

6 Ausblick

Um Klarheit zu gewinnen, inwieweit die in dem UHV-Einkristallexperiment (ESCA-Untersuchung, Kap. 2) gewonnenen Erkenntnisse über die elektronische Struktur auch für einen realen Katalysator zutreffen, müßten zukünftig verstärkt in situ-Experimente durchgeführt werden. Eine Möglichkeit dafür bietet in situ-Photoelektronenspektroskopie, die aber nur bei niedrigen Drücken arbeitet und für XPS sehr selten verfügbar ist. Bereits erfolgreich angewendet wird in situ-XAS [16, 20].

Zukünftig wäre zu klären, wie groß der Einfluß des Katalysatorvolumens auf die Aktivierung der Oberfläche ist, wie sich diese Aktivierung auf die Tauglichkeit und auf die Selektivität des Kupferkatalysators für die Partialoxidation auswirkt und wie ein positiver Einfluß des Volumens verstärkt werden kann.

Insgesamt wurden mit den Untersuchungen der Oszillationsphänomene eine Reihe von Erkenntnissen über die Oszillationen aber auch die Funktionsweise von Kupfer als Katalysator für die Partialoxidation gewonnen. Diese Erkenntnisse wurden als Basis für die aufgestellten Oszillationsmodelle verwendet (Abschnitt 4.10). Für das vollständige Verständnis der Funktionsweise der Oszillationen bleiben aber noch Fragen zu klären bzw. haben sich neue Fragen ergeben, deren Beantwortung den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten hätte. Im Folgenden werden einige dieser offenen Fragen angesprochen und Experimente vorgeschlagen mit deren Hilfe das Verständnis für die Oszillationen und allgemein die Funktionsweise des Kupferkatalysators vertieft werden kann:

Auf einer ex situ mit ESCA untersuchten zuvor oszillierenden Probe befanden sich Kohlenstoffadsorbate (Formiat-Spezies). Mit den in situ-Raman-Messungen konnten während der Oszillationen keine Adsorbate registriert werden, da der dafür notwendige SERS-Effekt nur unter geeigneten Bedingungen auftritt (z. B. metallisches Cu-Substrat). Um dennoch den Einfluß von Adsorbaten auf die Oszillationen unter realen katalytischen Hochdruckbedingungen zu untersuchen, könnten in situ-IR-Spektren aufgenommen, oder bei niedrigen Drücken, Veränderungen der Austrittsarbeit mit PEEM gemessen werden.

Um oszillatorische Veränderungen des Katalysatorvolumens nachzuweisen (Typ III-Mechanismus, Abschnitt 4.10.3), kommen zeitaufgelöste in situ-EXAFS-Experimente oder die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (bei getrennter Messung der Oberflächenleitfähigkeit) der Probe in Frage.

Da eine Methanol-Sauerstoff-Vorbehandlung die grundlegende Bedingung für das Auftreten der Oszillationen ist, sollten in zukünftigen Untersuchung durch Vergleich mit einer nicht-oszillierenden Cu-Probe die strukturellen Besonderheiten der oszillierenden Proben charakterisiert werden (etwa mit SEM, TEM, XRD, ESCA).

Interessant wäre auch, wie sich insgesamt die katalytischen Eigenschaften einer oszillierenden von einer nicht-oszillierenden Probe unterscheiden (Umsatz, Selektivität). Darauf aufbauend sollte genau der Parameterraum spezifiziert werden, in dem die Oszillationen mit bestimmter Charakteristik auftreten.

Letztlich muß der reproduzierbare quantitative Zusammenhang zwischen Vorbehandlung, (Struktur-) Parametern und Oszillationscharakteristik geklärt werden. Dazu bietet es sich an, die Parameter und die gewonnenen quantitativen MS-Daten detaillierter hinsichtlich der Amplituden, Länge der oxidierten und reduzierten Phasen, Selektivitäten, Umsätze und Temperaturänderungen zu untersuchen.

Für die Überprüfung des Typ I-Mechanismus (Abschnitt 4.10.1) müßte die Kinetik der Oxidation mit Sauerstoff und der Reduktion mit Methanol von polykristallinen Kupferfolien untersucht werden. Dabei ist zu beachten, daß diese Untersuchungen nur Sinn machen, wenn die Proben in einem strukturellen Zustand sind, der dem der oszillierenden Proben gleicht. Dies ist in der Regel ein teiloxidiertes bzw. teilreduziertes Zustand.

Um Rückkopplungseffekte durch die Gasphase noch besser ausschließen zu können, wäre in Zukunft der Aufbau eines für verschiedene in situ-Untersuchungen geeigneten Reaktors mit Pfropfenströmungscharakteristik zu empfehlen.

Für die Untersuchung von Phasenübergängen während der Oszillationen erscheinen DTA/DTG-Experimente geeignet.

Ramanuntersuchungen, als eine Möglichkeit für in situ-Untersuchungen des Kupferkatalysators, sollten neben der Anregung mit dem He-Ne-Laser auch mit anderen Lasern durchgeführt werden, um bisher nicht sichtbare Phasen zu registrieren (z. B. CuO mit Ar-Laser).

Die Bestimmung der durchschnittlichen Größe der Kristallite im Volumen einer katalytisch aktiven Kupfer-Probe könnte durch in situ-Röntgenbeugungsaufnahmen [56] oder auch durch ex situ-TEM-Aufnahmen und vorheriger Ionendünnung (z. B. Ar-Sputtern) erfolgen.