

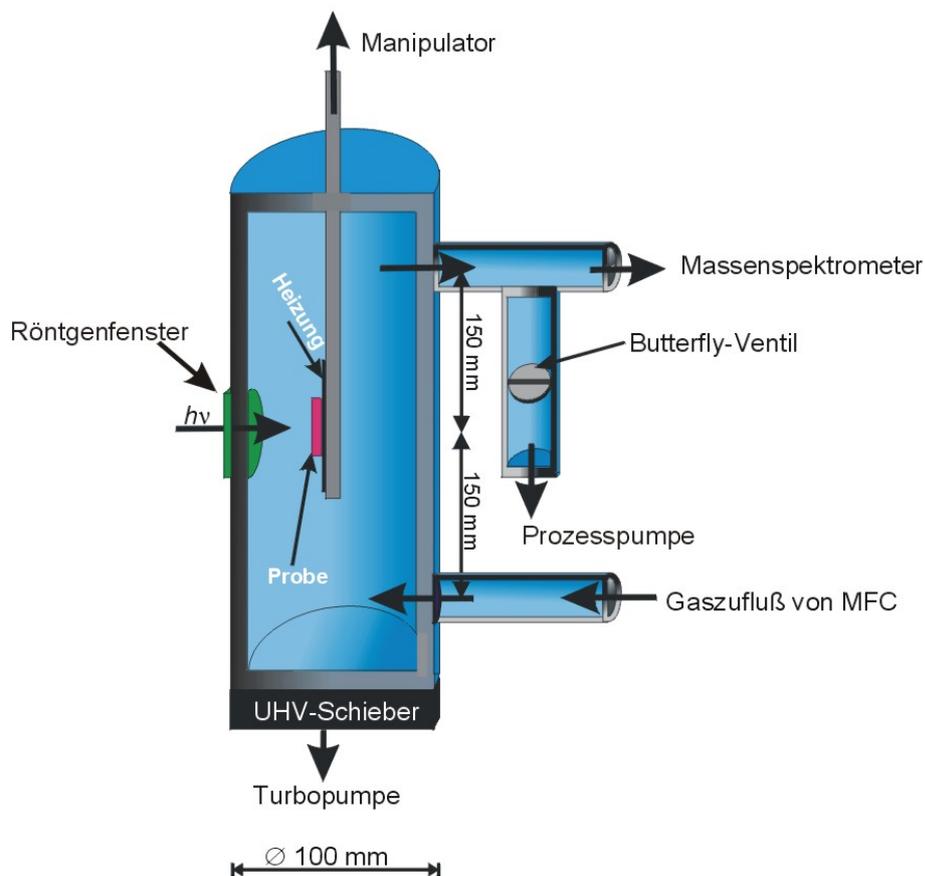
# Kapitel 2

## Experimentelles



## 2.1 Reaktor und Detektorsystem

Der Versuchsaufbau, mit dem die in situ NEXAFS Spektren dieser Arbeit aufgenommen wurden, besteht im wesentlichen aus zwei UHV-Kammern. Von diesen wird eine als Pumpstufe mit einem Druck von  $p = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar benutzt, die ausschließlich der Verbindung zum UHV-System des Speicherrings dient. Darüberhinaus stellt sie eine Sicherheitsvorkehrung dar, damit im Falle eines Reißens des Röntgenfensters während des in situ Betriebs nicht der gesamte Reaktorinhalt in das Strahlrohr strömt.



