

# Anhang



## A Literaturverzeichnis

- [1] K.H. Büchel, H.-H. Moretto und P. Woditsch: *Industrielle Anorganische Chemie*. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: VCH, 3. Auflage (1999).
- [2] A.F. Hollemann und N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, New York: de Gruyter, 91-100. Auflage (1985).
- [3] J. Hagen: *Technische Katalyse*. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1. Auflage (1996).
- [4] S.-W. Ham, H. Choi, I.-S. Nam und Y.G. Kim; *Catalysis Letters* **42** (1996) 35.
- [5] P. Forzatti und L. Lietti; *Heterogeneous Chemistry Reviews* **3** (1996) 33.
- [6] H. Bosch und F.J.J.G. Janssen; *Catalysis Today* **2** (1988) 369.
- [7] S.M. Cho; *Chemical Engineering Progress* **90** (1994) 39.
- [8] M. Amblard, R. Burch und B.W.L. Southward; *Applied Catalysis B: Environmental* **22** (1999) L159.
- [9] P. Käßner, W. Grünert und H. Papp; *Chemische Technik* **48** (1996) 77.
- [10] Lu Gang, J. van Grondelle, B.G. Anderson und R.A. van Santen; *Journal of Catalysis* **186** (1999) 100.
- [11] M. Amblard, R. Burch und B.W.L. Southward; *Catalysis Today* **59** (2000) 365.
- [12] Lu Gang, B.G. Anderson, J. van Grondelle und R.A. van Santen; *Catalysis Today* **61** (2000) 179.
- [13] V. Tufano und M. Turco; *Applied Catalysis B: Environmental* **2** (1993) 9.
- [14] B. Ramachandran, R.G. Herman, S. Choi, H.G. Stenger, C.E. Lyman und J.W. Sale; *Catalysis Today* **55** (2000) 281.
- [15] G. Piehl, T. Liese und W. Grünert; *Catalysis Today* **54** (2000) 401.
- [16] M. de Boer, H.M. Huisman, R.J.M. Mos, R.G. Leliveld, A.J. van Dillen und J.W. Geus; *Catalysis Today* **17** (1993) 189.
- [17] W.E.J. van Kooten, H.C. Krijnsen, C.M. van den Bleek und H.P.A. Calis; *Applied Catalysis B: Environmental* **25** (2000) 125.

- [18] W. Krauß; *Zeitschrift für Elektrochemie* **53** (1949) 320.
- [19] R.Q. Long und R.T. Yang; *Journal of Catalysis* **188** (1999) 332.
- [20] G. Centi und S. Perathoner; *Applied Catalysis A: General* **132** (1995) 179.
- [21] G. Centi, S. Perathoner, D. Biglino und E. Giamello; *Journal of Catalysis* **152** (1995) 75.
- [22] G. Centi und S. Perathoner; *Journal of Catalysis* **152** (1995) 93.
- [23] N.N. Sazonova, O.V. Komova, E.V. Rebrov, A.V. Simakov, N.A. Kulikovskaya, V.A. Rogov, R.V. Olkhov und G.B. Barannik; *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **60** (1997) 313.
- [24] G. Delahay, B. Coq, S. Kieger und B. Neveu; *Catalysis Today* **54** (1999) 431.
- [25] S. Kieger, G. Delahay, B. Coq und B. Neveu; *Journal of Catalysis* **183** (1999) 267.
- [26] S. Kieger, G. Delahay und B. Coq; *Applied Catalysis B: Environmental* **25** (2000) 1.
- [27] A. Ma, M. Muhler und W. Grünert; *Applied Catalysis B: Environmental* **27** (2000) 37.
- [28] M. Matsuoka, W.-S. Ju, K. Takahashi, H. Yamashita und M. Anpo; *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 4911.
- [29] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis und F. Berti; *Applied Catalysis B: Environmental* **18** (1998) 1.
- [30] Y. Ono, H. Wakita und T. Inui; *Catalysis Letters* **53** (1998) 85.
- [31] Y. Li und J.N. Armor; *Applied Catalysis B: Environmental* **13** (1997) 131.
- [32] G. Ramis, L. Yi, G. Busca, M. Turco, E. Kotur und R.J. Willey; *Journal of Catalysis* **157** (1995) 523.
- [33] G. Ramis, L. Yi und G. Busca; *Catalysis Today* **28** (1996) 373.
- [34] R.Q. Long und R.T. Yang; *Chemical Communications* **2000** 1651.
- [35] R.Q. Long und R.T. Yang; *Journal of Catalysis* **201** (2001) 145.
- [36] W.B. Williamson, D.R. Flentge und J.H. Lunsford; *Journal of Catalysis* **37** (1975) 258.

