

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit soll zum Verständnis der *Struktur* von Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen im Zusammenhang mit deren *katalytischer Aktivität* als Partialoxidationskatalysatoren beitragen. Dafür wurde ein vergleichsweise umfassender Ansatz gewählt, in dem die *Oberflächen-* und die *Volumenstruktur* untersucht wurde. Je nach Zugänglichkeit wurden sowohl idealerweise „state of the art“ *in situ*-Methoden (EXAFS, Raman-Spektrometrie, Infrarot und visuelle Videoaufnahmen, Temperaturmessungen) in Kombination mit Massenspektrometrie als auch *ex situ*-Methoden (ESCA und SEM) eingesetzt.

Die Kupferkatalysatoren wurden hauptsächlich hinsichtlich ihrer Partialoxidationsaktivität untersucht. Als Reagenz wurde Methanol gewählt, welches partiell zu Formaldehyd oxidiert wird.

Mit der *ex situ*-ESCA-Analyse wurde die elektronische und die chemische Struktur der Oberfläche eines Cu(111)-Einkristalls untersucht. Die Bedingungen der realen Katalyse wurden mittels Voroxidation durch Sauerstoff und nachfolgender Methanolbehandlung simuliert.

Die Untersuchung der Volumenstruktur von Kohlenstoff-geträgerten und ungeträgerten Kupferkatalysatoren erfolgte *in situ* unter realen Bedingungen der katalytischen Partialoxidation von Methanol mit zeitaufgelöster Röntgenabsorptionsspektrometrie (EXAFS), gekoppelt mit Massenspektrometrie.

Ein großer Teil der mit verschiedenen *in situ*-Methoden durchgeführten Messungen konzentrierte sich auf einen Zustand des katalytischen Reaktionssystems, in dem Oszillationen auftraten. Es wurde davon ausgegangen, daß insbesondere aus diesem dynamischen Zustand des Katalysators mittels der Variation des oszillatorischen Verhaltens durch unterschiedliche Parameter, Gasarten und Vorbehandlungen Rückschlüsse auf die Funktionsweise des Katalysators gewonnen werden können.

Bei der ESCA-Untersuchung eines Cu(111)-Einkristalls wurde der Kristall zunächst mit Sauerstoff voroxidiert und anschließend bei 573 K stufenweise mit Methanol behandelt. Mit dieser Behandlung wurde der katalytisch aktive Zustand simuliert. Nach der Methanolbehandlung wurden 90 Monolagen der Oberfläche durch Sputtern entfernt und dann die Probe im Vakuum bei 573 K getempert.

Nach der Voroxidation bestand die mit XPS und UPS erfaßte Oberfläche aus CuO und Cu<sub>2</sub>O (Cu<sub>1,2</sub>O). Die Behandlung mit insgesamt 250000 L Methanol führte zur (erwarteten) Reduktion der Oberfläche mit einer Stöchiometrie von Cu<sub>3,2</sub>O (mit XPS erfaßte Oberflächenschicht). Insbesondere wegen des Fehlens der typischen Cu 2p-CuO-Satellitenbanden konnte CuO ausgeschlossen werden. Das O 1s-Spektrum und eine Satellitenstruktur im Cu 2p-Spektrum

sind typisch für  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Dagegen ergeben sich aus den HeI- und den Cu-Auger-Differenzspektren der Methanolbehandlung und des Temperexperimentes mehrere Hinweise auf die Bildung von Kupfersuboxiden.

In mehreren Cu-Auger-Differenzspektren (berechnet aus Cu-Auger-Spektren, die vor und nach der Methanolbehandlung, vor und nach dem Sputtern der obersten drei Monolagen nach der Methanolbehandlung sowie vor und nach dem Tempern aufgenommen wurden) kommen einerseits Banden vor, die exakt metallischem Kupfer zugeordnet werden können und andererseits Banden, die jeweils in der Nähe der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Banden liegen. Diese *Cu<sub>2</sub>O-ähnlichen Banden* sind in den Cu-Auger-Spektren um ca. -0,5 eV ( $E_{\text{kin}}$ ) gegenüber dem  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Referenzspektrum verschoben.