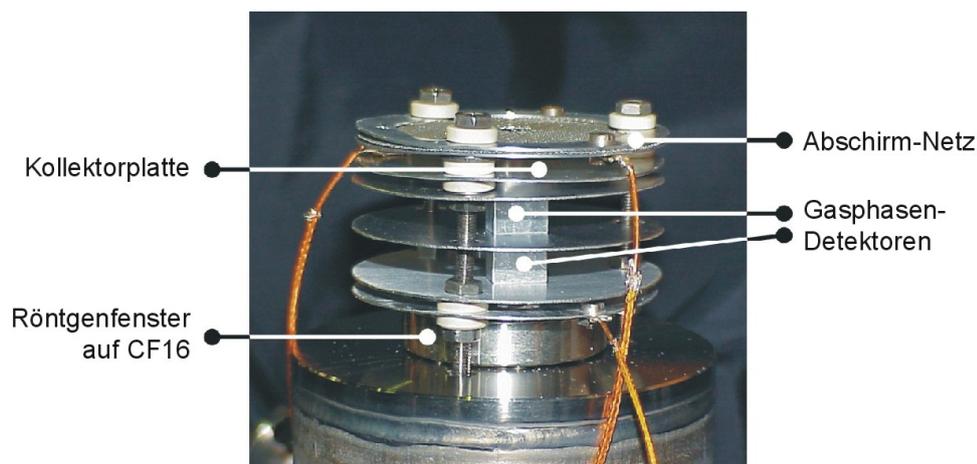
**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der in situ Reaktionszelle

Die zweite Kammer (Abb. 2.1), welche den eigentlichen Reaktor mit einem Volumen von ca. 10 Liter darstellt, ist durch ein Röntgenfenster von der ersten getrennt, das die in situ Messungen erst ermöglicht. Es lässt zwar Röntgenstrahlung im gewünschten Bereich durch, dichtet aber gleichzeitig

die Reaktionskammer von der Pumpstufe bzw. dem Strahlrohr ab. Zur Aufnahme der hier vorzustellenden Messungen wurden verschiedene Fenstermaterialien verwendet: Polyimid-Folie, Aluminium-Folie und Siliziumnitrid. Das Fenstermaterial ist jedoch für einen Vergleich der Messungen nicht relevant, da bei der Normierung der Spektren die Absorptionsfunktion (wenn im spektroskopierten Bereich vorhanden) berücksichtigt wird. Bei der Vorstellung der Messergebnisse in Kapitel 3 wird deshalb auf die Angabe des Materials verzichtet. Alle Fenster konnten einem maximalen Druckunterschied (=maximaler Reaktionsdruck) von  $\Delta p = 100$  mbar widerstehen.

Am unteren Ende des Manipulators befindet sich eine Keramikplatte als Probenhalter, auf der die Heizung angebracht ist. Als Heizung wurde eine Bornitrid-Polygraphit-Bornitrid-Heizplatte verwendet, die mit einem manuell einzustellenden Netzteil betrieben wurde. Die Temperatur wurde mit einem NiCr/Ni-Thermoelement unter der Heizplatte gemessen. Vergleichsmessungen haben gezeigt, dass die Temperaturen auf der Probe und am Messpunkt unter der Heizplatte nach ca. 10 min. bei konstantem Heizstrom identisch sind. Im Falle der Kupferfolie als Probe wurde diese oben und unten mit zwei horizontal verlaufenden Kupfer-Clips und vier Schrauben am Probenhalter befestigt, so dass guter thermischer Kontakt zur Heizplatte bestand. Die Clusterproben, die auf TEM-Netzen aufgebracht waren (siehe Abschnitt 2.3) wurden auf einem dafür konstruierten Halter eingespannt, der ebenfalls mit vier Schrauben am Probenhalter angebracht werden konnte. Der Manipulator ermöglicht ein Verfahren der Probe in alle drei Raumrichtungen sowie die Rotation um die Vertikale. Dadurch können der Abstand der Probe zum Röntgenfenster bzw. zum Detektorsystem variiert, sowie winkelabhängige Messungen durchgeführt werden. Der gesamte Reaktor kann mittels Turbopumpe bis zum Basisdruck von ca.  $p = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar abgepumpt werden, was zum einen Messungen im UHV erlaubt, andererseits auch der „Reinigung“ des Reaktors nach Reaktionen dient. Zur Durchführung von in situ Messungen bei einem Druck  $> 1 \cdot 10^{-5}$  mbar wird die Verbindung zur Turbopumpe mit einem UHV-Schieber verschlossen.