- [37] A. Wöllner, F. Lange, H. Schmelz und H. Knözinger; *Applied Catalysis A: General* **94** (1993) 181.
- [38] T. Curtin, F. O'Regan, C. Deconinck, N. Knüttle und B.K. Hodnett; *Catalysis Today* **55** (2000) 189.
- [39] N.N. Sazonova, A.V. Simakov, T.A. Nikoro, G.B. Barannik, V.F. Lyakhova, V.I. Zheivot, Z.R. Ismagilov und H. Veringa; *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **57** (1996) 71.
- [40] C.T. Au und M.W. Roberts; *Chemical Physics Letters* **74** (1980) 472.
- [41] B. Afsin, P.R. Davies, A. Pashuski und M.W. Roberts; *Surface Science* **259** (1991) L724.
- [42] A. Boronin, A. Pashuski und M.W. Roberts; *Catalysis Letters* **16** (1992) 345.
- [43] B. Afsin, P.R. Davies, A. Pashuski, M.W. Roberts und D. Vincent; *Surface Science* **284** (1993) 109.
- [44] P.R. Davies, M.W. Roberts, N. Shukla und D.J. Vincent; *Surface Science* **325** (1995) 50.
- [45] A.F. Carley, P.R. Davies und M.W. Roberts; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2** (1997) 525.
- [46] A.F. Carley, P.R. Davies und M.W. Roberts; *Chemical Communications* **1998** 1793.
- [47] P.R. Davies und J.M. Keel; *Chemical Physics Letters* **1** (1999) 1383.
- [48] A.F. Carley, P.R. Davies, R.V. Jones, K.R. Harikumar, G.U. Kulkarni und M.W. Roberts; *Topics in Catalysis* **11** (2000) 299.
- [49] A.F. Carley, P.R. Davies, K.R. Harikumar, R.V. Jones, G.U. Kulkarni und M.W. Roberts; *Topics in Catalysis* **14** (2001) 101.
- [50] X.-C. Guo und R.J. Madix; *Faraday Discuss.* **105** (1996) 139.
- [51] X.-C. Guo und R.J. Madix; *Surface Science* **367** (1996) L95.
- [52] W. Biemolt, G.J.C.S. van de Kerkhof, P.R. Davies, A.P.J. Jansen und R.A. van Santen; *Chemical Physics Letters* **188** (1992) 477.
- [53] W. Biemolt, A.P.J. Jansen, M. Neurock, G.J.C.S. van de Kerkhof und R.A. van Santen; *Surface Science* **287/288** (1993) 183.
- [54] G.J.C.S. van de Kerkhof, W. Biemolt, A.P.J. Jansen und R.A. van Santen; *Surface Science* **284** (1993) 361.

- [55] M. Neurock, R.A. van Santen, W. Biemolt und A.P.J. Jansen; *Journal of the American Chemical Society* **116** (1994) 6860.
- [56] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, T. Schedel-Niedrig und R. Schlögl; *Angewandte Chemie International Edition* **37** (1998) 1939.
- [57] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig und R. Schlögl; *Catalysis Letters* **66** (2000) 215.
- [58] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig und R. Schlögl; *Topics in Catalysis* **15** (2001) 27.
- [59] M. Hävecker: *Dissertation*. Technische Universität Berlin (2000).
- [60] W. Göpel und C. Ziegler: *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Stuttgart; Leipzig: B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1. Auflage (1994).
- [61] G. Wedler: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Weinheim; New York: VCH, 3. Auflage (1987).
- [62] P.W. Atkins: *Physikalische Chemie*. Weinheim; Basel; Cambridge; New York: VCH, 1. Auflage (1990).
- [63] W. Gudat und C. Kunz; *Physical Review Letters* **29** (1972) 169.
- [64] M.P. Seah und W.A. Dench; *Surface and Interface Analysis* **1** (1979) 2.
- [65] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Science 25. Berlin, New York: Springer, 1. Auflage (1996).
- [66] J.J. Rehr, A. Ankudinov und S.I. Zabinsky; *Catalysis Today* **39** (1998) 263.
- [67] C.R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder, M.F. Ruiz Lopes und D.L. Foulis; *Physical Review B* **42** (1990) 1944.
- [68] T.A. Tyson, K.O. Hodgson, C.R. Natoli und M. Benfatto; *Physical Review B* **46** (1992) 5997.
- [69] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, R.W. Mayer und R. Schlögl: to be published.
- [70] Y. Ma, C.T. Chen, G. Meigs, K. Randall und F. Sette; *Physical Reviews A* **44** (1991) 1848.
- [71] T. Neisius: *Dissertation*. Technische Universität Berlin (1998).
- [72] R. Burch (Ed.); "In situ Methods in Catalysis" *Catalysis Today* **9** (1991).

