/Sauerstoff/Helium-Gemisch

4.10 Modelle für Oszillationsmechanismen

4.10.1 Modell für den thermischen Typ I-Mechanismus

Dieser Mechanismus soll insbesondere für den Versuch 1 (Oszillationen mit langen Perioden und großen Amplituden/Temperaturschwankungen) in Abschnitt 4.6.4.1 gelten.

Der Typ I-Mechanismus wird als thermischer Mechanismus hauptsächlich durch die Wechselwirkung der Totaloxidationsaktivität der Probe und der Proben temperatur gesteuert. Er kann durch Nichtlinearitäten der Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen, die sich aus der *Arrhenius-Gleichung* ($\ln k = \ln A - E_A/RT$, Abschnitt 4.6.1) ergeben, erklärt werden. Es wird vorausgesetzt, daß sich die Geschwindigkeiten für die Oxidation und

die Reduktion der Probe im Bereich der gewählten Parameter wenig unterscheiden. Als weitere Voraussetzung müssen die Aktivierungsenergien (E_A) und der präexponentielle Faktor (A) der Oxidation (durch Sauerstoff) und der Reduktion (durch Methanol) der Probe verschieden sein. Die tatsächlichen Werte sind experimentell schwer zu bestimmen und auch die Übertragung von Literaturdaten auf ein reales System wäre schwierig, da E_A/A für Festkörperreaktionen keine konstante Größe ist und von verschiedenen Parametern abhängt. Z. B. bestimmt nach M. J. Tiernan et al. [119] der Reduktionsgrad die Aktivierungsenergie (E_A) der Reduktion von CuO (E_A sinkt mit zunehmendem Reduktionsgrad). Allein ein solches Verhalten macht die Annahme wahrscheinlich, daß sich E_A/A für die Reduktion und die Oxidation voneinander unterscheiden.

Da die entsprechenden Werte nicht bekannt sind, müssen zwei Teilmodelle aufgestellt werden. In Teilmodell 1 ist E_A/A für die Reduktion höher als für die Oxidation der Probe, in Teilmodell 2 ist es umgekehrt. Abb. 4.10.1 zeigt den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten für Teilmodell 1. Für das Teilmodell 2 werden die Bezeichnungen in Abb. 4.10.1 vertauscht. Die Kurven in Abb. 4.10.1 wurden mit willkürlich gewählten Werten berechnet. Zur Vereinfachung

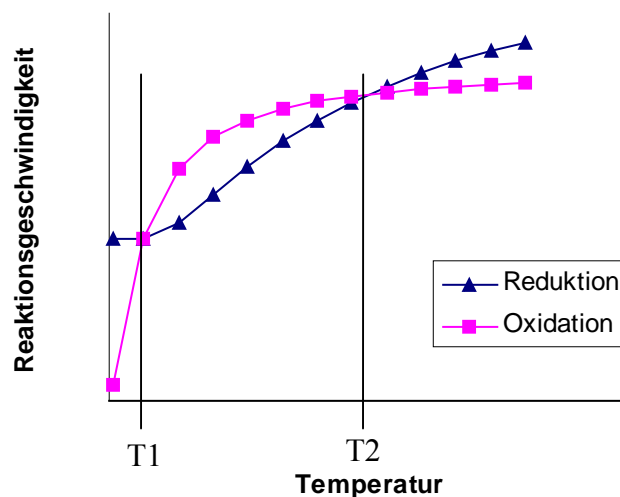


Abbildung 4.10.1: Schema für das Verhalten der Oxidations- und Reduktionsgeschwindigkeit bei einem konstanten Methanol-Sauerstoff-Verhältnis und bei einer höheren Aktivierungsenergie/präexponentiellem Faktor für die Reduktion gegenüber der Oxidation **Teilmodell 1** (-umgekehrte Bezeichnungen der beiden Kurven für Teilmodell 2)

fachung wird angenommen, daß das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis-Verhältnis zeitlich konstant ist. Es muß so eingestellt sein, daß sich die beiden Teilkurven in Abb. 4.10.1 teilweise überschneiden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sich dann proportional zur Geschwindigkeitskonstante, die unter der Modellannahme eines zeitlich konstanten E_A/A nur noch durch die Temperatur variiert wird.

Teilmodell 1

Unterhalb der niedrigen Temperatur T1 und oberhalb der hohen Temperatur T2 ist die Reduktionsgeschwindigkeit größer als die Oxidationsgeschwindigkeit (Abb. 4.10.1).

Die vollständige Reduktion der Probe erfolgt beim Erreichen der hohen Probertemperatur T2 (vgl. auch Bestrahlungsexperimente Abschnitt 4.6.2). Die anschließende (schnelle, $t < 2$ s) Reoxidation findet statt, weil die reduzierte Oberfläche sehr reaktiv gegenüber O₂ ist und somit die Oxidationsgeschwindigkeit die Reduktionsgeschwindigkeit überschreitet.

Da die Aktivität der reoxidierten Oberfläche relativ gering ist, sinkt die Temperatur. Die Oberfläche, der zunächst vollständig oxidierten Probe, wird aber sofort nach der Reoxidation wieder durch das Methanol, in kinetischer Konkurrenz zur Oxidation, anreduziert. Das verlangsamt das Absinken der Temperatur.