Die Gaszufuhr in den Reaktor erfolgt unterhalb der Probe über kalibrierte Massenflussregler (MFC), die einen konstanten Fluss jedes einzelnen Gases und damit auch des Mischungsverhältnisses gewährleisten. Oberhalb der Probe befindet sich der Gasauslass, der zu einer Prozesspumpe (Molekularpumpe) führt. Der Druck in der Reaktionskammer wird über ein Butterfly-Ventil zwischen Kammer und Pumpe gesteuert. Im Reaktorausgang befindet sich zudem ein Abzweig zu einem Massenspektrometer (Balzers Quadstar 422) mit dem die Zusammensetzung des Produktgases analysiert wird. So ist gewährleistet, dass die Messungen tatsächlich *in situ* vorgenommen werden, also unter simultaner Beobachtung einer Reaktion bzw. Umsatzes der Edukte. Der Fluss in das Massenspektrometer kann über ein Leak-Ventil geregelt werden. Das Detektorsystem ist in Abb. 2.2 gezeigt. Es ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abb. 2.1 eingezeichnet, befindet sich aber in horizontaler Lage zwischen Röntgenfenster und Probe.



**Abb. 2.2:** Bild des Detektorsystems zur Aufnahme der *in situ* NEXAFS Spektren mit Netz zur Abschirmung, Kollektorplatte und Gasphasendetektoren

Der Detektor besteht zum einen aus einer Aluminiumscheibe, die sog. Kollektorplatte, die direkt gegenüber der Probe liegt. Sie wird mit Hilfe einer Batterie-Box auf ein Potential von +120 V gelegt, wodurch die Signalintensität deutlich erhöht wird, da eine attraktive Kraft auf die emittierten Elektronen ausgeübt wird. Allerdings zeigte sich, dass es für ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis vorteilhaft ist, wenn ein geerdetes „Abschirm-Netz“ davor angebracht wird, welches für ein gleichmäßiges Feld zwischen

Probe und Netz sowie Netz und Kollektorplatte sorgt. Das NEXAFS Spektrum, welches die Kollektorplatte detektiert, stellt bei in situ Messungen ein Mischsignal aus dem Probenspektrum und dem Spektrum der Gasphase dar, da auch emittierte Elektronen der Gasmoleküle registriert werden. Der zweite wichtige Bestandteil des Detektors sind die Gasphasen-Detektoren, welche aus je zwei kleinen Aluminiumplatten bestehen und nach dem Kondensatorprinzip funktionieren: ein Block wird auf ein Potential von -27 V gelegt, der zweite, gegenüberliegende geerdet. Das elektrische Feld dazwischen sorgt für eine Trennung der erzeugten Elektronen und positiven Ionen, wobei die Ionen an der negativen Elektrode als Signal aufgenommen werden. Diese Technik, sowie die sphärische Anordnung relativ zur Probe bewirken, dass nur Ionen aus der Gasphase, aber keine störenden Elektronen oder Ionen anderer Herkunft detektiert werden. Dies lässt sich sehr einfach dadurch beweisen, dass bei Messungen im UHV diese beiden Detektoren kein Signal (außer elektronischem Rauschen) aufgezeichnet haben. Wie im folgenden Abschnitt 2.2 noch erläutert wird, ist ein reines Gasphasenspektrum ohne störende Einflüsse der Probe unbedingt erforderlich, um das NEXAFS Spektrum der Probe zu erhalten. Die auf die beschriebene Weise detektierten Signale wurden mittels Strom-Spannungs-Wandler (Keithley) verstärkt und per Computer aufgezeichnet.

Wie in der Einleitung schon angedeutet, ist der gesamte Detektoraufbau so ausgelegt, dass die Strecke des Röntgenlichts vom Fenster bis zur Probe und der Weg der Elektronen von der Probe zum Detektor kurz sind, um eine Schwächung des jeweiligen Signals gering zu halten. Trotzdem ist es nicht möglich gewesen, ein Spektrum an der O K-Kante aufzunehmen, da die Absorption des Röntgenlichts in der Gasphase zu groß war – insbesondere im Bereich der intensiven  $\pi^*$ -Resonanz, da hier die stärkste Absorption erfolgt. Zwar wurde mit Hilfe des zweiten Gasphasendetektors, der einen definierten Abstand zum ersten besitzt, versucht, die Transmissionsfunktion zu berechnen und damit die Spektren an der O K-Kante zu normieren, doch leider war dies aus bisher noch ungeklärten Gründen nicht möglich. Vermutlich besitzen beide Detektoren einen räumlich unterschiedlichen „Einzugsbereich“ aus dem die Ionen detektiert werden. Es muss auf der anderen Seite allerdings angemerkt werden, dass das Vorhandensein von Gasmolekülen auf die Summe der Elektronen einen positiven Einfluss hat, da sich hier ein Verstärkungs-

