

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Die Ammoniakoxidation

Ammoniak ist mit einer Jahresproduktion von ca. 112 Mio. t (1993) einer der wichtigsten Rohstoffe der chemischen Industrie [1]. Es wird aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff hergestellt, wobei die eigentlich exotherme Reaktion von N_2 und H_2 zu NH_3 ($\Delta H = -92.28$ kJ/mol, [2]) durch die hohe Dissoziationsenergie der N—N-Bindung (946.04 kJ/mol, [2]) kinetisch gehemmt wird, so dass eine Reaktion unter Normalbedingungen nicht stattfindet. Die Herstellung erfolgt dagegen nach dem von *Bosch*, *Haber* und *Mittasch* erfundenen bzw. weiter entwickelten sog. „Haber-Bosch-Verfahren“, das 1913 zum ersten Mal bei der BASF industriell angewendet wurde. Hierbei wird das Ammoniak mit Hilfe von promotiertem α -Eisen als Katalysator bei einem Druck von 100–1000 bar und bei 400–500°C (je nach Anlage) hergestellt [1]. Zugesetzt werden zum einen Al_2O_3 , CaO und SiO_2 als Struktur-Promotoren, die bei der Formierung des α -Eisens aus Eisenoxid ein Sintern verhindern. Zum anderen wird K_2CO_3 als elektronischer Promotor zugesetzt, um die spezifische Aktivität zu erhöhen. Das entstandene Ammoniak wird aus dem Produktgasgemisch (Ammoniakgehalt ca. 11%) i.d.R. durch Kühlung und Kondensation entfernt. Weniger gebräuchlich ist die Auswaschung mit Wasser, die zur Gewinnung von Ammoniakwasser noch teilweise eingesetzt wird [2,3].

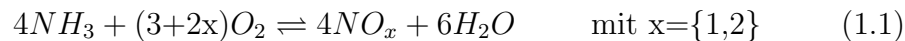
Verwendung findet das Ammoniak hauptsächlich in der Kunstdüngerproduktion (ca. 85%, [1]). Des weiteren wird es als Ausgangsprodukt für weitere Chemikalien wie Salpetersäure, Ammoniumphosphat oder Harnstoff benötigt sowie in der Herstellung von Vorprodukten für Fasern, Kunststoffe und Pflanzenschutzmittel [1, 3]. In den letzten Jahren wird es auch immer häufiger anstelle von FCKWs als Kühlmittel in Kühlschränken eingesetzt.

Neben dieser großen wirtschaftlichen Bedeutung muss aber auch berücksichtigt werden, dass Ammoniak ein giftiges und umweltschädigendes Gas ist, dessen Freisetzung in die Umwelt möglichst verhindert werden muss. Dies ist insbesondere bei Anlagen wichtig, die nicht an ein Verbundnetz angeschlossen sind und bei denen das anfallende Ammoniak nicht wirtschaftlich weiterverarbeitet werden kann, d.h. bei nicht zentralen stationären Einrichtungen, aber auch bei mobilen Anwendungen. Ein Beispiel hierfür ist die Entfernung von Stickoxiden mittels selektiver katalytischer Reduktion („selective catalytic reduction“; de NO_x -SCR) aus Abgasen stationärer Großfeueranlagen, bei der

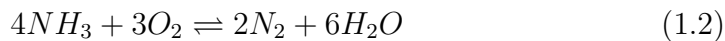
in den meisten Fällen Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet wird [4, 5]. Allerdings muss zur vollständigen Entfernung der Stickoxide ein Überschuss an Ammoniak zugesetzt werden [6–8], was zu einem Schlupf von Ammoniak führt. Es muss deshalb nach dem deNO_x-Prozess wieder aus dem Abgas entfernt werden. Typische Größenordnungen für die Zusammensetzung dieser Abgase sind <1000 ppm Ammoniak und ca. 3% Sauerstoff [6, 7, 9], also ein deutlicher Überschuss an O₂. Weitere Beispiele für Gase die von Ammoniak gereinigt werden müssen sind Reformatgase für Brennstoffzellen [10] oder Abgase aus der Biogasverbrennung zur Stromerzeugung [8, 11].