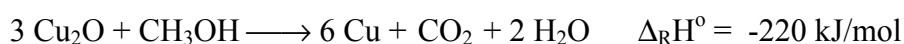
Bei Erreichen der niedrigen Temperatur T1 wird die Reduktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche entsprechend der Arrheniusschen Gleichung relativ zur Oxidationsgeschwindigkeit größer, so daß die Probe nun relativ schnell reduziert wird. Dadurch wird die Probe katalytisch aktiver und infolge der exothermen Totaloxidation heißer. So wird zunächst wieder das Gebiet zwischen T1 und T2 erreicht, in dem die Oxidationsgeschwindigkeit die Reduktionsgeschwindigkeit überschreitet. Deshalb wird die Probe nicht sofort vollständig reduziert. Da die Wärme nicht schnell genug abgeführt werden kann, erhitzt sich die Probe so schnell weiter, daß T2 erreicht wird. Nun wird die Probe reduziert, da auch ein zunehmender Anstieg der Temperatur über T2 hinaus die Reduktionsgeschwindigkeit gegenüber der Oxidationsgeschwindigkeit weiter vergrößert.

Die Abkühlung der Probe wird bei diesem Mechanismus nicht als Ursache für die Reoxidation angesehen, da diese in der Regel zu langsam ist und außerdem die Probe im reduzierten Zustand, durch die Umsatzzunahme von Methanol und Sauerstoff, sogar noch etwas heißer wird (vgl. Abb. 4.6.4.1 b). Auch die Zusammensetzung der Gasphase wird nicht als Grund für die Reoxidation angesehen, da das Sauerstoff/Methanol-Verhältnis, während die Probe reduziert ist, in der Regel minimal ist (vgl. Abb. 4.4.3 b).

Teilmodell 2

Für das Teilmodell 2 wird in Abb. 4.10.1 die Kurve für die Reduktion zur Oxidationskurve und umgekehrt.

Die Probe wird im Gebiet zwischen T1 und T2 reduziert, weil hier die Reduktionsgeschwindigkeit größer als die Oxidationsgeschwindigkeit ist. Durch die Reduktion von Cu₂O wird gemäß folgender Reaktionsgleichung Wärme freigesetzt:



Zusätzliche Wärme entsteht durch die Steigerung des insgesamt exothermen Umsatzes durch die erhöhte katalytische Aktivität der metallischen Probe. Dadurch steigt die Probertempera-

tur in das Gebiet oberhalb von T2. Nun ist die Oxidationsgeschwindigkeit größer als die Reduktionsgeschwindigkeit. Die Probe wird reoxidiert und infolge dessen katalytisch inaktiver. So daß die Proben temperatur wieder in das Gebiet zwischen T1 und T2 fällt und die Reduktion erneut beginnen kann.

Da das Teilmodell 2 einfacher ist und mit weniger Annahmen auskommt wird es eher als das Teilmodell 1 in realen System vorkommen. Ein weiteres Argument für das Teilmodell 2 ist, daß wahrscheinlich E_A für die Reduktion in der Regel niedriger als für die Oxidation ist, weil die Reduktionsgeschwindigkeit bei allen Experimenten augenscheinlich wesentlich größer als die Oxidationsgeschwindigkeit war (vgl. 4.4.2).

4.10.2 Modell für den thermischen Typ II-Mechanismus

Dieser Mechanismus wurde aus den Infrarotkameraaufnahmen/Experiment 2, die in Abschnitt 4.6.3 beschrieben wurden, abgeleitet. Es könnte aber auch für die Oszillationen der in Abschnitt 4.6.4 (Experiment 2 und Oszillationen mit kurzen Perioden bei hoher Proben temperatur in Experiment 1) und in Abschnitt 4.6.5 (Modulation der Oszillationen mit hoher Frequenz nach Argonzugabe) dargestellten Experimente zutreffen.

Dieses Modell gilt für Oszillationen, die bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur stattfinden. Die Perioden sind sehr kurz (ca. 5 s – 1 min).

Entscheidend für das Auftreten dieses Mechanismus ist die *absolute Temperatur* der Probe und das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis. Die Temperatur der Probe wird bestimmt durch die Probenheizung, die Reaktionswärme der Methanol-Umsetzung sowie durch die Wärme, die im wesentlichen durch Gasphasen-Konvektion von der Probe abgeführt wird. Die dynamischen Elemente des Typ II-Mechanismuses sind die Temperatur, die Reduktion/Reoxidation der Probe und hauptsächlich die Totaloxidationsaktivität.

Kern des Modells ist ein Wärmestau am Katalysator.

Von der Probe wird (im oxidierten Zustand) weniger Wärme abgeführt als durch die Reaktion erzeugt wird. Dadurch steigt die Temperatur der Probe an. Dieser Temperaturanstieg führt zu einem weiteren Umsatzanstieg (vgl. Abschnitt 4.3.1), wodurch die Temperatur weiter zunimmt. Bei Erreichen einer bestimmten hohen Temperatur wird die Probe reduziert (vgl. Abschnitt 4.6.2). Dadurch steigt die Aktivität. Es kommt so zu einem weiteren Umsatzanstieg und einer weiteren Temperaturerhöhung. Nun wird die Probe reoxidiert (mögliche Ursachen: s. unten) und dadurch katalytisch deaktiviert. Durch diesen Relaxationsschritt kühlt die Probe ab. Das bei der Reoxidation in einer gegenüber den Gleichgewichtsbedingungen überschießenden Reaktion gebildete Oxid (wahrscheinlich CuO - vgl. Ramanexperimente 4.8.1.1) ist unter den gegebenen Parametern von Temperatur und Methanol-Sauerstoff-Verhältnis-Verhältnis nicht stabil. Es zerfällt sofort wieder unter Bildung einer katalytisch aktiveren Kupfer-Sauerstoff-Phase. Nun beginnt wieder der Temperaturanstieg der Probe.