effekt durch Erzeugung von Sekundärelektronen einstellt. Bei einem Druck von  $p_{abs} = 1.2$  mbar (Sauerstoff) erzeugt ein emittiertes Auger-Elektron auf dem Weg zum Detektor zwei bis drei weitere Sekundärelektronen [59]. Allerdings wird bei noch höherem Druck dieser Effekt durch zu starke Absorption und Streuung wieder zunichte gemacht.

Als weiteres Signal wurde noch der Probenstrom aufgezeichnet, also der Strom, der notwendigerweise in die Probe fließt, um die Potentialdifferenz nach der Elektronenemission auszugleichen. Dieses Signal entspricht aber weitestgehend dem der Kollektorplatte und wurde nur als Backup aufgenommen. Zur Normierung der Spektren auf die Strahlintensität wurden zwei Signale registriert: Zum einen der sog. „Spiegelstrom“, der in der Refokussierkammer des Strahlrohrs am Spiegel gemessen wird und die tatsächliche Intensität der Strahlung unter Berücksichtigung von Absorptionen im Strahlrohr darstellt. Zum anderen wird der Ringstrom des Speicherrings direkt per Netzwerk in den Computer eingelesen. Dieses Signal ist deutlich rauschärmer als der Spiegelstrom und kann, sofern keine Absorptionen im Strahlrohr bestehen, an dessen Stelle zur Normierung verwendet werden (siehe folgender Abschnitt).

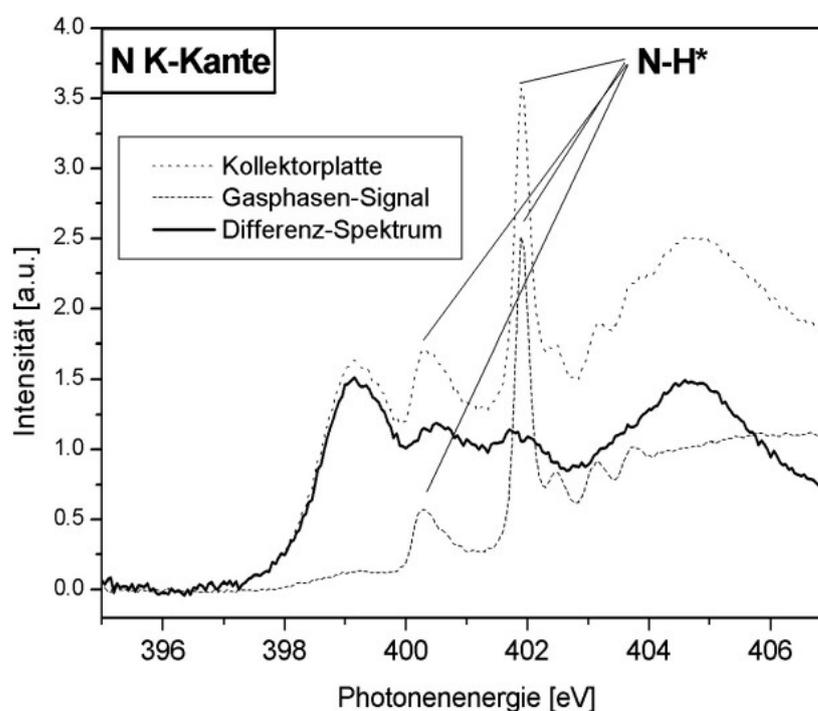
## 2.2 Aufnahme und Auswertung der Daten