Zur Entfernung des Ammoniaks aus den Abgasen o.g. Prozesse stehen – neben der (auch industriell genutzten) Absorption an geeigneten Materialien [12] – prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Die katalytische Totaloxidation bzw. Verbrennung des Ammoniaks zu Stickoxiden nach



- Die partielle Oxidation des Ammoniaks mittels Katalysator zu Stickstoff (auch: selektive katalytische Oxidation; SCO) nach



Da bei der Totaloxidation Stickoxide als Produkte entstehen, ist diese Methode der Beseitigung von Ammoniak im Abgas nur in Anlagen in einem Verbundsystem anwendbar, d.h. wenn die Stickoxide weiterverarbeitet werden. Großtechnisch wird dies bei der Produktion von Salpetersäure eingesetzt („Ostwald-Verfahren“): Hierfür wird Ammoniak im (Luft-)Sauerstoffüberschuss über ein Netz aus einer Platin-Rhodium-Legierung (ca. 10% Rh) geleitet, wo bei Temperaturen um 650°C und Kontaktzeiten von ~1/1000 s Stickstoffmonoxid mit einer Ausbeute von 98% entsteht. Anschließend erfolgt die Umwandlung zu Stickstoffdioxid beim Abkühlen der Gase durch Reaktion mit überschüssigem Sauerstoff ($NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$), welches bei weiterem Abkühlen zu N₂O₄ dimerisiert. In Rieseltürmen wird anschließend durch Zufuhr von Wasser aus N₂O₄ Salpetrige und Salpetersäure, wobei sich erstere leicht in Stickstoff und Salpetersäure zersetzt [1–3].

Dagegen ist die partielle Oxidation von Ammoniak zu Stickstoff eine gute und effiziente Möglichkeit, um Ammoniak aus Abgasen dezentraler oder mobiler Anlagen zu entfernen, und stellt den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Da beim deNO_x-Prozess mit Ammoniak die Ammoniakoxidation als Teilreaktion auftritt, wurde diese oft im Zusammenhang mit der SCR an geeigneten Katalysatoren untersucht: Neben den industriell eingesetzten Vanadiumoxiden (mit und ohne Zusatz von MoO₃ oder WO₃) [5, 9, 13–16] wurden v.a. Übergangsmetalle wie z.B. Cer [17], Nickel [8, 11, 18], Eisen [8, 19] und natürlich Kupfer [4, 14, 20–29] auf verschiedenen Trägern erforscht (siehe auch Überblick in Ref. [6]). Edelmetalle wie Platin, Rhodium oder Palladium scheinen dagegen, insbesondere wegen der geringeren Selektivität zu Stickstoff und hohen Anteilen an N₂O im Produktgas, ungeeignet [6, 12, 30, 31].

Es liegt nahe, die Katalysatoren die im deNO_x-Prozess Verwendung finden auch hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität in der partiellen Ammoniakoxidation zu untersuchen. Außer den geträgerten Vanadiumoxiden [29, 32, 33] wurden v.a. Eisen [29, 34, 35] und Kupfer [10, 29, 30, 33, 36–38] untersucht, da diese auch im Vergleich mit Edelmetallen zu den aktivsten und selektivsten zählen [12, 29–31, 34, 39]. Allerdings muss hier angemerkt werden, dass diese Versuche mit zum Teil erheblich unterschiedlichen Reaktionsparametern durchgeführt wurden. Dazu zählt insbesondere das Ammoniak-zu-Sauerstoff-Verhältnis, das in den einzelnen Experimenten von NH₃:O₂ = 4:3 [36] bis hin zu NH₃:O₂ = 1:250 [30] variiert, genauso wie die absolute Ammoniakkonzentration von 800 ppm [30] bis 10% [35]. Darüberhinaus hat auch der Zusatz von Wasser oder Schwefelverbindungen zum Eduktgas (wie es in manchen Applikationen vorkommt) einen deutlichen Einfluss auf die Aktivität [12, 14, 38]. Ein Vergleich der einzelnen Ergebnisse untereinander gestaltet sich also teilweise sehr schwierig.

Trotzdem ist an den o.g. Literaturstellen zu erkennen, dass Kupfer ein vielfach untersuchter, prinzipiell gut geeigneter Katalysator für die partielle Ammoniakoxidation ist, und unter bestimmten Reaktionsbedingungen sogar eine sehr hohe Aktivität sowie hohe Selektivität zu Stickstoff aufweist. Aus diesem Grund wurden das Kupfer und seine Oxide (in Form von polykristalliner Kupferfolie) als (Modell-)Katalysatoren für die partielle Ammoniakoxidation in der hier vorliegenden Arbeit ausführlich mit Hilfe der in situ NEXAFS Spektroskopie im weichen Röntgenbereich (siehe Abschnitt 1.2) un-

tersucht. Aus den bereits angeführten Ergebnissen in der Literatur sind v.a. die Arbeiten der Gruppe um *Busca* und *Ramis* zu erwähnen [29, 32, 33], die für die Ammoniakoxidation über Kupfer(-oxid) bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 200°C–300°C einen Reaktionsmechanismus aufgestellt haben. Hiernach wird bei der Adsorption des NH_3 ein H-Atom abstrahiert, das eine Bindung zum Oxid-Sauerstoff eingeht. Anschließend dimerisieren zwei der dadurch entstandenen $\text{NH}_{2,ad}$ zu Hydrazin, N_2H_4 , welches dann zu N_2 und H_2O – unter Reduktion des Kupferoxids – zerfällt.