Prinzipiell könnte dieses Modell auch eine andere Deutung des Typ I Mechanismus/Teilmodell 1 (4.10.1) sein. In diesem Fall würde der Anstieg der Proben temperatur im Gebiet zwischen T1 und T2 (Abb. 4.10.1) stattfinden. Durch den Temperaturanstieg wird das Gebiet oberhalb von T2 erreicht, wodurch die Probe reduziert wird. Ansonsten würde obige Erklärung gelten.

Reoxidation

Die schnelle Reoxidation könnte z. B. damit erklärt werden, daß noch Oxidkeime nach der Reduktion vorhanden sind oder daß sie schnell aus Volumensauerstoff gebildet werden. Denkbar ist auch, daß sich auf der reduzierten Cu-Oberfläche aus dem Gasphasensauerstoff atomarer Sauerstoff bildet, der die Oxidation stark beschleunigt [112]. H. Werner et al. [26] diskutiert folgende Schritte: Reduktion der Probe bis zum reinem Cu-Metall und vollkommener Sauerstofffreiheit der Oberfläche, Neubildung von adsorbierten Sauerstoffspezies an der Oberfläche aus Volumensauerstoff, dadurch Adsorption von Formiat als Methanolprodukt, Anstieg der Temperatur und Überwindung der Aktivierungsbarriere für die Oxidation (Reoxidation) der Oberfläche durch den adsorbierten Sauerstoff.

4.10.3 Modell für den Typ III-Mechanismus (Volumenmodell)

Dieses Modell bezieht sich insbesondere auf die in Abschnitt 4.6.5 und 4.7.2 beschriebenen Experimente. In diesen Experimenten sind die Oszillationen des Methanolumsatzes hauptsächlich Ausdruck von Schwankungen der CO₂-Produktion bzw. der Totaloxidation von Methanol, wohingegen sich die Formaldehydproduktion vergleichsweise wenig verändert. Die Perioden sind relativ lang.

Voraussetzungen für den Mechanismus

Die Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff-Methanol-Gemischen bei hohen Temperaturen führt zur Bildung einer schwammartigen (s. SEM-Aufnahme in Abb. 4.10.3 a) und wahrscheinlich nanokristallinen Struktur des Katalysatorvolumens (vgl. Kap. 3) sowie zu Fehlstellen auf der Oberfläche. Die SEM-Aufnahme zeigt die drastische Beeinflussung der Katalysatorstruktur durch das Methanol-Sauerstoff-Gemisch unter realen katalytischen Reaktionsbedingungen.

Die nanokristalline Katalysatorvolumenstruktur ermöglicht an den Korngrenzen bzw. Lücken zwischen unterschiedlich orientierten Kristalliten die Speicherung und die Diffusion (Porendiffusion) von Sauerstoff und den Austausch von Sauerstoff zwischen dem Katalysatorvolumen und der Oberfläche. Der Volumensauerstoff ist in der Lage, die Katalysatoroberfläche zu oxidieren bzw. Suboxide (vgl. Abschnitt. 2.2) zu bilden und evtl. darüber hinaus eine Fehlstellenstruktur auf der Oberfläche zu erzeugen. Die Existenz von Cu-Suboxiden und Cu-Volumensauerstoff/-suboxiden wurde schon mehrfach indirekt nachgewiesen [104, 114, 115, 116, 53].

Die Katalysatoroberfläche enthält neben aktiven Zentren für die Dehydrogenierung (Formaldehydsynthese) Sauerstoffspezies, die teilweise aus Bulk-Sauerstoff gebildet werden und die Totaloxidation katalysieren, oder chemisch in der Totaloxidation umgesetzt werden, und somit als Intermediate Sauerstoff liefern (evtl. Cu_2O). Diese Sauerstoffspezies werden z. T. durch die Reaktion verbraucht und simultan durch Sauerstoff aus dem Katalysatorvolumen nachgebildet [16, 20]. Die katalytische Aktivität der Oberfläche wird, neben dem Gasphasensauerstoff, somit wahrscheinlich wesentlich durch den Sauerstoff, der aus dem Katalysatorvolumen an die Oberfläche diffundiert, bestimmt. Auch wird durch das Verhältnis von Volumensauerstoff an der Phasengrenze Metall/Oxid zum Sauerstoff/Methanol-Verhältnis in der Gasphase der Oxidationsgrad der Katalysatoroberfläche bestimmt.