Alle hier vorgestellten Experimente wurden am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung, BESSY II, durchgeführt. Für die Experimente konnten hauptsächlich die Undulatorstrahlrohre U49/1-SGM [78] und UE56/2-PGM [79] genutzt werden. Lediglich das Experiment bei  $p_{abs} = 0.8$  mbar (siehe Abschnitt 3.4 im nächsten Kapitel) wurde am Dipolstrahlrohr PM1 [80, 81] gemessen. Die wesentlichen Unterschiede zwischen Undulator und Umlenkmagnet liegen in der Intensität der Röntgenstrahlung und v.a. in der spektroskopischen Auflösung, wie auch ein Vergleich der Spektren sofort zeigt. Aber auch die Undulatorstrahlrohre untereinander weisen unterschiedliche Charakteristika hinsichtlich der Auflösung auf. So wurde am U49/1 die Kupfer L-Kante in zweiter Ordnung aufgenommen, um eine bessere Auflösung zu erhalten. Beim UE56/2 war dies nicht notwendig. Dadurch wurde an beiden Undulatoren eine ähnliche Auflösung von ca.  $E/\Delta E = 3000$  erreicht. Dieser Wert stellt aber keinesfalls die höchst mögliche Auflösung der Undulatoren dar, da für diese Experimenten die Strahlrohre auf hohe Strahlintensität und nicht auf hohe Auflösung optimiert waren.

Aufgenommen wurden bei den Experimenten hauptsächlich Spektren an der Stickstoff K-Kante und der Kupfer L-Kante. Teilweise wurden auch Spektren an der Sauerstoff K-Kante aufgezeichnet. Allerdings konnten diese – wie im vorangegangenen Abschnitt schon angesprochen – nicht ausgewertet werden. Wie weiter oben bereits erwähnt wurden die Kupferspektren teilweise in zweiter Ordnung aufgenommen. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die energetische Lage der Resonanzen. Die Photonenenergie in zweiter Ordnung kann einfach mit 2 multipliziert werden, um die tatsächliche Energieskala zu erhalten. Die Aufnahme eines Spektrums dauerte je nach Punktdichte und Energiebereich (inkl. Wechsel des Undulatorgaps zum nächsten Energiebereich) ca. 5 bis 10 min, was gleichzeitig die zeitliche Auflösung der Spektren darstellt.

Als erster Schritt in der Auswertung der Spektren wurden diese auf die Strahlintensität sowie ggf. die Absorption des Fensters und Strahlrohres normiert, indem durch den Ringstrom bzw. Spiegelstrom und die Normierungsspektren geteilt wurde. Die Normierungsspektren wurden im Vakuum oder in Zählgas (Helium) und mit an diesen Kanten „inerten“ Proben aufgenom-

men. Anschließend wurden die Spektren an der Vorkante durch Abzug einer Konstanten auf Null gebracht. Falls notwendig (z.B. bei Spektren mit sich ändernder Temperatur) wurde auch ein linearer Untergrund abgezogen. Da im Energiebereich der Kupfer L-Kante die Gasphase keine Resonanzen aufweist, konnten diese Spektren danach ohne weitere Bearbeitung so verwendet werden. Teilweise war eine Korrektur der Energieskala notwendig, die sich bei den Messungen an den Undulatoren aber im Bereich von 0.1 bis 0.2 eV bewegt. Die in situ Spektren an der Stickstoff K-Kante wurden wie folgt weiter bearbeitet: Da das Signal der Kollektorplatte ein Mischsignal aus Probe und Gasphase darstellt, muss der Anteil der Gasphase abgezogen werden, um ein Spektrum der Probe zu erhalten. Dies ist in Abb. 2.3 gezeigt.



**Abb. 2.3:** Beispiel für die Differenzbildung zwischen dem Signal der Kollektorplatte (gepunktete Linie) und der Gasphase (gestrichelte Linie) an der N K-Kante. Das Differenzsignal (dicke Linie) stellt das Spektrum der Probe dar.