Auf der anderen Seite hat insbesondere die Arbeitsgruppe von *Roberts* ausführlich das Adsorptionsverhalten von Ammoniak auf Kupfer-Einkristallen (mit und ohne Sauerstoff) im UHV untersucht [40–49]. Es konnte gezeigt werden, dass eine Adsorption des Ammoniaks bei Temperaturen unter 20°C nur an prä-oxidierten Kupferoberflächen, oder bei co-Adsorption von Ammoniak und Sauerstoff erfolgt. Die Adsorption des NH_3 verläuft dann unter H-Abstraktion und Bildung von $\text{NH}_{2,ad}$ und NH_{ad} -Spezies. Mit abnehmendem $\text{NH}_3:\text{O}_2$ -Verhältnis verschiebt sich das Gleichgewicht auf der Oberfläche hin zu stärkerer Bildung der Imid-Spezies. Bei höheren Temperaturen ($\sim 300^\circ\text{C}$) wird auch der letzte Wasserstoff abstrahiert und N_{ad} -Spezies entstehen auf der Oberfläche [48, 49]. Es wird angenommen, dass die Stickstoffbildung bei der Ammoniakoxidation durch Rekombination und Desorption zweier N_{ad} -Atome erfolgt. Vergleichbare Ergebnisse zeigen auch UHV-Messungen von *Guo* und *Madix* [50, 51] sowie Berechnungen aus der Arbeitsgruppe um *van Santen* [52–55]. Allen Untersuchungen gemein ist, dass zur Oxidation von Ammoniak über Kupfer eine voroxidierte bzw. sauerstoffhaltige Oberfläche notwendig ist.

Die offensichtlichen Unterschiede hinsichtlich des Reaktionsmechanismus zwischen Atmosphärendruck und UHV-Bedingungen lassen schon ahnen, dass der Druck einen wesentlichen Einfluss auf den Ablauf der Ammoniakoxidation hat – was sich auch in den Ergebnissen dieser Arbeit zeigen wird. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion des Reaktionsmechanismus verzichtet werden. Hierzu sei auf Kapitel 4 („Schlussfolgerungen“) verwiesen, wo eine ausführliche Besprechung der Literatur im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit erfolgt.

Neben dieser applikativen Motivation zur Untersuchung der Ammoniakoxidation liegt der Erforschung von partiellen Oxidationsreaktionen auch ein hohes wissenschaftliches Interesse zu Grunde. Die Frage besteht, welche Intermediate oder Oberflächenspezies dafür verantwortlich sind, dass „nur“ eine partielle – oder selektive – Oxidation im Gegensatz zu einer Totaloxidation auftritt, obwohl letztere in den meisten Fällen die thermodynamisch bevorzugte Reaktion sein sollte. Für die Methanoloxidation über Kupfer, welche mittels der auch hier verwendeten Methode der *in situ* NEXAFS Spektroskopie untersucht wurde [56–58], konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd von einer nur unter Reaktionsbedingungen beständigen Sauerstoffspezies auf der metallischen Kupferoberfläche (sog. Suboxid) katalysiert wird. Dagegen erfolgt die Totaloxidation zu CO_2 an oxidischen Sauerstoffspezies, wie dies ausführlich in der Dissertation von *Hävecker* [59] dargestellt ist. Ziel der Untersuchung der Ammoniakoxidation war zu Anfang, eine vergleichbare Sauerstoffspezies nachzuweisen, welche die partielle Oxidation des Ammoniaks zu Stickstoff katalysiert. Wie die Messungen dieser Arbeit in Kapitel 3 („Ergebnisse“) jedoch zeigen werden, läuft die Oxidation von Ammoniak über einen anderen Reaktionsweg als die Methanoloxidation.

Eine zusätzliche Fragestellung dieser Arbeit war auch, ob die hier gemachten Untersuchungen mit polykristalliner Kupferfolie als Modell-Katalysator auf reale Systeme übertragbar sind, bei denen i.d.R. auf Zeolithen oder Oxiden geträgertes Kupfer verwendet wird. Insbesondere durch die kleine Größe der Kupferpartikel in den Realkatalysatoren könnten Unterschiede hinsichtlich der Reaktionstemperatur, aber auch der Reaktionsprodukte und Intermediate auftreten. Eine Antwort auf diese Frage wird in Abschnitt 3.7 gegeben, in dem die Ergebnisse der Untersuchung von Kupferclustern gezeigt werden.