- [73] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Neisius und T. Schedel-Niedrig; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **406** (1998) 311.
- [74] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig und R. Schlögl; *Topics in Catalysis* **10** (2000) 187.
- [75] M. Hävecker, A. Knop-Gericke und T. Schedel-Niedrig; *Applied Surface Science* **142** (1999) 438.
- [76] W.L. Guthrie, J.D. Sokol und G.A. Somorjai; *Surface Science* **109** (1981) 390.
- [77] J.M. Gohndrone, C.W. Olsen, A.L. Backman, T.R. Gow, E. Yagasaki und R.I. Masel; *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7** (1989) 1986.
- [78] H. Petersen, F. Senf, F. Schäfers und J. Bahrtdt; *Review of Scientific Instruments* **66** (1995) 1777.
- [79] K.J.S. Sawhney, F. Senf, M. Scheer, F. Schäfers, J. Bahrtdt, A. Gaupp und W. Gudat; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **390** (1997) 395.
- [80] H. Petersen; *Optics Comm.* **40** (1982) 402.
- [81] H. Petersen; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **246** (1986) 260.
- [82] C.G. Granqvist und R.A. Buhrman; *Journal of Applied Physics* **47** (1976) 2200.
- [83] F. Frank, W. Schulze, B. Tesche, J. Urban und B. Winter; *Surface Science* **156** (1985) 90.
- [84] J. Urban, H. Sack-Kongehl und K. Weiss; *Zeitschrift für Physik D* **36** (1996) 73.
- [85] J. Urban, H. Sack-Kongehl und K. Weiss; *High Temperature and Materials Science* **36** (1996) 155.
- [86] J. Urban, H. Sack-Kongehl und K. Weiss; *Catalysis Letters* **49** (1997) 101.
- [87] M. Grioni, J.F. van Acker, M.T. Czyzyk und J.C. Fuggle; *Physical Review B* **45** (1992) 3309.
- [88] H.N. Warren; *The Chemical News* **55** (1887) 155.

- [89] A. Guntz und H. Bassett; *Bulletin de la Société Chimique* **35** (1906) 201.
- [90] R. Juza und H. Hahn; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **239** (1938) 282.
- [91] R. Juza und H. Hahn; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **241** (1939) 172.
- [92] R. Juza und H. Hahn; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **244** (1940) 133.
- [93] R. Juza; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **248** (1941) 118.
- [94] R. Juza; *Die Chemie* **58** (1945) 25.
- [95] U. Hahn und W. Weber; *Physical Review B* **53** (1996) 12684.
- [96] A. Götzhäuser, S. Panov, M. Mast, A. Schertel, M. Grunze und Ch. Wöll; *Surface Science* **334** (1995) 235.
- [97] D. Herein, J. Wölk und G. Mestl: Posterbeitrag 33. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2001).
- [98] D.R. Lide (Ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton; New York; London; Tokyo: CRC Press, 76. Auflage (1995).
- [99] D. Lackey, M. Surman und D.A. King; *Vacuum* **33** (1983) 867.
- [100] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes und M.T. Czyzyk; *Physical Review B* **38** (1988) 11322.