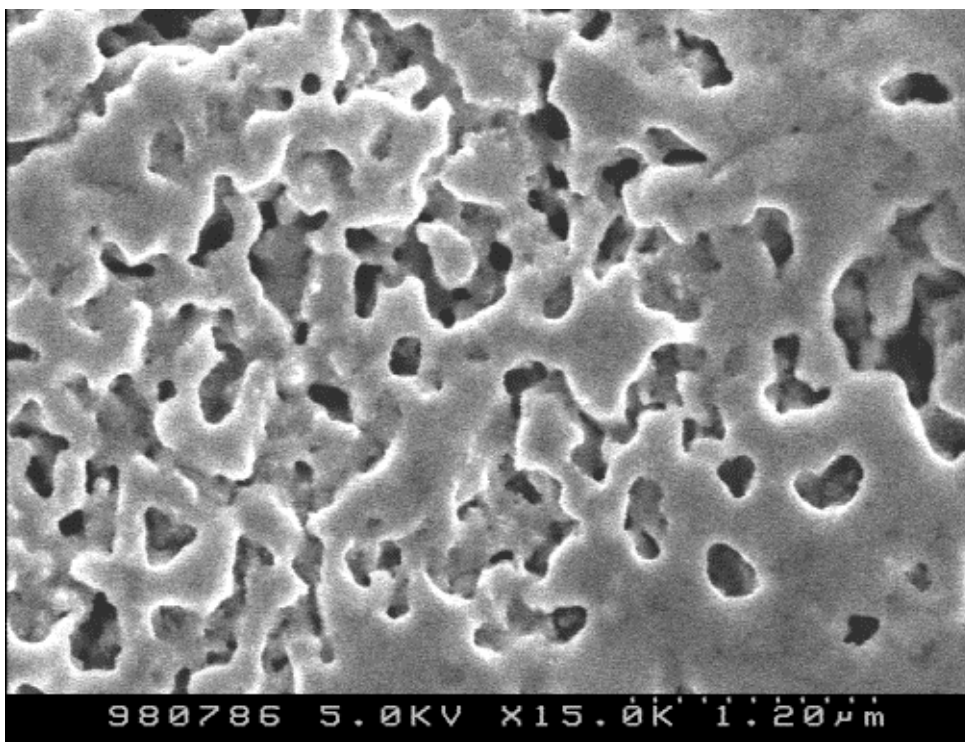


Abbildung 4.10.3 a: SEM-Aufnahme von einer polykristallinen Kupferprobe im reduzierten Zustand nach Oszillationen in einem Sauerstoff/Methanol/Helium-Gemisch

Daraus folgt, daß das nachfolgend dargestellte Modell die beobachteten Oszillationen des Umsatzes und der Selektivität mit einer periodischen Änderung des Sauerstoffgehaltes im Katalysatorvolumen und einem damit gekoppelten Gehalt aktiver Sauerstoffspezies an der Oberfläche bzw. eine durch atomaren Sauerstoff modifizierte Katalysatoroberfläche erklärt.

Die Oberflächenphase, welche die Formaldehydproduktion katalysiert, ist dagegen gegenüber Methanol chemisch relativ stabil. Sie wird aber wahrscheinlich teilweise durch die Bildung der totaloxidationsaktiven Phase verdrängt. Das könnte ein Grund für die relativ geringen Schwankungen der Formaldehydproduktion sein (Abschnitt 4.6.5 und 4.7.2). Ein anderer Grund für eine Verminderung des Formaldehyds könnte der Entzug des Methanols durch die Totaloxidation sein. Das könnte die Oszillationen der Selektivität von Formaldehyd und CO_2

im Gegentakt erklären (vgl. z. B. Abschnitt 4.7.2).

Nach Untersuchungen von Knop-Gericke und Hävecker et al. [16, 20] wird die totaloxidationsaktive Spezies durch den Methanolumsatz verbraucht, während die für die Formaldehydproduktion aktive Spezies relativ stabil ist. Knop-Gericke et al. nehmen weiterhin an, daß die von ihnen mit in situ-XAS registrierten Sauerstoffspezies, die mit der Formaldehydproduktion korreliert sind, nicht die aktiven Spezies sind, sondern die eigentlich aktiven Cu-Fehlstellen markieren. Denkbar wäre, daß diese Fehlstellen nach dem Verbrauch des für die Totaloxidation aktiven Sauerstoffes entstehen. Es ist aber auch möglich, daß unterschiedlich geladene Sauerstoffspezies an der Katalysatoroberfläche entstehen. Sie sind entweder nukleophil (O^{2-}) und greifen die C-H-Bindung im Methanol an (Dehydrogenierung) oder sie sind elektrophil (O^+) und katalysieren die Totaloxidation [46].