1.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) beruht im weitesten Sinne auf dem Photoelektrischen Effekt, d.h. dass ein Photon in der Lage ist, ein Elektron anzuregen und in einen energetisch höheren Zustand (Orbital) zu „heben“. Allerdings kann das Elektron nur in einen definierten und unbesetzten Zustand, wie ein unbesetztes Orbital oder das Vakuumniveau, angeregt werden. Dies bedeutet, dass zwischen Ausgangs- und Endzustand eine genau definierte Energiedifferenz besteht. Aufgrund der Quantelung der Energie kann deshalb eine Anregung eines Elektrons (unter Absorption der anregenden Strahlung) nur erfolgen, wenn die eingestrahlte Photonenenergie $E_{phot} = h\nu$ gleich der Energiedifferenz zwischen Grund- und Endzustand des Elektrons ist („Resonanzbedingung“) [60, 61]. Für Übergänge ins Vakuumniveau, das ein Kontinuum möglicher Endzustände darstellt, folgt daraus, dass eine Anregung mit jeder eingestrahlten Photonenenergie stattfindet, die größer als die Bindungsenergie E_B des Elektrons ist. Mit dem bei der XAS verwendeten Röntgenlicht werden aufgrund der hohen Photonenenergie auf diese Weise Rumpfelektronen angeregt. Das durch die Anregung entfernte Elektron hinterlässt nun im Rumpf des Atoms ein (positives) Loch. Dieses Loch wird durch ein anderes Elektron aus einer höheren Schale wieder aufgefüllt, wie dies Abb. 1.1 schematisch darstellt.

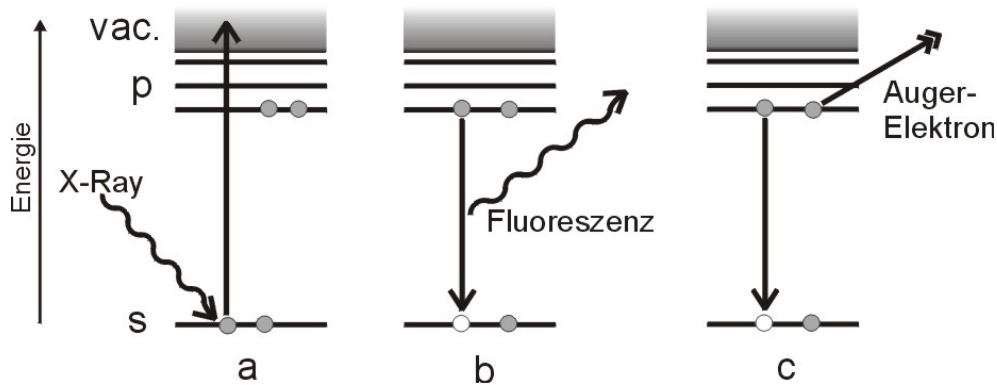


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Röntgenabsorptionsprozesses:
 a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Emission eines Auger-Elektrons

Die bei der Relaxation frei werdende Energie kann dann auf zwei Arten abgegeben werden: Zum einen durch Fluoreszenz, bei der ein Photon der entsprechenden Energiedifferenz abgestrahlt wird (b). Auf der anderen Seite kann ein weiteres, sog. Auger-Elektron (auch: Sekundärelektronen) aus einer der höheren Schalen entfernt werden (c). Welcher Prozess überwiegt hängt in erster Linie von der Ordnungszahl des angeregten Atoms ab. Bei höheren Ordnungszahlen (also schwereren Atomen) überwiegt die Fluoreszenz, bei den leichten Elementen mit niedrigerer Ordnungszahl der Auger-Prozess [60, 62]. Dies ermöglicht die Aufnahme von XAS-Spektren von massiven (also nicht gasförmigen) Proben im weichen Röntgenbereich: Anstatt die Absorption direkt zu messen, werden mit Hilfe von recht einfachen Detektoren die emittierten Auger-Elektronen detektiert. Deren Intensität ist proportional der Absorption, weshalb es keiner weiteren Umrechnung bedarf [63]. Darüberhinaus wird die Oberflächenempfindlichkeit wesentlich erhöht, da Elektronen aus tieferen Schichten, die einen längeren Weg durch den Festkörper zurücklegen müssen, wegen ihrer geringen mittleren freien Weglänge (Λ) im Festkörper absorbiert werden. Im allgemeinen kann gesagt werden, dass nur Elektronen aus einer Tiefe von ca. 3-5 mittleren freien Weglängen einen wesentlichen Beitrag zum Signal liefern. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper ist insbesondere von ihrer kinetischen Energie abhängig. Dabei besitzen sowohl sehr langsame Elektronen ($E_{kin} < 20$ eV) als auch sehr schnelle Elektronen ($E_{kin} > 500$ eV) sehr große Λ . Die geringsten mittleren freien Weglängen besitzen Elektronen mit einer kinetischen Energie um 50 eV [64]. Da die kinetische Energie der bei der XAS emittierten Auger-Elektronen (Sekundärelektronen) im Bereich der Energie der Absorptionskante liegen, kann die mittlere freie Weglänge auf ca. 15–25 Å abgeschätzt werden, so dass eine gesamte Detektionstiefe von ungefähr 100 Å angenommen werden kann [65]. Sie beträgt damit nur ungefähr 1/10tel der Detektionstiefe von Röntgenstrahlen dieser Energie [65]. Analog dazu ist es auch möglich, die emittierten Photonen mit Fluoreszenzdetektoren zu messen.