Zur Differenzbildung wird eines der Spektren durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor solange vergrößert (bzw. verkleinert) bis im Differenzsignal die scharfe und intensive  $\pi^*$ -Resonanz (hier: N—H\* bei 401.9 eV [65]) nicht mehr zu sehen ist. Diese Vorgehensweise ist deshalb berechtigt, da im

NEXAFS Spektrum der Probe keine solchen scharfen Resonanzen auftreten können, weil im Festkörper durch die Bandstruktur eine prinzipielle Verbreiterung der Resonanzen auftritt. Das nach Abzug des so angepassten Gasphasenspektrums von dem der Kollektorplatte erhaltene Differenzspektrum stellt das gewünschte Probensignal dar. Es enthält nur noch Resonanzen die von der Probe (einschließlich Adsorbaten oder Intermediaten) stammen.

Hinsichtlich der Spektren ist noch anzumerken, dass die Intensitäten der Resonanzen zwischen zwei Spektren nicht miteinander vergleichbar sind in dem Sinn, dass größere Intensität auch ein Mehr dieser Spezies bedeutet. Dies liegt daran, dass die Gasphase (wie oben beschrieben) sowohl einen verstärkenden aber gleichzeitig auch abschwächenden Effekt hat. Da sich während den in situ Messungen die Gasphase ständig ändert, ist keine konstante Verstärkung der Elektronen bzw. Abschwächung der Röntgenstrahlung gegeben. Somit kann sich die Intensität einzelner Resonanzen von Spektrum zu Spektrum ändern, ohne dass eine tatsächliche Veränderung der Anzahl dieser Spezies auftrat.

Zur Kontrolle der entstehenden Produkte wurden mittels Massenspektrometer folgende Massen aufgezeichnet:  $m/z = 2$  ( $\text{H}_2$ ), 14 ( $\text{N}_2^+$ ), 15 ( $\text{NH}_3$ ), 16 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2^+$ ), 17 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ ), 30 ( $\text{NO}$ ), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) und 46 ( $\text{NO}_2$ ). Da keine Kohlenwasserstoffe eingesetzt wurden, müssen  $\text{C}^-$  oder  $\text{C}_2^-$ -Fragmente nicht berücksichtigt werden. Zur Auswertung zeigte sich, dass die Spektren von  $m/z = 15$  ( $\text{NH}_3$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ ) und 30 ( $\text{NO}$ ) zur eindeutigen Beschreibung der Reaktionsprodukte sowie des Umsatzes an Ammoniak ausreichen. Die Produktion von  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{NO}_2$  konnte bei keinem der Experimente festgestellt werden. Die Intensitäten dieser Massen – welche den Partialdrücken proportional sind – über der Zeit sind in den in Kapitel 3 dargestellten Massenprofilen der Übersichtlichkeit wegen mit ähnlicher Amplitude und übereinander gestaffelt aufgetragen. Die Ordinate zeigt somit keine Prozentangabe der Produkte oder Edukte an.

## 2.3 Probenpräparation

### 2.3.1 Kupferfolie

Die Kupferfolie (99.99+%, Goodfellow) wurde zuerst auf die benötigte Größe von ca. 25×12 mm zurecht geschnitten. Anschließend wurde die Oberfläche mittels einer Diamantfeile, welche nur für Kupferfolie verwendet wurde, abgefeilt, um eine saubere, patinafreie Oberfläche zu erhalten. Nach Abwischen mit Aceton wurde die Folie eingebaut. Die Kupfer-Clips (ca. 3×24 mm) zur Befestigung der Folie wurden ebenso präpariert. Für die Experimente musste die Folie je nach gewünschtem Ausgangszustand präpariert werden: Zur Darstellung von Kupfer(II)oxid wurde die Folie für ca. 30 min in 1.0 mbar Sauerstoff auf 400°C geheizt. Danach war im Spektrum der Kupfer L-Kante nur noch die intensive „white line“ von CuO zu sehen. Für Kupfer(I)oxid wurde das so präparierte Kupfer(II)oxid im Vakuum auf ca. 450°C geheizt. Nach 30 bis 45 min war an der Cu L-Kante das typische Spektrum von Kupfer(I)oxid zu sehen. Da die frisch eingebaute Kupferfolie allein durch die kurze Zeit an Luft schon anoxidiert war, musste eine metallische Kupferoberfläche durch Heizen bei 400°C in 1.0 mbar Wasserstoff hergestellt werden.