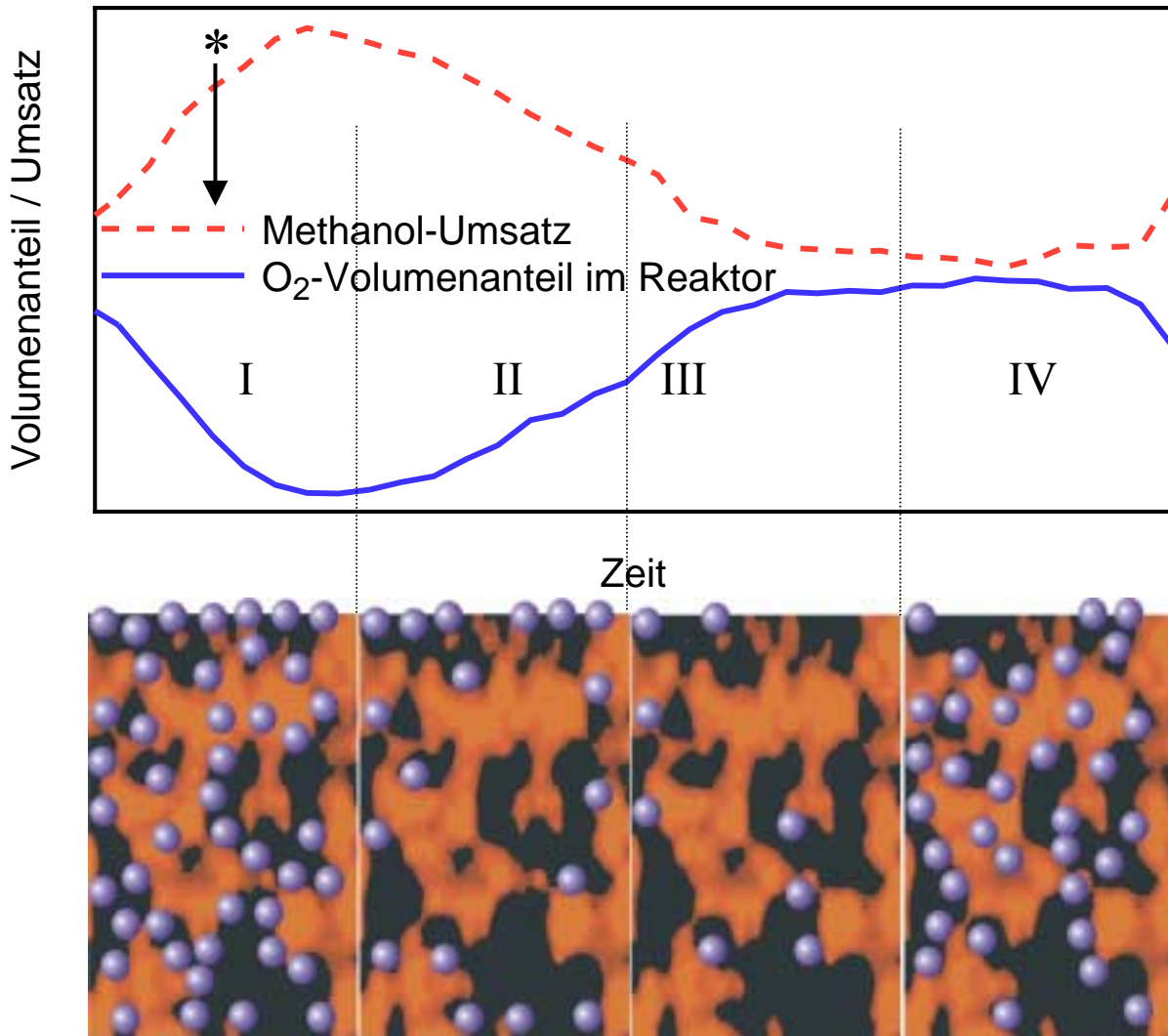
Mechanismus:

Entsprechend Abb. 4.10.3 b läuft eine Periode in vier Phasen ab: In Phase I ist im Katalysatorvolumen relativ viel mobiler, atomarer Sauerstoff gespeichert. Gleichzeitig weist die Oberfläche einen maximalen Gehalt aktiver Sauerstoffspezies auf, die die Totaloxidation katalysieren. Dadurch ist der Umsatz von Methanol und Sauerstoff maximal. Durch die Methanolumsetzung werden die aktiven Oberflächen-Sauerstoffspezies verbraucht, die die Totaloxidation katalysieren. Sie werden stetig aus Volumensauerstoff nachgebildet. Da aber ein großer Teil des Gasphasensauerstoffes, der an die Katalysatoroberfläche gelangt, durch die Methanolumsetzung verbraucht wird und sich gleichzeitig durch den hohen Umsatz der Gehalt an Gasphasensauerstoff verringert, steht dieser Sauerstoff nicht mehr für die Regenerierung des Volumensauerstoffes zur Verfügung. Deshalb kommt es in Phase II und III zu einer Verarmung von Volumensauerstoff, besonders im oberflächennahen Volumen. Dadurch werden die aktiven Oberflächen-Sauerstoffspezies nicht mehr ausreichend nachgebildet, so daß die katalytische Aktivität des Katalysators und mit ihr der Methanolumsatz in den Phasen II und III abnehmen. Das führt einerseits zu einem erhöhten Angebot an Gasphasensauerstoff. Andererseits wird der aus der Gasphase an die Oberfläche transportierte Sauerstoff in geringerem Maße mit Methanol umgesetzt. Er steht nun verstärkt in Phase IV für die Beladung des Katalysatorvolumens zur Verfügung. Die aktive Oberflächen-Sauerstoffspezies kann nun vollständig aus dem Volumensauerstoff regeneriert werden. Die maximale Beladung mit Volumensauerstoff und katalytisch aktiver Oberflächen-Sauerstoffphase liegt in Phase I vor.

Die visuell sichtbare Reduktionen der Katalysatoroberfläche, die in der Regel bei einem relativ hohen Methanol-Sauerstoff-Verhältnis stattfindet, kann mit einem Temperaturanstieg infolge der Zunahme der (exothermen) Totaloxidation (vgl. Abschnitt 1.4) erklärt werden.