Werden, wie in der vorliegenden Arbeit, alle emittierten Elektronen detektiert, so wird vom „Total Electron Yield“ (TEY) gesprochen. Eine weitere Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit kann dadurch erreicht werden, dass zwischen Probe und Detektor eine retardierende Spannung angelegt wird,

welche die Sekundärelektronen abbremst. Dadurch können nur noch Elektronen mit einer kinetischen Energie die groß genug ist, um das elektrische Feld zu passieren, zum Detektor gelangen. Diese stammen jedoch aus der obersten Schicht der Probe, da tiefer emittierte Elektronen durch Stöße mit dem Festkörper an kinetischer Energie verlieren. Diese Methode wird „Partial Electron Yield“ (PEY) genannt, da nur ein Teil der emittierten Elektronen zum Signal beiträgt.

Zu der bereits erwähnten Resonanzbedingung existiert noch eine weitere Auswahlregel für einen erlaubten Elektronenübergang: Da ein Photon einen Spin hat und das Gesetz der Erhaltung des Drehimpulses gilt, muss sich der Drehimpuls des Elektrons nach der Emission oder Absorption eines Photons um den gleichen Betrag ändern [61]. In quantenmechanischer Betrachtungsweise bedeutet dies, dass das Übergangsmoment für den Elektronenübergang

$$\vec{R}_{fi} = \int \Psi_f^*(x) \hat{\mu} \Psi_i(x) dx \quad (1.3)$$

von Null verschieden sein muss [60, 61]. Dies ist dann erfüllt, wenn sich die Drehimpulsquantenzahl ℓ um ± 1 ändert. Als Auswahlregel folgt daher

$$\Delta\ell = \pm 1. \quad (1.4)$$

Auf einfache Moleküle bezogen bedeutet dies, dass ein Elektron aus einem s-Orbital in ein p-Orbital angeregt werden kann, jedoch nicht in ein zweites s- oder aber d-Orbital. Elektronen aus einem p-Orbital können demnach sowohl in ein s- als auch d-Orbital übergehen. Bei komplizierterem Molekülaufbau oder in Festkörpern ist auf Grund von Hybridisierung bzw. Bänder-Bildung eine solch einfache Betrachtungsweise nicht mehr möglich, da keine reinen s-, p- oder d-Orbitale vorhanden sind. Allerdings ist auch hier zu beobachten, dass die Intensität besonders groß ist, wenn z.B. ein Elektron aus der K-Schale in ein (hybridisiertes) Molekülorbital mit hohem p-Anteil angeregt wird.

Benutzt man nun eine durchstimmbare Röntgenquelle (ein Synchrotron) und misst die Strahlung nach Durchgang durch die Probe, so ist bei $E_{phot} = E_B$ eines bestimmten Rumpfelektrons ein deutlicher Einbruch in der Intensität der transmittierten Strahlung aufgrund der dann möglichen Absorption unter Anregung des Elektrons ins Vakuumniveau zu erkennen. Diese sog. Absorptionskante ist elementspezifisch und kann somit zur Identifizierung der

Probenzusammensetzung herangezogen werden [60, 62]. Bei Detektion der Auger-Elektronen bzw. Photonen ist anstelle des Einbruchs der Intensität der transmittierten Röntgenstrahlung eine entsprechende starke Zunahme an emittierten Elektronen bzw. Photonen zu beobachten. Ist die Auflösung der Röntgenquelle und des Detektors hinreichend hoch, so zeigen sich im Bereich der Absorptionskante Feinstrukturen. Diese können wegen ihrer unterschiedlichen Ausdehnung auf der Energieachse in zwei Bereiche eingeteilt werden. Zum einen der Bereich ab ca. 50 eV bis einige 100 eV oberhalb der Absorptionskante. Hier sind wellenförmige, oszillierende Feinstrukturen zu beobachten, welche zu der sog. EXAFS („Extended X-Ray Absorption Fine Structure“) zählen. Zum anderen zeigen sich ca. 20–30 eV um die Absorptionskante Feinstrukturen unterschiedlichster Form, die als NEXAFS oder XANES („X-Ray Absorption Near Edge Structure“) bezeichnet werden [60, 65, 66].