### 2.3.2 Kupfercluster

Die Kupfercluster wurden mittels Inertgas-Aggregation („inert gas aggregation“) [82, 83] hergestellt. Dabei wird reines Kupfer (Alfa, 99.99%) aus einer Knudsen-Zelle (einem mit Tantalfolie umhüllten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zylinder mit seitlichem Loch) bei 1250°C in eine Argonatmosphäre verdampft. Durch Kühlung in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff (-196°C) übersättigt die Argon/Kupfer Atmosphäre, und die Cluster werden gebildet. Durch Abpumpen des Argons mit einer Helium gekühlten Kryo-Pumpe wird ein weiteres Wachstum verhindert. Die durchschnittliche Größe der Cluster betrug in diesem Fall 2.8 nm ± 1.0 nm. Eine Öffnung in der Längsachse dieser Pumpe erzeugt einen gerichteten Cluster-Strahl, wodurch die Cluster auf einem kohlenstoffbeschichteten Goldnetz mit 3 mm Durchmesser (TEM-Netz) abgeschieden werden können [84–86]. Die Deponierungszeit betrug 8 s, was einer deponierten Menge von ungefähr 6.35 µg oder 100 nmol Kupfer entspricht. Anschließend wurden die so deponierten Cluster an Luft transportiert

und mit Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM, Philips CM200 FEG) untersucht. Zur Befestigung auf dem Probenhalter in der in situ Kammer sind die TEM-Netze mit den Clustern in einen speziellen Halter eingespannt worden, welcher die Netze sicher hält aber gleichzeitig eine genügend große Öffnung für Gastransport und Lichteinfall zu den Clustern besitzt. Nach der Reaktion erfolgte nochmals eine Untersuchung mit TEM, um etwaige Veränderungen durch die Reaktion feststellen zu können.

## 2.4 Reaktionsparameter

Bei den Experimenten mit Kupferfolie als Modellkatalysator wurde die Probe nach der Präparation der gewünschten Ausgangsverbindung (siehe vorangegangener Abschnitt) zuerst im Vakuum spektroskopiert. Anschließend wurden bei Zimmertemperatur die Gasflüsse mit den MFC eingestellt, welche bei allen Experimenten mit einem  $\text{NH}_3:\text{O}_2$ -Verhältnis von 1:12 0.38 ml/min Ammoniak und 4.5 ml/min Sauerstoff betragen. Einzige Ausnahme waren die Messungen bei  $\text{NH}_3:\text{O}_2=1:20$  und  $1:50$  (siehe Abschnitt 3.1.3), bei denen der Sauerstofffluss auf 7.6 ml/min bzw. 19 ml/min erhöht wurde. Nach dem die Flüsse konstant waren, wurde mit Hilfe der Ventile am Reaktorausgang der gewünschte Druck eingestellt, also  $p_{abs} = 0.4$  mbar,  $p_{abs} = 0.8$  mbar oder  $p_{abs} = 1.2$  mbar. Gleichzeitig wurde der Druck im Massenspektrometer auf  $p_{MS}=2\cdot 10^{-6}$  mbar einreguliert. Nach Aufnahme von NEXAFS Spektren bei Zimmertemperatur konnte die Probe dann erwärmt werden, was i.d.R. in  $100^\circ\text{C}$ -Schritten bis auf  $400^\circ\text{C}$  geschah. Jede Temperatur wurde einige Zeit gehalten, um die NEXAFS Spektren aufzunehmen. Nach anschließendem Abkühlen und Abpumpen auf Zimmertemperatur wurden nochmals Spektren an jeder Kante aufgenommen. Für das nächste Experiment wurde dann eine neue Kupferfolie präpariert.

Die Kupfercluster wurden nach Einbau in die Reaktionskammer in gleicher Weise untersucht. Unterschiedlich war nur das Heizen der Probe: Da davon ausgegangen werden musste, dass zum einen die Cluster schon bei niedrigerer Temperatur reagieren als die Folie, und zum anderen die Gefahr eines Sinterns oder Zusammenlaufens der Cluster bei zu hohen Temperaturen gesehen wurde, ist hier nur vorsichtig in  $50^\circ\text{C}$ -Schritten auf maximal  $200^\circ\text{C}$  erwärmt worden.