Ein Temperaturanstieg der Oberfläche kann zur Reduktion führen, wie die Bestrahlungsexperimente zeigten (Abschnitt 4.6.2). Bei einem großen Sauerstoff-Methanol-Verhältnis in der Gasphase wird die Oberfläche während der katalytischen Oszillationen nicht reduziert.

Der (auch bei permanent oxidiertem Probe) relativ steile Anstieg des Umsatzes kann auch mit dem Temperaturanstieg durch die Zunahme der Totaloxidationsaktivität interpretiert werden. Nimmt die Totaloxidation zu, steigt dadurch die Temperatur der Probenoberfläche an, wodurch wiederum in einem sich selbst verstärkenden Effekt der Umsatz größer wird.



4.10.3 b: Modell für einen auf dem Sauerstoffgehalt des Katalysatorvolumens basierenden Oszillationsmechanismus: oben: Methanolumsatz und Gasphasen-Sauerstoffgehalt in unmittelbarer Nähe des Katalysators bezogen auf den jeweiligen Zustand des Katalysators; unten: Zustand des Katalysators (Kugeln = atomarer Sauerstoff, schwammartige Struktur: Cu-Katalysatorvolumen). Die dunklen Flächen stellen schematisch Korngrenzen oder andere Hohlräume im Katalysatorvolumen dar, die z. B. durch die Umsetzung von $4 \{H\} + 2 \{O\} \longrightarrow 2 H_2O(g)$ (H, O im Vol. gelöst) oder durch Oxidations-Reduktionszyklen des Kupfers entstehen.

* Bei einem mittleren Sauerstoffgehalt in der Gasphase wird an dieser Position die Probe reduziert, wodurch es zu einem (hier nicht eingezeichneten) drastischen Umsatzanstieg kommt.

Das Modell bezieht sich nicht auf die gesamte katalytische Aktivität, da im Verlauf einer Oszillationsperiode nie die Produktion einer Komponente ganz aufhört, sondern nur auf deren Veränderungen. Die aktiven Sauerstoffspezies werden wahrscheinlich nicht ausschließlich aus

Volumensauerstoff gebildet, sondern auch aus Gasphasensauerstoff. Die Konzentration der katalytisch aktiven Spezies wird aber durch diese beiden Quellen bestimmt. Außerdem wurde das Volumen als Element in den Mechanismus eingeführt, da eine Regenerierung der aktiven Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche nur durch die Gasphase u. a. nicht die vergleichsweise *langen Perioden* erklären könnte, die in den Experimenten beobachtet wurden für die das Modell gelten soll (insbesondere Abschnitt 4.6.5./4.7.2).

Mit diesem Mechanismusmodell können auch Oszillationen der katalytischen Aktivität bei einer permanent reduzierten Probe (bei einem niedrigen Sauerstoff-Methanol-Verhältnis) erklärt werden (s. Abb. 4.10.3 c).