Im Lauf der primär reduzierenden Methanolbehandlung der voroxidierten Cu(111)-Probe wurde mehrfach die Probenoberfläche reoxidiert. Dieses Verhalten unter prinzipiell reduzierenden Bedingungen wird mit einer teilweisen Oxidation der Oberfläche durch Sauerstoff aus dem Katalysatorvolumen erklärt. Durch die Reoxidation entstand eine unbekannte Kupfer-Sauerstoff-Verbindung, die wahrscheinlich ein Kupfersuboxid ist. Dessen UPS-HeI-Spektrum zeigt eine breite, verschmierte Struktur (Abb. 2.1.4 b), die dem CuO ähnelt und durch eine starke Wechselwirkung zwischen Kupfer- und Sauerstofforbitalen hervorgerufen wird. Diese unbekannte Kupfer-Sauerstoff-Verbindung wird nur zeitweilig gebildet und ist unter den Bedingungen der Methanolbehandlung bei hohen Temperaturen instabil. Insgesamt zeigt die Serie der UPS-Spektren (Abb. 2.1.3 c), die während der stufenweisen Methanolbehandlung aufgenommen wurden, ein oszillatorisches Verhalten der Cu(111)-Probe.

Der Zustand der Oberfläche und des Subsurfacebereiches nach der gesamten Methanolbehandlung (250000 L) wurde durch HeI-Differenzspektren charakterisiert, die aus den Spektren berechnet wurden, die vor und nach dem Sputtern aufgenommen wurden. Je nachdem, ob ein nicht auszuschließender „rigid-band-shift“ die Differenzbildung beeinflusst, kann dieser Zustand unterschiedlich charakterisiert werden.

Tritt kein „rigid-band-shift“ auf, zeigt das UPS-HeI-Differenzspektrum, welches die ca. drei obersten Monolagen der Probe nach der Methanolbehandlung repräsentiert, eine bislang unbekannte Kupfer-Sauerstoff-Oberflächenphase. Das Spektrum ähnelt entfernt  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -ähnlichen Merkmale sind alle etwa um -0,5 eV gegenüber dem  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Referenzspektrum verschoben. Insgesamt unterscheidet es sich aber wesentlich von Cu- $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phasengemischen. Es enthält Banden, die typischerweise vom Cu 3d (um 3 eV) dominiert werden sowie Banden, die wahrscheinlich vom Sauerstoff O 2p (~1 eV und ~5-6 eV) stammen. Die Intensität an der Fermi-Kante weist auf metallische Eigenschaften der Kupfer-Sauerstoff-Oberflächenphase hin, die z. B. eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche zur Folge hätten (vgl. Einleitung Abschnitt 1.2.2).

Möglicherweise durch einen „rigid-band-shift“, der durch die höhere Austrittsarbeit der Probe

nach der Methanolbehandlung im Vergleich zur Probe nach dem Sputtern verursacht sein kann, ist wahrscheinlich das HeI-Spektrum nach der Methanolbehandlung gegenüber dem Spektrum nach dem Sputtern um etwa 0,16 eV verschoben. (Bei dieser Verschiebung stimmen die Spektren der Differenz am besten überein). Die Korrektur dieser Verschiebung führt zu einem Differenzspektrum, welches sehr stark  $Cu_2O$  ähnelt. Es enthält aber im Bereich um BE 5 eV *zusätzlich* starke Emissionen, die einem Sauerstoffadsorbat (z. B. atomarer Sauerstoff, OH-Spezies) zugeordnet werden können (Abb. 2.1.6 d). Die sonstigen Unterschiede zum  $Cu_2O$ , besonders im Bereich der vom Cu 3d dominierten Banden (2 - 3 eV), lassen auch eine weitere unbekannte Cu-O-Phase möglich erscheinen.