## B Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema der Röntgenabsorption . . . . .	8
1.2	NEXAFS Spektrum der O K-Kante . . . . .	12
2.1	In situ Reaktor . . . . .	19
2.2	Detektorsystem . . . . .	21
2.3	Beispiel für die Differenzbildung . . . . .	25
3.1	Massenprofile von CuO-Folie bei $p_{abs} = 0.4$ mbar . . . . .	33
3.2	NEXAFS N K-Kante von CuO-Folie bei $p_{abs} = 0.4$ mbar . . .	34
3.3	NEXAFS Cu L <sub>3</sub> -Kante von CuO-Folie bei $p_{abs} = 0.4$ mbar . .	35
3.4	Referenzspektren an der Cu L <sub>3</sub> -Kante . . . . .	37
3.5	Referenzspektren an der N K-Kante . . . . .	38
3.6	Spektren an der Cu L <sub>3</sub> -Kante bei verschiedenen NH <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> - Verhältnissen . . . . .	39
3.7	Spektren an der N K-Kante bei verschiedenen NH <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> - Verhältnissen . . . . .	40
3.8	Massenprofile von CuO-Folie bei $p_{abs} = 1.2$ mbar . . . . .	41
3.9	NEXAFS Cu L <sub>3</sub> -Kante von CuO-Folie bei $p_{abs} = 1.2$ mbar . .	42
3.10	Fit des in situ Spektrums der Cu L <sub>3</sub> -Kante mit Referenzspektren	43
3.11	NEXAFS N K-Kante von CuO-Folie bei $p_{abs} = 1.2$ mbar . . .	44
3.12	Massenprofile von Cu <sub>2</sub> O-Folie bei $p_{abs} = 1.2$ mbar . . . . .	46
3.13	NEXAFS Cu L <sub>3</sub> -Kante von Cu <sub>2</sub> O-Folie bei $p_{abs} = 1.2$ mbar .	47
3.14	NEXAFS Cu L <sub>3</sub> -Kante von CuO-Folie bei $p_{abs} = 0.8$ mbar . .	49
3.15	Massenprofile von CuO-Folie bei $p_{abs} = 0.8$ mbar . . . . .	50
3.16	Korrelation von N <sub>2</sub> und NO mit CuO . . . . .	51
3.17	Massenprofile von Cu <sup>0</sup> -Folie bei $p_{abs} = 1.2$ mbar . . . . .	53

3.18	NEXAFS Cu L <sub>3</sub> -Kante von Cu <sup>0</sup> -Folie bei p <sub>abs</sub> = 0.8 mbar . . .	54
3.19	REM-Aufnahme (SE-Modus) der Kupferfolie nach Reaktion, 1000fache Vergrößerung . . . . .	57
3.20	REM-Aufnahme (RE-Modus) der Kupferfolie nach Reaktion, 1000fache Vergrößerung . . . . .	57
3.21	REM-Aufnahme (SE-Modus) der Kupferfolie nach Reaktion, 3000fache Vergrößerung . . . . .	58
3.22	TEM-Aufnahme der Clusterprobe vor der Reaktion . . . . .	61
3.23	NEXAFS Cu L <sub>3</sub> -Kante der Clusterprobe bei p <sub>abs</sub> = 1.2 mbar .	62
3.24	TEM-Aufnahme der Clusterprobe nach der Reaktion . . . . .	63
3.25	Größenverteilung der Cluster vor und nach der Reaktion . . .	64
4.1	Reaktionsverlauf für Cu <sub>2</sub> O . . . . .	74

## C Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$E_B$	Bindungsenergie
$E_{kin}$	kinetische Energie
$E_{phot}$	Photonenenergie
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\ell$	Drehimpulsquantenzahl
$M$	Molares Gewicht
NEXAFS	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
$r^2$	Korrelationskoeffizient
$\vec{R}_{fi}$	Übergangsmoment
$S_x$	Selektivität der Komponente x
SEXAFS	Surface EXAFS
$V$	Volumen
$X_x$	Umsatz der Komponente x
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy
XAS	Röntgen-Absorptions-Spektroskopie
$\Lambda$	mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper
$\nu$	Frequenz
$\Psi$	Wellenfunktion
$\Psi^*$	konjugiert komplexe Wellenfunktion
$\rho$	Dichte in g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{mol}$	molare Dichte in mol/cm <sup>3</sup>
$\vec{\mu}$	Dipolmoment
$\Theta$	Oberflächenbedeckung