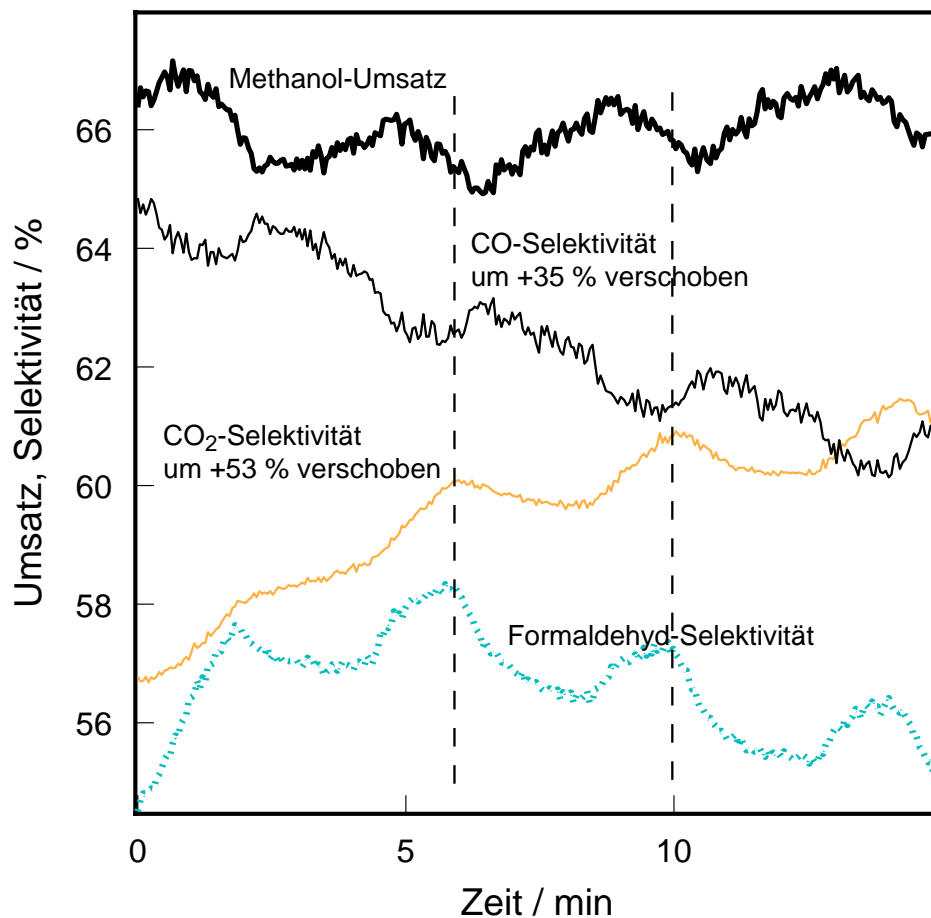


Abbildung 4.10.3 c: Gasphasenvolumenanteile über einer visuell gesehen permanent reduzierten polykristallinen Kupferprobe ($T = 410\text{ °C}$, Methanol: 4,8 ml/min, O_2 : 0,4ml/min; Methanol : $O_2 = 12 : 1$, Vorbehandlung 2 h mit Methanol-Sauerstoff-Gemischen bei $T = 300 - 440\text{ °C}$ sowie zyklische H_2/O_2 -Behandlung bei $T = 430\text{ °C}$)

Die Veränderungen des Sauerstoffgehaltes im Volumen sollten durch in situ-Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestimmbar sein (s. Abschnitt 1.2.2), da Cu_2O eine zunehmende Leitfähigkeit mit wachsendem Sauerstoffpartialdruck [99] bzw. zunehmendem Anteil von gelöstem Sauerstoff [27] zeigt. Dabei müßte mit einer Versuchsanordnung gearbeitet werden, mit der die elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche und des Volumens getrennt gemessen werden könnte.

4.10.4 Modell für den Typ IV-Mechanismus

Das Modell soll eine Variante für die Erklärung der Oszillationen sein, die in den Abschnitten 4.6.4 (Experiment 2 und Oszillationen mit kurzen Perioden bei hoher Proben temperatur in Experiment 1) und 4.6.5 (Modulation der Oszillationen mit hoher Frequenz nach Argonzugabe) dargestellten Experimenten beobachtet wurden.

In diesem Modell sind die Reduktion und die Reoxidation der Probenoberfläche sowie deren Rückkopplung auf die Kinetik der Reduktion und Oxidation des Katalysators wesentliche Bestandteile des Mechanismus.

Ausgangspunkt ist die Überlegung, daß der Oxidationsgrad der Katalysatoroberfläche neben dem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis und der Temperatur auch von der Oberflächenphase selbst abhängt. Der Oxidationsgrad des Katalysators wird unter den herrschenden Nichtgleichgewichtsbedingungen, neben der Thermodynamik, vor allen Dingen von der Kinetik der konkurrierenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen bestimmt. Die Kinetik hängt von den katalytischen Eigenschaften der Oberflächenphase des Katalysators, den Konzentrationen der Reaktanden, der Temperatur, Schichtdicken sowie Keimen bereits gebildeten Metalls oder Oxids ab. Wird vereinfachend angenommen, daß die Proben temperatur und die Zusammensetzung der Gasphase konstant sind, verbleibt als variable Größe die Zusammensetzung der Oberflächenphase.

Praktisch könnte eine Oszillationsperiode folgendermaßen ablaufen: Ein Methanol-Sauerstoffgemisch wirkt bei der gegebenen Temperatur und dem Redoxpotential der Oxidoberfläche überwiegend reduzierend. Die Probe wird zum reinen Metall reduziert. Wegen der Sauerstofffreiheit der Oberfläche ist diese zunächst katalytisch inaktiv. Da der erste Schritt für die Reduktion durch Methanol die katalytische Abspaltung von Wasserstoff aus Methanol ist, ist die Reduktion nach der vollständigen Reduktion des Katalysators zunächst gehemmt. Dadurch kann schnell eine neue Oxidschicht gebildet werden. Nun kann der Katalysator wieder reduziert werden. Durch Teilreduktion des Oxides wird am Anfang der Reduktion eine katalytisch aktive Phase gebildet und Wasserstoff aus Methanol freigesetzt. Als Initiierungsschritt der Reduktion ist die teilweise thermodynamische Zersetzung des Oxides, zur Aktivierung des Katalysators, eine denkbare Variante.

Die weitere Reduktion der Oxidschicht kann durch langsame Dissoziation des Methanols oder langsame Metallkeimbildung (nucleation Modell) oder durch eine anfänglich gebildete Metallschicht (shrinking core Modell) auf dem Oxid inhibiert sein. Diese Schicht würde den Zutritt der reduzierenden Wasserstoffspezies zur Metall-Oxid-Grenzfläche hemmen [97, 98]. Eine weitere Möglichkeit für die Inhibierung der Reduktion von Cu_2O ist die Bildung eines Übergangszustandes bzw. Suboxides zwischen Cu_2O und Cu , der verhindert, daß Cu_2O sofort zu Cu umgesetzt wird. Hinweise dafür finden sich in der gegenüber CuO stark verzögerten Reduktionskinetik von Cu_2O (Abschnitt 1.2.2 [26]) und der ESCA-Untersuchung an einer voroxidierten und Methanol behandelten $\text{Cu}(111)$ -Probe in dieser Arbeit (Kap. 2).

Die Periodendauer wird durch den relativ schnellen Auf- und Abbau einer dünnen Oxidschicht bestimmt. Sie ist kürzer, als bei den Oszillationsvorgängen, bei denen die Volumendiffusion eine entscheidende Rolle spielt (Typ III-Mechanismus).