Noch ca. 90 Monolagen unterhalb der Oberfläche hat die Cu-Probe einen nennenswerten Sauerstoffanteil ( $Cu_{3,6}O$ ), wesentlich oberflächenferner ist sie wahrscheinlich sauerstofffrei. Aus den ESCA-Messungen wird geschlossen, daß die Probenoberfläche nach der gesamten Methanolbehandlung eine mehrphasige Schichtstruktur aufweist. Die unmittelbare Oberfläche besteht entweder aus einer  $Cu_2O$ -ähnlichen Kupfersuboxid-Phase mit einem Cu-Metallanteil oder nur aus einer  $Cu_2O$ -ähnlichen Kupfersuboxid-Phase mit teilweise metallischen Eigenschaften oder bei einem „rigid-band-shift“ aus  $Cu_2O$  mit darauf adsorbierten Sauerstoff-Spezies und evtl. noch einem zusätzlichen geringen Anteil einer unbekanntes Cu-O-Phase. Das darunter liegende Phasengemisch aus  $Cu_2O$  und Cu geht, bei mit zunehmender Proben-tiefe langsam abnehmendem Sauerstoffanteil, in eine weitgehend metallische Phase mit gelöstem Sauerstoff über. Weit darunter liegt wahrscheinlich ein rein metallisches Kupfersubstrat.

Es wurde durch ein Temperungsexperiment der sauerstoffhaltigen Cu(111)-Probe verifiziert, daß das Katalysatorvolumen O-Spezies der Katalysatoroberfläche zur Verfügung stellt und folglich eine weitere Quelle für die Erzeugung der katalytischen Oberflächenphase ist. Durch Erhitzen der Probe auf 570 K im Vakuum wurde die Oberfläche durch Volumensauerstoff oxidiert (von  $Cu_{3,6}O$  zu  $Cu_{3,2}O$ ) und gleichzeitig zersetzt, was an der Freisetzung von Sauerstoff in die Gasphase zu erkennen war (MS). Anhand von UPS- und Cu-Auger-Differenzspektren zeigte sich, daß bei der Oxidation der Probenoberfläche durch Volumensauerstoff Kupfersuboxide entstehen, die elektronisch  $Cu_2O$  ähneln. Zusätzlich wurden Hinweise für die Bildung eines unbekanntes, instabilen Cu-O-Übergangszustandes mit geringen O 2p-Cu 3d Wechselwirkungen gefunden (s. Abschnitt 2.2). Dieser Übergangszustand ist entweder ein metastabiles Kupfersuboxid oder gelöster oder atomar adsorbierter Sauerstoff auf dem Kupfermetall- $Cu_2O$ -Substrat.

Das Temperungsexperiment läßt erkennen, daß auch die Beteiligung des *Volumens* ein wichtiger Faktor bei der Ausbildung der *katalytisch aktiven Oberfläche* sein muß. In einem ausschließlich *volumenempfindlichen* in situ-EXAFS-Experiment wurde nachgewiesen, daß die Volumenstruktur von Kupferkatalysatoren unter realen katalytischen Bedingungen reversibel vom Umsatz bzw. vom Sauerstoffgehalt in der Gasphase abhängt. Unter diesen Bedingungen einer hohen Formaldehydausbeute ist der Katalysator im Volumen *metallisch*.

In der gemessenen, vom Umsatz reversibel abhängigen Abstandsänderung des nächsten Nachbarabstandes der Kupferatome (Cu-Cu) um maximal 0,03 Å und einer Änderung der Koordinationszahl (Erhöhung bei Vergrößerung des Cu-Cu-Abstandes und umgekehrt) manifestierte sich im Katalysatorvolumen gelöster Sauerstoff.

Die Abstandsänderungen wurden als eine Größenänderungen der Cu-Kristallite im Inneren des Katalysators interpretiert. Sauerstoffatome sind an den Korngrenzen eines *nanokristallinen Netzwerkes* von Kupferkristalliten intercaliert. Eine Größenänderung der Kristallite oder möglicherweise auch eine Änderung der Verzerrung der Volumenstruktur wird durch sich verändernde Sauerstoffgehalte bewirkt. Dieser im Volumen gespeicherte Sauerstoff ist offenbar sehr mobil, da die gemessenen Cu-Cu-Abstände sehr schnell auf eine Änderung des Sauerstoffgehaltes in der Gasphase reagieren.