Die EXAFS kommen dadurch zustande, dass das emittierte Elektron – als Welle betrachtet – von den Nachbaratomen gestreut wird. Die zurücklaufende Welle interferiert dann am emittierenden Atom mit der auslaufenden. Diese interferierende Welle charakterisiert jedoch auch den Endzustand des Photoelektrons und hat demnach Einfluss auf das Übergangsmoment der Röntgenabsorption und damit auf die Intensität des Übergangs. Je nach Abstand der Nachbaratome und der Wellenlänge ergibt sich entweder konstruktive oder destruktive Interferenz. Durch kontinuierliche Variation der Photonenenergie und damit der Elektronen-Wellenlänge folgen daraus die typischen Oszillationen im Spektrum. Aus dem aufgenommenen EXAFS-Spektrum lassen sich per Fourier-Transformation die Abstände zu den nächsten Nachbarn berechnen und dadurch die Nahordnung im Festkörper bestimmen. Aus der Amplitude der Oszillation erhält man darüberhinaus Informationen über die Koordinationszahl des absorbierenden Atoms. Da die spektroskopierte Kante elementspezifisch ist, werden nur die Nachbaratome dieses Elements registriert. Darüberhinaus ist keine Fernordnung im Festkörper notwendig, was die Bedeutung der EXAFS Spektroskopie als Struktur bestimmende Methode nur noch unterstreicht. Werden anstelle der absorbierten Röntgenstrahlung die emittierten Auger-Elektronen im PEY-Modus detektiert, und dadurch – wie oben beschrieben – eine wesentlich höhere Oberflächenempfindlichkeit erreicht, wird die Methode als Oberflächen-EXAFS („Surface EXAFS“, SEXAFS) bezeichnet [60–62].

Bei der (in dieser Arbeit angewendeten) NEXAFS Spektroskopie nutzt man nun aus, dass als möglicher Endzustand der Anregung nicht nur ein Zustand im Vakuumniveau in Frage kommt, sondern auch ein unbesetztes, antibindendes Molekülorbital. Diese antibindenden Zustände liegen energetisch in der Nähe der Absorptionskante und können nach ihrer Lage unterschieden werden: Einerseits π^* Orbitale, die knapp unterhalb der Absorptionskante liegen und meist eine große Intensität besitzen, da eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit in diesen Zustand besteht. Solch intensive Resonanzen werden auch als „white line“ bezeichnet. Andererseits können antibindende Orbitale auch eine positive Energie relativ zum Vakuumniveau besitzen (siehe z.B. [65, S.54]), und entsprechende NEXAFS-Resonanzen sind dann oberhalb der Kante zu finden. In den meisten Fällen handelt es sich hier um (antibindende) σ^* Orbitale, welche eine geringere Besetzungswahrscheinlichkeit besitzen, und deshalb auch Resonanzen mit geringer Intensität darstellen. Die NEXAFS Spektren können auch mit Mehrfachstreu-Ereignissen der emittierten Elektronen erklärt werden [65–68]. Damit ist es möglich, aus NEXAFS Spektren Strukturdaten, wie z.B. die Bindungslänge, zu erhalten [69].

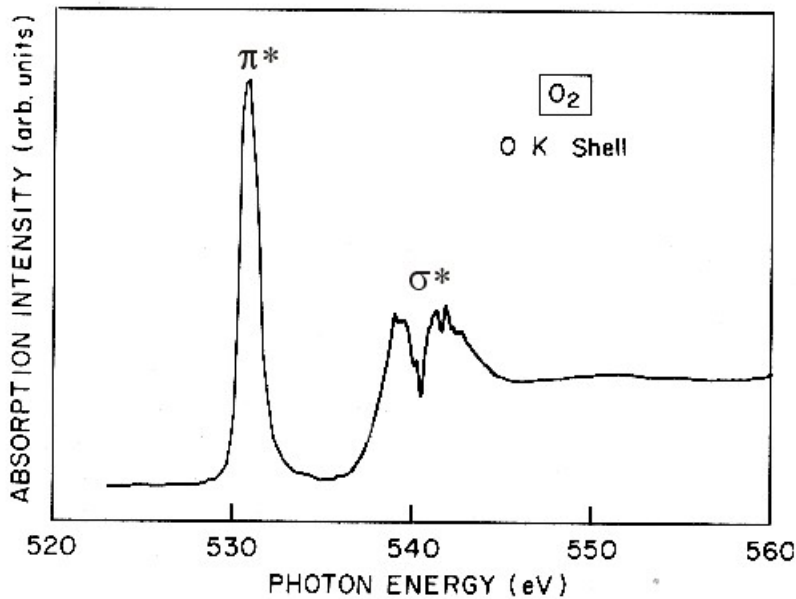


Abb. 1.2: NEXAFS Spektrum von Sauerstoff an der O K-Kante als Beispiel für die Unterscheidung von π^* - und σ^* -Resonanzen. (aus [70])