## D Kristallstrukturen

	CuO [100]	Cu <sub>2</sub> O [100]	Cu <sub>3</sub> N [95]
Gitterparameter	Monoklin a=4.6837 Å b=3.4226 Å c=5.1288 Å $\beta=99.54^\circ$	Kubisch a=4.27 Å	Kubisch a=3.817 Å
Kürzeste Abstände			
$d_{Cu-O}$	1.95 Å	1.84 Å	
$d_{O-O}$	2.62 Å	3.68 Å	
$d_{Cu-Cu}$	2.90 Å	3.02 Å	2.70 Å

## E Lebenslauf

- Persönliche Angaben: Ralf Wilfried Mayer  
Geburtsort: Freiburg i.Brsg.  
Geburtstag: 04.04.1971
- 08/1977 - 07/1981 Arlinger-Grundschule, Pforzheim  
08/1981 - 05/1990 Theodor-Heuss-Gymnasium Pforzheim  
11.05.1990 Abitur
- 07/1990 - 09/1991 Wehrdienst
- 10/1991 - 07/1997 Studium der Chemie an der Universität Ulm  
28.07.1997 Diplom in Chemie (Abschlussnote: „gut“)  
Vertiefungsfächer: Oberflächenchemie, Energietechnik  
Diplomarbeit: „Formierung, Charakterisierung und Aktivität promotierter Pd-Trägerkatalysatoren: Untersuchungen mit AFM, XPS und DRIFTS“ Betreuer: Prof. Dr. R. J. Behm (Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm)
- 08/1997 - 05/1999 Wissenschaftliche Mitarbeit in der Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse der Universität Ulm (Leiter: Prof. Dr. R. J. Behm) am Kooperationsprojekt „Benzinreformierung“ (mit DaimlerChrysler AG)
- Juni 1999 Aushilfstätigkeit
- seit 07/1999 Wissenschaftliche Mitarbeit in der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, (Direktor: Prof. Dr. R. Schlögl).  
Thema: „Untersuchung der Ammoniakoxidation über Kupfer mittels in situ NEXAFS Spektroskopie im weichen Röntgenbereich“



---

## Danksagung

Begegnet uns jemand,  
der uns Dank schuldig ist,  
gleich fällt es uns ein.  
Wie oft können wir jemandem begegnen,  
dem wir Dank schuldig sind,  
ohne daran zu denken.

J.W. v. GOETHE

...in diesem Sinne sei all jenen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Darüberhinaus möchte ich den folgenden Personen meinen besonderen Dank aussprechen:

- Herrn Prof. Schlögl, nicht nur für das anspruchsvolle Thema und das in mich gesetzte Vertrauen, sondern vor allem für die zweite Chance, die ich in Berlin erhalten habe.
- Herrn Prof. Christmann, für die Bereitschaft als Gutachter zur Verfügung zu stehen.
- Axel und Michael, für die Einweihung in die Geheimnisse der NEXAFS-Spektroskopie, für die zahlreichen Tipps und Anregungen, für die Geduld (wenn's mal wieder länger gedauert hat), für die Hilfe beim Erstellen und Korrekturlesen dieser Arbeit, und für die tolle Unterstützung während der gesamten Zeit.
- Gisela Weinberg für die SEM-Untersuchung, Mario Melzer, Klaus Weiss und Hilde Sack-Kongehl für die Clusterpräparation sowie die Aufnahme und Auswertung der TEM-Bilder
- Andreas, Andreas, Bettina, Guido, Jörg, Julia, Mike und Yvonne, für die schöne Zeit in Berlin, die Unterstützung bei dieser Arbeit und die notwendige Ablenkung nach Dienstschluss.
- AL, Günne F., Hacki, Mike, Schubi, und insbesondere Barbara und Tom, für die Zeit in Ulm und die Unterstützung bei meiner bisher schwierigsten Entscheidung.
- Allen weiteren Mitgliedern der AG Knop und AG Ranke, die mich herzlich ins Team aufgenommen haben.

An dieser Stelle möchte ich mich auch ganz besonders bei meinen Eltern, meiner Schwester, Christina, Thomas und Omi bedanken, die all die Jahre immer für mich da waren, mich bei allen Entscheidungen unterstützten, und ohne die diese Arbeit nie entstanden wäre. Vielen Dank!