Das EXAFS-Experiment beantwortete noch nicht die Frage, ob dieser im Katalysatorvolumen gelöste Sauerstoff auch entscheidend für die katalytische Wirksamkeit der Kupferkatalysatoren ist. Diese Frage wurde indirekt durch einen Teil der Oszillationsexperimente positiv geklärt. Der Ausgangspunkt für die Oszillations-Untersuchungen war die Entdeckung von Oszillationen des *Oxidzustandes* von polykristallinen Kupferfolien unter Methanol-Sauerstoff-Helium-Flüssen bei bestimmten experimentellen Parametern und einer bestimmten Vorbehandlung. Diese Oszillationen wurden immer von Oszillationen der katalytischen Aktivität begleitet, die auch schon früher an Cu-Katalysatoren (Cu-Pulver) beobachtet wurden [26].

Die Oszillationen wurden bei verschiedenen in situ- Experimenten - gekoppelt mit Massenspektrometrie - hauptsächlich qualitativ untersucht. Die katalytischen Oszillationen wurden bei permanent reduzierter und oxidierte Probe, sowie im Zusammenhang mit einem periodischen Wechsel zwischen oxidierte und vollständig reduzierter Probe beobachtet. Sie werden im wesentlichen auf zeitliche Veränderungen der Zusammensetzung des Katalysators zurückgeführt.

Bei unterschiedlichen Parametern oszillierte das System mit unterschiedlichen Charakteristika. Aus diesen Charakteristika wurden vier *Oszillationsmodelle* abgeleitet (Abschnitt 4.10).

Ein Teil der Oszillationen ist auf *thermische Effekte* zurückzuführen.

Eine stringente Erklärung des oszillatorischen Verhaltens der Kupferkatalysatoren unter bestimmten Bedingungen ist nur unter Einbeziehung des *Katalysatorvolumens* möglich (Typ III-Mechanismus). Als Schlüsselexperiment fungierte dabei ein Experiment, in welchem bei konstanter Katalysatortemperatur der Sauerstoffgehalt im Eduktstrom (Methanol-Sauerstoff-Helium) variiert wurde (Abschnitt 4.7.2). In Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt änderte sich das sichtbare oszillatorische Verhalten der Oberfläche, die in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt in der Gasphase quasiperiodisch vollständig reduziert/reoxidiert wurde oder permanent oxidiert war, während dabei aber die grundsätzliche Charakteristik der katalytischen Oszillationen erhalten blieb. Daraus wurde abgeleitet, daß diese katalytischen Oszillationen offenbar

nur durch Veränderungen des Katalysatorvolumens hervorgerufen worden sein konnten.

Ein weiterer starke Hinweise für eine Volumenbeteiligung fand sich in einem Experiment, in dem durch teilweisen Austausch des Trägergases (Argon gegen Helium) die Temperatur der *Katalysatoroberfläche* erhöht wurde, bei gleichzeitig wenig veränderter Temperatur des *Katalysatorvolumens* (Abschnitt 4.6.5). Durch diesen Effekt traten zusätzlich zu den zuvor mit reinem Helium beobachteten Oszillationen (lange Perioden, große Amplituden) weitere Oszillationen mit einer offenkundig anderen Charakteristik (kurze Perioden, kleine Amplituden) in Form von Modulationen auf. Da die Bedingungen *nur* im Katalysatorvolumen relativ unverändert gewesen sein können, wohingegen sie sich an der Oberfläche drastisch veränderten (Temperaturerhöhung), muß der Oszillator für die unter reinem Helium- und Helium-/Argon-Trägergas beobachteten Oszillationen im Volumen lokalisiert gewesen sein. Ein bei Argonzumischung zusätzlich beobachteter Oszillationstyp kann dagegen auf einen thermischen Oberflächeneffekt zurückgeführt werden.