In Abbildung 1.2 ist als Beispiel das NEXAFS Spektrum von Sauerstoff an der O K-Kante dargestellt. Entsprechend den Molekülorbitalen werden die Strukturen als π^* - bzw. σ^* -Resonanzen bezeichnet, die – wie oben beschrieben – deutliche Unterschiede in der Intensität aufweisen. Mit NEXAFS wird die elektronische Struktur der unbesetzten Orbitale (bzw. Bänder im Falle von Festkörpern) in der Nähe des Vakuumniveaus des spektroskopierten Elements dargestellt. Da die Bindung – und damit auch die antibindenden Zustände – einer jeden Substanz bzw. Verbindung einzigartig ist hinsichtlich Art und energetischer Lage, folgt, dass auch das Vorhandensein, die Form und die Lage von Resonanzen im NEXAFS Spektrum einzigartig für jede Substanz oder Verbindung sind. Durch Vergleich des gemessenen Spektrums mit Referenzspektren von Reinsubstanzen lassen sich die vorliegenden Spezies in aller Regel bestimmen. Schwach adsorbierte Spezies oder Intermediate können wegen ihrer unterschiedlichen Bindung zum Substrat ebenfalls entdeckt und identifiziert werden, sofern ihre Oberflächenbedeckung Θ größer als die Nachweisgrenze von ca. 0.05 Monolagen (ML) ist. Dies konnte z.B. für die Methanoloxidation gezeigt werden, bei der unterschiedliche Sauerstoffspezies (oxidischer Sauerstoff, Surface-Oxid, Suboxid, etc.) identifiziert werden konnten, welche unterschiedliche katalytische Aktivität aufweisen [56–58].

1.3 In situ Spektroskopie

Zum Verständnis von katalytischen Vorgängen sind zum einen Untersuchungen bei einem Druck, bei dem die reale Reaktion stattfindet, notwendig (z.B. in einem Rohrreaktor über gepulverten Modellkatalysatoren), um Aufschluss über Aktivität, Selektivität und Kinetik einer Reaktion zu erhalten. Andererseits ist es aber zur Klärung von Elementarschritten in einer katalytischen Reaktion auch wichtig, Informationen über die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche sowie die Art der Reaktionsintermediate zu besitzen. Diese Erkenntnisse sind jedoch nur mit Methoden zu gewinnen, die sehr oberflächensensitiv sind, d.h. die nur eine geringe Informationstiefe besitzen (z.B. XPS, LEED, HREELS, etc.), oder aber mittels bildgebender Verfahren (z.B. STM oder AFM). Allen diesen Verfahren gemein ist, dass sie nur bei sehr niedrigem Druck (10^{-6} bis 10^{-10} mbar), also im Ultrahochvakuum (UHV) einsetzbar sind. Dies liegt einerseits an dem ansonsten zu schnellen Austausch bzw. der Belegung der Oberfläche, und andererseits an der geringen mittleren freien Weglänge der eingesetzten bzw. detektierten Strahlung oder Teilchen. Diese Diskrepanz zwischen dem Druck bei dem die Untersuchung stattfindet und dem Druckbereich der Reaktion wird als „pressure gap“ bezeichnet. Dieser Unterschied im Druck ist nicht vernachlässigbar bei der Betrachtung von katalytischen Reaktionen, da gerade der Druck ein Reaktionsparameter ist, der entscheidenden Einfluss (über die Partialdrücke der Reaktanten) auf die Reaktionskinetik hat – wie sich auch bei den Ergebnissen dieser Arbeit zeigen wird.

Eine vielfach verwendete Methodik zur (vermeintlichen) Lösung dieses Problems ist, dass die Probe bei Normaldruck und entsprechender Temperatur einer Reaktion ausgesetzt wird, und anschließend abgekühlt und ins Vakuum verbracht wird. Hier besteht jedoch die große Gefahr, dass durch das Abkühlen und Abpumpen die Oberfläche der Probe verändert wird. So können beim Abkühlen noch genug Reaktanten in der umgebenden Atmosphäre sein, um ein Gleichgewicht mit der Probenoberfläche einzustellen, das nicht dem bei Reaktionstemperatur entspricht. Andererseits kann sich eine noch warme Probe im Vakuum verändern, wie dies z.B. von Kupferoxiden oder Vanadiumoxiden bekannt ist. Darüberhinaus können in situ Spezies vollständig verloren gehen, wie ein Vergleich der Arbeit von *Neisius* [71] mit

der von *Hävecker* [59] zeigt. In beiden wurde die Methanoloxidation mittels NEXAFS Spektroskopie untersucht, jedoch konnte nur durch in situ Messungen die Sauerstoffspezies welche die partielle Oxidation zu Formaldehyd katalysiert gefunden werden: ein Suboxid, das nur unter Reaktionsbedingungen beständig ist [59].