4.11 Zusammenfassung

Mit mehreren in situ-Experimenten wurde das Verhalten des oszillierenden Cu/O/Methanol-Systems untersucht. Mit planaren polykristallinen Cu-Proben und einer Cu(111)-Probe wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (380°C – 500 °C), Gasflüssen und Zusammensetzungen der Gasphase (Methanol-Sauerstoff-Helium/Argon-Gemische) Oszillationen mit verschiedenen Charakteristika beobachtet. Teilweise oszillierte das System gleichzeitig mit zwei verschiedenen Mechanismen (z. B. Abschnitt 4.6.5). Gemeinsame Merkmale sind Oszillationen der katalytischen Aktivität und kumulative Veränderungen des Cu-Katalysators, die die Ursache für alle beobachteten Oszillationen sind.

Die Oszillationen der Gasphase wurden sowohl bei permanent metallischen wie permanent oxidierten als auch im Wechsel reduzierten und oxidierten Proben beobachtet. Die visuell sichtbare Reduktion zum Metall verläuft stets frontal über die Oberfläche. Der metallische Zustand ist mit einem drastischen Anstieg der Aktivität verbunden. Trotzdem wurden auch mit visuell gesehen vollständig oxidierten Proben große Methanolumsätze und Formaldehydselektivitäten beobachtet. Erklärbar wird dies durch teilreduzierte Oberflächen oder Cu-Suboxide, was auch im Einklang mit den Raman-Spektren stehen würde. In denen neben dem sicher identifizierbaren Cu₂O auch fast immer eine nicht sicher zuzuordnende Fluoreszenz vorkommt, die von Cu-Metall (aber auch dem relativ instabilen CuO) stammen kann.

Die Oszillationen zwischen einem vollständig reduzierten und einem oxidierten Zustand des Katalysators bewirken die ständige Regenerierung der katalytischen Aktivität. Proben die permanent oxidiert waren wurden langsam deaktiviert.

Die globale Kopplung erfolgt überwiegend über die Gasphase.

In relativ engen Temperaturbereichen verhalten sich die Periodenzeiten entsprechend der Arrhenius-Gleichung (wenn die Geschwindigkeitskonstante in der Arrhenius-Gleichung durch die Periodenzeit ersetzt wird) (Abschnitt 4.6.1). D. h. die Periodenzeiten nehmen mit steigender Temperatur ab. Die Oszillationen werden durch einen Diffusionsprozess oder eine einfache chemische Reaktion gesteuert. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist umgekehrt proportional zur Periodenzeit. In dem untersuchten Temperaturbereich kann kein Mechanismuswechsel stattgefunden haben.

Mit zunehmendem Sauerstoffanteil in der Gasphase nehmen die Periodenzeiten zu. Bei einem Teil der Oszillationen waren die Amplituden für CO₂ größer als für Formaldehyd und umgekehrt.

Es wurden zwei thermische Oszillationsmodelle, bei denen die Probe periodisch reduziert und oxidiert wird (Typ I und Typ II), ein Modell, das auf oszillatorischen Veränderungen des Gehaltes an Volumensauerstoff beruht (Typ III-Mechanismus) und ein Modell, in dem die Oszillationen auf einer durch die Redoxreaktionen veränderten Reaktivität und katalytischen Aktivität der Katalysatoroberfläche beruhen (Typ IV), aufgestellt. Das Typ III-Modell setzt nicht unbedingt einen Wechsel zwischen oxidiertem und reduziertem Zustand des Katalysators voraus. Weitere Oszillationstypen können nicht ausgeschlossen werden.

Ein Teil der beobachteten Oszillationsphänomene liefert Belege für eine Beteiligung des Volumens an der katalytischen Aktivität.

Alle Proben müssen für die Oszillationen durch eine Vorbehandlung mit Sauerstoff-Methanol-Gemischen bzw. Oxidations-Reduktionszyklen mit Sauerstoff und Methanol bei hohen Temperaturen (mindestens $\sim 400^\circ \text{C}$) aktiviert werden. Dadurch wird wahrscheinlich die Porendiffusion und die Speicherung von gelöstem Sauerstoff im Katalysatorvolumen bzw. im Subsurfacebereich durch Bildung eines nanokristallinen Netzwerk ermöglicht. Der im Volumen- oder Subsurfacebereich gespeicherte Sauerstoff dient zur Bildung der aktiven Oberflächenphase.

Die Art der Aktivierung prägt das oszillatorische Verhalten der Katalysatoren. Proben die unter relativ milden Bedingungen aktiviert wurden, erzeugen lange reduzierte Phasen. Dieses Verhalten wird wahrscheinlich durch die Kristallitgrößen und den Sauerstoffgehalt im Volumen determiniert. Mit große Kristalldomänen entstehen lange reduzierte Phasen. Die Ursache könnte ein relativ geringer Sauerstoffgehalt im Volumen oder die schlechtere Oxidierbarkeit großer Kristallite sein. Die Behandlung mit Wasserstoff statt mit Methanol führt nicht zu einer Aktivierung. Sonstige Vorbehandlungsschritte wie Abschleifen der Proben mit Diamantpaste oder unterschiedliche Reinigungsprozeduren (Methanol oder Azeton im Ultraschallbad) haben keinerlei erkennbaren Einfluß auf die Oszillationen.