Hinweise für einen entscheidenden Beitrag des Katalysatorvolumens für die katalytische Aktivität lieferte auch die für die Oszillationen notwendige *Hochtemperatur-Methanol-Sauerstoff-Vorbehandlung* des Katalysators (Abschnitt 4.4.1). Sie erzeugt wahrscheinlich das für die Interpretation der EXAFS-Experimente postulierte nanokristalline Netzwerk, in dem Sauerstoff gespeichert wird, der zur Bildung der aktiven Oberflächenphase dient. Diese Aktivierung ist sehr stabil. Durch eine solche Behandlung wird auf jeden Fall die Morphologie drastisch beeinflusst, wie SEM-Aufnahmen zeigen. Umsatzmessungen mit variabler Temperatur (Abschnitt 4.3.1) zeigen, daß durch eine solche Vorbehandlung die Formaldehydselektivität erhöht wird. Die Vorbehandlung mit Wasserstoff und Sauerstoff führt in der Regel nicht zu einer Aktivierung der Proben für die Oszillationen.

Insgesamt wurden damit eine Reihe von Nachweisen für eine *katalytisch relevante* Beeinflussung der Katalysatoroberfläche durch Volumenspezies gewonnen.

Die dominierende Kopplung der Oszillationen erfolgt über die Gasphase.

In kleinen Temperaturbereichen sind die Periodenzeiten proportional zur reziproken Temperatur der Probe. Das ist ein vergleichbares Verhalten wie das vieler chemischer Reaktionen und auch der Diffusion, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bzw. deren Diffusionskoeffizient von der Temperatur nach der Arrhenius-Gleichung abhängen.

In Bezug auf die mögliche industrielle Anwendung von Cu-Katalysatoren ist interessant, daß die Oszillationen des Oxidzustandes (Wechsel zwischen permanent oxidiertes und reduziertes Probe) dafür sorgen, daß die katalytische Aktivierung regeneriert wird und damit der Umsatz hoch bleibt, während es bei permanent oxidierten Proben zu einer kontinuierlichen Deaktivierung kommt (Abschnitt 4.7.1). Wahrscheinlich wird beim Ausbleiben der periodischen Reduktion zunehmend katalytisch inaktives  $\text{Cu}_2\text{O}$  gebildet. Damit läßt sich indirekt auch ein Widerspruch auflösen zwischen der Aussage, daß  $\text{Cu}_2\text{O}$  katalytisch inaktiv ist und nicht die

---

Partialoxidation katalysiert [26] und der Beobachtung, bei allen in situ-Experimenten unter realen katalytischen Bedingungen (Kap. 4), daß die Katalysatoroberfläche auch bei großen Formaldehyd-Selektivitäten visuell gesehen vollständig oxidiert war. Die Erklärung ist, daß neben dem inaktiven Oxid eine für die Partialoxidation katalytisch aktive Phase existiert, die durch ständige Reduktion des Oxides (CO<sub>2</sub>-Bildung/ Totaloxidation von Methanol) oder durch Spezies aus dem Katalysatorvolumen gebildet wird.

Mit einer unter relativ milden Bedingungen mit Sauerstoff und Methanol vorbehandelten Probe, einem ehemaliger Cu-Einkristall, wurde ein zeitlich deutlich anderes oszillatorisches Verhalten als mit polykristallinen Cu-Folien beobachtet (Abschnitt 4.9). Die sichtbar reduzierten Phasen waren wesentlich länger als bei polykristallinen Cu-Folien, die unter gleichen Bedingungen im Methanol-Sauerstoff-Helium-Fluß katalytisch oszillierten. Nach SEM-Aufnahmen war die Oberfläche des ehemaligen Einkristalls schon vor dem Oszillationsexperiment polykristallin. Es ist davon auszugehen, daß das oberflächennahe Volumen im Vergleich zu einer polykristallinen Cu-Folie aus wesentlich größeren Kristalliten besteht. Dieses Experiment weist darauf hin, daß das oszillatorische Verhalten wahrscheinlich durch die Größe der kristallinen Domänen determiniert wird und liefert einen weiteren Hinweis für die Bedeutung des Katalysatorvolumens für die katalytische Aktivität.