Aus diesem Grund wurden in den vergangenen Jahren einige Anstrengungen unternommen, dieses „pressure gap“ zu überwinden, und sog. in situ Verfahren entwickelt, d.h. Messmethoden welche oberflächenempfindlich sind, aber bei einem Druck arbeiten in dem die katalytische Reaktion nachgewiesen und die Produkte identifiziert werden können [72]. Eine dieser Techniken wird in dieser Arbeit verwendet: die in situ NEXAFS Spektroskopie im weichen Röntgenbereich. Wie im vorigen Abschnitt erläutert, wird bei NEXAFS mit Röntgenstrahlung auf die Probe eingestrahlt und dabei emittierte Auger-Elektronen detektiert. Während hochenergetische Röntgenstrahlung bei Atmosphärendruck kaum durch Absorption geschwächt wird, ist bei der hier verwendeten weichen Strahlung ($250 \text{ eV} < h\nu < 600 \text{ eV}$) eine Absorption in der Gasphase auf Grund der Absorptionskanten um 400 eV (N_2) bzw. um 530 eV (O_2) zu verzeichnen. Deshalb muss bei der Konstruktion einer in situ Messzelle der Weg der Röntgenstrahlung durch die Gasphase zur Probe möglichst kurz gehalten werden. Die mittlere freie Weglänge von (hier: emittierten) Elektronen nimmt ebenfalls mit zunehmendem Druck ab, weshalb Probe und Detektor einen geringen Abstand zueinander haben müssen. Diese Anforderungen werden von dem bei den hier vorzustellenden Untersuchungen verwendeten Reaktor–Detektor–System erfüllt. Eine genaue Beschreibung ist im anschließenden Kapitel in Abschnitt 2.1 sowie in [56, 59, 73–75] gegeben. Trotz dieser Bauweise mussten Einschränkungen durch Absorption in der Gasphase hingenommen werden, beispielsweise konnten keine Spektren der Ammoniakoxidation über Kupfer an der O K-Kante bei $p_{abs} = 1.2 \text{ mbar}$ aufgenommen werden.

Real eingesetzte Katalysatoren haben meist die Form von Pellets oder sind auf die Wände des Reaktors (z.B. Wabenkatalysator) als Schicht aufgebracht. In den allermeisten Fällen – insbesondere bei Katalysatoren mit Edelmetallen als Aktivkomponente – bestehen diese Katalysatoren aus einem strukturgebenden Grundgerüst (z.B. Oxide oder Zeolithe) in der die Aktivkomponente in Form von kleinen (Nano-)Partikeln oder Clustern vor-

liegt. Für die Untersuchung mit vielen oberflächensensitiven Methoden sind diese Real-Katalysatoren ungeeignet, weshalb Modell-Katalysatoren wie Einkristalle oder dünne Folien verwendet werden. Diese bieten eine definierte Oberflächenstruktur, die zur genauen Untersuchung notwendig ist, ganz im Gegensatz zu den geträgerten Realkatalysatoren, deren Oberfläche ein Mix aus verschiedenen Materialien und Orientierungen darstellt. Diese Verschiedenheit der untersuchten Materialien wird als „materials gap“ bezeichnet. Hieraus resultieren ähnliche Probleme wie bereits beim „pressure gap“ angesprochen. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass im UHV Experiment z.B. je nach Oberflächenorientierung des Einkristalls Reaktionen unterdrückt oder bevorzugt werden können. So ist beispielsweise bekannt, dass die Reaktivität hinsichtlich des Zerfalls von Ammoniak auf verschiedenen orientierten Platinoberflächen sehr stark schwanken kann [76, 77]. Die für diese Arbeit verwendete polykristalline Kupferfolie als (Modell-)Katalysator stellt somit ein Problem hinsichtlich des „material gap“ dar, und wirft die Frage auf, ob die Ergebnisse dieser Untersuchung auf reale Systeme mit geträgerten Katalysatoren übertragbar sind. Wie eingangs schon erwähnt, sind zur Klärung dieses Problems Untersuchungen mit deponierten Kupferclustern als Katalysator gemacht worden, deren Resultate in Abschnitt 3.7 dargestellt sind und in Kapitel 4 ausführlich diskutiert werden.